

CAPÍTULO III -----

COMPORTAMIENTO DE LOS HIDROCARBUROS DERRAMADOS EN EL MEDIO MARINO

“... Como nuestras mediciones y observaciones no son más que aproximaciones a la realidad, [...] el objetivo máximo de toda computación concerniente a un fenómeno particular debe ser el aproximarse, lo más cerca posible, de la realidad...”

Gauss, 1809

En el siguiente capítulo se describe el estado actual del conocimiento sobre el comportamiento de los hidrocarburos derramados en el medio marino: cuales son los principales procesos que intervienen en la deriva y degradación de los hidrocarburos. Distinguiremos aquellos mecanismos de transporte y dispersión, horizontales y verticales en la columna de agua, originados por las condiciones océano-meteorológicas, de aquellos procesos físico-químicos de envejecimiento del contaminante, ligados fundamentalmente a su composición y reología. El objetivo de este repaso es definir aquellos procesos más importantes a tener en cuenta en el posterior modelado numérico.

Capítulo III. Comportamiento de los hidrocarburos en el medio marino

| | |
|---|------------|
| 1. Estado del Arte en la comprensión de los fenómenos | 86 |
| 1.1 Introducción de la física y química del problema | 86 |
| 1.2 Evolución y Estado actual del conocimiento | 87 |
| 1.3 Requisitos del modelado y su aplicación operacional | 89 |
| 2. Propiedades de los hidrocarburos | 90 |
| 2.1 Composición y características del petróleo y refinados | 90 |
| 2.1.1 Clasificación de los hidrocarburos | 91 |
| 2.1.2 Compuestos derivados, asfaltenos y resinas | 94 |
| 2.1.3 Los compuestos aromáticos | 95 |
| 2.2 Los procesos de refinado | 99 |
| 2.3 Caracterización de las propiedades físicas | 103 |
| 2.3.1 Densidad y Viscosidad | 103 |
| 2.3.2 Temperaturas características | 106 |
| 2.3.3 Clasificación y especificaciones | 107 |
| 2.3.4 Bases de datos sobre crudos y productos petrolíferos | 108 |
| 3. Procesos de transporte y difusión | 109 |
| 3.1 Fundamento teórico del transporte de contaminantes | 109 |
| 3.2 La circulación oceánica | 117 |
| 3.2.1 Forzamientos y dinámica de la circulación oceánica | 117 |
| 3.2.2 Procesos de mezcla turbulenta | 120 |
| 3.3 Transporte ADVECTIVO horizontal | 121 |
| 3.3.1 Corrientes generales, termohalinas y de marea | 121 |
| 3.3.2 Empuje por viento y oleaje | 122 |
| 3.3.3 Circulación inducida por viento: la Espiral de Ekman | 127 |
| 3.3.4 Conclusiones de cara al modelado | 132 |
| 3.4 Transporte DIFUSIVO horizontal | 134 |
| 3.4.1 Teoría de la difusión pura y turbulenta | 135 |
| 3.4.2 Esparcimiento natural de los hidrocarburos en superficie | 138 |
| 3.4.3 Interacción con los procesos de transporte y envejecimiento | 147 |
| 3.4.4 Evaluación de la difusión equivalente | 151 |
| 3.4.5 Implementación al modelado | 155 |
| 3.5 Transporte y mezcla vertical | 156 |
| 3.5.1 Difusión y turbulencia vertical | 156 |
| 3.5.2 Intrusión vertical en la columna de agua | 157 |
| 3.5.3 Dispersión y transporte vertical de masa | 166 |
| 3.5.4 Implementación al modelado del transporte vertical | 169 |
| 3.6 Conclusiones sobre los procesos de transporte | 170 |
| 4. Procesos físico-químicos de envejecimiento | 173 |
| 4.1 Evaporación | 175 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 4.2 | Emulsionado <i>agua-en-aceite</i> | 183 |
| 4.3 | Procesos secundarios y a largo plazo | 190 |
| 4.4 | Evolución de las propiedades reológicas | 192 |
| 5. | Interacción entre transporte y envejecimiento del contaminante | 196 |
| 5.1 | Transporte de un contaminante no-conservativo | 196 |
| 5.2 | Implementación al modelado | 197 |

1. Estado del Arte en la comprensión de los fenómenos

1.1 Introducción de la física y química del problema

Como describimos en el Capítulo anterior, el petróleo y sus productos derivados representan una de las principales mercancías del transporte marítimo. Por tanto, existe un mayor riesgo de ser derramados en el medio marino. Para saber como se comporta este tipo de productos cuando son derramados al mar debemos comprender, que procesos tienen lugar en el medio marino y como evoluciona el contaminante a lo largo del tiempo.

En el **2º Apartado** analizaremos con detalle las características de este tipo de productos, genéricamente denominados como *hidrocarburos*. Como veremos, existe una gran diversidad de petróleos, caracterizados por su composición pero también por sus propiedades fisico-químicas (por su reología). Por abuso de lenguaje se suele confundir el petróleo crudo con alguno de sus derivados, como el fuel oil. Por ello, se detallan cuales son los procesos de refinado, que tipo de productos derivados se pueden obtener y cuales son sus principales características.

En el **3º Apartado** se describen todos aquellos procesos relacionados con el transporte y dispersión en el medio marino. Los procesos físicos que inducen corrientes y variaciones de la superficie libre en el mar son múltiples: el viento, la marea, los gradientes de densidad, el oleaje, las oscilaciones de la presión atmosférica, el efecto de la rotación terrestre, etc. La circulación en el océano será combinación de estos agentes de forzamiento, que se realizan a distintas escalas de espaciales y temporales.

Cada uno de estos términos presenta una importancia relativa diferente en función de la intensidad con que actúan, del lapso de tiempo durante el que lo hacen, de las características del área sobre la cual actúan y de las particularidades del fenómeno sobre el que nos fijemos. Así por ejemplo, la marea, la rotación terrestre y los gradientes de densidad producen esquemas de circulación y variaciones de la superficie libre que tienen una escala de variabilidad espacial del orden de las magnitudes características del océano, es decir: del orden de los centenares de kilómetros. Sin embargo, mientras que, las corrientes originadas por el equilibrio entre las diferencias de densidad y la aceleración de Coriolis (circulación geostrofica) se pueden considerar prácticamente como estacionarias, la marea astronómica origina oscilaciones periódicas de carácter eminentemente transitorio.

Por otro lado, las escalas de variación espacial de los campos de corrientes originados por alteraciones de la presión atmosférica o por la acción del viento sobre la superficie fluida del mar son del orden de las decenas de kilómetros. Y más pequeñas aún son las dimensiones típicas de los procesos originados por la rotura del oleaje (del orden de las decenas o centenares de metros). En definitiva, los procesos se van encajando como muñecas rusas, unos dentro de otros y en función de nuestro dominio de estudio (y por tanto del nivel de resolución), podremos reproducir mejor unos procesos que otros.

En el **4º Apartado** veremos que procesos de envejecimiento afectan a los hidrocarburos en el medio marino y cuales son las formulaciones más empleada. Mientras que algunos procesos como la evaporación o la dispersión vertical están asociados a una transferencia del contaminante a los distintos *compartimientos* del medio marino (atmósfera, superficie y columna de agua, fondo del mar, etc.) otros como el emulsionado

alteran notablemente las características del producto derramado. Como los hidrocarburos son contaminantes no-conservativos, es fundamental conocer los procesos fisico-químicos más importantes del envejecimiento porque existe una interacción con los procesos de transporte y dispersión en el medio marino. Típicamente, a lo largo del tiempo, el producto inicial derramado aumenta de densidad y de viscosidad, teniendo consecuencias de cara a su recuperación mecánica.

Finalmente en el 5º **Apartado** se describe el planteamiento para acoplar el modelado del transporte y dispersión con el modelado de la transformación del contaminante.

1.2 Evolución y Estado actual del conocimiento

Las mejoras de tipo científico y tecnológico en multitud de actividades vinculadas al medio marino se han reflejado en el modelado oceanográfico y costero. Muchos de los avances originados en otras ciencias, como en la Meteorología, se han aplicado a la Oceanografía. Entre ellas podemos destacar los sistemas de previsión operacional, las técnicas de anidamiento o la asimilación de datos. Los modelos de vertidos de petróleo han evolucionado enormemente, desde los primeros modelos analíticos en los inicios de los setenta hasta modelos completamente tridimensionales que tienen en cuenta gran parte de los procesos de degradación e interacción con el medio (costa, fondo marino, etc.), acoplados en tiempo real al modelado de la hidrodinámica (Huang, 1983; ASCE, 1996; Reed et al., 1999).

Paralelamente a las mejoras tecnológicas de la lucha contra la contaminación marina, la capacidad de monitorización de un accidente ha mejorado mucho en los últimos decenios. Gracias a ello, se pueden incluir las observaciones tanto en la toma de decisiones como en los sistemas de previsión. La continua incorporación de información del estado actual es fundamental para mejorar la capacidad predictiva de los modelos, ya que permiten un calibrado *en caliente*.

El caso de la contaminación por derrames accidentales de hidrocarburos a supuesto desde siempre una problemática específica; tanto por la extensión de la afectación, por la multiplicidad de consecuencias (medioambientales, socio-económicas) como por la dificultad de dar respuesta a crisis de gran envergadura.

Por otro lado, la introducción de nuevos productos petrolíferos en el mercado de los combustibles (i.e. fueles pesados) ha diversificado el abanico de productos transportados por vía marítima (Lewis, 2002). La evolución del mercado mundial de hidrocarburos ha alterado el transporte marítimo, agravando una situación ya de por sí complicada. Lamentablemente, esto también se ve reflejado en los recientes derrames accidentales (y vertidos voluntarios): los productos derramados al medio marino son cada vez de menor valor económico. Además de tener unas mayores consecuencias sobre el medio marino, son productos muchos más difíciles de recuperar.

Por todo ello, es fundamental incorporar en la gestión de las crisis de contaminación marina, la información relativa al tipo de producto derramado para conocer su estado y composición, pero sobretudo su envejecimiento para poder planear las tareas de recuperación. De esta forma, los sistemas de previsión incorporan ya módulos específicos de la degradación del contaminante, apoyándose en la medida de lo posible en datos experimentales (Guyomarch et al., 2001).

El modelado numérico como herramienta de previsión

En cierta forma, el modelado numérico de un fenómeno físico complejo puede concebirse como una extensión o extrapolación de los datos y mediciones de la realidad física. Dicho de otra forma, el modelado numérico es, junto con las observaciones, otra aproximación posible a la realidad.

La comprensión y reproducción de un problema físico dado puede abordarse bajo distintos niveles de resolución. La precisión del resultado dependerá del tipo de aproximación pero también de la disponibilidad de los datos iniciales. Es decir, cuanto más sofisticado sea el modelo de cálculo mayores serán las exigencias a nivel del tiempo computacional y de los datos iniciales del problema. La capacidad de cálculo y almacenamiento de los actuales ordenadores personales se ha disparado, revolucionando su uso incluso en el sector privado. En el campo de la Dinámica de Fluidos, esto ha potenciado el uso de modelos mucho más complejos, pudiendo desarrollar formulaciones más sofisticadas e incorporando una mayor cantidad de datos (incluso en tiempo real), algo inimaginable hace 30 años.

Para plantear el modelado numérico como una herramienta de previsión es necesario responder a las siguientes cuestiones :

- ¿Cuales son los procesos más importantes a tener en cuenta?
- ¿Cual son las escalas espacio / tiempo más importantes que nos interesa cubrir?
- ¿Que tipo de respuesta/resultado debe suministrarse al usuario final? Es decir, ¿Cuáles son los requisitos (precisión, tiempo de respuesta, etc.)?

Los responsables de dar respuesta a una situación de crisis de contaminación marina necesitan conocer lo antes posible adonde irán las manchas, cuando llegarán y cual será su estado (Galt, 1997). Esto condiciona de forma determinante el tipo de modelo de previsión a utilizar, su disponibilidad y su operatividad. En estos casos, de nada sirve disponer de un modelo sofisticado, de elevado coste computacional o inadecuado para cubrir toda la zona afectada. La *operacionalidad* de un sistema de previsión requiere que el conjunto de modelos que lo constituyen sean robustos, sencillos pero eficaces y sobretodo que estén funcionando en continuo.

Evaluación de los modelos de vertido de hidrocarburos

Tras el vertido de un hidrocarburo, se encadenan varios fenómenos físico-mecánicos y químicos, a escalas espacio-temporales diferentes, que interactúan entre si. Si bien hoy en día existen modelos muy sofisticados, la diferencia de escalas en la que se produce los distintos procesos hace que sea poco eficiente la inclusión de todos ellos en un único sistema o modelo. Por otro lado, la contaminación marina por hidrocarburos se realiza en las diferentes interfases aire-mar-tierra y es precisamente en las interficies o fronteras donde existen más interacciones; son las condiciones de borde las más difíciles de evaluar.

El comportamiento de los hidrocarburos derramados en el medio marino puede descomponerse en una parte relativa al transporte (advección y difusión) y en otra relativa al envejecimiento (evaporación, emulsionado, etc.). De esta forma, los modelos de vertidos de hidrocarburos (*oil spill model*, en inglés) deben combinar estas dos componentes. Sin embargo, la mayoría de modelos no incluyen las dos componentes del transporte puesto que implica un esfuerzo de cálculo muy importante. Por un lado existen

diversos modelos de tipo químico que no resuelven la parte *geográfica* del transporte, como el modelo ADIOS, y por otra parte existen otros modelos de trazadores que reproducen el transporte del contaminante supuesto conservativo, como el GNOME, (ambos modelos desarrollados por la Agencia Norteamericana del Océano y la Atmósfera, la NOAA en 1994 y 2002 respectivamente). Más recientemente, se han desarrollado modelos que, utilizando resultados del modelado de la hidrodinámica, resuelven tanto el transporte como el envejecimiento del volumen derramado. Estos dos sub-modelos suelen estar más o menos vinculados entre si, según la complejidad del sistema y de los datos disponibles.

1.3 Requisitos del modelado y su aplicación operacional

El objetivo de un Sistema de Previsión operacional es el de poder suministrar respuestas rápidas ante situaciones de emergencias. Esto conlleva la definición de una serie de requisitos de tipo operativo, la automatización de la gran mayoría de los procesos de toma de datos, transmisión y procesamiento, la ejecución de los modelos de previsión y la retransmisión de los resultados finales. Las dos partes básicas del sistema, “Toma de Datos” y “Modelado Numérico” deben estar disponibles las 24h pero, más importante todavía, es que estén constantemente en funcionamiento; dichos sistemas tienen un tiempo de arranque y puesta a punto demasiado importante como para responder en frío, “partiendo de cero”.

Desde el punto de vista de la representación de los procesos, el anidamiento es fundamental : los sistemas de previsión se basan en el escalado de los procesos, tanto espacial como temporal. De esta forma se puede cubrir un espacio muy grande mediante el encadenamiento de redes de medidas o modelos de previsión de menor a mayor resolución.

Debido a los requisitos operacionales, los sistemas de previsión suelen basarse en un planteamiento cualitativo más que cuantitativo: típicamente se usan modelos de respuesta rápida que reproducen la evolución de la contaminación mediante modelos de traza. Los resultados cuantitativos de “concentraciones” no son tan importantes como la localización aproximada del contaminante (Galt, 1997). A este tipo de modelado determinista se le puede incorporar un planteamiento estadístico para evaluar la incertidumbre o propagación del error. De esta forma, el sistema de previsión además de suministrar la previsión *más probable* de la futura evolución de la contaminación, le asigna un mapa de incertidumbre (Galt, 1997; Lehr et al., 2003).

2. Propiedades de los hidrocarburos

Se denominan *hidrocarburos* a aquellos productos compuestos fundamentalmente por carbono e hidrógeno. Los hidrocarburos de origen geológico natural, extraídos como líquidos son denominados de forma genérica como *petróleo* (*petroleum* * en inglés) mientras que los extraídos en forma gaseosa se denominan *gas natural*. Ambos son las principales fuentes de combustibles fósiles así como material de base de la química orgánica (industria petroquímica y de plásticos).

El crudo es la componente líquida del petróleo, ya que también existen gases asociados al petróleo como el propano o el butano y formas sólidas como el asfalto y el betum. Cualquiera de estas combinaciones puede coexistir, dependiendo de la historia de los procesos locales de la geoquímica del yacimiento de petróleo. El crudo es una mezcla compleja de compuestos orgánicos e inorgánicos, cuya composición puede variar enormemente de un campo petrolífero a otro, e incluso en un mismo pozo de extracción en función del tiempo o de la profundidad. De esta forma, existe una enorme variedad de crudos, cada uno con una composición y comportamiento reológico bien distintos.

Mediante procesos de refinado como la destilación o el craqueado, el crudo es separado en diferentes productos o “*cortes*”. Cada producto refinado tendrá una temperatura o punto de ebullición asociado, siendo los más energéticos (y volátiles) los más valiosos económicamente. Al final de la cadena de tratamientos y extracciones nos encontramos productos residuales que ya nada tienen que ver con el crudo original. Habitualmente y por abuso del lenguaje se confunden erróneamente el petróleo (producto crudo) de sus derivados (fueles, residuos).

Nota (*): *petróleo* proviene del latín *petrae oleum* o aceite de piedra.

2.1 Composición y características del petróleo y refinados

Definimos petróleo como aquella materia líquida natural, inflamable y oleaginosa, de color negro y olor fuerte, insoluble y más ligera que el agua constituida fundamentalmente por una mezcla compleja de hidrocarburos y otras especies químicas. El petróleo, como otros combustibles fósiles, se forma por la descomposición anaeróbica de la materia orgánica, especialmente originario del plancton marino, acumulado bajo ciertas condiciones especiales de temperatura y presión en las plataformas continentales.

De esta forma, el petróleo es una mezcla compleja de muchos compuestos químicos. La composición atómica típica de un petróleo genérico podría ser de un 85% de carbono (C), un 12% de hidrógeno (H), hasta un 8% de azufre (S), hasta un 1% de nitrógeno (N) y hasta un 0.5% de oxígeno (O). Además, contiene toda una serie de elementos traza que le confieren, haciendo una *analogía enológica*, sus propiedades y características distintivas; en efecto, no hay dos petróleos iguales, ni tan solo obtenidos de un mismo yacimiento.

Como detallaremos a continuación, el compuesto principal del petróleo son los hidrocarburos. La proporción de estos compuestos químicos, formados exclusivamente por átomos de hidrógeno y carbono, puede variar entre un 50 y un 95% del total. La fracción restante (no-hidrocarburos) está constituida por compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, azufre, oxígeno y trazas de metales pesados como el níquel o el

vanadio. Estos elementos son característicos de cada yacimiento y sirven como descriptores del producto crudo.

Cada región o zona geográfica de extracción proporciona una variedad específica de un mismo crudo; aún siendo de la misma categoría (“ligero”, “medio” o “pesado”) un crudo proveniente de Venezuela se caracterizará por contener más vanadio, mientras que uno de Kuwait, más azufre (denominado “*amargo*”). Como veremos esta fracción relativamente pequeña juega un papel importante en los procesos de envejecimiento del producto (formación y estabilidad de emulsiones, etc.).

2.1.1 Clasificación de los hidrocarburos

Los hidrocarburos presentes en los crudos del petróleo y sus refinados se pueden clasificar en dos grandes familias, los saturados y los no-saturados, según tengan o no únicamente enlaces simples carbono-carbono (C-C). A su vez, en cada familia se distinguen los hidrocarburos de cadenas abiertas o cerradas. Así, esto da lugar a los cuatro tipos fundamentales de hidrocarburos (ver Tabla 3.1) :

- Hidrocarburos **SATURADOS** (enlaces simples C-C)
 - Cadena abierta: **Parafínicos** (~ano → *alcanos*)
Ejemplo: metano, propano
 - Cadena cerrada: **Nafténicos** (*alíclicos*)
Ejemplo: ciclo-pentano

- Hidrocarburos **NO-SATURADOS** (existen enlaces dobles C=C o triples)
 - Cadena abierta: **Oleofínicos** (~eno → *alquenos*)
Ejemplo: propeno
 - Cadena cerrada: **Aromáticos** (*bencénicos*)
Ejemplo: benceno, naftaleno

El grupo más presente en el crudo del petróleo son los saturados, es decir las parafinas y los naftenos (no incluyen ningún enlace doble carbono-carbono), con una proporción entre el 50 y 90% de la composición.

| | Abiertos | Cíclicos |
|--------------|---|---------------------------------|
| SATURADOS | ALIFATICOS Alcanos - Parafinas - | Nafténicos |
| NO-SATURADOS | - Oleofinas - | AROMÁTICOS Bencénicos |

Tabla 3.1. Clasificación de los hidrocarburos alifáticos y aromáticos

Generalmente se suele hacer una distinción entre **compuestos aromáticos** y **compuestos alifáticos** (que no tienen ningún anillo bencénico) por comportamiento y características de reactividad química. Los hidrocarburos aromáticos son compuestos más solubles, más

tóxicos, susceptible tener propiedades mutagénicas. Son mucho menos biodegradables pero más foto-oxidables. Típicamente, el porcentaje de hidrocarburos no-saturados (aromáticos y oleofinas) aumenta considerablemente tras los procesos de destilación y refinado del petróleo original, incorporando a lo largo de la cadena de tratamientos nuevos productos (nuevos elementos traza, no-hidrocarbonados, metales, etc.).

Hidrocarburos saturados

- Los **parafínicos** están constituidos por cadenas abiertas de hidrocarburos, y responden a la fórmula general C_nH_{2n+2} , denominados con la terminación *-ano* (*alcanos*). Los compuestos sin ramificaciones son los *normales* (*n~alcanos*), y los parafínicos ramificados se denominan *iso-alcanos*. En función del número de carbonos (de su peso molecular), a temperatura ambiente los podemos encontrar en forma de
 - gases (con $n < 5$), como el metano, propano o butano
 - líquidos ($n \sim$ entre 5 y 15),
 - sólidos o semi-sólidos ($n > 15$).

Son claramente el constituyente principal de los petróleos y gases naturales. Las **ceras**, un tipo particular de parafinas, están constituidas por cadenas muy largas de hidrocarburos: su elevado peso molecular hace que tengan un elevado punto de reblandecimiento (entre los 20°C). Esto provoca que las ceras suelen cristalizarse a temperatura ambiente. De esta forma, típicamente los crudos parafínicos suelen tener un mayor porcentaje de ceras, teniendo temperaturas de reblandecimiento menores que otro tipo de crudos.

- Los **naftenos** o compuestos *alicíclicos* saturados (cicloalcanos) tienen una composición C_nH_{2n} y están formados por anillos simples, cadenas cerradas de enlaces carbono. Son estables y relativamente insolubles en agua. Su temperatura de ebullición suele estar entre 10 y 20°C por encima del alcano correspondiente (el mismo número de carbonos).

Hidrocarburos no-saturados

- Las **oleofinas**, o *alquenos*, se caracterizan por cadenas, ramificadas o no, similares a los alcanos pero incluyendo enlaces dobles entre átomos de carbono. Estos compuestos no suelen encontrarse en el petróleo crudo y son más tóxicos que sus equivalentes alcanos.
- Los **aromáticos** se caracterizan por los anillos de benceno, elemento básico formado por 6 carbonos con enlaces no saturados. Pueden contener un anillo (benceno y derivados *BTEX*) o hasta 6 anillos (policíclicos aromáticos o *HAP*). Son los constituyentes más tóxicos, siendo los de menor peso molecular los más solubles; son considerados los más peligrosos para el medio acuático, con efectos cancerígenos a largo plazo.

Lógicamente, esta clasificación no es más que una simplificación de la realidad puesto que en un producto petrolífero existen multitud de compuestos que combinan las características de las familias anteriores. Por ejemplo, existe una subcategoría de compuestos nafteno-aromáticos, o aquellos compuestos de una familia con una ramificación añadida (los llamados derivados alquiles).

Las tres grandes categorías de crudos, “ligero”, ”medio” o “pesado”, se determinan en función del contenido en compuestos ligeros (nº carbonos entre C1 y C10), medios (C11 ~ C22), y pesados (> C23). Los compuestos ligeros son los más volátiles, y los pesados son los más remanentes (inertes); así, su toxicidad asociada puede ser a corto plazo (por vías respiratorias) o a largo plazo (por efectos crónicos) para los compuestos ligeros y pesados respectivamente.

Caracterización química. Compuestos resueltos y UCM's

A pesar de esta sencilla clasificación de los hidrocarburos, en la práctica resulta muy difícil caracterizar la composición exacta de un crudo o refinado puesto que está formado por una inmensa combinación de los anteriores compuestos simples. Así, desde el punto de vista de la caracterización química, se distinguen aquellos compuestos “reconocibles” de un producto, del conjunto de productos mezclados (combinaciones alifáticas y aromáticas de hidrocarburos).

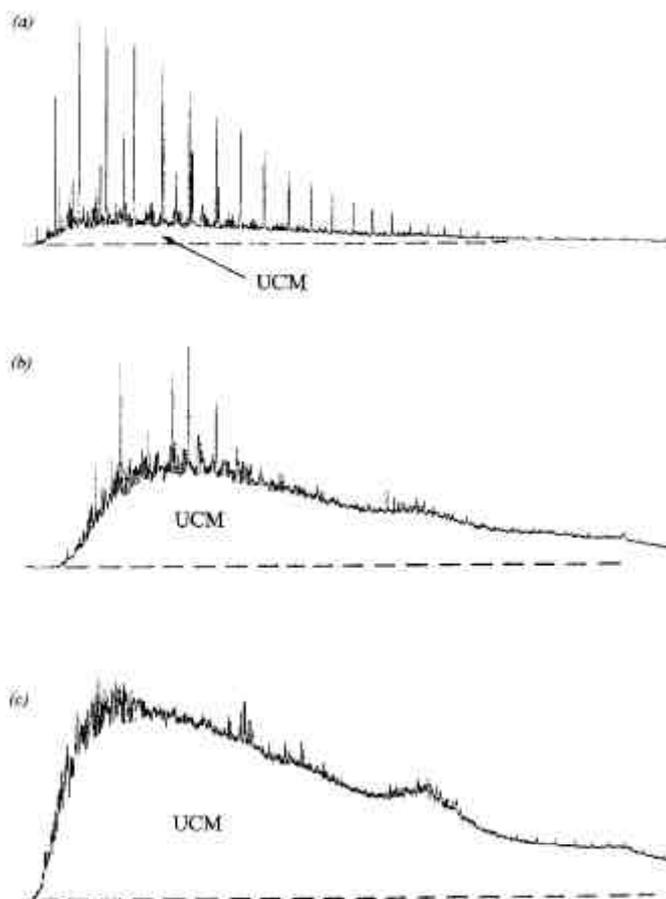


Figura 3.1. Caracterización mediante GC-MS de un petróleo crudo fresco (a), ligeramente (b) y muy biodegradado (c) (según Warton, 1999)

En un análisis convencional mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM, ver Figura 3.1), se distinguen los picos de los compuestos específicos

individuales más abundantes (*compuestos resueltos*) del conjunto general de la mezcla compleja no-resulta (o *unresolved complex mixture*, UCM). La proporción de compuestos resueltos sobre el total puede representar cerca del 20-30% del total (descartando para el análisis los compuestos polares, resinas y asfaltenos).

Estos picos sirven como indicadores moleculares para caracterizar no solo su composición sino el origen de dicho producto, su historia. Esto nos servirá para la identificación del producto (*fingerprinting* en inglés).

A medida que el producto envejece y se degrada en el medio, modifica su composición química: el número de fracciones ligeras disminuye (por evaporación) y los compuestos más abundantes son fraccionados en una gran diversidad de subcompuestos de estructura molecular más sencilla. En la Figura 3.1 podemos comprobar como el porcentaje de picos *resueltos* disminuye mientras que aumenta el de la mezcla no resuelta (por la descomposición en compuestos de menor peso molecular).

2.1.2 *Compuestos derivados, asfaltenos y resinas*

Existen toda una serie de compuestos incluidos en el petróleo y sus refinados que no se clasifican como hidrocarburos: entre los más comunes están las resinas y los asfaltenos. Ambos grupos se componen de un núcleo aromático (uno o varios anillos bencénicos) con ramificaciones de otros hidrocarburos asociados a átomos como el nitrógeno, sulfuro u oxígeno.

Como estos tipos de compuestos tienen estructuras complejas, de elevado peso molecular, suelen estar asociadas a las fracciones más pesadas de los crudos. Así, un crudo pesado tendrá seguramente mayor contenido en asfaltenos y resinas que un crudo medio o ligero. Dicho de otra forma, la densidad y la viscosidad de un producto petrolífero está relacionada con su contenido en resinas y asfaltenos.

Estas componentes pueden considerarse inertes: no se degradan de forma apreciable; tras la evaporación de las fracciones ligeras, el porcentaje de estos compuestos aumenta en la composición del producto residual.

Los **asfaltenos**, aunque basados en estructuras de hidrocarburos, contienen otros compuestos como el nitrógeno o el azufre, o metales como el nickel, el vanadium o el hierro. Normalmente, el contenido en asfaltenos aumenta a lo largo de los procesos de tratamiento y refinado del crudo, especialmente en los productos residuales (betunes y asfaltos).

La característica principal de los asfaltenos es su solubilidad en compuestos aromáticos, siendo insolubles en compuestos parafínicos. Así, podremos distinguir los refinados de origen asfalténico de los de tipo parafínico (que suelen incluir una cierta cantidad de ceras); esta característica servirá para clasificar el comportamiento físico de los crudos.

De características similares, las **resinas** son también compuestos polares que incluyen exclusivamente oxígeno, nitrógeno y azufre pero. Son de menor peso molecular que los asfaltenos. La distinción entre estos dos compuestos es su grado de insolubilidad en solventes alcanos (hexano y pentano).

Como veremos en apartados siguientes, se considera que, junto con las ceras, estos compuestos promueven y estabilizan las emulsiones “agua-en-aceite” cuando se encuentran en cantidades suficientes (Fingas, 1995; Lee 1999, Guyomarc’h y Merlin, 2000). Así, estos compuestos pueden actuar como surfactantes propios del petróleo.

A título ilustrativo, en la siguiente Tabla 3.2 se compara la composición de varios hidrocarburos tipos y varios fuel-oil pesados, entre ellos los transportados por el *Erika* y el *Prestige* cuando sufrieron un accidente.

| (%) | Hidrocarburos saturados | Hidrocarburos aromáticos | Resinas | Asfaltenos |
|-------------------------------|-------------------------|--------------------------|---------|------------|
| Gasolinas | 75 | 25 | - | - |
| Crudo ligero | 60 | 25 | 10 | 5 |
| Fuel-oil | 20 | 50 | 20 | 10 |
| <i>Prestige</i> (en media) | 22.9 | 52.7 | 12.0 | 12.4 |
| <i>Erika</i> | 22.2 | 55.6 | 15.6 | 6.6 |
| <i>Baltic Carrier</i> | 40.9 | 37.9 | 11.5 | 9.7 |

Tabla 3.2. Composición de los fueles del *Prestige*, del *Erika* y del *Baltic Carrier*
(según www.le-cedre.fr)

2.1.3 Los compuestos aromáticos

El benceno, el tolueno, el etilbenceno y los xylenos, reagrupados en los denominados *BTEX*, forman el conjunto de hidrocarburos monoaromáticos bencénicos. Estos compuestos forman la fracción más soluble y *móvil* de los productos petrolíferos, los compuestos orgánicos volátiles o VOC (Jokuty et al., 2000). En el caso de derrames terrestres (pérdidas o fallos en oleoductos) penetran fácilmente en los sedimentos y en el terreno, contaminando aguas freáticas debido a su relativa solubilidad, especialmente el benceno. Los *BTEX* son compuestos potencialmente cancerígenos y neurotóxicos, clasificados en la gran mayoría de normativas como contaminantes peligrosos de control “prioritario”.

Seguidamente, se definen como hidrocarburos policíclicos aromáticos (HAP) aquellos compuestos de los hidrocarburos que contienen varios anillos bencénicos, empezando por el naftaleno con 2 anillos (Figura 3.2). A mayor número de ciclos, mayor complejidad de su estructura, mayor peso molecular y por tanto mayor permanencia en el medio ambiente (menor solubilidad y degradabilidad). La mayoría de los HAP’s que encontramos en el medio natural provienen como consecuencia de las actividades industriales y urbanas del hombre, si bien también existen otras fuentes naturales (producto de la síntesis de ciertos organismos, incendios forestales, etc.)

Los compuestos *BTEX* y los aromáticos de 2-4 ciclos están asociados a una toxicidad o contaminación aguda e inmediata, al ser más volátiles y solubles en el medio marino. En el caso del derrame de compuestos petrolíferos al medio marino, la solubilidad es un aspecto muy importante a evaluar. De esta forma, a medida que un producto pesado se emulsiona, mezclándose con el agua, impide la disolución de parte de estos compuestos más peligrosos (IFP, 2003).

Los siguientes HAP’s, combinaciones diferentes de más anillos bencénicos, se encuentran en la fase particulada (asociada a los sedimentos). En las siguientes Tabla 3.3 y Figura 3.2 se muestran los HAP más representativos. Los HAPs de dos y tres anillos

son el naftaleno, fenantreno, fluoreno y criseno, los de cuatro son el pireno, fluoreno y criseno entre otros.

| Denominación | Características | Indicador |
|--|--|-----------|
| 2 – 3 ciclos (150 – 180 g/mol) | Fase vapor | |
| Naftaleno | Irritante | |
| Fluoreno | | |
| Fenantreno | | |
| Antraceno | Irritante | |
| 4 ciclos (~ 200 g/mol) | Fase vapor y Fase particulada (+) | |
| Pireno | | |
| Fluoranteno | Cancerígeno (*) | |
| Benzo(a)antraceno | Cancerígeno (*) | AESA |
| 5 ciclos o más (~ 260 g/mol) | Fase particulada (+) | |
| Benzo(a)pireno | Irritante Cancerígeno (**) | AESA |
| Benzo(b)fluorantreno | Cancerígeno (*) | AESA |
| Benzo(k)fluorantreno | Cancerígeno (*) | AESA |
| Perileno | | |
| Benzo(g,h,i)perileno | Cancerígeno (*) | |
| Dibezo(a,h)antraceno | Cancerígeno (*) | AESA |
| Indeno(1,2,3-c,d)pireno | Cancerígeno (*) | AESA |

Tabla 3.3. HAP's considerados más peligrosos (elaboración propia)

(* / **) sustancias consideradas como genotóxicas por la CIRC / EPA

(+) adsorción por las partículas en suspensión en el aire

Según la reactividad del HAP (facilidad de apertura del ciclo y combinación con otros compuestos), será más o menos degradables y metabolizables por los organismos contaminados, pudiéndoles provocar alteraciones en sus metabolismos (efectos mutagénicos). Estos compuestos son mayormente apolares (no solubles en agua), liposolubles y por tanto tienden a acumularse en los tejidos adiposos.

Por otro lado, de los anteriores policíclicos se derivan los compuestos ramificados correspondientes mediante la adición de una o varias cadenas de hidrocarburos; así por ejemplo, del fenantreno existen varias combinaciones derivadas, llamadas C1, C2 o C3 en función del número de carbonos ramificados.

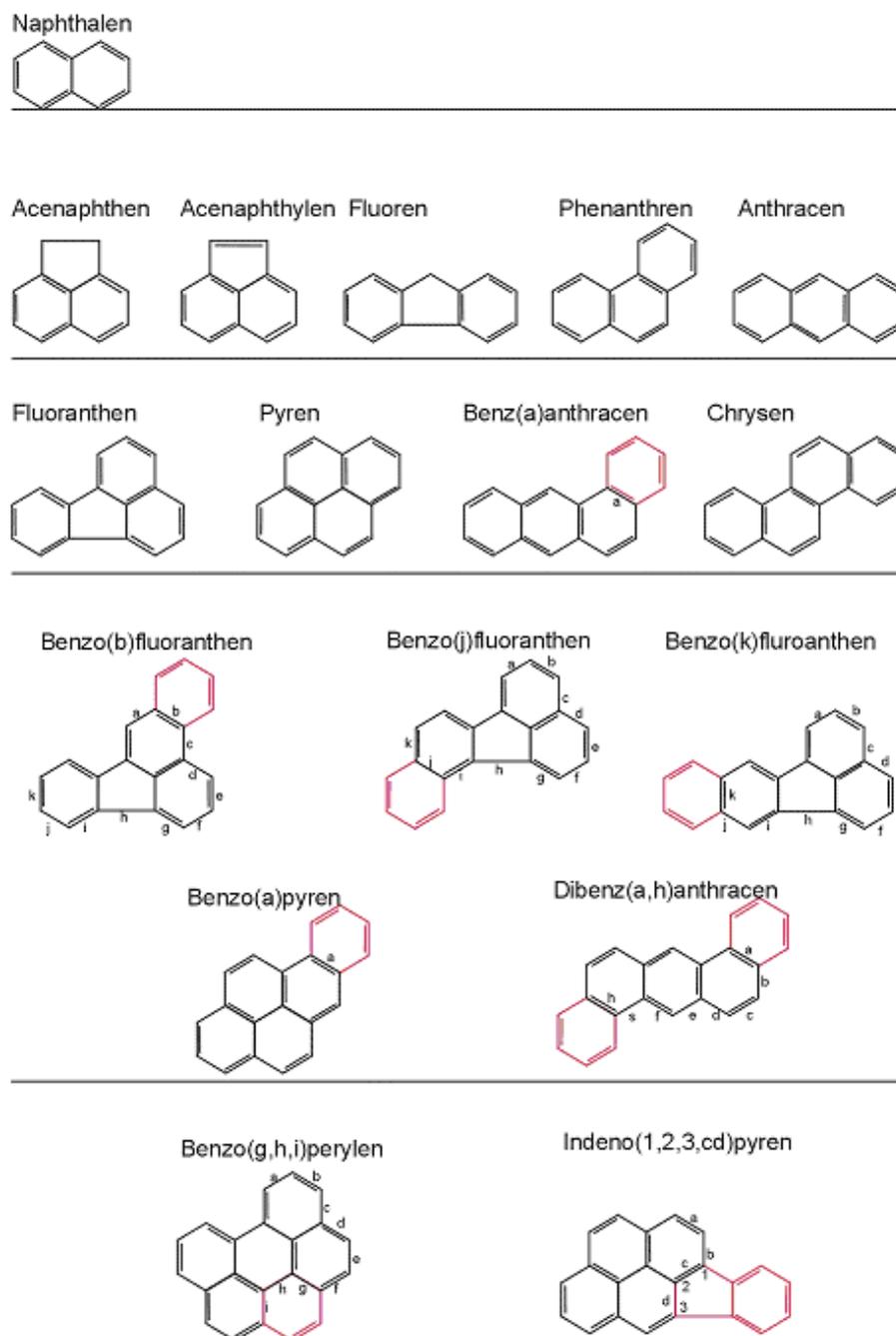


Figura 3.2. Familias de HAP no ramificados

<http://www.mst.dk/udgiv/publikationer/2002/87-7972-303-9/html/>

Afectación al medio marino

Del conjunto de compuestos químicos de los productos petrolíferos, los BTEX y los HAP están considerados como los más peligrosos: tanto por sus propiedades mutagénicas / cancerígenas como por su persistencia en el medio natural y su evolución en la cadena trófica. Por ello, como vimos en el Capítulo anterior, estos compuestos son utilizados normalmente como indicadores de la contaminación.

Según el tipo exacto de compuesto, se puede determinar la fuente u origen de la contaminación. Algunos compuestos pueden provenir de fuentes naturales (afloramientos naturales de petróleo, incendios forestales) pero la mayoría provienen de las diversas actividades antrópicas (combustión, escurrientias urbanas, etc.).

La afección de estos compuestos aromáticos a los organismos del medio marino vendrá determinado por la bio-disponibilidad del contaminante. Cuando más fraccionado esté el contaminante mayor afección en los organismos acuáticos (por ejemplo en forma de dispersión en la columna de agua). Al contrario que los BTEX, los compuestos más pesados (4-6 ciclos) son poco solubles, por tanto únicamente afectarán a aquellas especies filtradoras o que ingieran (accidentalmente) estos contaminante particulado.

Para la evaluación de una contaminación aguda es necesario monitorizar el efecto directo de estos compuestos aromáticos en los microorganismos marinos (Albaigés y Bayona, 2004; Bermejo et al., 2003) así como la cantidad transferida o disuelta al agua de mar (IFP, 2003). Todos estos trabajos presentan resultados de la contaminación del fuel-oil del *Prestige*.

En la siguiente Tabla 3.4 se ilustra el porcentaje de compuestos aromáticos que se transfieren al agua de mar tras un periodo de varios días. Como vemos, la concentración inicial en el producto (en ppm) se reduce en varios órdenes de magnitud en el agua (en ppb): el compuesto más soluble, el benceno, se solubiliza en menos de un 0.5% en el agua.

| Compuesto | Producto inicial | Contenido en el agua | |
|------------------------------|------------------|-------------------------|------------------------------|
| | | Producto inicial Fresco | Producto inicial Emulsionado |
| Benceno | 8 mg/kg | 38 µg/L | 9 µg/L |
| BTEX | 298 mg/kg | 185 µg/L | 59 µg/L |
| Hidrocarburos volátiles tot. | | 573 µg/L | 325 µg/L |
| 16 HAP (EPA) | | 132 µg/L | 133 µg/L |

Tabla 3.4. Transferencia de HAP's y compuestos volátiles del fuel del *Prestige* al agua de mar (a partir de IFP, 2003)

Por otro lado, como veremos a continuación, cuando el contaminante se encuentra emulsionado (mezcla petróleo-agua) hace más difícil la transferencia y disolución de los compuestos aromáticos volátiles al agua al reducir la superficie entre agua de mar y petróleo (IFP, 2003).

Procesos de degradación en el medio natural

En la degradación natural de los hidrocarburos expuesto al medio ambiente marino intervienen un conjunto de procesos de tipo oxidativo, lentos, de naturaleza química (foto-oxidación) o biológica. Como en la mayoría de procesos de transformación molecular-estructural, esta actividad se concentra entre las interfases agua-aceite y aire-aceite. Por ello, esta degradación es mucho mayor cuando el producto está dispersado (particulado en la columna de agua) que cuando se encuentra agregado (bolas de alquitrán) o en forma de emulsión agua-en-aceite.

La foto-oxidación se centra principalmente en ciertos compuestos aromáticos y produce productos oxigenados más polares y solubles en el medio, y por tanto más biodisponibles. La biodegradación se desarrolla por la intervención secuencial de microorganismos (i.e. bacterias aerobias) que van fraccionando y mineralizando sobretodo los compuestos de menor peso y complejidad molecular (e.g. alcanos y aromáticos medios). Los productos más pesados como resinas y asfaltenos son los compuestos más persistentes en el medio, al ser difícilmente atacables.

En ciertas ocasiones se considera la biodegradación como una medida de actuación en el caso de contaminación por hidrocarburos. En ciertos crudos puede llegar a 30-50% (Albaigés y Bayona, 2004). Para ello, se potencia la acción bacteriana de degradación, mediante la adición de nutrientes y/o de bacterias especializadas (levaduras) que faltan en el medio afectado.

Sin embargo, la biodegradación es muy limitada en aquellos productos más pesados como los fueles pesados y productos residuales.

2.2 Los procesos de refinado

El petróleo crudo es una mezcla de compuestos y moléculas de estructuras extremadamente diversas; por ello, habrá que tratar y separar los productos utilizables: es el llamado proceso de refinado. El objetivo de las plantas de refinado es la obtención de la mayor variedad posible de productos derivados del petróleo, optimizando los procesos de transformación. Lógicamente, se busca obtener aquellos derivados económicamente más rentables.

Mediante la serie de destilaciones fraccionadas, se extraen todas las fracciones directamente útiles del crudo (productos destilados o “*cutter stocks*”). Posteriormente, los productos residuales pueden ser tratados para mejorar el rendimiento de la producción y alargar la variedad de productos. En función de la calidad / pureza del producto original y de la tecnología disponible, se optimizará más o menos este proceso.

Típicamente, el principal producto que se obtiene de la destilación son los combustibles (gasolinas y fueles ligeros) en un 40-50% del total, mientras que el resto (fueles pesados, asfaltos, betunes) pueden ser posteriormente tratados (Tabla 3.5). Alrededor de un 15% de los productos obtenidos son para el consumo no-energético, destinados a bases químicas como plásticos u otros productos sintéticos.

| Productos ligeros | Porcentaje (%) |
|--------------------------|-----------------------|
| Propano y butano | 3.5 |
| Carburantes | 20.8 |
| Gasolinas / solventes | 0.3 |
| Bases petroquímica | 6.5 |
| Productos medios | |
| Carburoreactores | 2.7 |
| Gasoil | 11.2 |
| Fuel-oil doméstico | 27.6 |
| Productos pesados | |
| Fuel-oil | 21.8 |
| Lubricantes y parafinas | 1.1 |
| Betunes | 4.5 |

Tabla 3.5. Producción habitual obtenida de las refinerías (Total, 1980)

El conjunto de operaciones de tratamiento se clasifica según su objetivo y el principio físico-químico aplicado. En la tabla siguiente Tabla 3.6 se resumen estas operaciones. Los procesos que se realizan en primer lugar son los de separación mediante destilación: los hidrocarburos son separados según su punto de ebullición. Los procesos de transformación o fraccionamiento modifican y simplifican la estructura de los productos más pesados de los residuos de destilación. Finalmente, los procesos de purificación eliminan ciertos compuestos no deseados (residuos, etc.).

| Objetivo | Principio | Operación |
|-------------------------------|------------------------------|-------------------------|
| Clasificación (separación) | Físico: calentamiento | Destilación atmosférica |
| | | Destilación en vacío |
| Transformación | Químico: reacción química | Reformado catalítico |
| Fraccionamiento | Químico: reacción química | Craqueado catalítico |
| Purificación (refinado) | Físico o químico | Hidro-desulfurización |
| | | Hidro-craqueado |

Tabla 3.6. Tratamientos de refinado y destilación

Destilación atmosférica y en vacío

El primer paso o procedimiento básico del refinado es la destilación fraccionada. El principio básico es el calentamiento del producto crudo en unas torres-hornos, donde por niveles sucesivos se recuperan a diferentes temperaturas los respectivos destilados.

Realizada a presión ambiente, la **destilación atmosférica** provoca la separación de las componentes o “cortes” más volátiles y ligeros del crudo hasta los 350-380°C. Según el nivel del horno, se obtiene:

- 0-180°C: la fracción ligera formada por aquellos compuestos evaporados por debajo de los 180°C que deberá ser refraccionado para separar los siguientes cortes:
 - gas de refinerías (etano y metano): C1 y C2
 - propano y butano: C3 y C4
 - nafta (20 - 70°C)
 - gasolinas (70 - 120°C)
 - ligeras: C5 ~ C7
 - pesadas: C8 ~ C11
 - keroseno (120 - 170°C)
- 180°C – 200°C : disolventes, C11 ~ C12
- 200°C – 250°C : lampante, C12 ~ C14
- 250°C – 365°C : gasoil “atmosférico”, C11 ~ C12
- Residuos del destilado atmosféricos

Los primeros productos obtenidos de la destilación, los más ligeros, son los más apreciados (energética y económicamente). Las componentes más ligeras se utilizan como combustibles en la aviación. Esta primera destilación se llama destilación directa (*straight run*).

Posteriormente, el residuo del destilado atmosférico será separado para recuperar (y distinguir) el resto de las fracciones más pesadas. Para evitar la descomposición de estos hidrocarburos restantes a altas temperaturas, la destilación se realiza esta vez al vacío (a 1/15 de la presión atmosférica). Se calienta el residuo anterior a unos 400°C, y de esta nueva destilación se obtiene:

- destilados “al vacío”: gasoil pesados, lubricantes y parafinas pesadas
- residuo, equivalente a una destilación superior a los 525°C.

Ciertos productos destilados servirán posteriormente como semilla o “carga” para los siguientes procesos (i.e. craqueado catalítico).

En la industria petrolífera y del refinado, el proceso de destilación y la evaluación de los diferentes productos crudos se caracteriza por la **distribución del rango de ebullición** (*boiling range distribution*): cada producto derivado o corte (*cut*) tiene asociado un rango de temperatura de ebullición (o destilación). Así, cada corte tendrá asociado un rango, establecido en las diferentes normativas y agencias para la estandarización de ensayos. Cada producto tiene su temperatura de ebullición (true boiling point, **TBP**) característico.

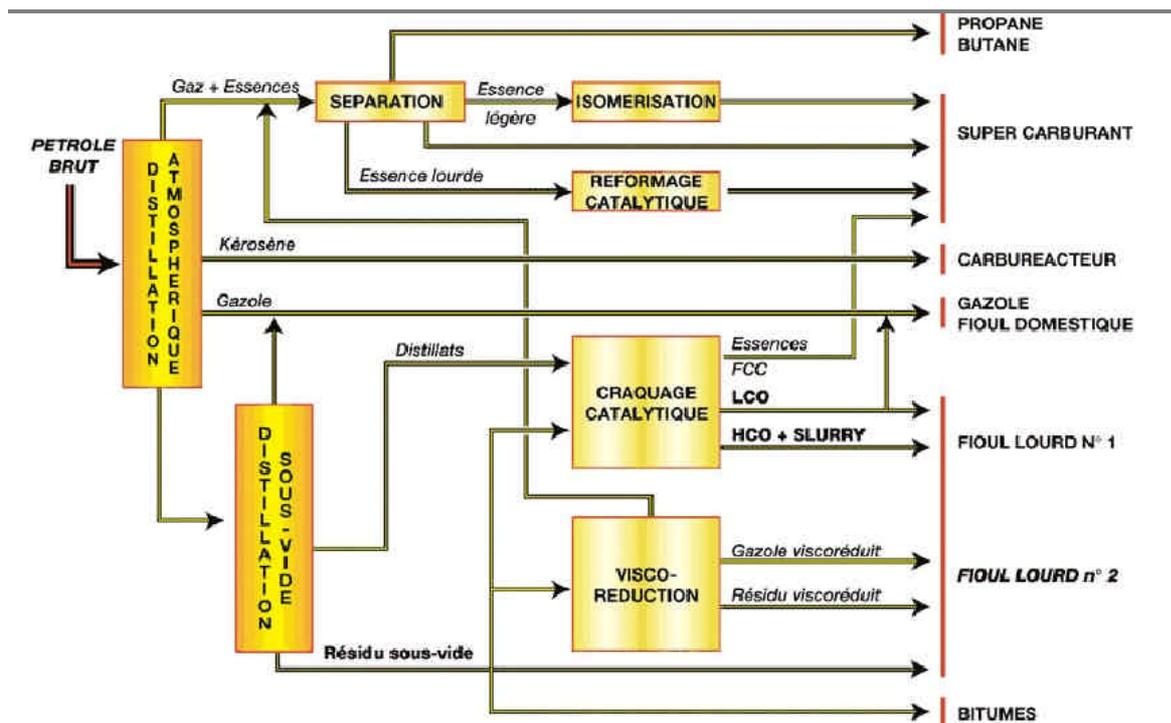


Figura 3.3. Procesos de refinado y productos obtenidos (IFP, 2003).

El fraccionamiento o craqueado

Como ya apuntamos, después de la destilación del producto crudo, se plantean otro tipo de procesos para poder re-utilizar los sucesivos residuos obtenidos previamente para su uso como combustible.

De esta forma, el proceso más inmediato es añadir a los residuos una pequeña cantidad de algún destilado o solvente ligero (*cutter stock*) para rebajar su densidad y viscosidad: son los fuel-oil intermedios o pesados (IFO, *Intermediate Fuel Oil*). En función de los requerimientos del futuro producto (i.e. límite de viscosidad), se utilizará un destilado u otro, con una dosificación adecuada.

Por otro lado, debido a la creciente demanda de combustibles de bajo coste, se han desarrollado técnicas de conversión o “craqueado” (*cracking*) de los productos residuales de la destilación; se obtiene así productos combustibles muy pesados (HFO, *Heavy Fuel Oils*).

Generalmente, estos fueles pesados tienen una viscosidad y un punto de reblandecimiento elevados: deben ser calentados entorno a los 50°C para su transporte y distribución.

Existen diversas técnicas de fraccionamiento. El objetivo principal es modificar la estructura molecular de los residuos, que han ido concentrando grandes cadenas de hidrocarburos a lo largo de la destilación. El craqueado térmico fracciona parcialmente estas moléculas mediante el uso de calor. El **craqueado catalítico** utiliza un catalizador (como el silicato de aluminio) para provocar ciertas reacciones químicas de fraccionamiento y por tanto reducción de las moléculas mayores en compuestos más ligeros.

De forma general, a partir de residuo o “carga” inicial se pueden obtener cerca de un 20% de productos volátiles (propano, butano y otros gases e hidrocarburos

oleofínicos), un 50% de gasolinas “catalíticas”, un 15% de gasoils “catalíticos” y el resto de residuos (*coke*) (Lewis, 2002).

En el ciclo final de tratamientos están aquellos procesos últimos de refinado o mejora del producto. Por un lado hay las operaciones de eliminación de azufre, tanto para reducir las emisiones de óxidos de sulfuro como facilitar las reacciones catalíticas del craqueado. Esto se realiza mediante la *hidro-desulfurización*.

Por otro lado, para mejorar las condiciones de ignición de un hidrocarburo de gran peso molecular, se puede aumentar la relación de enlaces hidrógeno versus enlaces carbono, inyectando hidrógeno a alta presión: es el *hidro-cracking*.

2.3 Caracterización de las propiedades físicas

Los crudos y refinados son caracterizados por una serie de variables o propiedades físicas: la densidad, la viscosidad, el punto de reblandecimiento o la temperatura de destilación son algunas de las más utilizadas.

2.3.1 Densidad y Viscosidad

La **densidad** de un material se define como su masa por unidad de volumen. Típicamente, esta densidad varía con la temperatura y la presión. El agua pura tiene su mayor densidad a 4°C: 1000 kg/m³. Esta densidad sirve para definir la densidad relativa o **gravedad específica** como la relación de la masa de un volumen producto dado dividido por la masa de agua pura, para el mismo volumen y a la misma temperatura. Gran parte de los crudos y refinados tienen una densidad inferior al agua; así, la gravedad específica de la mayoría de estos productos se encuentra entre 0.78 y 1.

Como se detallará en capítulos siguientes, a medida que estos productos se degradan tras un vertido en el medio marino, su densidad aumenta pudiendo llegar a perder su flotabilidad. Esto es más notorio cuando un producto inicialmente denso, se degrada y se acerca a zonas estuáricas o es vertido en algún río: la pequeña variación de densidad del agua marina a agua dulce (de 1025 a 1000 kg/m³) hace precipitar las manchas hacia los fondos en las llamadas “zonas de convergencia”.

La industria petroquímica norteamericana, a través del American Petroleum Institute (API), definió **los grados °API** como una nueva unidad para evaluar la densidad según la relación :

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{r} - 131.5$$

donde r es la densidad relativa del crudo a 16°C.

Esta gravedad API sirve para clasificar los productos según su interés energético y/o económico: valores bajos (~10 °API) son productos pesados de poco interés (residuos y betunes) mientras que valores altos (~60 °API) corresponden a gasolinas y otros combustibles ligeros. Aquellos productos más densos que el agua ($r > 1$) reciben el

nombre de **LAPIO** (*low API Oil*). En la Tabla 3.7 se presentan las grandes categorías de crudos en función de la densidad.

| Categoría | Densidad relativa | Productos |
|-----------|-------------------|--------------------------------------|
| Grupo I | - | Gasolinas |
| Grupo II | < 0.85 | Diesel, crudos ligeros |
| Grupo III | 0.85 – 0.95 | Crudos medios |
| Grupo IV | 0.95 – 1.0 | Crudos pesados, productos residuales |
| Grupo V | > 1.0 | <i>Low API oil</i> (LAPIO) |

Tabla 3.7. Categorías de crudos y refinados

Mientras que la densidad sirve para clasificar los productos en las categorías anteriores, **la viscosidad** se utiliza como parámetro principal de trabajo: es el parámetro principal para la clasificación de los fueles medios y pesados. Es fundamental conocer los valores límites de cara al transporte, distribución y consumo. Pero también es clave en la elección de los medios mecánicos en las tareas de recuperación. La afectación al medio también dependerá de la viscosidad: dispersión en el medio acuático, penetración en el sustrato arenoso, etc. Como veremos, es la principal variable física que interviene en todos los procesos de envejecimiento: evaporación, emulsionado y la dispersión en la columna de agua entre otros.

La viscosidad de un fluido es la medida de su resistencia interna a fluir. La **viscosidad dinámica** (μ) o absoluta, se define como “la fuerza requerida para mover una superficie plana de 1 cm^2 sobre otra superficie a una velocidad de 1 cm/s cuando estas superficies están separadas por una capa de fluido de un 1 centímetro de espesor”. Dicho de otra forma, la viscosidad dinámica es la relación entre la fuerza de corte ejercida y la deformación de corte generada.

$$\text{viscosidad DINAMICA } (\mu) = \frac{\text{tensión de corte}}{\text{deformación}}$$

Así, tiene unidades de $[\text{kg/m}\cdot\text{s}]$ o Poises (P). Actualmente, las unidades SI utilizadas son los milipascal/segundo $[\text{mPa}\cdot\text{s}]$, siendo equivalente a los centipoise (cP) (Tabla 3.8).

Por otro lado, se define la **viscosidad cinemática** (ν) como la viscosidad dinámica de un fluido dividida por su densidad. Su unidad será por lo tanto $[\text{m}^2/\text{s}]$ o también Stokes (St).

Las dos variables se relacionan pues según:

$$[\text{m}^2/\text{s}] \quad \text{visc. CINEMATICA } (\nu) = \frac{\text{visc. DINAMICA } (\mu)}{\text{Densidad } (\rho)} \quad \begin{matrix} [\text{kg/m}\cdot\text{s}] \\ [\text{kg/m}^3] \end{matrix}$$

Usualmente se trabaja con los centiStokes (cSt) siendo $1 \text{ cSt} = 1/100 \text{ St}$.

En la tabla siguiente (Tabla 3.8) se incluyen las conversiones y las relaciones de magnitudes de la viscosidad. A destacar que 1 cSt son $1\text{E-}6 \text{ m}^2/\text{s}$.

| | | SI | Unidades | Alternativas |
|----------|--------------------------|-------------|---------------------------------------|--|
| m | Viscosidad DINAMICA | [mPa·s] | $\left[\frac{kg}{m \cdot s} \right]$ | $\left[\frac{N \cdot s}{m^2} \right]$ |
| | | 1.0 mPa · s | = 0.001 kg / m·s | = 1 cP (0.01 P) |
| n | Viscosidad CINEMATICA | [cSt] | [m ² /s] | |
| | | 1 cSt | = 1.0 E-6 m ² /s | |

Tabla 3.8. Unidades de viscosidad dinámica y cinemática

En el caso de los crudos y refinados muy pesados y viscosos su comportamiento deja de ser un fluido Newtoniano, es decir, la deformación ya no es proporcional al esfuerzo ejercido. Para ellos, la evaluación de la viscosidad ya no es tan inmediata.

Típicamente, aquellos crudos parafínicos con alto contenido en ceras presentan un comportamiento más bien visco-elástico o plástico (a partir de los 100000 cP). Como veremos posteriormente, esto tendrá consecuencias también a la hora de considerar que la viscosidad disminuye linealmente (logarítmicamente) con la temperatura.

| Producto | Gravedad específica | Viscosidad | |
|------------|---------------------|------------------------|---------------------------------------|
| | | Dinámica - m | Cinemática - n |
| Agua dulce | 1.0 | 1 cP (0.001 kg/m·s) | 1 cSt (1.0 E-6 m ² /s) |
| Petróleo | 0.8 – 0.95 | 8.5 mPa.s | 10 cSt |

Tabla 3.9. Comparación de la viscosidad petróleo y agua

Como hemos dicho, la viscosidad de un producto debe ser tenida en cuenta de cara a una serie de operaciones y procesos:

- **Bombeo y almacenaje:** se considera que la viscosidad de un producto no debe sobrepasar los 800-1500 cSt. Para ello, para bombear y trasvasar un crudo o fuel-oil pesado típicamente se deben precalentar a 40 - 50°C.
- **Dispersión natural:** para que un hidrocarburo llegue a dispersarse en la columna de agua (formación de emulsiones “aceite-en-agua”), no debe sobrepasar los 3000-4000 cSt. Por tanto, el uso de dispersantes como respuesta a un vertido accidental solo servirá para un rango de productos (ligeros o medios) y antes de que el producto se emulsione y aumente su viscosidad.
- **Formación de emulsiones:** si el producto fresco tienen una elevada viscosidad inicial (parafínicos, ceras), la formación de emulsiones “agua-en-aceite” puede verse retrasada o incluso bloqueada. La viscosidad aumentará más lentamente que en producto inicialmente menos viscosos.

- Fluido newtoniano y *endurecimiento*: como ya se comentó, podemos considerar que un fluido deja de ser newtoniano alrededor de los 100000 cSt. y que existirá una viscosidad “de endurecimiento” a partir de la cual se considera que deja de fluir.

Como veremos en apartados siguientes, la viscosidad varía enormemente debido al envejecimiento en el medio marino, debido a la pérdida de las fracciones ligeras y a la incorporación de agua en el caso de formarse una emulsión.

2.3.2 *Temperaturas características*

Curvas de destilación

Como hemos visto, la destilación es un proceso clave en la industria petrolífera. Cada producto crudo es fraccionado y descompuesto en una serie de productos refinados de diferente interés económico. Por ello, existe toda una clasificación de los petróleos y refinados en función de dicho proceso: las curvas de destilación. El petróleo crudo, al estar formado por compuestos de características muy diferentes, tendrá un comportamiento en la destilación muy distinto al proceso de evaporación de un compuesto único puro. Recordamos aquí una serie de términos que nos servirán más tarde (Lehr, 2001):

- Temperatura de destilación líquida: temperatura entre el petróleo en ebullición y la correspondiente fracción acumulada del destilado
- Temperatura de destilación gaseosa (vapor): temperatura entre el punto de ebullición del destilado y la correspondiente fracción acumulada del destilado.
- Punto de ebullición inicial (IBP): es aquella temperatura en la que la suma de las presiones parciales de vapor de las componentes del petróleo se igualan a una atmósfera de presión. Esta es la temperatura en la que el producto fresco empieza a evaporarse.

Temperaturas de reblandecimiento e ignición (inflamación)

El **punto de reblandecimiento** (*pour point*) es la temperatura por debajo de la cual un producto se considera que ha endurecido. A partir de este punto se cristalizan ciertas estructuras internas del producto. Sin embargo, en el caso de los productos muy viscosos, con altos contenidos en ceras, esta temperatura es difícil de determinar. El producto puede ser fluido (es decir, no es un sólido rígido) a pesar de su elevada viscosidad. A efectos prácticos se puede considerar que a partir de los 300000 cSt el producto es casi-sólido (Jokuty et al., 2000).

En el caso de los refinados, el punto de reblandecimiento varía entre los -60°C para las gasolinas y los 40°C para los fuel oil más pesados. En estrecha relación con la viscosidad, el punto de reblandecimiento es una variable importante de cara al tratamiento de los productos petrolíferos, en especial de cara a la respuesta de un vertido. Parte de los fuel-oil medios y pesados (especialmente los de origen parafínico) tienen puntos de reblandecimiento por encima de la temperatura del mar. Una vez vertidos al mar, se endurecen rápidamente en forma de agregados, imposibilitando su recuperación mediante bombeo, y suelen nadar entre dos aguas.

Esta temperatura, obtenida bajo unas condiciones determinadas en laboratorio, debe servir únicamente como indicación: en la realidad, las condiciones a las que se expone el producto pueden ser muy diferentes (contenedor del producto, presión a la que está sometida, etc.). Precisamente, este tema fue particularmente debatido en la evaluación de la posible solidificación del fuel de los pecios del *Prestige*.

El **punto de inflamabilidad** (*flash point*) es la temperatura a la cual el combustible debe ser calentado para que la mezcla del vapor del líquido junto con el aire pueda ser inflamada. Esta temperatura sirve por tanto de indicador de peligrosidad de los combustibles: cuando más bajo sea este punto de ignición, mayor peligro asociado al producto. Mientras el punto de ignición de las gasolinas está bajo cero, los fueles suelen estar por encima de la temperatura ambiente. Este parámetro sirve para establecer la inflamabilidad de un combustible, utilizado en caso de considerar el incendiado in-situ de un producto vertido.

2.3.3 Clasificación y especificaciones

Existen varias clasificaciones internacionales para los petróleo crudos, en función de su origen, composición, etc. Una de las más comunes es según su densidad o gravedad específica (Tabla 3.7). Sin embargo existen diversas especificaciones sobre la calidad de los productos para formar parte de una categoría u otra.

En particular, el **contenido en azufre** está controlado durante el proceso de tratamiento de los productos petrolíferos por varios motivos. Por un lado, entorpece los procesos de craqueado catalítico, limitando la eficacia de los catalizadores utilizados. Por otro, es un componente potencialmente tóxico tanto durante las tareas de recuperación de derrames (afección al personal de limpieza) como por la emisión de gases producidos por la combustión (niveles peligrosos de dióxido de azufre).

Por ello, ciertos países establecen limitaciones específicas del contenido en azufre en los productos petrolíferos. Por ejemplo, Francia clasifica los fueles pesados (*Fuel Oil Lourd*) según el contenido máximo permitido en azufre:

- N°2, contenido máximo en azufre <4% (en peso)
- N°2 BTS (basse teneur en soufre), contenido <2%
- N°2 BTS (trés basse teneur en soufre), contenido <1%

El contenido en azufre, como otras impurezas y compuestos químicos, aumenta a lo largo de los procesos de craqueado. De esta forma, el azufre puede servir como indicador de la calidad del producto final. Precisamente, el *Prestige* transportaba un fuel-oil pesado con un elevado contenido en azufre que impedía su comercialización en Europa; por ello su destino no era ningún puerto comunitario.

La calidad del crudo está estrechamente relacionada con su origen, con el yacimiento (Lewis, 2002). Así por ejemplo, los crudos de Oriente Medio son generalmente más parafínicos, de gran calidad pero con un alto contenido en azufre que hay que depurar; los crudos venezolanos son más asfálticos con un contenido en vanadio importante (residuos para la combustión).

Los fueles pesados suelen acumular compuestos derivados de los procesos de refinado (especialmente del craqueados). Esto hace que tengan una menor ignición (menor relación hidrógeno/carbono) y por tanto una peor calidad como combustibles. Además, el aumento de la concentración en productos pesados (asfaltenos) implica por una parte problemas de estabilidad (rápida formación de emulsiones). Por otra parte, la

posible precipitación de estos compuestos acaba afectando (bloqueando) los filtros de los depósitos de combustibles.

2.3.4 Bases de datos sobre crudos y productos petrolíferos

Existen en la actualidad diversas bases de datos mundiales sobre productos petrolíferos. La información proviene directamente de diversas compañías petrolíferas que operan en el mundo. Por lo tanto, estas bases de datos están enfocadas a la industria de las refinerías. Entre las más conocidas:

- *Environment Canada* (Whiticar et al., 1992): base de datos elaborada por el Departamento de Medio Ambiente de Canadá, que incluye diversas propiedades tanto físico-químicas como de comportamiento tras un vertido (dispersabilidad, etc.)
- Departamento de la Energía de los EE.UU. (1987)
- CONCAWE (1983): listado de productos crudos originarios de Oriente Medio y Europa, elaborado por la organización europea de compañías petroleras para la protección del Medio Ambiente y la Salud

El modelo ADIOS desarrollado por la NOAA (NOAA, 1994) incluye un listado muy extenso de petróleos, reagrupando información de más de mil productos obtenida principalmente de las anteriores bases de datos.

Finalmente existen diversos institutos que centran parte de su investigación en el análisis de los productos petrolíferos, tanto desde el punto de vista químico como del envejecimiento del producto en el medio marino. Entre ellos, podemos destacar SINTEF en Noruega o el Cedre en Francia, que enlazan las tareas más científicas con el soporte técnico en caso de contaminación marina.

3. Procesos de transporte y difusión

Durante un proceso de contaminación marina resulta crucial determinar la deriva y dispersión del producto contaminante, conocer su situación y prever su futura posición. Ese es el objetivo del modelado del transporte de contaminantes.

Todo producto vertido al mar se ve sometido al mismo conjunto de forzamientos que las masas de aguas del océano: viento, oleaje, corrientes y la turbulencia oceánica. Los hidrocarburos son contaminantes no-conservativos; una vez derramados, sus propiedades físico-químicas varían con el tiempo, modificando en parte la deriva en el mar.

De la dispersión del contaminante en el mar se pueden distinguir aquellos procesos advectivos, asociado al transporte de masa, de aquellos procesos difusivos. Esto sucede tanto horizontal como verticalmente, produciéndose una interacción tridimensional de los procesos al existir una turbulencia oceánica.

La naturaleza de esta mezcla turbulenta es compleja y se sucede a escalas espaciales y temporales muy distintas. Si bien a gran escala son los procesos advectivos los dominantes debidas a las corrientes marinas, son los procesos difusivos de pequeña escala los que modifican sustancialmente la concentración del contaminante.

En el presente apartado nos centraremos en evaluar los forzamientos principales del transporte y dispersión de los hidrocarburos derramados en el mar. El objetivo final será evaluar de qué forma puede implementarse todo lo descrito en el modelado numérico del transporte del contaminante.

Los derrames de hidrocarburos suelen descomponerse en distintas fases, afectando a distintos *compartimentos* del medio marino y atmosférico: existe una fase superficial que flota y se esparce debido fundamentalmente al viento. Existe una fase volátil, generalmente tóxica y explosiva pero que se dispersa rápidamente en la atmósfera. Otra pequeña fase soluble pasa a la columna de agua por disolución y finalmente otra fase particulada queda dispersada más en profundidad y puede derivar por las corrientes, sumergirse y precipitar al fondo marino o aflorar otra vez en superficie. Por tanto, el modelado del transporte del contaminante deberá tener en cuenta cada una de estas fases, lo que le confiere su especial dificultad.

Como veremos, es crucial determinar con precisión los patrones de circulación que controlan la deriva de la mayoría de estas fases, y muy especialmente la estructura de la zona más superficial del mar, la llamada *capa de mezcla*. En muchos de los derrames accidentales de petroleros, buena parte del proceso de transporte se concentra en esta capa del mar. ¿Qué tamaño tendrá? ¿Cuál son los principales factores de mezcla?

3.1 Fundamento teórico del transporte de contaminantes

Para comprender los complejos procesos de transporte y dispersión de hidrocarburos en el mar, primero repasaremos brevemente los principios físicos del transporte de una sustancia en un medio fluido, presentando las leyes o ecuaciones básicas de gobierno.

Las ecuaciones que aquí se plantean servirán posteriormente de base al modelado numérico, teniendo que introducir una serie de modificaciones para reproducir el comportamiento específico de los hidrocarburos, es decir su envejecimiento. Para ellos será necesario describir las interacciones físico-químicas que modifican el producto inicialmente derramado.

La ecuación fundamental del transporte

El transporte y dispersión de una sustancia en un flujo laminar se rige por la denominada ecuación de convección-difusión. Esta ecuación se obtiene de imponer en un volumen diferencial (dx,dy,dz) la conservación de la masa del contaminante, debido a un término difusivo, impuesto mediante la ley de difusión molecular pura (*Ley de Fick*) y a un término advectivo debido a la existencia en el medio de un flujo laminar, suponiendo el fluido como incompresible:

- Ecuación de la continuidad o conservación de la masa :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1,3} u_i \frac{\partial \rho}{\partial x_i} + \sum_{i=1,3} \rho u_i \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (3.1)$$
$$\Rightarrow \sum_{i=1,3} \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (\text{flujo incompresible})$$

- Ley de la difusión pura molecular o Ley de Fick:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\partial C}{\partial t} = D_m \cdot \sum_{i=1,3} \frac{\partial^2 C}{\partial x_i^2} \quad (3.2)$$

- Variación de la concentración en un flujo laminar (fluido incompresible):

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\partial C}{\partial t} + \sum_{i=1,3} u_i \frac{\partial C}{\partial x_i} \quad (3.3)$$

donde :

- C : concentración del contaminante [kg/m³]
- u_i : componentes (i=1,3) de la velocidad del fluido [m/s]
- D_m : coeficiente de difusión molecular uniforme [m²/s]

Por otro lado podemos incluir los términos fuente/sumidero (R) del contaminante así como unos términos de decaimiento, representados mediante una ley de cinética de primer orden donde S es la constante de decaimiento:

- Ley / cinética de decaimiento de primer orden:

$$\Delta V(t) \sim -S \cdot V, \quad S > 0$$
$$\Rightarrow \frac{dV}{dt} = -SV \quad (3.4)$$

Por tanto, combinando las expresiones anteriores, llegamos a la ecuación de convección-difusión (pura) para un contaminante en un medio fluido laminar y debido a unos términos fuente/sumidero-decaimiento:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \sum_{i=1,3} u_i \frac{\partial C}{\partial x_i} - D_m \sum_{i=1,3} \frac{\partial^2 C}{\partial x_i^2} + R - S \cdot C = 0 \quad (3.5)$$

Ecuación convección-difusión molecular (flujo laminar + términos fuente/sumidero + decaimiento)

Por otro lado, el movimiento de un flujo laminar incompresible e isotérmico se caracteriza por las ecuaciones denominadas de Navier-Stokes, deducidas de la imposición de la 2ª ley de Newton a un volumen diferencial. Estas ecuaciones relacionan el campo de velocidades u_i , las fuerzas de presión p , de volumen F_i (debida a la gravedad) y a la viscosidad cinemática del agua (Da Silva, 2000):

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + \sum_{k=1,3} u_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k} = - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \nu \cdot \sum_{k=1,3} \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_k^2} + F_i, \quad i=1,3 \quad (3.6)$$

Ecuaciones de Navier-Stokes o de conservación momentum (flujo laminar)

Flujos turbulentos y el concepto de cierre turbulento

En el medio marino, la mayoría de flujos no son laminares sino de naturaleza turbulenta; es decir, que las principales variables físicas del medio varían según unos complicados patrones de fluctuaciones aleatorias (Mestres, 2002). Según el tipo de variable, esta fluctuación tendrá un rango o escala de variabilidad temporal y espacial determinada. Por tanto no podemos representar el flujo mediante expresiones instantánea para cada momento y punto del espacio.

Así, será necesario re-plantear las ecuaciones anteriores utilizando esta vez un promediado temporal que reduzca la variabilidad o turbulencia. De este modo se define para cada variable (A) otra nueva promediada (\bar{A}) en un lapso de tiempo τ , suficientemente grande comparado con la escala temporal de sus fluctuaciones turbulentas:

$$\bar{A} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A \cdot dt \quad (3.7)$$

Consecuentemente, cualquier variable puede ser descompuesta según su componente media (\bar{A}) y según su componente fluctuante (A'):

$$A = \bar{A} + A' \quad (3.8)$$

Al realizar operaciones aritméticas a estas variables descompuestas, desaparecen los términos fluctuantes al ser integrados temporalmente mientras que los términos cruzados permanecen (Da Silva, 2000):

$$\begin{aligned} \overline{\frac{\partial u}{\partial t}} &= \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} & \overline{\frac{\partial u}{\partial x_i}} &= \frac{\partial \bar{u}}{\partial x_i} \\ \overline{u_i u_j} &= \bar{u}_i \bar{u}_j + \overline{u'_i u'_j} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Para replantear las anteriores ecuaciones (3.5) y (3.6) para un flujo turbulento, introduciremos la descomposición en componentes promediada y fluctuante, teniendo en cuenta las propiedades (3.9) anteriores :

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + \sum_{i=1,3} \bar{u}_i \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_i} + \sum_{i=1,3} \frac{\partial}{\partial x_i} \left[-D_m \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_i} + \overline{u'_i C'} \right] + R - S \cdot \bar{C} = 0 \quad (3.10)$$

Ecuación convección-difusión turbulenta (flujo turbulento, términos fuente/sumidero y decaimiento)

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + \sum_{k=1,3} u_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k} = -\frac{1}{\mathbf{r}} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \sum_{k=1,3} \frac{\partial}{\partial x_k} \left[\mathbf{n} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} - \overline{u'_k u'_i} \right] + F_i, \quad i=1,3 \quad (3.11)$$

Ecuaciones de Reynolds o de conservación momentum (flujo turbulento)

Los términos cruzados $\overline{u'_i u'_j}$ y $\overline{u'_i C'}$, multiplicados por la densidad, representan la transferencia de la cantidad de movimiento (*tensiones de Reynolds*) y del transporte del contaminante debido al flujo turbulento, en lo que podríamos denominar términos de advección turbulenta. En flujos turbulentos (con números de Reynolds grandes ~ 2000), las tensiones de Reynolds son más importantes que las tensiones relacionadas con la viscosidad cinemática del agua (exceptuando en los contornos cerrados donde los gradientes de las velocidades medias son más importantes).

La aparición de estos nuevos términos fluctuantes en el sistema de ecuaciones hace que el sistema sea irresoluble a menos que se imponga alguna relación más entre las variables; este problema se denomina *de cierre turbulento*. Los nuevos términos fluctuantes de advección turbulenta pueden interpretarse como un nuevo proceso de difusión.

La hipótesis de Boussinesq establece que análogamente a las tensiones viscosas, las tensiones de Reynolds son proporcionales a los gradientes de las velocidades medias, es decir:

$$-\overline{u'_i u'_j} = -\mathbf{n} \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} E_{kin} \mathbf{d}_{ij} \quad (3.12)$$

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \sum_{i=1,3} \overline{u_i'^2} \quad (3.13)$$

donde :

- ν_t : viscosidad turbulenta (*eddy viscosity*), función del estado turbulento del flujo
- δ_{ij} : delta de Kronecker
- E_{kin} : energía cinética turbulenta por unidad de masa

De la misma forma, se define K_{ij} como el tensor diagonal de difusividad turbulenta según:

$$\overline{u_i' C'} = -K_{ij} \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_j} \quad (3.14)$$

En definitiva, podemos introducir estos nuevos coeficientes de difusividad turbulenta en la anterior expresión (3.10), recuperando de nuevo una expresión análoga a la inicial (3.5), pero substituyendo las variables totales (A) por su componente promediada (\bar{A}) y reemplazando el coeficiente de difusión molecular pura (supuesta uniforme) por los nuevos coeficientes de difusión turbulenta. Finalmente, asumiendo que podemos despreciar la difusión molecular respecto a la turbulenta, obtenemos por tanto,

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + \sum_{i=1,3} \bar{u}_i \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_i} + \sum_{i=1,3} \frac{\partial}{\partial x_i} \left[-K_{ij} \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_j} \right] + R - S \cdot \bar{C} = 0 \quad (3.15)$$

Ecuación convección-difusión turbulenta (flujo turbulento, términos fuente/sumidero y decaimiento)

La ecuación anterior sirve de base para cualquier modelo de transporte de contaminantes en el mar, teniendo que incorporar a ella la información relativa a la hidrodinámica (corrientes y forzamiento), la parametrización de la turbulencia (ajuste de los coeficientes de difusión), la existencia de fuentes o sumideros de contaminante y finalmente introducir las condiciones iniciales y del contorno del dominio de estudio.

Todos los aspectos relacionados con la hidrodinámica y la turbulencia se detallan en los apartados siguientes. Los aspectos numéricos de implementación de esta ecuación de transporte se abordan en el siguiente Capítulo IV – *Implementación al modelado*.

Evaluación de los términos del transporte

El transporte de contaminantes en el medio marino costero suele tener una componente advectiva predominante, debido a la existencia de corrientes marinas. Esto es tanto o más cierto en aquellos entornos donde se localizan fuertes corrientes como en los estuarios mareales, en zonas expuestas a intensos vientos o en corrientes como la del Gulf Stream. Por ello, el primer aspecto a considerar en los problemas de calidad de aguas es la evaluación previa de la circulación.

Por otro lado, las corrientes en el océano son de naturaleza turbulenta, incluyendo procesos de sub-escala, con una variabilidad espacial y temporal difícil de determinar. Como hemos apuntado anteriormente, esta variabilidad de la circulación se traduce en una turbulencia del medio, expresado en el modelado numérico mediante los coeficientes de difusión turbulenta. Sin embargo, en la práctica y debido a su variabilidad, resulta dificultad evaluar esta difusión (Tabla 3.10).

| Magnitud | Rango de variación | |
|---|------------------------------|----------------------------------|
| | Horizontal | Vertical |
| Turbulencia (coeficientes de difusión) | [1, 100] m ² /s | [1E-4, 1E-2] m ² /s |
| Corrientes | | |
| Meso-escala | [0.01, 1] m/s | 1 m/día |
| Mareas | [0.1, 1] m/s | - |
| Viento | [0.01, 1] m/s | [1E-4, 1E-2] m/s |

Tabla 3.10. Valores característicos del proceso de transporte

Como regla general, se considera que los procesos horizontales en el océano tienen una escala espacial y temporal mucho mayor que los procesos verticales.

Aplicación a la dispersión de hidrocarburos

Como es sabido, una vez vertido en el medio marino el petróleo se suele separar en las cuatro fases: gaseosa en la atmósfera, flotando como fluido viscoso en la superficie del mar, dispersado en forma de gotas en la columna de agua y disuelta. Cada una de estas fases se comportará de forma distinta, en cuanto a deriva y a envejecimiento.

De esta forma, para el caso general de productos no-conservativos deberemos introducir expresiones adicionales a la ecuación del transporte anteriormente desarrollada. Las modificaciones serán de dos tipos:

- **cambios en la reología** : las propiedades físico-mecánicas del producto evolucionan con el tiempo (aumento de la densidad, de la viscosidad, etc.), modificando su interacción con el medio, en especial a los forzamientos del transporte
- **transferencia de masa**: el petróleo y sus refinados están formados por diferentes compuestos y se dividen en las distintas fases líquida, gaseosa, y dispersada, intercambiando masa entre la atmósfera, la superficie y la columna de agua. En

función de la aproximación que hagamos en el modelado, debemos distinguir el comportamiento de cada fase

En función del grado de complejidad del modelado, podremos abordar la simulación de la deriva del contaminante de forma más o menos completa. Muchos de los modelos simplificados consideran, como primera aproximación, el vertido como un único producto que flota sobre la superficie y es derivado por las corrientes superficiales. Típicamente, la cantidad que flota en superficie varía entre un 30 y un 90% (Lehr, 2001).

Sin embargo, en una aproximación más completa debemos considerar el conjunto de componentes del contaminante:

- fase fluido-viscosa en la superficie: en función del envejecimiento, tendremos un compuesto denso y viscoso que puede derivar entre dos aguas. Su transporte será fundamentalmente debida al oleaje, al viento y a las corrientes superficiales.
- fase disuelta en la columna de agua: formada por los compuestos químicos del contaminante que se han disuelto en el agua (fracciones más ligeras y/o hidrosolubles). Esta componente puede ser la más nociva para el sistema pelágico por su biodisponibilidad (como los HAP's), pero se dispersará más rápidamente que en superficie. El principal forzamiento serán la turbulencia y las corrientes oceánicas.
- fase particulada en la columna de agua: formada por las pequeñas porciones de hidrocarburos que se dispersan en la columna de agua, pudiendo posteriormente agregarse a sedimentos o precipitar al fondo. El principal agente impulsor, a parte del oleaje que provoca la dispersión inicial será de nuevo la turbulencia y las corrientes en la capa superficial del agua.

Modelado multi-componente de un contaminante

En un planteamiento genérico de la resolución del problema, para cada una de las fases o *componentes* se puede aplicar la ecuación del transporte general, necesitando incluir unos términos de transferencia de masa entre dichas fases. Así, para cada fase tenemos la correspondiente ecuación de convección-difusión, con su correspondiente variable concentración y unos forzamientos particulares:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(u_s C_s) + \frac{\partial}{\partial y}(v_s C_s) - \frac{\partial}{\partial x}\left(K_x \frac{\partial C_s}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial y}\left(K_y \frac{\partial C_s}{\partial y}\right) + S_1^s \cdot C_s + S_2^s \cdot C_d + S_3^s \cdot C_p = 0 \quad (3.16)$$

$$\frac{\partial C_d}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(u \cdot C_d) + \frac{\partial}{\partial y}(v \cdot C_d) + \frac{\partial}{\partial z}(w \cdot C_d) - \frac{\partial}{\partial x}\left(K_x \frac{\partial C_d}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial y}\left(K_y \frac{\partial C_d}{\partial y}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(K_z \frac{\partial C_d}{\partial z}\right) + S_1^d \cdot C_s + S_2^d \cdot C_d + S_3^d \cdot C_p = 0 \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(u \cdot C_p) + \frac{\partial}{\partial y}(v \cdot C_p) + \frac{\partial}{\partial z}[(w + w_{flot}) \cdot C_p] \\ - \frac{\partial}{\partial x}\left(K_x \frac{\partial C_p}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial y}\left(K_y \frac{\partial C_p}{\partial y}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(K_z \frac{\partial C_p}{\partial z}\right) + \\ + S_1^p \cdot C_s + S_2^p \cdot C_d + S_3^p \cdot C_p = 0 \end{aligned} \quad (3.18)$$

donde:

- C_s : concentración en superficie [kg/m^2]
- C_d : concentración disuelta columna de agua [kg/m^3]
- C_p : concentración dispersa en forma particulada [kg/m^3]
- u_s, v_s : velocidad corrientes superficiales [m/s]
- u, v, w : velocidad en la columna de agua [m/s]
- w_{flot} : velocidad de flotabilidad (y/o sedimentación) partículas [m/s]
- K_x, K_y : coeficientes de dispersión turbulenta horizontal [m^2/s]
- K_z : coeficiente turbulencia vertical [m^2/s]
- S_i^s, S_i^d, S_i^p : matriz de términos fuente / decaimiento para la fase superficial (s), disuelta (d) y dispersada (p) con $i=1,3$

La variable concentración en superficie C_s puede relacionarse con el espesor de la mancha que flota en superficie (e) y su densidad :

$$C_s(x, y, t) = \rho_{oil}(t) \cdot e(x, y, t) \quad (3.19)$$

donde:

- e : espesor de la mancha [m]
- ρ_{oil} : densidad del petróleo o refinado [kg/m^3]

Como orden de magnitud, las concentraciones iniciales pueden estar entre $C_s \sim 0.5 - 1 \text{ kg}/\text{m}^2$, $C_{disuelta} \sim 10 \text{ g}/\text{m}^3$ y $C_{particulada} \sim 50 \text{ g}/\text{m}^3$ (Delvigne y Sweeney, 1988; NOAA, 2001).

Los términos S_i^s, S_i^d, S_i^p ($i=1,3$) deben reflejar el intercambio (dinámico) de masa entre las distintas fases y debido a los diversos procesos físico-químicos; por ejemplo mientras que la penetración de petróleo en la columna de agua es un proceso que sustrae masa de la superficie ($S_i^s < 0$), añade cantidad del contaminante en la columna de agua ($S_i^d > 0$). Por tanto, estos términos deben incluir:

- S_i^s : término fuente (> 0) : emulsionado
términos decaimiento (< 0) : evaporación, intrusión vertical
- S_i^d : término fuente (> 0) : intrusión vertical
términos decaimiento (< 0) : reacciones químicas (biodegradación)
- S_i^p : término fuente (> 0) : intrusión vertical
términos decaimiento (< 0) : degradación partículas (biodegradación)

La resolución del problema completo, para todas las componentes o fases del contaminante, solo puede obtenerse resolviendo de forma acoplada el sistema de ecuaciones descrito. Esto implica forzosamente el empleo de métodos numéricos, que requieren mucho esfuerzo de cálculo así como la incorporación de muchos datos iniciales. La resolución completa de este sistema es poco frecuente, simplificando el problema a 2 componentes, generalmente C_s y C_p , las más importantes, o resolviendo el sistema de forma desacoplada.

3.2 La circulación oceánica

El conocimiento de la circulación en el océano es uno de los temas estrella de la Oceanografía Física. En la compleja formación de las corrientes oceánicas se entremezclan procesos de orígenes distintos y a muy distintas escalas.

Así, los movimientos de grandes masas de agua son la manifestación de todo un conjunto de procesos y forzamientos que interactúan entre sí. Básicamente, podemos clasificar las corrientes según los agentes generadores o “forzadores”: corrientes inducidas por el viento, corrientes termohalinas y corrientes de marea. Por otro lado, existe una propagación mediante movimiento ondulatorio, en la superficie libre o como ondas internas.

De esta forma, la comprensión de la circulación en el océano debe abordarse teniendo en cuenta las distintas escalas espaciales y temporales en las que se producen. Cada forzamiento tendrá asociado una escala espacio-temporal de actuación.

En definitiva, la determinación del comportamiento del contaminante en el mar, así como de los forzamientos que en él actúan, debe basarse en el conocimiento de la circulación oceánica y de mezcla turbulenta del medio.

3.2.1 Forzamientos y dinámica de la circulación oceánica

Caracterización de los océanos y sus masas de agua

En la inmensidad de los océanos se pueden distinguir los grandes volúmenes o masas de agua en función de sus características físicas, en particular mediante el binomio temperatura-salinidad (diagramas T-S). Estas propiedades están vinculadas a la densidad del agua del mar y sirven para localizar y seguir el movimiento de las masas de agua, formadas a distintas latitudes y profundidades del océano.

Los cambios en temperatura y salinidad de las masas de agua se traducen en una modificación de su densidad, generando así parte de los flujos oceánicos: la distribución espacial y temporal de la densidad se relaciona con los gradientes horizontales de presión y de su equilibrio se establecerán las corrientes geostróficas. Pequeñas variaciones en la salinidad (1%) y de temperatura implican la movilización de volúmenes importantes de agua.

En una primera aproximación, se puede considerar los océanos como espacios bidimensionales ya que las dimensiones en latitud y longitud suelen ser de tres órdenes de magnitud mayores que las profundidades típicas. El conjunto de procesos horizontales de circulación y turbulencia se desarrollan a una escala espacial y temporal muy superior a los procesos verticales.

Así, las dimensiones características del océano son (Pond y Pickard, 1989): longitud (L) = $1 \cdot 10^6$ m, profundidad (H) = 4000 m, velocidad horizontal (V_h) = 0.1 m/s, vertical (V_z) = $1 \cdot 10^{-4}$ m/s, tiempo (T) = 10 días ($\sim 10^6$ s) y como valores de términos de fricción horizontal = $10 - 1 \cdot 10^5$ m²/s y vertical = $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$ m²/s.

El comportamiento de las masas de agua en las extensas y profundas cuencas oceánicas es muy distinto en los márgenes y plataformas continentales, reducidos generalmente a unos pocos kilómetros. En mar abierto, a grandes profundidades, la circulación oceánica es fundamentalmente bidimensional y la actividad biológica es muy reducida: son los *desiertos oceánicos*.

En los márgenes continentales, entre los 0 y los 200-300 m de profundidad, se concentra buena parte de los procesos circulatorios tridimensionales más complejos y de menor escala (corrientes de talud, afloramientos, cañones submarinos, vertidos fluviales, dinámica costera, etc.), con una productividad biológica mucho más importante (fauna y flora bentónica). No en vano, las principales actividades antrópicas se concentran en estas pequeñas franjas: recursos pesqueros, explotaciones petrolíferas, vertidos terrestres, etc. Típicamente, estas franjas se traducen administrativamente en las zonas de exclusión económica (ZEE).

Dinámica general de Fluidos Geofísicos

Para comprender el comportamiento de la circulación de los océanos no basta con las leyes de la Dinámica de Fluidos. La dinámica de los flujos de masas de agua se plantea a través la verificación de las leyes de conservación del flujo, de la salinidad, del volumen y de otras cantidades físicas. Las fuerzas dominantes que actúan en las masas de agua en el océano son básicamente la gravedad, la flotabilidad (relación densidades del agua), y el viento (Stewart, 2003).

- La gravedad: el peso de la columna de agua ejerce una presión, y la variación de este peso en diferentes regiones de los océanos produce unos gradientes horizontales de presiones. Por otro lado, la variación de la gravedad debido a la influencia de la posiciones relativas del sistema sol-tierra-luna induce el fenómeno circulatorio de las mareas.
- La flotabilidad: el desplazamiento vertical en la columna de agua está inducido por la diferencia de densidades de volúmenes de agua distintos. Así, el proceso de calentamiento o enfriamiento de la capa superficial del agua (por radiación solar o aire frío) alterará su densidad, modificando su posición en el interior de la columna de agua.
- Viento: La aplicación más o menos prolongada del viento sobre la superficie del mar transfiere un momentum horizontal. Esta tensión tangencial del viento se traduce en unas corrientes horizontales y en una turbulencia subsuperficial, en la denominada capa de mezcla (oceánica). Además, la distribución de presiones de la acción heterogénea del viento genera una ondulación de la superficie del mar. Esto se traduce en la formación de un oleaje que, bajo una serie de condiciones podrá desarrollarse en mayor o menor grado.

Por otro lado, existen una serie de fuerzas aparentes derivadas del movimiento rotatorio de la Tierra. Estas fuerzas adicionales, o pseudo-fuerzas, alteran la circulación de las masas de agua en los océanos: es la fuerza de Coriolis que modifica a derecha (izquierda) un flujo de agua en el hemisferio Norte (Sur).

Del conjunto de forzamientos, se puede considerar el Sol como el principal responsable de la dinámica circulatoria de los océanos. Por un lado por intervenir en el sistema / campo gravitatorio Tierra-Luna-Sol. La alteración de las posiciones relativas de los astros modifica el campo gravitatorio, engendrando un movimiento oscilatorio en las masas de agua de la Tierra.

Además, el Sol ejerce como fuente de energía primaria en el control y forzamiento climático, atmosférico y oceánico. Aproximadamente, la mitad de la energía solar es absorbida por los océanos y por la corteza terrestre, almacenada temporalmente en superficie. Parte del calor almacenado temporalmente por los océanos es transferido a la atmósfera por evaporación y por radiación infrarroja. El resto es transportado por las corrientes oceánicas hacia aquellas áreas deficitarias, en especial las latitudes medias (WMO, 2003).

De esta forma, la radiación solar almacenada en los océanos en las latitudes ecuatoriales sirve para mejorar o repartir el clima de la Tierra. Sin embargo, este flujo térmico tiene una variabilidad temporal difícil de evaluar a escala humana: su alteración es causa/consecuencia de los cambios climáticos más notorios (como por ejemplos las sucesivas edades de hielo). Los balances térmicos oceánicos así como su transporte son cruciales para entender el Clima de la Tierra y su variabilidad, tanto a corto como a largo plazo.

Entre la atmósfera y el océano existe una interfase en el que se sucede el intercambio de calor y de momentum. Por encima de la superficie del mar, la capa atmosférica de mezcla se considera de unos 10-20 metros. Aquí se considera el viento como uniforme verticalmente.

Del otro lado de la interficie mar-atmósfera, existe la capa de mezcla turbulenta oceánica en la que la velocidad de las corrientes decrece rápidamente en profundidad. En esta capa de mezcla existe una distribución bastante uniforme de temperatura y salinidad. La profundidad de esta capa está determinada por el viento en superficie (por la intensidad y duración) y por el flujo de calor (transferencia térmica / solar) pero suele ser inferior a los 100m. Por ejemplo, en el Mediterráneo se acepta que esta capa tiene unos 30m de profundidad. Tras pasar una zona de grandes gradientes (la *termoclina*), la temperatura se vuelve otra vez constante, entre los 0° y 6°C.

Todo esto se traduce en una diversidad de flujos y patrones de circulación, que actúan a escalas espaciales y temporales muy diversas (Figura 3.4). Así, las corrientes generales, tendrán una tendencia estacional marcada así como un alcance muy grande. Esta circulación puede estar asociada a la batimetría, como es el caso de las corrientes de talud (como la Corriente del Norte en el Mediterráneo Occidental), en las que la variabilidad se traduce por la existencia de *eddies* de meso-escala que se desplazan lentamente con la corriente general.

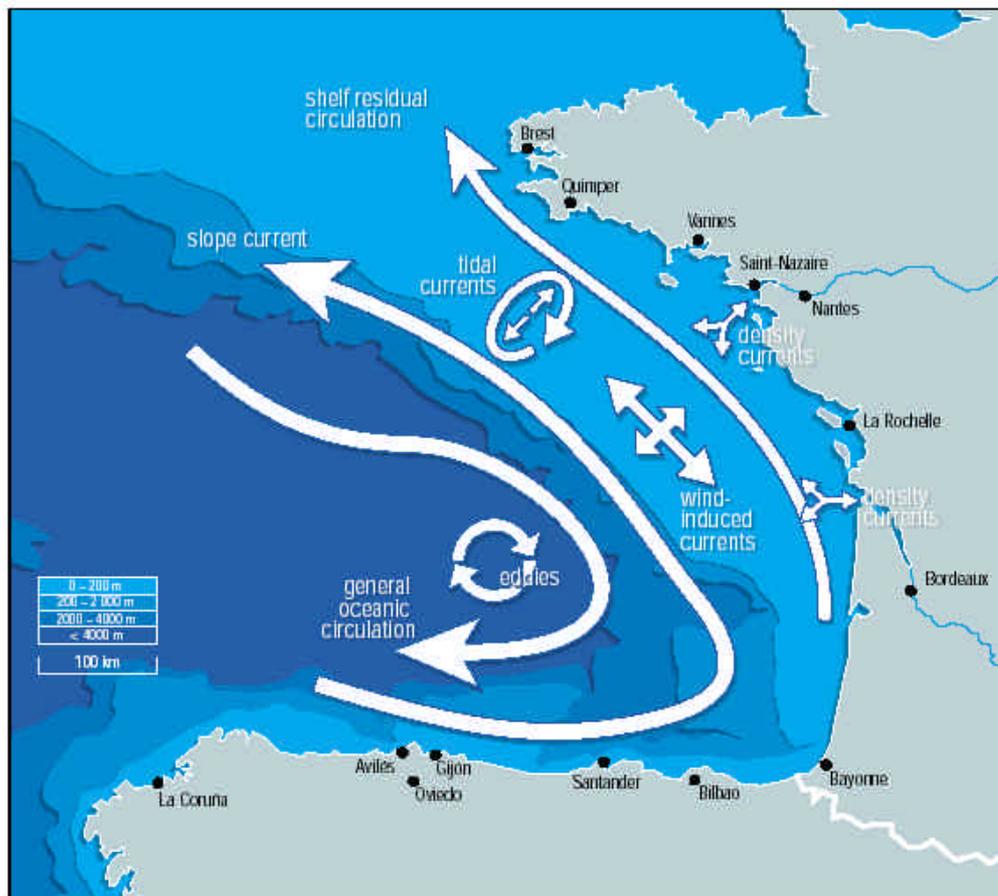


Figura 3.4. Caracterización de las corrientes de gran y meso-escala [OSPAR, 2000]

A estos patrones generales se superponen esquemas de circulación mucho más locales y cortos como las corrientes debidas a viento, como veremos, de una variabilidad espacial y temporal mucho mayor.

Como ya apuntamos anteriormente, podemos considerar a grosso modo que los campos de velocidades en el océano profundo son fundamentalmente horizontales. No obstante, en las plataformas continentales, las pequeñas velocidades verticales resultan cruciales para muchos procesos biológicos: es el denominado afloramiento de aguas profundas (*upwelling*) y nutrientes, característicos en las costas orientales de África y Sudamérica.

3.2.2 Procesos de mezcla turbulenta

Como vimos, la naturaleza fluctuante del flujo turbulento (no laminar) en el océano obliga a introducir el concepto de viscosidad o *difusión turbulenta*: la velocidad de la corriente puede descomponerse en una componente media (promediada a la escala de las turbulencias) y una componente fluctuante o aleatoria. Así, la viscosidad turbulenta no es una propiedad física del fluido, sino una propiedad dinámica del flujo. Por tanto, para evaluar correctamente esta turbulencia será necesario comprender la estructura horizontal y vertical de la dinámica del flujo (Grisolia, 1999).

El rango o escala de variabilidad de los procesos horizontales es mucho mayor que el de los procesos verticales. Sin embargo estos últimos inducen cambios y alteraciones

en la dinámica horizontal que en función de la escala de análisis y resolución de la hidrodinámica no se pueden despreciar. El concepto de mezcla vertical está asociado a la estratificación (horizontal) del océano en capas de agua de igual densidad (*isopicnas*): mientras que el transporte horizontal se realiza fundamentalmente en estas capas, la turbulencia se encarga del mezclado inter-capa. Esto es más marcado en la capa de mezcla uniforme más superficial del mar: el viento y el oleaje provocan, por un lado, unas corrientes en esta capa muy superiores al resto de la columna de agua, pero al mismo generan una turbulencia que se encarga de homogeneizar las propiedades de dicha capa (temperatura, salinidad, etc.). Un caso paradigmático es el de las plumas de los ríos: el agua dulce que se vierte al mar puede deslizarse sobre el resto de capas más saladas y densas; al existir una cierta dislocación entre ambas capas y hasta que no exista un mezclado a mayor profundidad, la capa superficial puede desplazarse muy rápidamente (Maidana et al., 2002).

Las fluctuaciones o componentes turbulentas de la velocidad definen el rango de escalas en las que tiene lugar el flujo (*eddies*). La energía de los forzamientos externos se transmite en cascada, de las fluctuaciones de mayor escala a las fluctuaciones pequeñas (denominada *escala de Kolmogorov*), hasta disiparse finalmente en forma de calor por la agitación molecular (Mestres, 2002). Mientras que las fluctuaciones mayores son dadas por las propiedades físicas del flujo y de las masas de agua, las fluctuaciones pequeñas están relacionadas con la disipación de la energía cinética turbulenta. (Mestres, 2002).

Estos rango de turbulencia van por tanto desde la escala molecular hasta la centena de kilómetros. En definitiva: será fundamental conocer las fluctuaciones de las variables físicas en el rango o escala de resolución en la que se centre el estudio hidrodinámico.

3.3 Transporte ADVECTIVO horizontal

En el océano, desde el punto de vista de la dispersión de un contaminante, los procesos de transporte advectivo horizontales predominan sobre el resto de procesos. Por tanto, nos interesa analizar cuales son los principales forzamientos que controlan la deriva de un contaminante. A pesar de actuar combinadamente, analizaremos estos agentes impulsores de forma separada.

En el caso de los hidrocarburos, debido a su flotabilidad, deberemos poner especial atención a lo que sucede en los primeros metros de la superficie: ¿cómo son las corrientes superficiales en esta interfase atmósfera-mar? Como veremos, el viento juega un papel fundamental en el transporte del contaminante.

La simulación de las corrientes marinas se aborda mediante el modelado hidrodinámico, que encierra de por sí muchos aspectos numéricos complicados. El objetivo de este apartado es describir cuales son los principales forzamientos del transporte de hidrocarburos, para plantear de que forma esto puede incorporarse al modelado hidrodinámico y evaluar que modificaciones son necesarias.

3.3.1 Corrientes generales, termohalinas y de marea

Las mareas tienen un comportamiento armónico y su patrón suele ser bien conocido. El rango de velocidades varía mucho según la localización, desde velocidades casi nulas en el Mediterráneo a velocidades de varios m/s en zonas particulares como por ejemplo en

Normandía (Francia). Las corrientes son predominantemente horizontales, tienen un perfil vertical casi uniforme, especialmente en ciertos estuarios en los que la columna de agua se comporta en forma de pistón. A lo largo de los ciclos mareales, las velocidades describen elipses orientadas típicamente de mar a costa (ver Figura 3.4).

Las corrientes termohalinas son provocadas por los gradientes de densidades de las distintas masas de agua del océano, relacionándose con los campos de temperatura y salinidades. La formación de agua más fría y densa en las latitudes altas se combina con el intercambio térmico y salino en la superficie del resto del mar. Esto provoca que existan una corrientes de muy gran escala, recorriendo ecuador, polos y latitudes intermedias.

Las corrientes de gran escala (geostróficas), a pesar de tener un patrón estacionario conocido tienen una variabilidad importante, formándose remolinos y pequeñas inversiones del flujo. Como ejemplo está el Gulf Stream en el Atlántico Noroeste, la Corriente de Navidad a lo largo del Golfo de Vizcaya o la Corriente del Norte, a lo largo de la plataforma mediterránea catalana. Estas corrientes suelen ser paralelas a las plataformas continentales y con un rango de velocidades relativamente bajo (entre los 1.0-0.05 m/s).

Si bien en magnitud no son predominantes, estas corrientes generales suelen controlar el transporte a medio-largo plazo, especialmente a profundidades medias. Esto es más marcado cuando el efecto del viento es reducido (casos de mar calma), como se demostró en la evolución de la contaminación de diversos accidentes en el Mediterráneo noroccidental (Daniel et al., 2003).

De hecho, la importante variabilidad de las corrientes generales en el Mediterráneo pone de manifiesto la necesidad de herramientas de medición y previsión capaces de caracterizar en tiempo real la evolución de esta circulación, mas aún porque como se deduce del Proyecto MFSTEP (2003), los patrones climatológicos no pueden responder a dicha variabilidad.

3.3.2 Empuje por viento y oleaje

El empuje por viento y oleaje se concentra fundamentalmente en superficie. Este transporte es predominante en zonas costeras y de plataforma continental, donde el resto de forzamientos pierde importancia relativa. El viento es el mecanismo principal de formación del oleaje. El forzamiento que ejercen ambos puede analizarse por separado, sin embargo existe una interacción entre viento, olas y corrientes.

Por otro lado, como veremos en apartados posteriores, la presencia de estos forzamientos horizontales desencadena además toda una serie de procesos turbulentos de agitación y mezcla vertical.

Evaluación de la Tensión superficial de viento

El viento ejerce un esfuerzo cortante o tensión en la superficie del mar, induciendo el arrastre de la capa superficial de agua por transferencia de momentum. En función de la intensidad y duración de este viento, conseguirá movilizar más o menos volumen de agua hasta una cierta profundidad, denominada *capa de mezcla* (ver Figura 3.5).

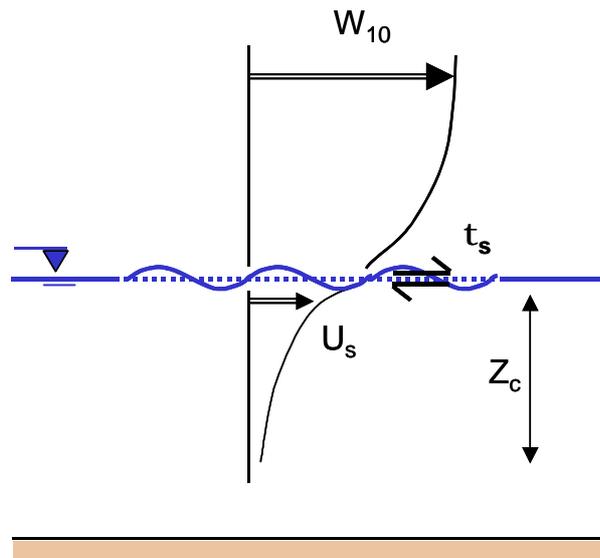


Figura 3.5. Velocidad del viento y tensión generada sobre la superficie del mar

La tensión de viento (τ_s) que se genera en la superficie del mar se relaciona con la velocidad del viento W_{10} (medido a 10 metros de altura) según la ley cuadrática:

$$t_s = \rho_a \cdot C_D \cdot W_{10}^2 \quad (3.20)$$

donde :

- C_D : coeficiente de arrastre en superficie
- ρ_a : densidad del aire ($\sim 1.2 \text{ kg/m}^3$)
- W_{10} : velocidades del viento (a 10 m de la superficie) [m/s]

Existen diversas expresiones para evaluar el coeficiente de arrastre C_d , función de la intensidad del viento, y que han sido obtenidas experimentalmente:

$$C_d \left\{ \begin{array}{l} [0.63 + 0.066 \cdot W_{10}] \cdot 10^{-3} \quad W_{10} < 25 \text{ m/s} \\ [2.28 + 0.033 \cdot (W_{10} - 25.0)] \cdot 10^{-3} \quad W_{10} > 25 \text{ m/s} \\ \text{[Dervillé y Jouvenot, 1993]} \\ \\ \left[0.29 + \frac{3.1}{W_{10}} + \frac{7.7}{W_{10}^2} \right] \cdot 10^{-3} \quad 3 \text{ m/s} < W_{10} < 6 \text{ m/s} \\ [0.50 + 0.071 \cdot W_{10}] \cdot 10^{-3} \quad 6 \text{ m/s} < W_{10} < 26 \text{ m/s} \\ \text{[Stewart, 2003]} \end{array} \right. \quad (3.21)$$

Otras expresiones de C_d , siempre función del viento, se resumen en Luyten et al, 1999. Dichos autores proponen 0,0013 como valor promediado por defecto.

Esta tensión de viento genera en el agua una corriente superficial que análogamente puede expresarse como función de otro coeficiente de arrastre:

$$\mathbf{t}_s = f_{\text{agua}} \cdot \mathbf{r}_w \cdot U_s^2 \quad (3.22)$$

donde :

- f_{agua} : coeficiente de arrastre (agua)
- ρ_w : densidad del agua de mar [kg/m^3]
- U_s : velocidades de la capa superficial del agua [m/s]

Podemos combinar las dos expresiones de la tensión del viento, con ρ_a y ρ_w iguales a 1.2 y 1025 kg/m^3 respectivamente, suponiendo $f_{\text{aire}} = f_{\text{agua}}$ ya que dependen de la misma rugosidad hidrodinámica y suponiendo que viento y corriente superficial van en la misma dirección. De esta combinación se deduce la relación de la velocidad del agua sobre la del viento, conocida como **relación del “3%”** (Sobey, 1992; Flores, 1996):

$$U_s = \sqrt{\left(\frac{f_{\text{aire}}}{f_{\text{agua}}}\right)} \cdot \sqrt{\left(\frac{\mathbf{r}_a}{\mathbf{r}_w}\right)} \cdot W_{10} \quad \Rightarrow \quad U_s \cong 0.03 \cdot W_{10} \quad (3.23)$$

Este factor, situado en un rango del 2% al 4%, puede servir como primera aproximación para evaluar la deriva de una mancha u objeto flotante debida a la acción del viento; esta deriva tiene una cierta deflexión (entre 10-15°) a la derecha en el hemisferio norte (Proctor et al., 1994; ASCE, 1996, Reed et al., 1999). Esta aproximación es válida para vientos de pocas horas de duración, en latitudes medias, para las que apenas existe modificación de la dirección de la corriente superficial respecto al viento (Sobey, 1992; Overstreet y Galt, 1995).

Sin embargo, en la realidad, este arrastre por viento va a depender de muchos factores; sobretodo de la situación océano-meteorológica. Como veremos más adelante, para determinar con exactitud la circulación inducida por el viento en superficie será necesario aplicar teorías más completas como las de Ekman: en función del viento, de su dirección e intensidad, y de la profundidad de la columna de agua, se obtiene un perfil logarítmico vertical en espiral de las componentes horizontales de las velocidades.

La velocidad de la corriente es uniforme en la capa límite superficial ($Z_0 \sim$ centímetros) y decrece logarítmicamente hasta anularse prácticamente a una profundidad Z_c ($\sim 50\text{-}100 \text{ m}$, Proctor et al., 1994). Si consideramos la deriva de fluidos o sólidos que flotan en la superficie, será fundamental describir correctamente la variación tan importante de las velocidades en tan poca profundidad.

Como ejemplo, Lehr et al. (2000b) promedian del perfil logarítmico de velocidades hasta una profundidad equivalente al espesor de la “*capa de mezcla del contaminante*”. Esta capa de mezclado uniforme está relacionado con la dispersión y mezcla vertical inducida por el viento y el oleaje. Así, como veremos en apartados posteriores, este espesor (Z_m) se define igual a 1.5 veces la altura de ola significativa ($Z_m = 1.5 H_{rms}$). A esta profundidad, dichos autores asignan una velocidad promediada del 1.2% de la velocidad del viento. Dicho de otro modo, según estos autores, en Z_m la velocidad de la corriente generada por el viento disminuye cerca de un 50% (ver esquema Figura 3.6).

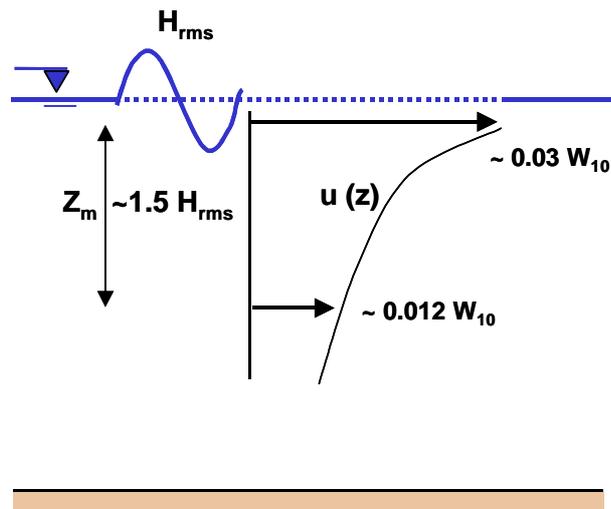


Figura 3.6. Perfil vertical de velocidades debidas al viento (a partir de Lehr et al., 2000)

De forma similar, Rasmussen (1985) asigna un 1.3% de la velocidad del viento a la capa de agua en sub-superficie, con una rotación de 45° (mientras que en superficie solo rota 15° a la derecha).

Tanto de las observaciones realizadas como del planteamiento físico se deduce que el ángulo de deflexión entre velocidad del viento y corriente superficial disminuye para profundidades mayores.

Empuje por oleaje

El oleaje también genera un empuje horizontal conocido como deriva de Stokes que se hace sentir en una capa de superficie, de espesor típicamente proporcional a la altura de olas. Como existe una compleja interacción entre viento y oleaje, es necesario analizar específicamente la formación y evolución del oleaje, no incluido de forma habitual en el modelado de la hidrodinámica.

Desde el punto de vista del transporte superficial, nos interesa comparar las direcciones relativas viento-oleaje. De forma simplificada, podemos distinguir dos casos bien opuestos:

- En el caso de tener un oleaje local irregular (tipo sea), por *fetch* limitado, generado por un viento local, podríamos decir que el empuje por oleaje coincide con el término forzamiento de viento. Así, el anterior factor “3%” del viento, podría aumentarse a un 3.5% (Proctor et al., 1994) o como proponen Sobey y Baker (1997):

$$U_s \approx 0.015 \cdot W_{10} \quad (3.24)$$

donde :

- U_s : velocidad superficial debida al oleaje [m/s]
- W_{10} : velocidad del viento [m/s]

- En el caso de tener un oleaje bien desarrollado (tipo *swell*) que está llegando a la costa, la dirección e intensidad del oleaje no tiene por que estar relacionado con el viento local (distinto al que generó el oleaje mar adentro). Esto es más claro cuando prácticamente no existe viento local. Para considerar el empuje del oleaje será necesario realizar un estudio específico, considerando entre otros la refracción del oleaje. El término de empuje dependerá entonces de las características del tren de olas, según: (Sobey, 1992)

$$U_s \approx \frac{g \cdot H}{8 \cdot C} \quad (3.25)$$

donde :

- g : aceleración gravedad
- H: altura de ola [m]
- C: celeridad del tren de olas [m/s]

En zonas costeras, claramente el oleaje representa el principal factor de empuje de “mar a costa” sobre el resto de factores de forzamiento (marea y viento), ya que el oleaje siempre tiende a orientarse, por refracción, según el litoral.

La circulación en la columna de agua debida al oleaje describe en aguas someras elipses no cerradas según un análisis del oleaje progresivo de segundo orden. Esto genera un transporte neto según la dirección de propagación, siendo mayor entre senos y valles de las olas (en la parte de rotura). La evaluación de esta circulación o transporte neto de masa de ha sido analizado por diversos autores, requiriendo un estadio específico del dominio y del término de forzamiento (Sobey y Barker, 1997; Flores, 1996; Mestres, 2001). Así, este nuevo término de transporte puede incorporarse al modelado hidrodinámico y del transporte de contaminantes mediante modelos de oleaje (Daniel et al., 2003).

Interacción viento-olas-corrientes

Existe una compleja interacción entre viento, oleaje y corrientes. Las corrientes afectan al oleaje modificando su frecuencia por efecto Doppler : en el caso de olas y corrientes coincidentes, la frecuencia del oleaje se incrementa (la longitud de onda, Mestres 2001). Sin embargo, cuando las corrientes son inducidas por el viento, la velocidad media de las olas es muy inferior a la velocidad de fase (de grupo) del oleaje.

En la actualidad, este complejo tema está todavía en fase de estudio. Por ejemplo, Youssef y Spaulding (1993) evalúan esta interacción mediante la descripción y formulación de la turbulencia inducida por el oleaje en la superficie del mar. Así, debido a la interacción viento-oleaje, estos autores obtienen que el efecto del viento sobre la velocidad de las corrientes superficiales disminuye según la relación empírica-experimental siguiente :

$$F_{\text{viento}} = 3.91 - 0.318 \cdot W_{10} , \quad (3.26)$$

con $U_s = F_{\text{viento}} \cdot W_{10}$ [m/s]

De esta forma, según Youssef y Spaulding (1993) este valor va de 4% para vientos muy moderados (el empuje del oleaje es prioritario) a un mínimo del 3% para velocidades de viento superiores a 30 m/s.

3.3.3 Circulación inducida por viento: la Espiral de Ekman

Ya en 1902, Ekman planteó de forma cuantitativa como la rotación de la Tierra era responsable de la deflexión de las corrientes inducidas por el viento. Así, dedujo las ecuaciones del movimiento haciendo un balance entre las fuerzas de aceleración de Coriolis y las de fricción debidas al viento. Asumiendo una serie de hipótesis simplificativas (profundidad ilimitada, viento constante, sin efectos de contorno lateral y condiciones barotrópicas) se obtienen las ecuaciones de Ekman (Pond y Pickard, 1989):

$$\begin{aligned} f \cdot v + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial u}{\partial z} \right) &= 0 \\ f \cdot u - \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial v}{\partial z} \right) &= 0 \end{aligned} \quad (3.27)$$

donde :

- u, v : componentes horizontales (x,y) del campo de velocidades [m/s]
- K_z : °coeficiente de difusión turbulenta [m^2/s]
- f : parámetro de Coriolis ($= 2\Omega \cdot \sin \phi$)
- Ω : aceleración de Coriolis ($= 7.29E-5$ rad/s)
- ϕ : latitud

Estas ecuaciones no tienen solución analítica inmediata, porque desconocemos la variación de la difusión turbulenta vertical. En el caso de suponerla constante, se obtiene la conocida *espiral de Ekman* :

$$\begin{aligned} (u, v) &= U_E \cdot e^{iq} \\ U_E &= V_o \cdot e^{\left(\frac{p}{D_E} z \right)} \\ \mathbf{q} &= \alpha_{Norte} + \frac{\mathbf{p}}{4} + \mathbf{p} \frac{z}{D_E} \end{aligned} \quad \begin{aligned} V_o &= \frac{\sqrt{2\mathbf{p} \cdot \mathbf{t}_s}}{D_E \cdot \mathbf{r} \cdot f} \\ D_E &= \mathbf{p} \sqrt{\frac{2 \cdot K_z}{f}} \end{aligned} \quad (3.28)$$

donde :

- V_o : corriente superficial (de Ekman) [m/s]
- τ_s : tensión de viento (función del viento) [kg/m/s]
- D_E : profundidad (de Ekman) de influencia de rozamiento [m]
- α_{Norte} : ángulo del viento respecto del Norte [rad]

Según dichas expresiones, la dirección de la velocidad varia circularmente en profundidad mientras que la intensidad (módulo) decrece logarítmicamente (ver Figura 3.7). En superficie, la velocidad de la corriente está desviada 45° hacia la derecha

(hemisferio norte). Se acepta típicamente que el viento interviene hasta una profundidad (D_E) denominada de Ekman, a partir de la cual las corrientes son opuestas a la dirección del viento.

A partir de observaciones, Ekman plantea las siguientes relaciones (Pond y Pickard, 1989) :

$$V_o = \frac{0.0127}{\sqrt{\sin f}} W_{10} \quad , f > 10^\circ N / S \quad (3.29)$$

$$D_E = \frac{4.3 \cdot W_{10}}{\sqrt{\sin f}} \quad (3.30)$$

Como se discutió anteriormente, la relación de la tensión de viento será función de un coeficiente de arrastre según la expresión (3.20).

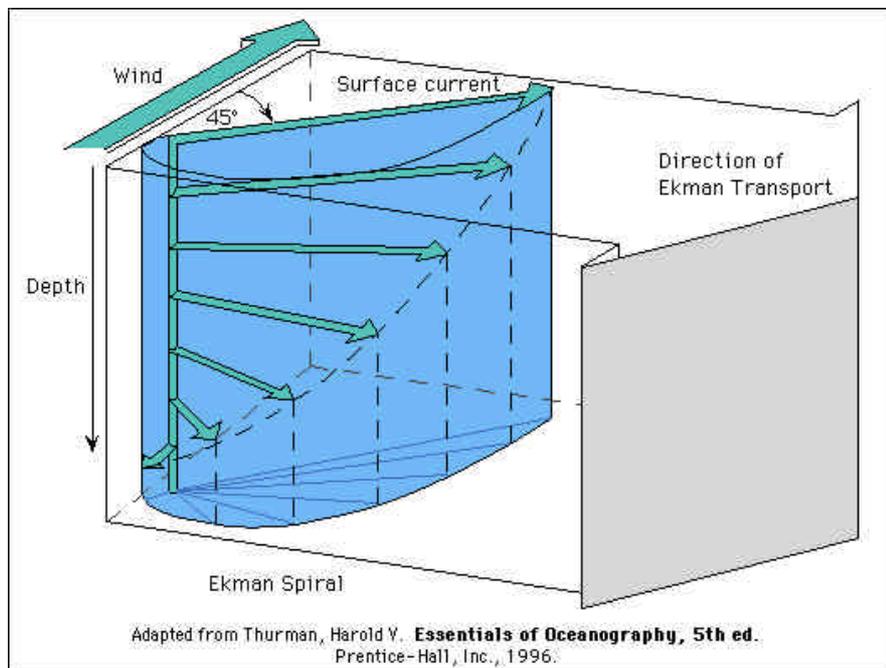


Figura 3.7. Perfil vertical de Ekman de velocidades horizontales debidas al viento.

[<http://web.clas.ufl.edu/users/mrosenme/Oceanography/>]

En la siguiente tabla se muestran ejemplos aplicados de las anteriores formulas, para diferentes condiciones:

| Latitud (°N) | 10 | 30 | 50 |
|---------------------------|-------|-------|-------|
| V_0 / W_{10} | 0.030 | 0.018 | 0.015 |
| D_E | | | |
| $W_{10} = 5 \text{ m/s}$ | 52 | 30 | 25 |
| $W_{10} = 15 \text{ m/s}$ | 155 | 91 | 74 |

Tabla 3.11. Ejemplos de profundidades de Ekman (a partir de Pond y Pickard, 1989)

De las expresiones anteriores del perfil de velocidades se puede deducir que el transporte neto, integrado en toda la profundidad (hasta $2 \cdot D_E$) está orientado perpendicularmente hacia la derecha de la dirección del viento. Este *transporte de Ekman*, provoca el conocido afloramiento (*upwelling*) de aguas profundas en los márgenes costeros cuando el viento sopla paralelamente a la costa (vientos componente Sur en costas Este). Este afloramiento está asociado típicamente al aporte de nutrientes de aguas profundas a zonas costeras, concentrándose una actividad biológica (y pesquera) importante.

Si bien el fundamento teórico de Ekman se ha comprobado profusamente, existen una serie de limitaciones de cara a la implementación de la formulación analítica:

- la evaluación de la fricción por tensión de viento no está completamente resuelta. Esto pasa por evaluar que factores intervienen en el coeficiente de arrastre C_D (estado del mar, intensidad del viento). Eso equivale a plantearse como se realiza la transferencia de momentum entre el viento (forzamiento) y las capas superficiales del mar.
- la aplicación de un viento constante (tiempo y espacio) se verifica raras veces en la realidad, impidiendo que se desarrolle completamente la espiral. Dicho de otro modo, en un corto espacio de tiempo, la turbulencia vertical generada por el viento no transmite tan rápidamente la fricción en profundidad, reduciendo el perfil de velocidades teórico.
- generalmente la profundidad de Ekman (D_E) asociada a un viento dado se asemeja a la profundidad de la capa de mezcla superficial, más relacionada con los distintos episodios de viento (variabilidad) y de mezclado termohalino.
- La evaluación precisa de la turbulencia vertical, de su dependencia con la profundidad, resulta muy difícil. Esta evaluación pasa por un estudio específico mediante formulaciones de cierre turbulento.
- Finalmente, resulta difícil observar en la naturaleza un perfil exactamente como el analítico puesto que existen muchas distorsiones (otras corrientes generales, variabilidad del viento, condiciones de borde, etc.)

Evaluación del perfil vertical de velocidades

El perfil vertical de velocidades horizontales va a depender fundamentalmente de:

- *La profundidad de la columna de agua:*
La espiral de Ekman se desarrolla completamente solo en mar abierto, cuando el espesor de la capa de mezcla es superior a la profundidad total. En aguas someras

(profundidades entre 100-150m.), existe una fuerte interacción entre las capa de borde en superficie y de fondo (*boundary layers*). A menor profundidad, el viento puede movilizar más fácilmente la columna de agua; los valores de corrientes promediadas y superficiales serán pues mayores que en aguas profundas. Por otro lado, el ángulo de deflexión de la velocidad promediada es menor (pues que las velocidades no rotan tanto en profundidad).

- *La intensidad y duración del viento:*
Para que la tensión de viento se haga sentir en profundidad es necesario que tanto la intensidad como la dirección del viento sean sostenidos durante un tiempo. La gran variabilidad espacial y temporal del viento hace que sea difícil poder observar un patrón claro de circulación. Evidentemente, a mayor viento, mayores velocidades en la columna de agua.
- *Superposición con otro patrón de corrientes,* debidas a mareas o corrientes generales y que se desarrollan a escalas diferentes. De la misma forma, la intensidad del efecto de Coriolis será función de la latitud, siendo nulo en el ecuador.
- *Estado del mar:* como veremos a continuación, la formación del oleaje creará otra interferencia en la deriva debida al viento, modificando la interacción en la frontera aire/agua.

Corrientes inerciales

Las corrientes inerciales son aquellas generadas por un viento actuando prolongadamente sobre el mar que de repente cesa. El flujo de agua movilizado, al no actuar ninguna otra fuerza se desplaza por inercia, efectuando giros debido al efecto de Coriolis. La rotación es anticiclónica, según las agujas del reloj en el hemisferio Norte. De las ecuaciones del movimiento, se puede deducir el campo velocidades cuando no existe ninguna otra aceleración que la de Coriolis (Lehr, 1986):

$$\begin{aligned}\frac{du}{dt} &= 2\Omega \cdot \sin f \cdot v \\ \frac{dv}{dt} &= -2\Omega \cdot \sin f \cdot u\end{aligned}\tag{3.31}$$

$$\begin{aligned}u &= V_H \cdot \sin(2\Omega \cdot \sin f \cdot t) \\ v &= V_H \cdot \cos(2\Omega \cdot \sin f \cdot t)\end{aligned}\tag{3.32}$$

donde :

- u, v : componentes horizontales (x,y) del campo de velocidades [m/s]
- V_H : módulo de la velocidad inercial [m/s]

Suponiendo que un viento dado generó unas corrientes de intensidad V_H , entonces el radio del círculo B descrito por esta circulación inercial será, al cabo de un periodo inercial T_i :

$$B = \frac{V_H}{2\Omega \cdot \sin f} \quad (3.33)$$

$$T_i = \frac{2p}{2\Omega \cdot \sin f} \quad (3.34)$$

donde :

- B : radio del círculo inercial [m]
- T_i : periodo inercial [s]

Como ejemplo se resumen unos ejemplos en la tabla siguiente:

| Latitud | 10°N | 45°N | 60°N |
|----------------------------|------|------|------|
| T _i | 69 h | 17 h | 14 h |
| B (km) | | | |
| V _H [m/s] = 0.1 | 3.9 | 1.0 | 0.8 |
| V _H [m/s] = 0.8 | 31.6 | 7.8 | 6.3 |

Tabla 3.12. Ejemplos de radios y periodos inerciales (a partir de Pond y Pickard, 1989)

Las corrientes inerciales son muy frecuentes en el mar debido al carácter tan variable del viento, especialmente cuando este deja de actuar tras unas ráfagas importantes. Se observan fácilmente en la deriva en círculos de los objetos flotantes como son las boyas trazadoras o lagrangianas (Figura 3.8). Típicamente, en latitudes medias (~40°N), el diámetro de las trayectorias inerciales puede variar entre los 5-15 km.

Este tipo de circulación es local, variable y no suele durar más que algunos días (las oscilaciones mayores son las producidas por los vientos más importantes). Existe además una interacción importante con el resto de procesos circulatorios (efecto del oleaje, fricción con el fondo, etc.).

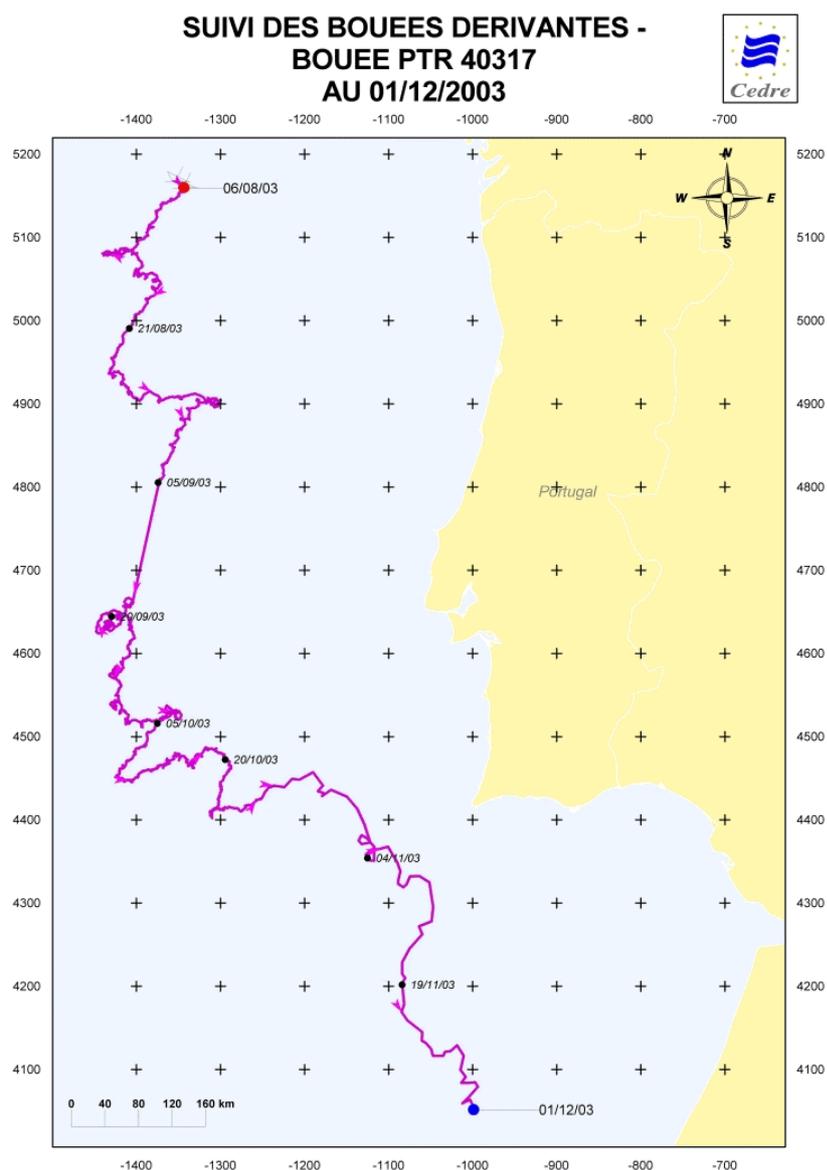


Figura 3.8. Trayectorias de una boya de deriva utilizada durante la crisis del Prestige [www.le-cedre.fr]

3.3.4 Conclusiones de cara al modelado

El transporte advectivo es el principal proceso que controla el devenir de una contaminación: adonde irá parar el volumen derramado? ¿Cuándo llegará a la costa? Para responder a ello, será fundamental disponer de un conocimiento preciso de la hidrodinámica, tanto en la resolución espacial como su evolución temporal.

El modelado de la hidrodinámica suele abordarse mediante la descomposición barotrópica y baroclínica del campo tridimensional de velocidades. A la componente barotrópica (integrada 2DH) se le añade la variación vertical baroclínica (1DV), ya sea mediante un perfil analítico (Dervillé y Jouvenot, 1993) o mediante la resolución más completa de la hidrodinámica (Luyten et al., 1999). Mientras que en la componente

baroclínica, de menor intensidad, la variación vertical viene inducida por los gradientes de densidades, en la componente barotrópica el viento es el principal forzamiento.

En el caso del transporte de contaminantes más ligeros que el agua es fundamental resolver con precisión el transporte en la capa más superficial, en la que precisamente interactúan más procesos y forzamientos (viento, oleaje, intercambio térmico, etc.). Como vimos, la variación vertical del campo horizontal de velocidades decrece muy rápidamente a los pocos metros de profundidad.

Llegados a este punto, nos planteamos dos aspectos y así como las conclusiones más importantes:

- ¿Hasta que punto el efecto más superficial del arrastre del viento queda representado en el modelado barotrópico, integrado verticalmente? En el modelado del transporte estrictamente superficial, ¿deberemos añadir un término suplementario de arrastre por viento/oleaje?
 - ➔ De esta forma, el modelado hidrodinámico que incluya los anteriores forzamientos deberá concentrar una mayor resolución en los primeros metros de la superficie (por ejemplo mediante el uso de coordenadas sigma)
 - ➔ Dada una buena resolución de la hidrodinámica en superficie, deberemos ajustar con precisión la profundidad a la que se produce la deriva del contaminante. Cuando el crudo o fuel-oil más pesado pierde flotabilidad (por envejecimiento o al estar en aguas costeras menos densas), nada entre dos aguas (*overwashing*), avanzando a una velocidad mucho menor.
- Cuando el petróleo forma en superficie una película más o menos espesa sobre el mar, ¿de qué manera el viento local arrastra directamente las manchas en superficie, independientemente de las corrientes de superficie? ¿De qué forma podemos añadir un término específico de arrastre viento-sobre-aceite, basándonos en la misma parametrización del arrastre por viento según la ec. (3.20)?
 - ➔ Según la Figura 3.9, la deriva superficial total de la mancha (U_o) sería la composición de una velocidad de arrastre del viento sobre la mancha (U_{wo}) más la velocidad de las corrientes superficiales (U_s), debidas o no al viento. ¿Cómo podemos evaluar el término U_{wo} ?

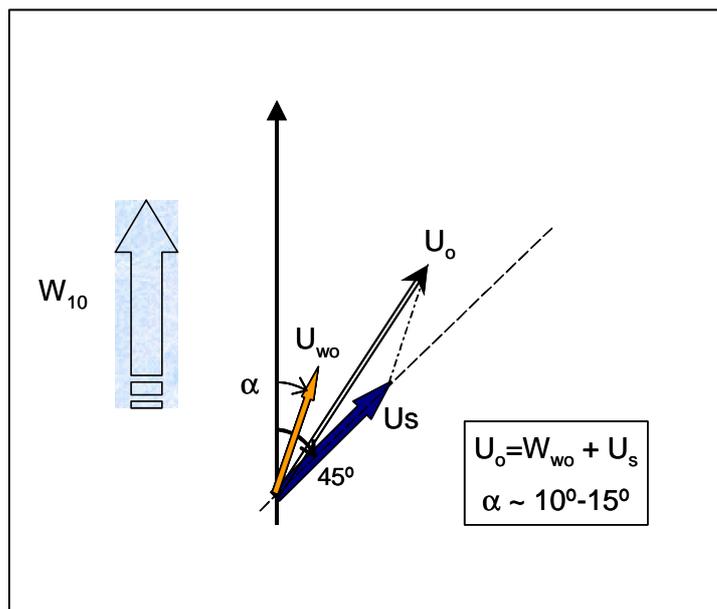


Figura 3.9. Deriva superficial de las manchas (U_o) por acción combinada del viento y corrientes

Este último aspecto es difícil de evaluar puesto que durante el arrastre por viento de la mancha existe una interacción de tensión “rugosa” viento-aceite-agua por efectos de capa límite. Sin embargo, este comportamiento se ha manifestado a lo largo de diversos derrames reales, cuando existe claramente una deflexión mucho menor de los 45° en el H. Norte estipulados por Ekman: el viento parece afectar más directamente al aceite (u otro objeto flotante) que a toda la columna de agua.

De aquí el interés de realizar experimentos en mar abierto sobre el efecto directo del viento en el arrastre en superficie o sub-superficie: mediante el ajuste de la vela superficial y del lastrado en profundidad de las boyas de deriva podemos evaluar esta componente de arrastres superficial (ver Capítulo IV).

3.4 Transporte DIFUSIVO horizontal

Los procesos de transporte difusivo incluyen todas aquellas variaciones del campo de velocidades (difusión turbulenta o *eddy viscosity*) así como el fenómeno de difusión pura por gradientes de concentraciones del contaminante. En un medio fluido casi en reposo, como son las dársenas portuarias, son los procesos de difusión los que determinan la extensión de un contaminante disuelto o dispersado en dicho medio.

En el caso de los productos petrolíferos, crudos y refinados, debido a la separación del volumen derramado en diversas fases - superficial, disuelta, dispersada- y debido a su flotabilidad, el comportamiento difusivo será más complejo.

Mientras que las componentes disueltas o dispersadas en la columna de agua siguen un comportamiento difusivo similar al resto de contaminantes, la parte de la mancha que flota en superficie se difunde de forma muy distinta. Como esta componente superficial es la que representa un 50-90% del volumen total, lo que se denomina comúnmente “*marea negra*”, existen históricamente más estudios y experimentos sobre el proceso en superficie.

Los aceites e hidrocarburos tienen un comportamiento particular de esparcimiento *natural*: la extensión de la superficie se realiza espontáneamente por mecanismos físicos y función de las tensiones superficiales aire-agua-aceite. A este proceso de *esparcimiento mecánico* se le añade el conjunto de procesos turbulentos propios de un medio agitado como es el mar, más difíciles si cabe de evaluar.

3.4.1 Teoría de la difusión pura y turbulenta

La teoría de difusión pura quedó establecida por la ley de Fick. Ya en 1855, Fick definía el fenómeno de difusión (molecular) pura como aquel flujo q de un producto disuelto en un medio fluido, proporcional al gradiente de concentraciones (C) y a un coeficiente de difusión molecular D considerado aquí constante y homogéneo :

$$1D \quad q = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (3.35)$$

$$3D \quad q = -D \cdot \nabla C(x, y, z)$$

De la anterior expresión deducimos la ecuación de la difusión que describe la transferencia de masa por un proceso de difusión pura en el espacio (3D):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (3.36)$$

Si nos interesamos por el caso bidimensional, como es la difusión de una mancha en la superficie del mar, esta ecuación suponiendo un vertido inicial puntual e instantáneo de masa M (expresada en kg), tiene solución analítica según la fórmula siguiente de la distribución de la concentración C(x,y,t) (Fischer et al., 1979):

$$C(x, y, t) = \frac{M_0}{4\pi \cdot t \cdot D} \exp \left[-\frac{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2}{4 \cdot D \cdot t} \right] \quad (3.37)$$

donde

- C : concentración del contaminante [kg/m²]
- D : constante de difusión [m²/s] ($D_x = D_y = K_H$)
- M₀ : masa vertida inicialmente [kg]
- (X,Y)₀ : posición del punto de vertido
- t : tiempo [s]

Esta expresión es también conocida como *distribución gaussiana*, que en el caso unidimensional con $M \equiv 1$ corresponde a la distribución normal ($\mu = 0$ y $\sigma = 1$, media y desviación estandar respectivamente).

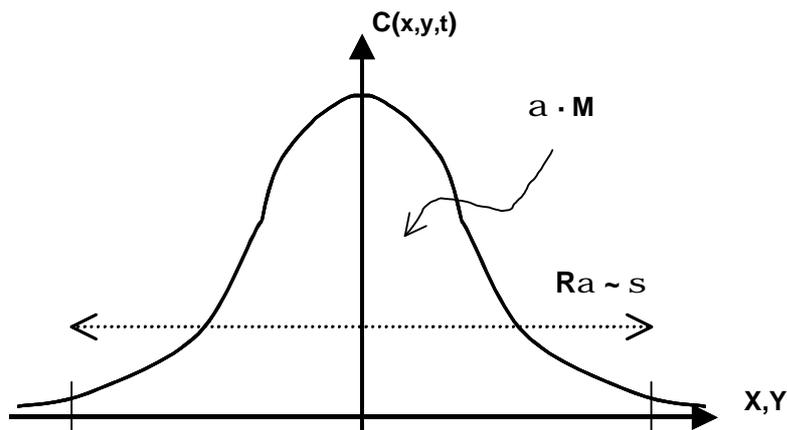


Figura 3.10. Perfil de concentraciones $C(x,y,t)$ en relación a la desviación estándar σ .

Sin perder generalidad, esta expresión puede extenderse al caso de un proceso de difusión turbulenta, sencillamente substituyendo los coeficientes de difusión pura (molecular) por coeficientes de difusión turbulenta.

Cálculo de la extensión del contaminante

La extensión de la contaminación puede evaluarse mediante la desviación estándar (σ) de la distribución radial de la concentración $C(x,y,t)$, expresada en coordenadas cartesianas (x,y) o polares (r,θ) (Fischer et al., 1979; Sobey, 1992).

$$s^2(t) = \frac{\int r^2 \cdot C(r, \mathbf{q}, t) \cdot dr}{\int C(r, \mathbf{q}, t) \cdot dr}; \quad s^2 = s_x^2 + s_y^2 \quad (2D) \quad (3.38)$$

Despejando la expresión analítica de la concentración (3.37) según la distribución Gaussiana y asumiendo que $C(r)$ es independiente de θ , obtenemos la relación de la desviación estándar y el coeficiente de difusión:

$$s(t) = \sqrt{4 \cdot D \cdot t} \quad (2D) \quad (3.39)$$

Nos interesa encontrar la distancia o radio Ra en el que se concentra un porcentaje dado (α) de la cantidad inicial de producto M . Para ello recordamos la definición de “volumen” o “área encerrada bajo la curva” como la doble integral (2D) de la función concentración (3.37):

$$V_{Total}(t) = \iint_{x,y} C(x, y, t) \cdot dx dy \equiv M_0 \quad (3.40)$$

Suponiendo que no haya pérdida de masa, este “volumen” [kg/m²] debe ser igual para cada instante de tiempo a la masa vertida inicialmente M₀. Si expresamos este volumen en coordenadas polares (r,θ), queda:

$$\begin{cases} x = r \cdot \cos q \\ y = r \cdot \sin q \end{cases} \Rightarrow dx dy = r \cdot dr dq$$

$$V_{Total}(t) = \iint_{x,y} \frac{M_0}{4pD \cdot t} \cdot \exp\left(-\frac{x^2+y^2}{4D \cdot t}\right) \cdot dx dy \quad (3.41)$$

$$= \frac{M_0}{p} \int_0^{2p+\infty} \int_0^{\infty} \frac{r}{4D \cdot t} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{4D \cdot t}\right) \cdot dr dq$$

De esta forma, la expresión de la cantidad de producto encerrado bajo la curva hasta un cierto radio r será :

$$V(r,t) = M_0 \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{r^2}{4D \cdot t}\right) \right] \quad (3.42)$$

Por lo tanto, suponiendo que nos interesa hallar aquel radio R_α que encierra un (100-α)% del vertido inicial, imponemos:

$$R_a / V(R_a, t) \equiv M_0 \cdot (1 - a)$$

$$\Rightarrow M_0 \cdot (1 - a) = M_0 \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{r^2}{4D \cdot t}\right) \right] \quad (3.43)$$

$$\Rightarrow R_a = \sqrt{-\ln(a)} \cdot \sqrt{4D \cdot t} \quad (3.44)$$

Así, por ejemplo, el 98% de la masa dispersada (α=0.02) está contenida en un círculo de radio de aproximadamente dos veces la desviación estándar, independientemente del instante de tiempo. Si calculamos el área A(t) de la extensión de una mancha de un contaminante en función del radio R_α:

$$\left. \begin{array}{l} a = 0.02 \\ R_a(t) \approx 2 \cdot \sqrt{4D \cdot t} \\ A(t) = p \cdot R_a^2(t) \end{array} \right\} \Rightarrow A(t) \approx 16p \cdot D \cdot t \Leftrightarrow A(t) \propto \quad (3.45)$$

Por tanto, es importante destacar que en el proceso de difusión pura **la superficie aumenta linealmente con el tiempo**, siendo proporcional al coeficiente de difusión, D.

Por otro lado, y a pesar de parecer lo contrario, la velocidad de esparcimiento es independiente de la masa vertida inicialmente, puesto que la desviación estándar y por

tanto el cálculo de la superficie son independientes de la masa. En efecto, hemos definido el área de la extensión como “un porcentaje dado” de la masa, independiente de su valor.

Esto se comprueba en la Figura 3.11, en la que, para dos instantes dado $t = 1 \text{ h}$ y $t = 12 \text{ h}$ se representan las curvas de concentración de dos vertidos $M = 500$ y 1000 kg . Algunos datos del ejemplo se resumen en la Tabla 3.13.

| Difusión para $D = 1 \text{ m}^2/\text{s}$ y $M = 1 \text{ ton}$ | | |
|--|---------------|----------------|
| | t = 1h | t = 12h |
| Concentración máxima (g/m^2) | 22.10 | 1.84 |
| Radio (m) (%98 de la masa) | 240 | 831 |
| Area (km^2) | 0.18 | 2.17 |

Tabla 3.13. Resultados del ejemplo de difusión pura

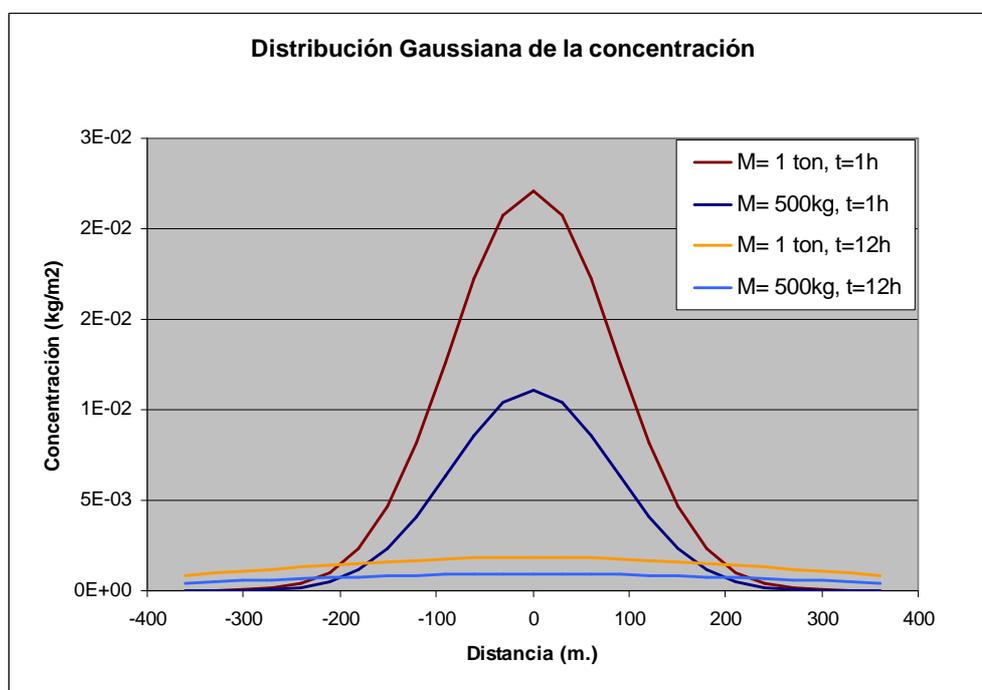


Figura 3.11. Evolución de la concentración para $M=500 \text{ kg}$ y 1 ton .

3.4.2 *Esparcimiento natural de los hidrocarburos en superficie*

Cuando un líquido más ligero es derramado sobre otro, se produce un esparcimiento natural espontáneo producido por una serie de fenómenos físico-mecánicos. Tras el vertido de hidrocarburos o aceites al mar, estos productos se esparcen rápidamente en la superficie, pudiendo abarcar áreas muy extensas incluso en condiciones de calma.

Esta extensión es debida al desequilibrio de fuerzas internas y externas, lo que denominamos *esparcimiento mecánico*, para distinguirlo de los procesos de extensión difusiva. En la mayoría de situaciones de vertidos marinos, este esparcimiento estará

combinado con otros procesos de escalas físicas y temporales muy diversas (oleaje, deriva por viento, turbulencia oceánica, etc.) lo que provoca una dispersión mucho mayor.

El objetivo es entender porqué se produce este proceso de esparcimiento, como evoluciona con el tiempo y como interpretarlo para incluirlo en los modelos de transporte de contaminantes. Por otro lado, la modificación de las propiedades reológicas de los hidrocarburos debidas al envejecimiento está relacionado con este proceso de esparcimiento.

Esparcimiento de un fluido sobre otro

Cuando dos fluidos (líquido-líquido, líquido-gas, etc.) entran en contacto, aparece en la interfase común una tensión interfacial producida por el balance de las tensiones superficiales de ambos líquidos. Si existe el equilibrio entre estas tensiones, el fluido más ligero no se esparcirá sobre el otro líquido más denso, formando una capa o *lente flotante*. En este caso llamado de coalescencia, cuando un líquido reposa sin esparcirse sobre otro más denso, se observa un abombamiento de la superficie en sus contornos (ver Figura 3.12).

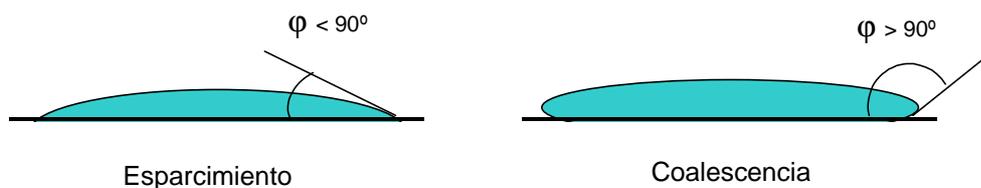


Figura 3.12. Esparcimiento y coalescencia de un líquido.

En el caso de no establecerse el equilibrio de fuerzas, el líquido derramado sobre otro más denso se esparce hasta llegar teóricamente a una situación final de reposo o estabilidad. Así, el esparcimiento puede continuarse hasta reducir el espesor de la capa a un tamaño monomolecular. En el caso de los hidrocarburos y aceites más ligeros (y/o menos viscosos) la formación de irisaciones suele ser indicativa del final del esparcimiento.

A partir del esquema Figura 3.13 planteamos el balance de fuerzas, en una sección vertical, que actúan entre dos líquidos de densidades diferentes ρ_O y ρ_A . En el caso que nos interesa suponemos que se trata de un aceite derramado sobre agua (es decir $\rho_O < \rho_A$) y que existe un cierto grado de inmersión (igual a $e-\delta$):

Balance de fuerzas verticales

$$\mathbf{r}_O \cdot e \cdot g = \mathbf{r}_A \cdot (e - \mathbf{d}) \cdot g \quad (3.46)$$

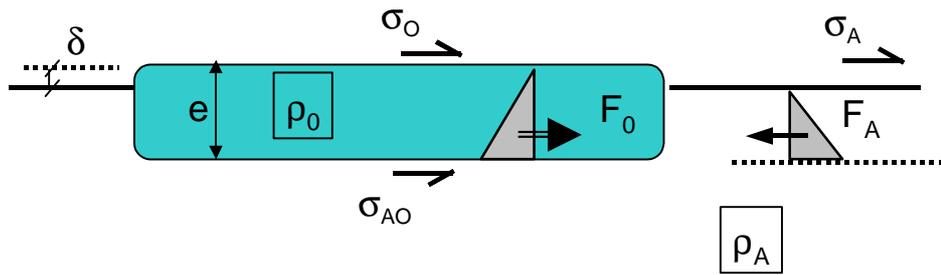


Figura 3.13. Esparcimiento y balance de fuerzas horizontales entre dos líquidos

Balance de fuerzas horizontales

$$\underbrace{\frac{1}{2} \mathbf{r}_O \cdot g \cdot e^2}_{F_O} + \mathbf{s}_A = \underbrace{\frac{1}{2} \mathbf{r}_A \cdot g \cdot (e-d)^2}_{F_A} + \mathbf{s}_O + \mathbf{s}_{OA} \quad (3.47)$$

$$\begin{cases} F_O = \frac{1}{2} \mathbf{r}_O \cdot g \cdot e^2 \\ F_A = \frac{1}{2} \mathbf{r}_A \cdot g \cdot (e-d)^2 \\ \mathbf{s} = \mathbf{s}_A - (\mathbf{s}_O + \mathbf{s}_{OA}) \end{cases}$$

donde:

- e, δ : espesor de la capa de aceite y sobrenado respecto del agua
- ρ_O, ρ_A : densidad del aceite y del agua (con $\rho_O < \rho_A$)
- $\sigma_O, \sigma_A, \sigma_{OA}$: tensión interfacial aceite/aire, del agua/aire y aceite-agua respectivamente
- σ : coeficiente de esparcimiento o tensión neta de superficie
- F_O, F_A : empuje horizontal de presión del aceite y del agua

Suponiendo que existe equilibrio vertical, se verifica que :

$$\mathbf{d} = (1 - \mathbf{r}'_O) \cdot e \quad (3.48)$$

donde :

- \mathbf{r}'_O : densidad relativa del aceite (ρ_O / ρ_A)

De este balance de fuerzas, comprobamos que las fuerzas de presión y de tensión superficial serán las que provocan la extensión de la mancha (puesto que $F_O > F_A$ y que $\sigma_O < \sigma_A$). Cuando existe esparcimiento, el coeficiente de esparcimiento (o tensión neta) es negativo ($\sigma < 0$), verificándose entonces que :

$$e^2 < \frac{-2 \cdot \mathbf{s}}{g \cdot \mathbf{r}_O \cdot (1 - \mathbf{r}'_O)} \quad (3.49)$$

Esparcimiento de los hidrocarburos: Teoría de Fay

El esparcimiento natural de hidrocarburos y otros aceites ha sido estudiado por diversos autores ya en los años 60 (Reed et al., 1999; Lehr, 2001). En particular, Fay (1969) sienta las bases del proceso de esparcimiento superficial en un medio fluido en reposo. Aunque basado en varios experimentos y observaciones, su estudio fundamentalmente teórico descompone el esparcimiento en tres fases según la interacción de las fuerzas de retracción y de extensión de la mancha.

Para deducir las leyes de crecimiento de la mancha de aceite en el mar en calma, Fay (1969) establece el balance de las fuerzas de extensión (gravedad y tensión superficial agua-aceite) sobre las de recuperación (inercia y viscosidad). Estas igualdades son planteadas como orden de magnitud, obteniendo el aumento de una longitud característica de la mancha en cada fase.

Según Fay, y recuperando el esquema anterior (Figura 3.13), cuando la mancha de aceite es muy gruesa y flota por encima del agua, el proceso dominante de esparcimiento es debido a la diferencia de energía potencial entre la mancha y el agua. La energía potencial (estática) se transforma en energía cinética (velocidad de esparcimiento).

Así, en la **1º Fase** de esparcimiento, la gravedad es la fuerza que acelera la extensión de la mancha, frenada por la inercia. Al extenderse la mancha, provoca el arrastre de la capa de agua adyacente, generándose poco a poco una capa límite turbulenta-viscosa, de espesor e_{LA} igual a:

$$e_{LA} = (\mathbf{n}_A \cdot t)^{1/2} \quad (3.50)$$

donde :

- e_{LA} : espesor capa límite viscosa del agua [m]
- ν_A : viscosidad cinemática del agua [m²/s]
- t : tiempo transcurrido desde el derrame [s]

La extensión durante esta primera fase es relativamente rápida y corta (10 min-1hora) y depende fundamentalmente del volumen derramado (Tabla 3.16).

En una **2º Fase**, cuando el espesor de la mancha empieza a igualarse al espesor de la capa límite del agua, entonces la extensión se ve frenada por la viscosidad del agua (Fay, 1969). La segunda fase suele ser la que más dura. La extensión se hace más lentamente hasta que se alcanza el espesor crítico (h_c), obtenido de la expresión (3.49):

$$h_c \approx \left(\frac{-2 \cdot \mathbf{s}}{g \cdot \mathbf{r}_o \cdot (1 - \mathbf{r}'_o)} \right)^{1/2} \quad (3.51)$$

donde :

- h_c : espesor crítico del aceite (transición 2º a 3º fase) [m]

A partir de ese momento, en una **3º Fase**, el espesor es suficientemente pequeño (milimétrico) como para que la tensión superficial del agua pase a ser la fuerza de extensión, mientras que la viscosidad (de la capa límite) del agua sigue siendo la fuerza

de retención. En el caso de productos ligeros, la extensión puede prolongarse durante mucho tiempo hasta que el espesor de la mancha alcanza dimensiones micrométricas, cuando las tensiones superficiales se compensan y la mancha no se expande más.

Para determinar los instantes de transición entre una y otra fase, Fay iguala el balance del par de fuerzas extensión-recuperación entre fases consecutivas, deduciendo el tiempo y el valor de la extensión (Fay, 1969). Así, de estas igualdades, se obtiene como orden de magnitud la variación del tamaño de la mancha con el tiempo para cada una de las fases: (3.52), (3.53), (3.54).

1° Fase (extensión – recuperación)

Gravedad – Inercia

$$D_I(t) = k_1 \cdot (g' \cdot V \cdot t^2)^{1/4} \quad (3.52)$$

2° Fase

Gravedad – Viscosa

$$D_{II}(t) = k_2 \cdot \left(\frac{g' \cdot V^2 \cdot t^{3/2}}{\mathbf{n}^{1/2}} \right)^{1/6} \quad (3.53)$$

3° Fase

Tensión superficial – Viscosa

$$D_{III}(t) = k_3 \cdot \left(\frac{\mathbf{s}^2 \cdot t^3}{\mathbf{r}^2 \cdot \mathbf{n}} \right)^{1/4} \quad (3.54)$$

donde:

- D(t) : diámetro – *longitud característica* de la mancha [m]
- t : tiempo transcurrido [s]
- V : volumen vertido inicial [m³]
- g' : gravedad efectiva, producto de la gravedad por la diferencia de densidades agua-aceite [($\rho_w - \rho_{oil}$) / ρ_w].
- k₁, k₂, k₃ : coeficientes de ajuste experimental

En esta formulación, Fay trabaja con una *longitud característica* de la mancha, suponiendo que la mancha es cuadrada de la longitud “l”. Sin embargo, es importante destacar que autores posteriores han interpretado esta longitud característica como el radio o diámetro de una mancha circular. Esto conlleva a obtener resultados distintos, del doble o mitad según se considere una magnitud u otra (pudiendo aparecer π en las formulas). De aquí en adelante, vamos a considerar que esta longitud característica es el **diámetro de la mancha** como se refleja en la Tabla 3.19.

Los valores k₁, k₂ y k₃ son parámetros de ajuste de las relaciones empíricas a determinar mediante ensayos y medidas de campo. En la Tabla 3.14 se resumen algunos valores adoptados por diversos autores posteriores. El hecho de considerar una longitud característica u otra, puede ser tenido en cuenta en estos coeficientes de ajuste.

| Factor ajuste | Fay | Waldman | Hoult (*) |
|----------------|------|---------|-----------|
| k ₁ | 1.14 | 1.14 | 1.39 |
| k ₂ | 1.45 | 0.98 | 1.39 |
| k ₃ | 1 | 1.6 | 1.43 |

Tabla 3.14. Comparación valores de k₁, k₂ y k₃ ajustados experimentalmente (según Flores, 1996; Yapa, 1994)

En la siguiente figura, siguiendo esta formulación, se representa el crecimiento del radio de la mancha con el tiempo, suponiendo un derrame inicial de 2000 m³ de un hidrocarburo de densidad 850 kg/m³. (ver Tabla 3.15 de valores típicos de los parámetros del esparcimiento).

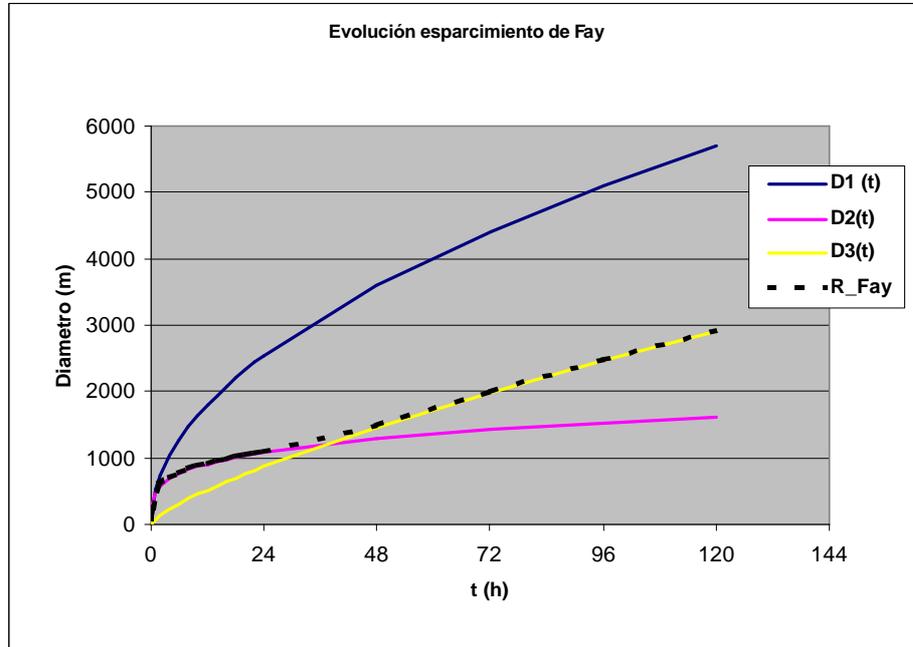


Figura 3.14. Evolución temporal del radio de una mancha circular según Fay

De las expresiones de esparcimiento se constata que la densidad del hidrocarburo es el único parámetro propio del producto vertido que controla el proceso de extensión de la mancha. En resumen: a mayor densidad, esparcimiento más lento y a mayor vertido, esparcimiento más rápido.

Como ejemplo práctico, podemos imaginar dos casos extremos:

- derrame en zona portuaria de un producto ligero (i.e. gasolina): el esparcimiento se produce muy rápidamente, alcanzando la 3ª fase en pocas horas. La extensión de la mancha está controlada básicamente por la expresión (3.54) hasta formar irisaciones
- derrame en mar abierto de un volumen importante de un producto denso: la 1ª y 2ª fase se suceden más lentamente. Debido a la turbulencia del medio marino y al envejecimiento del producto, la extensión no llega a la tercera parte que empieza al cabo de varios días. Los efectos del entorno son demasiado importantes como para suponer que la mancha se esparce sin efectos externos, cuando dominarían entonces los procesos advectivos como el viento y el oleaje (ver apartado posterior).

Por lo tanto, en el caso general de un vertido importante en mar abierto, las dos primeras fases son las más interesantes desde el punto de vista práctico, aplicado a casos reales de vertidos. Se acepta comúnmente que la segunda fase empieza rápidamente (5-30 min.). En la siguiente Tabla 3.15 se resumen algunos valores típicos de los parámetros del esparcimiento (a partir de Fay, 1969, Flores, 1996) (1 dyn/cm = 10⁻³ N/m).

| Magnitud | Valores típicos | Magnitud | Valores típicos |
|------------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------------|
| Agua mar | | Crudo // aceite | |
| ρ_A | 1025 kg/m ³ | ρ_o | 800 – 900 kg/m ³ |
| ν_A | 1.e-6 m ² /s | ν_o | 10-1000 e-6 m ² /s |
| σ_A | 0.073 N/m | σ_o | 0.032 N/m |
| $e_{LA} (t = 0.5 h)$ | 40 mm | h_c (II-III fase) | 5 – 8 mm |
| Interfase agua-aceite | | | |
| σ_{OA} | 0.019 N/m | σ | 0.025 N/m |

Tabla 3.15. Valores típicos del esparcimiento mecánico

A pesar que la teoría desarrollada por Fay nos permita entender el proceso de esparcimiento, las hipótesis adoptadas son demasiado restrictivas y se cumplen en pocas ocasiones: vertido único y puntual, comportamiento homogéneo y uniforme, no existen corrientes marinas ni turbulencia, el producto no se degrada (no existen procesos físico-químicos).

Evaluación del área y espesor de la mancha

A partir de las anteriores relaciones (3.52), (3.53) y (3.54) de la evolución del diámetro podemos calcular el área circular de la mancha, que depende del tiempo (Tabla 3.16, Figura 3.15).

| Fase | Área esparcida | Duración de la fase |
|-------------------------|---------------------|---------------------|
| I – Gravedad - inercia | $A(t) \sim t$ | 10 min. – 1 hora |
| II – Gravedad - viscosa | $A(t) \sim t^{0.5}$ | 1 hora – 2 días |
| III – Tensión - viscosa | $A(t) \sim t^{1.5}$ | 2 días – 1 semana |

Tabla 3.16. Crecimiento de la extensión de la mancha

Como la primera fase puede ser muy corta para pequeños vertidos (cuando se alcanzan espesores de 4-5 cm), varios autores consideran la 2ª etapa como la primera a tener en cuenta en el modelado del esparcimiento de manchas de hidrocarburo, adoptando el área alcanzada en la primera fase gravedad-inercia (A_{ini}) como inicio del proceso (NOAA, 1994; Lehr, 2001).

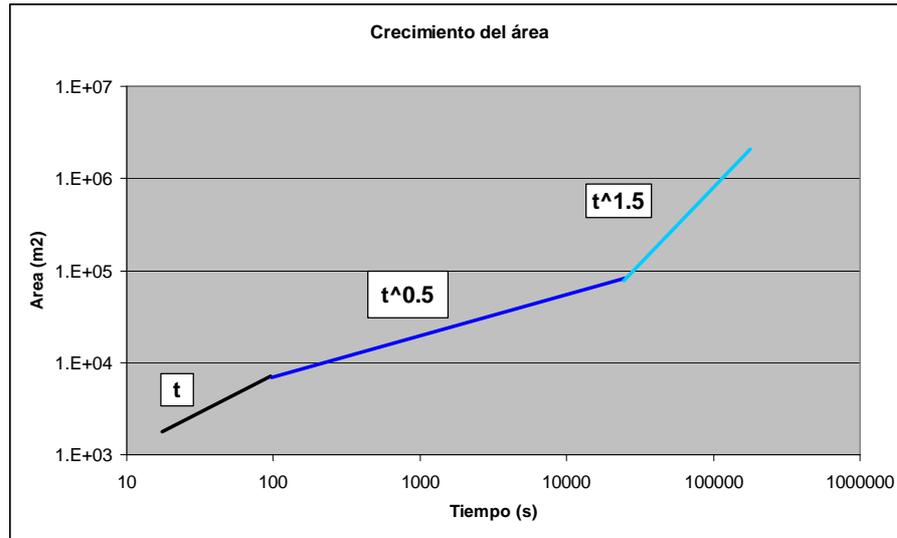


Figura 3.15. Fases de esparcimiento de una mancha circular según Fay

Combinando relaciones de $A(t)$ para 1º y 2º fase, obtenemos :

$$A_{ini} = p \cdot k \cdot \left(\frac{g' \cdot V^5}{n^2} \right)^{1/6} \quad (3.55)$$

donde $k = (k_2^2 / k_1)^2$ (~ 3.4, según Lehr, 2001)

La evaluación del espesor puede hacerse sencillamente mediante la relación entre volumen inicial vertido (V) y el área esparcida, suponiendo que tenemos un espesor uniformemente repartido en toda la mancha. Por tanto, de las anteriores expresiones se obtiene la variación del espesor uniforme.

La extensión máxima de una mancha puede determinarse en función del espesor mínimo que puede alcanzar un producto petrolífero derramado en el medio. Este estado final de esparcimiento se alcanza en raras ocasiones en mar abierto pero es frecuente en aguas estancadas como por ejemplo en las dársenas portuarias. Cuando más ligero (y/o menos viscoso) sea el producto derramado, menor será el espesor final que se alcance (ver Tabla 3.17).

| Hidrocarburo | Espesor mínimo | Concentración [g/m ²] |
|--------------|----------------|--------------------------------------|
| Diesel | 0.001 mm. | 0.8 |
| Ligth crude | 0.001 mm. | 0.8 |
| Med. Crude | 0.01 mm. | 8 |
| Heavy crude | 0.1 mm. | 90 |
| Bunker C | 1 mm. | 900 |

Tabla 3.17. Espesores y concentraciones mínimos por esparcimiento (a partir de NOAA, 1994).

Cuando el hidrocarburo flota en superficie y está todavía fresco (no emulsionado), se observan unas irisaciones en las zonas de menor espesor. Las coloraciones de la mancha son indicativas de su espesor y esto es de mucha utilidad de cara a la identificación aérea de vertidos (NOAA, 2001).

De hecho, las irisaciones forman parte de las componentes más ligeras del producto petrolífero derramado que han sido disueltas en el medio acuoso. Es difícil imaginar un fuel-oil pesado que se esparza hasta espesores milimétricos sin embargo, sus componentes más solubles formarán una película muy fina sobre el agua. Estas películas micrométricas pueden cubrir extensiones enormes.

Existen varias expresiones para estimar el área máxima (A_{max} , en m^2), básicamente función del volumen vertido V [m^3], como la siguiente (Rasmussen, 1985; Lehr, 2001):

$$A_{max} \cong 10^5 \cdot V^{3/4} \quad (3.56)$$

Esta estimación equivale a suponer un espesor idealmente uniforme de 0.05mm, demasiado pequeño para aquellos productos más viscosos.

De las anteriores expresiones deducimos que el proceso natural de esparcimiento en superficie de un hidrocarburo es más lento durante la segunda fase ($\sim t^{0.5}$) que según un proceso de difusión pura ($\sim t$). Sin embargo, debido a las hipótesis consideradas por Fay de medio fluido en reposo, comprobaremos como el cálculo de la superficie esparcida mediante las anteriores formulas subestima los valores medidos en situaciones reales (Lehr, 1996) en las que sí que intervienen factores externos.

Teoría de dos capas de Mackay

Otra aproximación, conocida como modelo de dos capas fue propuesta por Mackay et al. (1980). Este trabajo, también basado en observaciones de campo, explica el proceso superficial de expansión natural mediante el intercambio de masa entre dos capas: una capa más gruesa de pequeña extensión que va alimentando otra capa más fina. Al perder espesor, la mancha gruesa provoca la extensión de la capa fina, cuyo espesor permanece casi constante ($e_f \sim 1 \mu m$).

De esta forma, el problema se divide en la evaluación del área de la capas gruesa (A_g) y fina (A_f) y de la pérdida de espesor de la capa gruesa hasta llegar a un cierto espesor crítico. Se impone por otro lado la relación inicial entre las áreas del orden de (A_f / A_g) $\sim 8-10$.

Esta teoría introduce el interesante concepto de diversas capas en el modelado del comportamiento del petróleo derramado, no solo en el proceso de esparcimiento. Esta idea ha sido utilizada por diversos modelos de vertido (Reed et al., 1999; Al-Rabeh, 2000). Sin embargo, la formulación ha resultado poco práctica al ser necesario ajustar los parámetros libres de esparcimiento de manera empírica.

Así, a pesar de ser una formulación interesante, de existir recientes modificaciones que tienen en cuenta por ejemplo la variación de la reología del hidrocarburo (Flores, 1996), resulta poco práctica para aplicar a un modelo de transporte de contaminantes.

3.4.3 *Interacción con los procesos de transporte y envejecimiento*

A partir de las formulaciones iniciales de Fay, diversos autores han propuesto actualizaciones para tener en cuenta diversos aspectos no contemplados. Ciertas propuestas han sido la inclusión de la viscosidad del hidrocarburo a la anterior formulación (Lehr, 1996) o la adopción de una elipse como forma preestablecida de la mancha, alargada según la dirección del viento (NOAA, 1994; Lehr, 2001).

De una u otra forma, estas formulaciones intentan reproducir, de forma implícita, el proceso de dispersión que se produce realmente en toda la columna de agua. Como veremos en apartados posteriores, esto solo puede simularse mediante un modelado tridimensional, haciendo participar también los procesos de mezcla vertical.

Formación de estelas y configuración cola-cabeza

De las observaciones obtenidas en vertidos reales o en experimentos en mar abierto se concluye que las manchas de hidrocarburos y otros aceites tienden a alargarse según la dirección del viento y de las corrientes, adoptando realmente formas caprichosas.



Figura 3.16. Avistamiento de manchas del *Prestige*.

[Fuente: Xunta de Galicia]

En muchas ocasiones se puede distinguir la formación de una cabeza de la mancha, más visible, donde se concentra gran cantidad del vertido, seguida de una cola de espesor mucho menor (Figura 3.16). Esta cola puede estar constituida por:

- Los compuestos más ligeros del contaminante, que se esparcen más fácilmente, tendiendo a disolverse en la columna de agua o a evaporarse. Las colas, en superficie, tienen entonces un aspecto plateado o brillante.
- En el caso de un contaminante envejecido con una situación de mar más agitado, parte de la mancha se dispersa en la columna de agua. En este caso, las partículas dispersadas quedan semi-sumergida, transportada entre dos aguas. En este caso, las colas no son tan visibles.

De hecho, a medida que las manchas se fraccionan y van reduciendo su espesor, forman bandas o estelas estrechas y alargadas en esa dirección. En parte, esto se explica por el conocido fenómeno de formación de las celdas de Langmuir: en el mar se forman estrechas bandas convergentes y divergentes, orientadas según el viento (en inglés *windrows*). Este fenómeno circulatorio se forma por la combinación de la inestabilidad del arrastre del viento y la deriva de Stokes por el oleaje. La separación entre bandas es de decenas de metros y tienen una duración muy breve (minutos) función a la variabilidad del viento (NAS, 2003).

La formación de las celdas de Langmuir (LC) tiene consecuencias para el transporte horizontal y vertical del petróleo (Lehr y Simecek-Beatty, 2001). Horizontalmente, el contaminante se acumula en las bandas de convergencia, que van formándose, y desapareciendo rápidamente (naturaleza caótica), pero siempre alineadas según el viento.

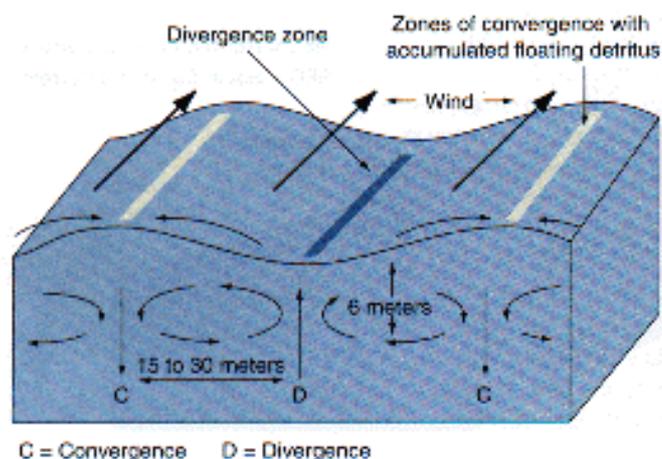


Figura 3.17. Circulación y formación de la celdas de Langmuir.

[Fuente: NAS, 2003 (Photo J.Michel)]

Verticalmente, las LC tienen a potenciar la penetración y dispersión vertical del contaminante (partículas) a profundidades mayores que otros procesos verticales (rotura

de oleaje, turbulencia por viento, etc.) (NAS, 2003). A pesar de ser un proceso frecuentemente observado (Figura 3.1), aún queda mucho por entender y para poder incluir sus efectos en el modelado hidrodinámico y/o del transporte de contaminantes.

Mediante el esquema siguiente (Figura 3.18), se puede explicar porque las manchas parecen orientarse según la dirección del viento, a pesar de que este último actúe de forma uniforme en toda la superficie. Como vimos en el apartado anterior, la velocidad de las corrientes generadas por un viento son mucho mayores en superficie. A pocos metros de profundidad, las corrientes son ya bastante menores y tienen un ángulo de deflexión respecto al viento mayor que en superficie (Figura 3.6). Por tanto, la cabeza de la mancha avanza más rápidamente en superficie (según U_s) mientras que la cola avanza más lentamente y con un mayor ángulo respecto la dirección del viento (según $U(Z_m)$). Por geometría (Thales), la mancha (cabeza y cola) se orientaran siempre en la dirección del viento.

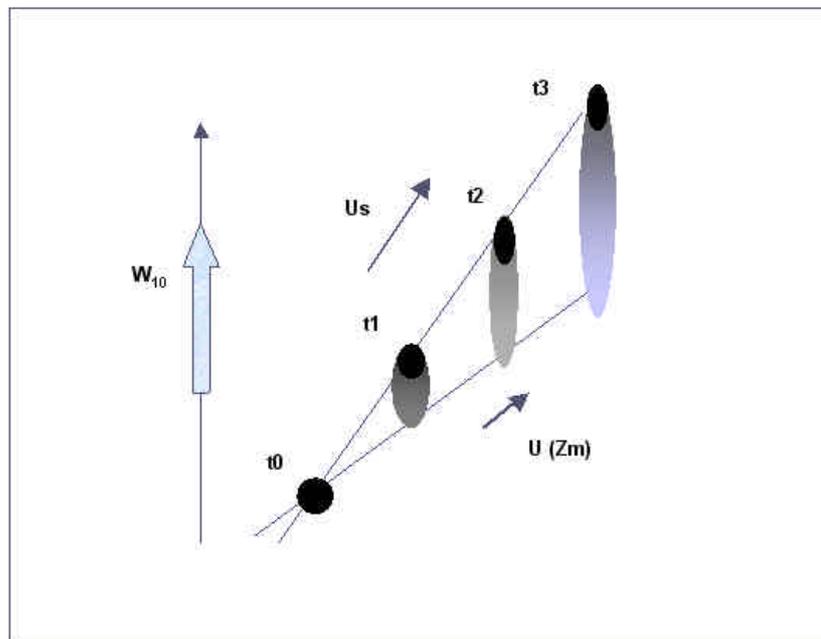


Figura 3.18. Elongación de las manchas por el gradiente de velocidades debidas al viento

Esto deja en evidencia la teoría *radiocéntrica* de Fay, en la que supone que la mancha es de espesor uniforme y se esparce radialmente pues subestima claramente el esparcimiento tridimensional que se produce en presencia de viento. Realmente, se concentra gran parte del vertido en la cabeza de la mancha, situándose sólo un 10% del volumen en la cola (Lehr, 2001).

Como veremos en los apartados siguientes, este fenómeno es debido a la mezcla vertical con la columna de agua y al perfil vertical de velocidades. Está claro que debemos introducir el efecto del viento en el modelado, pero no de una forma *difusiva* (incorporándolo en el término de esparcimiento natural) sino como un término *advectivo* más. No bastará entonces una formulación en superficie sino que deberemos tener en cuenta el transporte a través de la columna de agua. Todos estos fenómenos hacen imposible una formulación “analítica” que pudiera explicar las formas caprichosas observadas en la realidad.

Finalmente, existen toda otra serie de fenómenos que aportan mayor complejidad al comportamiento de esparcimiento de un mancha. En el caso del derrame del *Prestige*, se reúnen por ejemplo dos efectos particulares: los vertidos continuos, en los que la extensión depende del caudal del vertido y los vertidos en profundidad (*blow-up*) en los que una vez más la diferencia de densidades agua-petróleo juega un papel muy importante (velocidad / flujo de ascensión, perfil de densidades del agua, atrapamiento por la picnoclina, etc.). En estos casos, debe hacerse un estudio particular del caso para determinar en que forma afecta el esparcimiento.

Fraccionamiento y envejecimiento de las manchas

El fraccionamiento de las manchas responde a dos situaciones:

- *producto fresco*: se ha llegado a una extensión final (3º fase) en la que las fuerzas extensión se compensan con las de retención. El espesor de la mancha es tan pequeño que las fuerzas de retención no son capaces de mantener cohesionada la mancha y una pequeña agitación turbulenta del medio puede fragmentar la mancha
- *producto envejecido*: el producto que ha perdido su fluidez por aumento de la densidad y viscosidad, se fracciona más fácilmente. El contaminante no se comporta como un fluido cohesionado sino como un conjunto de sólidos flotantes.

Otro aspecto muy importante a recordar es que el petróleo o cualquier refinado se esparcirán siempre y cuando la temperatura del agua de mar sea superior al punto de reblandecimiento; en ciertas ocasiones, en mares helados o cuando se derraman productos con altos contenidos en ceras, el esparcimiento no tienen lugar, puesto que el contaminantes está en forma semi-sólida desde un primer momento. Esto provoca la disgregación y fragmentación del producto que se comporta entonces como sólidos flotantes (formación de galletas o *tar-balls*).

Generalmente, en mar abierto, las grandes manchas se fraccionan mucho antes de llegar a estos espesores tan pequeños, debido a la agitación del oleaje y del viento. Los productos densos y/o viscosos se fraccionan terriblemente en pequeñas manchas (ver Figura 3.19), provocando una dispersión mucho mayor del contaminante. De estas forma, ya no se puede hablar de superficie esparcida ni de espesor mínimo: existe una gran variedad de manchas de todos los tamaños, espesores y estados de envejecimientos.

La pregunta que cabe hacerse es: ¿cómo se comportarán cada una de estas pequeñas manchas cuando las condiciones océano-meteorológicas sean de calma? Cada una de estas manchas seguirá esparciéndose? El fraccionamiento de las manchas en pequeños bloques resulta hoy en día muy difícil de modelar pues existen demasiados factores de naturaleza caótica / aleatoria para representar correctamente este proceso (turbulencia, interacción entre pequeñas manchas, etc.).

Esto será fundamental tenerlo en cuenta en el modelado: el proceso de esparcimiento natural se detiene en el momento del fraccionamiento de las manchas. Cuando la mancha se fracciona por que se alcanzó el espesor mínimo o debido a la turbulencia / agitación del mar, el lento proceso de esparcimiento da lugar a una dispersión turbulenta mucho mayor de cada una de las sub-manchas. Dicho de otra forma, la dispersión turbulenta del medio marino se ve frenada inicialmente en superficie por la tendencia ralentizada del esparcimiento del hidrocarburo.



Figura 3.19. Llegada de *galletas* del fuel oil del *Prestige* en Santander.

[Fuente: *La Voz de Galicia*]

3.4.4 *Evaluación de la difusión equivalente*

Diferentes autores han sugerido reproducir el proceso de esparcimiento natural de los hidrocarburos mediante la analogía de la difusión pura (Lehr, 1996; Sobey, 1992; Reed et al., 1999): el proceso de esparcimiento mecánico puede entenderse como un proceso difusivo del contaminante, válido únicamente en superficie y cuando la mancha está cohesionada (no existe fraccionamiento).

A esta *difusión mecánica*, debe sumarse el proceso de difusión turbulenta propia del océano. De esta forma, podríamos hablar de una difusión total o equivalente, suma de los dos procesos difusivos.

Difusión equivalente derivada de la teoría de Fay

Como vimos, de la teoría de Fay y de sus posteriores actualizaciones obtenemos una relación del incremento del área del contaminante con el tiempo (del radio de la mancha circular). Cada una de las expresiones de cada fase de esparcimiento según Fay (3.52), (3.53) y (3.54), se iguala a la expresión del incremento del radio según un proceso de difusión pura (3.44) (para $\alpha=0.02$), deduciéndose el valor del coeficiente de difusión de esparcimiento (3.58), función del tiempo y del contaminante:

$$R_{a=0.01} \approx 2 \cdot \sqrt{4 \cdot D \cdot t} \equiv \begin{cases} R_I = \frac{k_1}{2} \cdot (g' V t^2)^{1/4} \\ R_{II} = \frac{k_2}{2} \cdot \left(\frac{g' V^2 \cdot t^{3/2}}{n^{1/2}} \right)^{1/6} \\ R_{III} = \frac{k_3}{2} \cdot \left(\frac{S^2 t^3}{r^2 n} \right)^{1/4} \end{cases} \quad (3.57)$$

$$K_{Fay}(t) = \begin{cases} I = \frac{k_1^2}{64} \cdot (g' V)^{1/2} \\ II = \frac{k_2^2}{64} \cdot \left(\frac{g' V^2}{n^{1/2}} \right)^{1/3} \cdot t^{-1/2} \\ III = \frac{k_3^2}{64} \cdot \left(\frac{S^2 t^3}{r^2 n} \right)^{1/4} \cdot t^{1/2} \end{cases} \quad (3.58)$$

En síntesis, se deduce:

- A mayor volumen vertido, mayor esparcimiento
- A mayor densidad, menor esparcimiento
- En la segunda fase (gravedad-viscosa), el esparcimiento es un orden de magnitud más lento que en la primera fase

De forma general, y según las anteriores expresiones, el coeficiente equivalente de esparcimiento estará entre los 0.01 m²/s para vertidos pequeños y/o productos pesados y cerca de 0.6 m²/s para grandes vertidos y/o ligeros (ver ejemplos Tabla 3.18).

| Volumen V0 | | Densidad | |
|---------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | 800 kg/m ³ | 950 kg/m ³ |
| 300 m ³ | IIº Fase (t= 10h) | 0.15 | 0.15 |
| | IIIº Fase (t= 2días) | 0.20 | 0.20 |
| 5000 m ³ | IIº Fase (t= 12h) | 0.60 | 0.50 |
| | IIIº Fase (t= 2días) | 0.30 | 0.23 |

Tabla 3.18. Ejemplos de coeficientes K de esparcimiento [m²/s]

Debido a la discrepancia en la literatura en la interpretación de las formulaciones de Fay, encontramos variaciones importantes en la deducción de los anteriores coeficientes de difusión. Dejando de lado las diferencias en los factores de ajuste (k1, k2, k3) obtenidos experimentalmente, existe una relación de uno a 32 veces (ver Tabla 3.19). Una variación tan grande en los coeficientes de difusión conllevará a una sobre-valoración del proceso de esparcimiento natural.

| Factor de ajuste (II fase) | |
|----------------------------|------------|
| Sobey, 1997 | 1 / 2 |
| Lehr, 1996 | 1 / 16 |
| Lehr, 2001 | 1 / 8 |
| G-Martínez y Flores, 1999 | $\pi / 32$ |
| Propuesto (autor) | 1 / 64 |

Tabla 3.19. Comparación del factor ajuste según diversos autores

En el presente trabajo, como se justificó anteriormente, se adopta el valor de $k_2=1/64$, partiendo de la base que la longitud característica de la mancha es el diámetro.

Como hemos descrito anteriormente, el envejecimiento del contaminante provoca que el esparcimiento sea produzca de forma distinta; generalmente el producto se esparce más lentamente al perder las fracciones ligeras por evaporación. Esto puede tenerse en cuenta en el modelado. Por un lado, la densidad del producto que interviene en las expresiones (3.58) puede aumentar al incluir los cambios debidos al envejecimiento (ver Apartado 4): su aumento provoca una disminución del coeficiente de esparcimiento equivalente.

Por otro lado, diversos autores proponen introducir la variación de la viscosidad en el cálculo del esparcimiento, a pesar de que en las anteriores expresiones (3.58) aparezca la viscosidad del agua y no la del hidrocarburo (Reed et al., 1999).

Comparación de las expresiones de la difusión equivalente

El proceso de esparcimiento ha sido reproducido mediante otras expresiones de distintos autores, todos haciendo la misma analogía de un proceso difusivo variable en el tiempo. Estrictamente hablando, el proceso pasaría a ser no-Fickiano. Así, Lehr (1996) resume las experiencias de Elliott et al. (1986), según la cual plantea el coeficiente de difusión [m^2/s] igual a:

$$K_{Elliott}(t) = 0.033 \cdot t^{0.16} \quad (3.59)$$

En la siguiente Figura 3.20 se compara la evolución del esparcimiento de un contaminante (aumento del área del 98% del producto), utilizando las tres formulaciones anteriores:

- la formulación de Fay, con un volumen vertido de 1000 m³ de un crudo de 850kg/m³ según (3.58)
- difusión pura, con un coeficiente de difusión constante $K_{Fick}=0.25 \text{ m}^2/s$
- difusión variable según Elliott: $K_{Elliott}$ según (3.59)

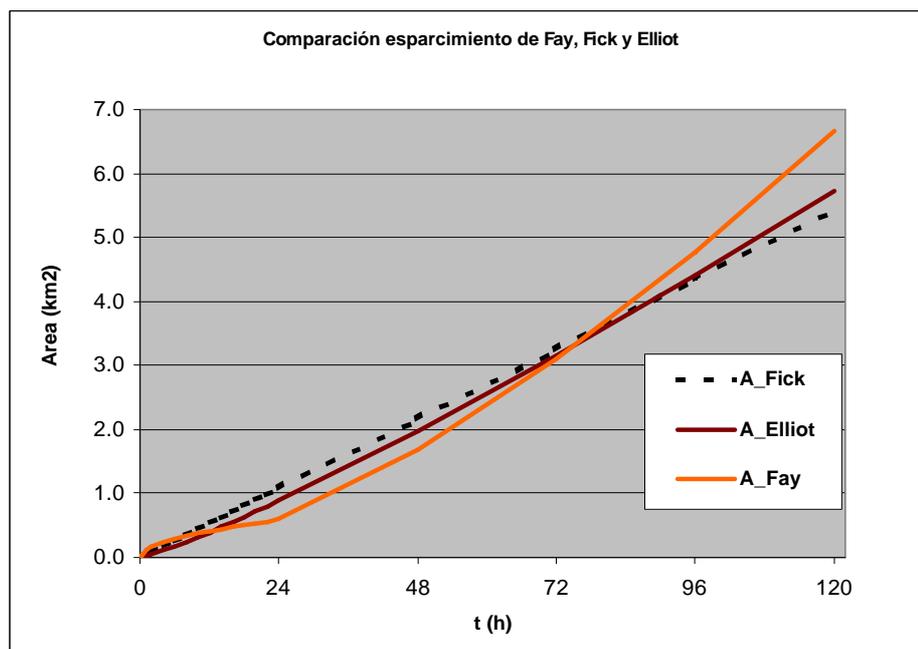


Figura 3.20. Esparcimiento según las fórmulas analíticas de difusión pura, según Fay y Elliott

Como vemos, la extensión según la formulación de Fay es más lenta en los primeros días comparado con el uso de las otras formulaciones. Sin embargo, a partir del momento en que la expansión es debida a la tensión superficial del agua (3º Fase), el esparcimiento se acelera ($\sim t^{1.5}$).

Rango de valores de la difusión turbulenta en el mar

A pesar de ser un proceso intrínseco al medio marino, la difusión turbulenta tiene una gran variabilidad ligada en parte al proceso que se esté considerando (corrientes, salinidad / temperatura / densidad, contaminante, etc.) y a la escala espacial. En Mestres (2002) encontramos extenso repaso de los procesos turbulentos en el medio marino costero.

Multitud de mediciones y experimentos se han llevado a cabo para evaluar esta difusión turbulenta. Generalmente, estos experimentos se basan en el seguimiento de la extensión y distribución de un contaminante pasivo o *trazador*, relacionando esparcimiento y difusión turbulenta del medio.

Como ejemplo, Okubo (1971) realizó múltiples experimentos a distintas escalas. Así, este autor propone una difusión turbulenta anisótropa, orientada según una elipse cuyo eje mayor coincide con la dirección del viento (Figura 3.21). Mientras que la varianza menor de la distribución de concentraciones depende linealmente del tiempo (difusión pura), la varianza en dirección al viento depende de $\sim (t^{1.5})$ (Dervillé y Jouvenot, 1993).

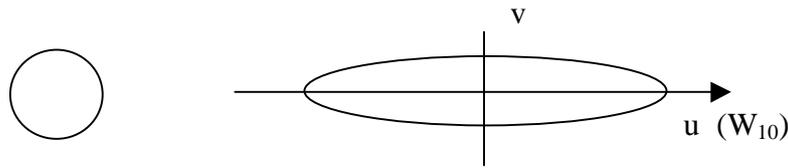


Figura 3.21. Elipse de elongación de una mancha según la dirección del viento

En el apartado 3.6 de Recapitulación sobre los procesos de transporte se incluye la Tabla 3.21 en la que se resumen rangos utilizados de difusividad turbulenta por diversos autores.

3.4.5 Implementación al modelado

La dispersión, entendida como un proceso estrictamente de difusión, será modelada distintamente en superficie y en profundidad.

Las componentes dispersada y disuelta en la columna de agua puede entenderse como un proceso típico de convección-difusión : la difusión estará controlada por la propia turbulencia del océano, más o menos compleja, en función de la agitación por viento y oleaje.

El *esparcimiento mecánico* natural de las manchas que flotan en superficie pasa por diversas etapas, según las condiciones del vertido y del tipo de producto. Haciendo una analogía con el proceso de difusión pura, se obtienen los coeficientes de difusión equivalentes, variables con el tiempo y generalmente inferiores a los coeficientes de la turbulencia del medio (3.58). Esto implica que para productos densos, debido a un menor esparcimiento, haya una menor disminución de la concentración: el contaminante no se dispersa fácilmente, sino que puede ser advechado largas distancias.

Para simular el proceso de esparcimiento y difusión se resolverán las ecuaciones de convección-difusión, incorporando apropiadamente los coeficientes de difusión, turbulentos o equivalentes, según se trate de la componente superficial o dispersada. Como resultados se obtendrá la evolución de la concentración del contaminante, en profundidad y en superficie. De estas variables se deducirá a su vez la reducción del espesor (3.19) y el incremento del área de la contaminación (3.40).

De cara a la simulación del proceso de esparcimiento natural, existirán dos factores de control:

- **Espesor mínimo:** cada producto petrolífero puede alcanzar un espesor mínimo, a partir del cual el esparcimiento natural cesa (la extensión se compensa con la retracción). De cara al modelado, deberemos controlar la evolución de esta variable, asociada a la concentración en superficie para determinar el final del esparcimiento natural.
- **Fragmentación:** cuando el aceite alcanza el espesor mínimo, debido a los procesos propios de envejecimiento o por una fuerte turbulencia del medio (i.e. oleaje rompiente), la mancha en superficie puede fragmentarse en pequeñas sub-manchas. En ese momento, el producto deja de expandirse *mecánicamente*, haciéndolo *difusivamente*, comportándose como un conjunto de sólidos flotando en superficie

debido a la turbulencia del medio. Sin embargo, este proceso tan complejo y caótico está muy poco estudiado.

En resumen, la evaluación del espesor como variable indirecta de la concentración en superficie nos debe indicar en que etapa se encuentra el proceso de esparcimiento natural. De la misma forma, y en función del estado turbulento del medio y del grado de envejecimiento, el espesor puede indicarnos si empezará o no el proceso de fragmentación, dando paso a un proceso de difusión turbulenta.

3.5 Transporte y mezcla vertical

Como la mayoría de procesos en el océano, el transporte y mezcla vertical son de naturaleza turbulenta. En el presente apartado distinguiremos aquellos procesos responsables del transporte neto de masa (mediante la transferencia entre capas o componentes del contaminante) de los encargados de la mezcla vertical (procesos de dispersión y difusión).

El transporte neto incluye la componente vertical de la corriente, una fracción debida a la intrusión de partículas por el oleaje rompiente y un término debido a la propia flotabilidad de los hidrocarburos. Por otro lado, el proceso de mezcla está definido por la turbulencia del medio, asociado a los gradientes de velocidades medias del flujo turbulento. De hecho, uno de los problemas más complicados en el modelado hidrodinámico es la adecuada parametrización de los procesos de *intercambio* vertical.

Veremos también como el tipo de producto (y su envejecimiento con el tiempo) juegan un papel fundamental en la componente vertical del transporte: la flotabilidad de las partículas dispersadas constituyen un término *original* en la transferencia de masa vertical.

3.5.1 Difusión y turbulencia vertical

Como ya apuntamos en el anterior apartado 3.2.2. “*Procesos del mezcla*”, la turbulencia del medio expresa la variabilidad del flujo turbulento (no laminar). Se definió el concepto de *difusividad turbulenta* como aquel proceso de transporte advectivo debido a las fluctuaciones de las velocidades del flujo.

En James (2002) podemos encontrar una extensa revisión de los procesos de mezcla vertical. Una vez más, en función de la escala espacio-temporal que vaya a considerarse, se diferenciarán unos procesos de otros. Típicamente, estos procesos de mezcla son introducidos en el modelado hidrodinámico a través de los modelos de turbulencia que resuelven de forma analítica o mediante un modelado más completo el cierre turbulento vertical (Mestres, 2002).

Debido a la flotabilidad de los hidrocarburos, nos interesamos en aquellos procesos que tengan lugar en los primeros metros de la superficie del mar. En esta capa superficial, interficie océano-atmósfera, se concentran buena parte de los forzamientos e intercambios energéticos: el viento, la presión atmosférica, la radiación solar actúan sobre la superficie, desencadenando toda una serie de respuestas sobre el océano.

La turbulencia debido al viento y al oleaje en la superficie generan una capa en la que podemos considerar que existe una mezcla uniforme. El espesor de dicha capa de mezcla dependerá de muchos factores pero puede evaluarse en función del perfil vertical de la turbulencia. Referido siempre a la dispersión de los hidrocarburos, la capa de mezcla uniforme dependerá también del tipo de producto dispersado (tamaños de partículas, densidad, etc.). Como ya apuntamos, típicamente se asume que esta capa tiene un espesor relacionado con la altura de ola existente.

Existen muchos trabajos que analizan la formación de esta capa de mezcla y de cómo afectan a la dispersión de los hidrocarburos. Entre ellos, Elliott y colaboradores (1986) definen el concepto de *difusión de cizalla* para explicar la turbulencia del medio debido a los gradientes de las velocidades y lo aplicaron al modelado del transporte y dispersión de partículas de hidrocarburos en la columna de agua. Estos autores tienen en cuenta el perfil vertical de velocidades que se genera según la teoría de Ekman pero en cambio no introducen la flotabilidad de las partículas como otro factor más del transporte vertical.

Paralelamente a los trabajos de modelado hidrodinámico, diversos autores han propuesto relaciones relativamente sencillas para evaluar la difusividad turbulenta. Entre ellos, destacan los estudios de Thorpe (1984) sobre la penetración de burbujas de aire en la columna de agua debido al viento, proponiendo la sencilla relación:

$$K_z = 0.0015 \cdot W_{10} \quad (3.60)$$

donde :

- K_z : difusividad turbulenta [m^2/s]
- W_{10} : intensidad del viento a 10 m. [m/s]

En el apartado 3.6 de Recapitulación sobre los procesos de transporte se incluye la Tabla 3.21 en la que se resumen rangos utilizados de difusividad turbulenta por diversos autores. En el Capítulo IV – *Implementación al modelado* veremos más detalles sobre la evaluación del perfil vertical de la turbulencia.

3.5.2 *Intrusión vertical en la columna de agua*

Llamamos intrusión vertical a la penetración en forma particulada del contaminante en la columna de agua, formando lo que sería una emulsión de petróleo-en-agua. Esta intrusión, también conocida como *dispersión natural*, se realiza a partir al fraccionamiento de la capa superficial del contaminante en partículas de diferentes tamaños que serán dispersadas en la columna gracias a la turbulencia del océano y a las corrientes marinas.

Este proceso puede ser muy importante, como se ha comprobando en derrames reales (Thorpe, 1994; James, 2002). En ciertos casos, el volumen dispersado en la columna de agua puede llegar a ser del 60%. Es un proceso que compete con otros procesos de transporte vertical (advección, difusión) y de tipo químico (evaporación).

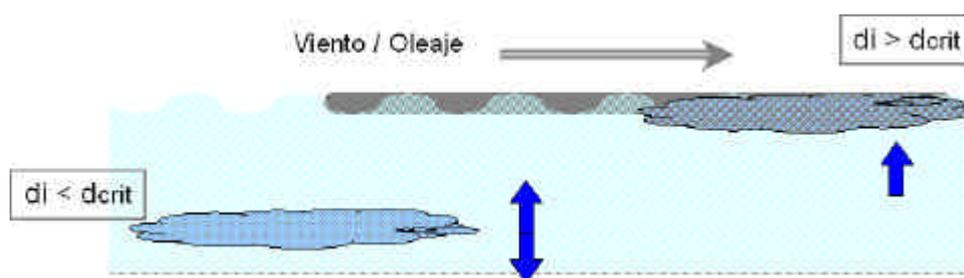


Figura 3.22. Proceso de intrusión y dispersión vertical

El petróleo y sus derivados son generalmente más ligeros que el agua marina, siendo además inmiscibles. Esto hace que los derrames de dichos productos tengan un comportamiento muy característico, diferente al resto de contaminantes pasivos. Debido a la flotabilidad de las gotas de petróleo, estas pueden remontar a la superficie, concentrándose de nuevo en la mancha original o formando una nueva. Este fenómeno de *afloramiento* o de reaparición de nuevas manchas genera las estelas alargadas detrás de la cabeza (*resurfacing*). De esta forma, la evolución en forma de dispersión en la columna de agua dependerá fundamentalmente de la turbulencia del medio y de la densidad del producto.

El proceso de intrusión puede producirse de forma *natural*, debido al oleaje rompiente, o de forma *inducida*, debido a la utilización de productos químicos tensioactivos que favorecen la generación y estabilización de partículas más pequeñas. Como veremos más adelante, el proceso está controlado por el envejecimiento del hidrocarburo, más concretamente por el aumento de viscosidad.

La dispersión vertical en forma particulada aumenta la bio-disponibilidad del contaminante en la columna de agua; es decir, el fraccionamiento en pequeñas partículas favorece su degradación, su posible disolución y/o su interacción con la materia en suspensión. Puesto que este proceso reduce parcialmente el volumen superficial derramado, aumentando su dispersión en el medio marino, en el pasado se procuraba provocar la dispersión mediante la aplicación de agentes dispersantes (tenso-reductores).

El uso de dispersantes ha tenido una problemática específica a lo largo de los años: en la década de los 70, a raíz de la intervención y control de la contaminación producida por ciertos accidentes, se limitó el uso de estos productos químicos, de mayor toxicidad que el producto derramado inicialmente, poniendo en juego la conservación del sistema biológico marino.

En la actualidad, esta actuación se aplica en casos puntuales, en derrames alejados de la costa y de instalaciones de acuicultura puesto que no está tan claro las consecuencias medioambientales de la dispersión en la columna de agua: contaminación de las especies pelágicas, incorporación a la cadena trófica, acumulación en el fondo por sedimentación, arrastre hasta la costa, etc. La promoción de la dispersión es un tema abierto de discusión en la comunidad científica.

Como veremos, la intrusión y la dispersión vertical juegan un papel de transferencia de masa entre la mancha que flota en superficie y la columna de agua, dos fases o *estados* diferentes en comportamiento químico y de transporte. De cara al modelado, para poder evaluar de forma correcta la entrada y dispersión vertical permanente en la columna de agua será fundamental conocer la relación entre intrusión y turbulencia generada por el oleaje.

Mecanismos de formación de las partículas (emulsión aceite-en-agua)

Tras el derrame del petróleo en el mar, la capa superficial se ve sometida a la agitación constante del oleaje (rompiente o no) y a los constantes efectos de estiramiento y comprensión que tienden a fragmentar la mancha. Esto provoca por un lado a la formación de partículas que pueden penetrar en la columna de agua (emulsión aceite-en-agua) pero también que se incorporen gotas de agua en el petróleo (emulsión agua-en-aceite).

Si bien el proceso de intrusión y dispersión del oleaje ha sido típicamente asociado a la elevada energía de mezcla turbulenta del oleaje rompiente, por ejemplo para velocidades de viento superiores a los 5m/s (Delvigne y Sweeney, 1988), otros autores han puesto de manifiesto que este proceso también se produce con agitaciones menores (relación viento / olas menores, ASCE, 1996).

La rotura de la capa superficial de petróleo en pequeñas partículas se debe a remolinos turbulentos de pequeña escala pero de alta energía, ya que son los que pueden generar gradientes de cizalla lo suficientemente grandes como para romper la mancha de petróleo (Grisolia, 1998). Posteriormente, la entrada de partículas en la columna de agua se debe a remolinos de escalas mayores, más eficientes en la dispersión vertical de dichas partículas (Ozmidov, 1990).

Los trabajos sobre intrusión y dispersión natural vertical se han concentrado en relacionar la energía turbulenta debida al oleaje y la cantidad de petróleo que entra en la columna de agua, siendo como parámetros determinantes la distribución de tamaños de las partículas, la viscosidad del petróleo y su tensión interfacial con el agua o la profundidad de mezcla.

Diversos autores han desarrollado modelos simplificados, basados en expresiones empíricas que relacionan por ejemplo el estado del mar (oleaje y/o velocidad del viento) con el factor de proporción de penetración de producto en profundidad (ASCE, 1996; Reed et al., 1999). Por ejemplo, Rasmussen (1985) propone:

$$\frac{dV_{disp}}{dt} \approx 2.0 \cdot 10^{-8} \cdot W_{10}^2 \cdot V_o \tag{3.61}$$

donde

- V_{disp} : masa de petróleo dispersado [kg]
- V_{oil} : masa de petróleo en superficie [kg]
- W_{10} : velocidad del viento (a 10 m.) [m/s]

De entre ellos, el más conocido es el modelo de dos capas fina-gruesa de Mackay et al. (1980), que formula la transferencia de producto entre la capa gruesa a la otra más delgada mediante la expresión (tasa kg / hora):

$$\frac{dM_{disp}}{dt} = 0.11 \cdot M_{oil} \frac{(W_{10} + 1)^2}{1 + 50 \cdot m_o^{0.5} \cdot h \cdot S} \tag{3.62}$$

donde

- M_{disp} : masa de petróleo dispersado [kg]
- M_{oil} : masa de petróleo en superficie [kg]

- W_{10} : velocidad del viento (a 10 m.) [m/s]
- μ_o : viscosidad dinámica del aceite [cP]
- h : espesor mancha superficial [cm]
- σ : tensión interfacial agua-aceite [dyn/cm]

Sin embargo, no existe en la actualidad una comprensión clara del mecanismo de formación de las partículas. En Tkalich y Chan (2002) se hace una detallada revisión de los trabajos sobre la descripción de la formación, dinámica y distribución del tamaño de las partículas. En concreto, se plantean relaciones del tamaño máximo de partículas función de la reología del producto y de la energía de mezcla (Li y Garret, 1998). Entre tanto, otros autores han aportado ideas sobre la relación de la dispersión vertical con la turbulencia del océano (Thorpe, 1995) y con la difusión de cizalla (Elliot et al., 1986; Proctor et al., 1994).

Estudios experimentales sobre dispersión natural

De los autores que han estudiado con profusión el tema, debemos destacar los trabajos llevados a cabo por Delvigne y colaboradores basados en diversos estudios tanto teóricos como experimentales, a distintas escalas, para explicar el proceso de intrusión y dispersión vertical (Delvigne 1993; Delvigne y Sweeney, 1988; Delvigne y Hulsen, 1994). Dichos autores proponen un modelo de intrusión de partículas de petróleo que permite obtener una relación de la cantidad de petróleo dispersado con relación a parámetros tales como temperatura, tipo (viscosidad) de petróleo, espesor de la mancha superficial y condiciones de turbulencia.

El trabajo inicial (Delvigne y Sweeney, 1988) se basa en una serie de experimentos en tanques en los que diversas cantidades y tipos de hidrocarburos son dispersados en forma de gotas por una agitación en superficie, simulando un oleaje en rotura. Los resultados obtenidos fueron confirmados por estudios posteriores (Delvigne y Hulsen, 1994) y han servido de base para el posterior desarrollo de diversos modelos (NOAA, 1994, 2000; Reed et al., 1995, Spaulding et al., 1995, Varlamov et al., 1999; Grisolia, 1998).

Según estos autores, el proceso de fraccionamiento de la superficie del petróleo en partículas y su penetración en la columna de agua puede describirse mediante tres parámetros:

- $N(d_i)$: distribución relativa del tamaño de las partículas, es decir el número de partículas existentes $N(d)$ de un tamaño dado (d) dispersadas en la columna
- C_0 : coeficiente de penetración en la columna de agua
- Z_m : profundidad de la mezcla inicial debida a la rotura de la ola

Del conjunto de experimentos, las conclusiones más importantes a las llegan estos autores son:

Sobre la distribución y número de partículas:

Existe una relación sencilla de proporción entre el número de partículas (N_d) y ese diámetro ($d \pm \Delta d$), independientemente de la fuente de mezcla (energía y

altura de ola), del tipo y de la concentración del aceite. Los autores llegan a la relación siguiente:

$$N(d) \sim d^{-s}, \quad s = 2.3 \pm 0.06 \quad (3.63)$$

es decir, existe una relación lineal en logaritmos del tipo

$$\rightarrow \ln N(d) = A \cdot 2,3 \cdot \ln d + B,$$

donde A y B son parámetros de ajuste experimentales.

Lógicamente, cuanto más petróleo se vierte más cantidad de partículas se obtienen, pero siempre respetando la misma proporción anterior de tamaños. Las variables del ensayo (tipo de aceite, altura de ola, etc.) están incluidas en el ajuste de la anterior expresión (A, B).

Los mismos autores proponen las siguientes relaciones del tamaño de las partículas (Delvigne y Sweeney, 1988):

$$\begin{aligned} d_{50} &= 1818 \cdot e^{-0.5} \cdot n_o^{0.34} \\ d_{\min} &= 0.1 \cdot d_{50} \\ d_{\max} &\sim 2 \cdot d_{50} \end{aligned} \quad (3.64)$$

donde

- ε : factor de disipación energética [$\text{J}/\text{m}^3/\text{s}$] (del orden de 10^3 - 10^4 $\text{J}/\text{m}^3/\text{s}$)
- d_{\min} , d_{\max} y d_{50} : tamaño mínimo, máximo y medio [μm]

De los experimentos se constata que el rango de diámetros oscila entre 1 y 1600 μm , concentrándose la mayor cantidad de petróleo entre los diámetros 50 y 350 μm , en función del espesor y de la viscosidad del producto.

De la sencilla relación $N(d)$ - d se deduce que inmediatamente después de la rotura de una ola, hay muchas más partículas pequeñas dispersadas que partículas grandes. Como veremos, la evaluación de esta distribución es clave para implementar en el modelado.

Sin embargo, esta relación de tamaños de partículas varía con el tiempo, según la turbulencia del medio. La pregunta que cabe hacerse es: ¿hasta que instante esta relación será válida?

Sobre la cantidad de petróleo dispersado:

En el estudio, la cantidad o concentración de petróleo inicial en superficie queda referida como **espesor inicial** de la mancha, justo antes del impacto con la ola rompiente. Los autores deducen una expresión que enlaza las variables y que cuantifica el volumen que ha penetrado en la columna de agua, para cada **evento** (para cada ola que rompe por instante de tiempo), por **unidad de superficie** (por m^2) y por **tipo de partícula** (para cada diámetro definido):

$$Q(d) = C_0 \cdot D_d^{0.57} \cdot S_{\text{cov}} \cdot F_{\text{wc}} \cdot d^{0.7} \cdot \Delta d \quad (3.65)$$

donde :

→ $Q(d)$ es la masa de petróleo introducida en la columna de agua en forma de partículas de tamaño $(d \pm \Delta d)$, expresado en $\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$. Los otros parámetros que intervienen son:

→ Scov : fracción de la superficie del mar cubierta por la mancha (0-1)

→ C_0 : coeficiente de penetración función de la viscosidad hidrocarburo

$$C_0 = 4450 \nu_o^{-0.5} \quad (3.66)$$

→ D : energía de mezcla disipada por ola rompiente $[\text{kg/s}^2 \text{ o } \text{J/m}^2]$

$$D_{dis} = 3.4 \cdot 10^{-3} \cdot \rho_w \cdot g \cdot H_o^2 \quad (3.67)$$

→ F : fracción de la superficie del mar cubierta por las olas (0-1) $[1/\text{s}]$

$$F = 3 \cdot 10^{-3} \cdot W_{10}^{3.5} \quad (3.68)$$

y donde

- ν_o : viscosidad cinemática del aceite $[\text{cSt}]$
- ρ_w : densidad del agua de mar $[\text{kg/m}^3]$
- H_o : altura de ola $[\text{m}]$, adoptada como altura cuadrática media de (H_{rms}) , altura de ola rompiente (H_b) o altura significativa (H_s) , según la referencia

La altura de ola significativa H_s está relacionada por definición con la H_{rms} (altura media cuadrática) y con la intensidad del viento (Thorpe, 1995):

$$H_s = \sqrt{2} \cdot H_{rms} \quad (3.69)$$

$$H_s = 2.7 \cdot 10^{-2} \cdot W_{10}^2 \quad (3.70)$$

Es importante destacar que el coeficiente C_0 fue obtenido del ajuste experimental únicamente de tres crudos distintos, es decir para un rango muy limitado de viscosidades (Reed et al., 1999). Probablemente, este sea el principal punto débil de la formulación, puesto que su gran variabilidad (valores 10-2000) tienen consecuencias cruciales en la formulación.

Este coeficiente describe la poca dispersabilidad de los productos más pesados (densos y/o viscosos). A partir de aquí, nos podemos preguntar: ¿cuál es la viscosidad máxima para que pueda existir dispersión natural debida al oleaje?

Sobre la profundidad de mezcla:

Las partículas que penetran en la columna de agua son dispersadas inicialmente hasta una cierta *profundidad de intrusión máxima* o profundidad

de mezcla, Z_{\max} , relacionada con la turbulencia generada por el oleaje rompiente. Los mismos autores proponen :

$$Z_{\max} = (1.5 \pm 0.35) \cdot H_b \quad (3.71)$$

Esta profundidad máxima ($\sim 2 - 3\text{m}$) nos servirá para determinar la zona de mezcla, donde podemos considerar que la concentración es uniforme (Tkalic y Chan, 2002).

La anterior expresión (3.65) puede expresarse de forma integrada sobre todos los diámetros de partícula superiores a uno dado, d^* . Así, nos queda la expresión (acumulada) de la cantidad de producto que penetró en toda la columna de agua en forma de partículas más pequeñas a d^* :

$$Q_{d < d^*}(t) = \int_{d_{\min} \approx 0}^{d^*} Q_d(t) dd \quad (3.72)$$

$$\Rightarrow Q_{d < d^*} \sim (d^*)^{1.7}$$

La misma expresión puede integrarse a su vez sobre toda la superficie $A(t)$ de la mancha de contaminante, susceptible de penetrar en la columna de agua. Así, de la anterior expresión se obtiene la relación de la masa total dispersada $M_{\text{disp}}(t)$ por unidad de tiempo:

$$M_{\text{disp}}(t) = A(t) \cdot \int_{d_{\min}}^{d_{\max}} Q_d(t) dd \quad (3.73)$$

Las formulaciones obtenidas por el trabajo exhaustivo de Delvigne y colaboradores han sido extensamente empleadas hasta la fecha en muchos modelos de derrames de hidrocarburos. A pesar de ello, como se sugiere en Tkalic y Chan (2002) existen diversos aspectos que no quedan resueltos. En Koops et al. (2003), se destaca la necesidad de incorporar en la formulación aspectos más teóricos relacionados, por un lado con la formación de las emulsiones (tensión interfacial dinámica) y por otro con la cinética en flujos turbulentos (escala espacial y temporal de la formación de vórtices).

Distribución del tamaño de partículas y cálculo del volumen dispersado

Existen estudios teóricos y relaciones empíricas entre tamaños de partículas y otros factores. En Li y Garret (1998) se deduce el tamaño máximo de partículas función de la disipación de energía, la relación entre las viscosidades del aceite y del agua, y del coeficiente de tensión superficial. La fuerza de presión (dinámica en flujo turbulento) es el mecanismo dominante de rotura de la mancha, de la que se obtienen partículas de centenas de micrómetros.

Si bien estos estudios están basados en aspectos teóricos de la formación de dichas partículas, no abundan los trabajos experimentales de medición en condiciones reales o de laboratorio que evalúen la relación entre tamaño, número de partículas y masa dispersada según rango.

Sin embargo, la evaluación de dicha distribución resulta crucial para entender el proceso tridimensional del transporte del contaminante, al menos de su fase particulada en la columna de agua. A menor tamaño de partículas, mayor grado de dispersión vertical, interactuando con el transporte horizontal del petróleo (Grisolía, 1998).

De la distribución de partículas nos interesamos especialmente por :

- los tamaños mínimos y máximos (rango):
- la relación entre el número de partículas pequeñas y grandes (distribución másica)
- la evolución con el tiempo

Si bien es importante conocer el tamaño máximo que cabe esperar del conjunto de partículas, más importante será conocer de qué forma la masa del contaminante se distribuye entre el rango de partículas.

En Varlamov et al. (1999) se define una distribución genérica de partículas, situada entre los tipos de distribución de partículas:

- constante por volumen: el volumen total contenido en un rango (diámetro) dado de partículas es independiente de dicho diámetro (Elliott et al., 1986)
- constante por tamaño: el número total de partículas en un diámetro dado es independiente de dicho diámetro

Asumiendo que las distribuciones siguen siempre una relación potencial del diámetro, estos autores concluyen que el volumen total dispersado en partículas menores de un diámetro D es proporcional a D^S , siendo S función de tipo de distribución:

$$Q_{\text{disp}} (d < D) \sim D^S \quad (3.74)$$

- $S = 1$ distribución constante por volumen (Elliot 86)
- $S = 1.7$ distribución Delvigne y Sweeney (1988), como se obtiene en (3.72)
- $S = 4$ distribución constante por tamaño

El proceso de intrusión es completo cuando, para un instante o evento de mezcla dado, todo el petróleo en superficie penetra en la columna de agua en forma particulada; la concentración o el espesor de la mancha superficial se transforma en concentración de producto dispersado.

Como sugiere Delvigne (1993), el tamaño máximo de partícula que cabe esperar en un instante dado es función del espesor inicial de la mancha. Recuperando la expresión

(3.72) e igualamos la cantidad dispersada Q_{disp} [$\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$] a la concentración inicial Q_{ini} [kg/m^2], obtendremos el tamaño máximo de partícula que podemos encontrar d_{max} [m]:

$$\begin{aligned}
 d_{min} &\cong 0. \\
 d_{max} / \rightarrow Q_{ini} &\cong Q_{disp}(d_{max}) \\
 &\Rightarrow Q_{ini} \sim C \cdot (d_{max})^{1.7}
 \end{aligned}
 \tag{3.75}$$

Esto presupone que justo tras un *evento* de mezclado, todo el petróleo flotando en superficie pasa a la columna de agua. Cuanto mayor sea el espesor de la capa, mayores partículas se habrán dispersado, pudiendo llegar a los centímetros. Sin embargo, como ya apunta Delvigne (1993), cabe esperar que las partículas más grandes reaparezcan en superficie muy rápidamente.

Mediante la relación anterior, y teniendo en cuenta todos los parámetros que intervienen en el cálculo de la dispersión, podemos por tanto deducir la cantidad máxima de petróleo que se dispersa en función del *tamaño máximo observado* de partícula en la columna de agua. Así, en su artículo, Delvigne (1993) plantea varios ejemplos para relacionar d_{max} y el espesor inicial de la mancha (hs) (Tabla 3.20).

| | | | |
|--|----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Parámetros utilizados | | | |
| Densidad producto | 800 kg/m^3 | | |
| C_0 | 1000 | | |
| Altura de ola ($D = 136 \text{ J}/\text{m}^2$) | 2 m | | |
| Diámetro de <i>resurfacing</i> ($\sim d_{crit}$) | 300 μm | | |
| $F_{wc} = S_{cov} \cong 1$ | | | |
| | | | |
| Q_{ini} (equivalente a hs) | hs | D_{max} | Q (estable) |
| 0.8 kg/m^2 | 1 mm | 2900 μm | 2.1 % |
| 0.08 kg/m^2 | 0.1 mm | 750 μm | 21 % |

Tabla 3.20. Ejemplo numérico de la dispersión según Delvigne (1993).

Sin embargo, no parece que exista una coherencia con el diámetro dispersado y el espesor de la capa, ya que se obtienen inicialmente diámetros de partículas mayores que el propio espesor inicial de la mancha.

Implementación al modelado: Evaluación del diámetro crítico

De los anteriores ejemplos, Delvigne introduce de forma implícita el concepto de diámetro de partícula “límite para una dispersión estable”, que denominaremos diámetro crítico (d_{crit}), proponiendo un valor orientativo de 300 μm .

En realidad, se trataría de un rango de diámetros a partir del cual, en función de la densidad del producto dispersado y de las condiciones turbulentas del medio, la dispersión se puede considerar como estable. Otros autores proponen valores mucho más bajos para d_{crit} , entorno de 70-100 μm (Reed et al., 1999).

Vamos a utilizar este diámetro crítico para sintetizar el proceso de intrusión y dispersión en la columna de agua: todas aquellas partículas más pequeñas permanecerán dispersadas mientras que las más grandes irán a la superficie. A pesar de existir partículas más grandes que d_{crit} , nos interesa evaluar la cantidad definitivamente dispersada y no tanto la cantidad máxima dispersable.

3.5.3 *Dispersión y transporte vertical de masa*

Como hemos visto, distinguimos el proceso inicial de intrusión de petróleo en la columna de agua (emulsión aceite-en-agua) del posterior proceso de dispersión y transporte de dichas partículas. El primer proceso es sincopado, función de un oleaje (preferentemente rompiente) y se produce en la zona cubierta por la mancha de contaminante. Por ello, las formulas de intrusión son por unidad de superficie y por unidad de tiempo. La gran mayoría de formulas empíricas no tienen una buena base física conceptual.

Ahora nos interesamos por el proceso de dispersión (vertical) de las partículas: las partículas que se encuentran uniformemente repartidas en la capa de mezcla, se ven sometidas a la dispersión generada por la propia turbulencia del medio. Como vimos en apartados anteriores, esta difusión turbulenta depende de muchos factores, especialmente del viento y del oleaje.

Este proceso de dispersión provoca a la larga una mayor penetración de las partículas en la columna de agua, hasta profundidades importantes. De la monitorización de la contaminación producida por el petrolero *Arrow* en Nova Escocia (Canada, febrero de 1970), Forrester (1971) encontró partículas de unos 100 μm a profundidades entre 50 y 80 m. Según dicho autor, no existía suficiente estratificación de densidades para concentrar una distribución vertical de las partículas. En Korotenko et al. (2000) se reportan partículas hasta los 20m de profundidad.

La evaluación de la variación de la concentración por difusión vertical puede realizarse a partir de la ecuación del transporte (3.15) deducida anteriormente. A este proceso de dispersión turbulenta (vertical) hay que añadir el efecto de la flotabilidad de las propias partículas.

Flotabilidad de las partículas dispersadas

Las partículas o sedimentos en suspensión en la columna de agua, de menor densidad que el agua de mar están sometidas a una cierta flotabilidad. Según su tamaño, la velocidad ascendente tendrá un carácter más o menos turbulento. Concretamente se define el diámetro límite (3.76), a partir del cual tenemos un régimen u otro:

$$d_{lim} = \frac{9,52n_w^{2/3}}{\sqrt[3]{g \cdot \left(1 - \frac{r_o}{r_w}\right)}} \quad (3.76)$$

- régimen laminar para partículas *pequeñas*, fórmula de Stokes:

$$U_{flot} = \frac{g \cdot d^2 \cdot \left(1 - \frac{\rho_o}{\rho_w}\right)}{18\nu_w} \quad (3.77)$$

- régimen turbulento para partículas *grandes*, fórmula de Reynolds:

$$U_{flot} = \sqrt{\frac{8}{3} g \cdot d \cdot \left(1 - \frac{\rho_o}{\rho_w}\right)} \quad (3.78)$$

donde:

- d : diámetro de la partícula [m]
- U_{flot} : velocidad ascendente por flotabilidad [m/s]
- ν_w : viscosidad cinemática del agua [$\sim 1.6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$]

De los estudios experimentales de dispersión natural, se deduce que el tamaño típico de las partículas está situado entorno a los 50-700 μm (Delvigne y Sweeney, 1988). Por tanto, utilizaremos habitualmente la fórmula de Stokes para calcular la velocidad ascendente. Para cada binomio diámetro-densidad, se obtiene un valor de flotabilidad en m/s (ver Figura 3.23).

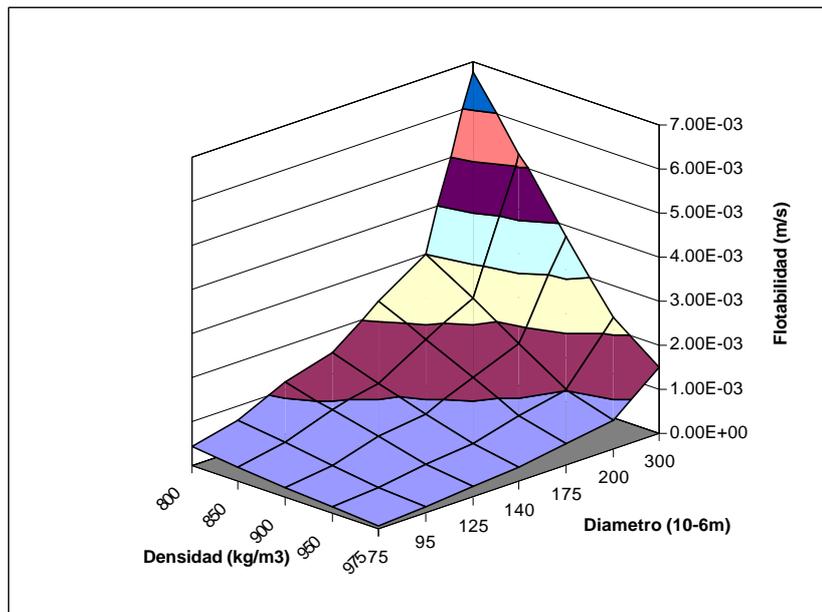


Figura 3.23. Velocidad de flotabilidad [m/s] según densidad y diámetro de partícula

Típicamente, aquellos productos más ligeros (como gasolinas) generan partículas más pequeñas (debido a una menor tensión interfacial). Inversamente, es más probable encontrar partículas mayores generadas de productos más densos y/o viscosos.

Como vimos anteriormente, podemos considerar un tamaño crítico de partícula a partir del cual podemos suponer que no existe flotabilidad a efectos prácticos. Mientras que muchos autores sitúan el diámetro crítico entorno a los 70-100 μm (Varlamov et al., 1999; Koops et al., 2003), no se puede determinar un valor exacto, puesto que va a depender fundamentalmente de las condiciones de mezcla del medio marino (Reed et al., 1999).

Esto se puede generalizar considerando el binomio tamaño-densidad: dado un tipo de producto (densidad) y unas condiciones dadas de turbulencia del medio debido a un viento/oleaje, podemos entonces plantear un valor de diámetro crítico; todas las partículas menores de ese diámetro, formaran parte de una dispersión estable aceite-en-agua.

Vertidos en profundidad

En ciertas ocasiones, se puede producir un vertido en profundidad de algún producto petrolífero. Este puede ser el caso de la rotura o disfuncionamiento de algún oleoducto submarino, o por ejemplo durante la extracción en las plataformas petrolíferas, en las que accidentalmente se pueden expulsar los productos residuales de las perforaciones (*agua producida*) o la filtraciones de los yacimientos. Dos ejemplos conocidos : el segundo mayor derrame que se produjo en la plataforma de Ixtoc (Figura 3.24) o el vertido prolongado de los pecios del *Prestige*.



Figura 3.24. Vertidos en profundidad: accidente del pozo Ixtoc-I, México [Fuente: NOAA]

En estos casos, el vertido tiene un comportamiento bien específico (Mestres, 2002). Por un lado el producto derramado se mezcla intensamente con el agua circundante (en analogía al proceso de difusión de los emisarios submarinos), generándose nuevos compuestos (hidrantes). Por otro lado, la evolución del afloramiento es más difícil de evaluar, puesto que el producto no está inicialmente particulado.

Sedimentación y procesos de degradación

Las partículas dispersadas que penetran en la columna estarán sometidas a la dinámica marina, pudiéndose fragmentar si la turbulencia es muy grande, agregarse con otras partículas o sedimentos en suspensión, o ser degradadas por microorganismos.

Estos procesos pueden ser tenidos en cuenta en el transporte vertical de masa, suponiendo que existe un término de decaimiento de las partículas más pequeñas, más fácilmente *asimilables* por el medio receptor. A efectos prácticos, podemos suponer que a partir de un cierto tamaño de partículas, estas tienden a desaparecer.

3.5.4 *Implementación al modelado del transporte vertical*

El conjunto de mecanismos de transporte y mezcla vertical a tener en cuenta son:

- El transporte advectivo vertical: debido a la relativamente pequeña componente vertical de las corrientes
- El transporte difuviso / turbulento: mezclado debido al gradiente de velocidades y a la difusión vertical
- La flotabilidad: término ascendente, función del tamaño de partículas y de la densidad del contaminante

Del transporte vertical de masa de un derrame en superficie destacamos los siguiente procesos y parámetros de control:

| Proceso | Parámetros |
|--|---|
| 1) Fraccionado de la mancha superficial y penetración de las partículas de petróleo en profundidad | <ul style="list-style-type: none"> • Energía de oleaje (altura de ola, viento) • Tipo de producto derramado (viscosidad) |
| 2) Generación de una capa de mezcla sub-superficial (2-3m) que encierra partículas de amplio rango de tamaños. Perfil vertical de concentración uniforme | <ul style="list-style-type: none"> • Profundidad de mezcla (altura de ola, viento) • Concentración del producto dispersado: <ul style="list-style-type: none"> - turbulencia - densidad del producto |
| 3) Dispersión de las partículas más pequeñas a profundidades mayores (40-50m.) | <ul style="list-style-type: none"> • Turbulencia • Perfil de densidades • d_{crit} <ul style="list-style-type: none"> - distribución partículas - densidad producto |
| 4) procesos a más largo plazo de degradación de las partículas dispersadas permanentemente (disolución, sedimentación, etc.) | <ul style="list-style-type: none"> • Presencia de sedimentos, y microorganismos |

Por tanto, de cara a la implementación al modelado seguiremos los siguientes pasos:

- Evaluación de la energía de mezcla : fijar un umbral de viento / oleaje para poder determinar si existe dispersión vertical o no, y conocer el nivel de turbulencia del medio (difusión turbulenta en la capa de mezcla)
- Evaluación de la viscosidad y espesor iniciales de la mancha superficial : para determinar si existirá dispersión, cual será el diámetro crítico (d_{crit}), así como el porcentaje máximo de producto dispersado que cabe esperar (Q_{max})
- Evaluación de la extensión $A(t)$ en superficie de la mancha, susceptible de dispersarse: para el cálculo del volumen total dispersado en cada instante de tiempo

3.6 Conclusiones sobre los procesos de transporte

Sobre las procesos de transporte

Como hemos visto la circulación en el océano es el resultado de la superposición de forzamientos que actúan a escalas temporales y espaciales muy diversas. Los procesos de transporte horizontal son predominantes sobre los verticales; sin embargo, las corrientes tienen una componente fluctuante que se traduce en una turbulencia y unos gradientes verticales, que finalmente generan mezcla vertical.

Los hidrocarburos en general son más ligeros que el agua de mar; por tanto, el transporte y dispersión se concentrará en las capas más superficiales del mar. Pero precisamente es en esta capa más superficial en la que interactúan más procesos; fundamentalmente son el viento y el oleaje los que transmiten mayor movimiento y mayor turbulencia en esta capa de mezcla.

Por otro lado, los hidrocarburos tienen un comportamiento difusivo propio: se esparcen mecánicamente como respuesta al desequilibrio de las fuerzas de extensión-contracción de la tensión superficial y de la fuerza de gravedad. Sin embargo, este comportamiento sólo se observa en condiciones de poca agitación, con corrientes nulas: la turbulencia oceánica es superior a este proceso pseudo-difusivo. Por ello, la agitación del medio tiende a fraccionar las manchas, reduciendo el efecto de esparcimiento propio.

Sobre la implementación al modelado

El transporte y dispersión de un contaminante en el medio marino se rigen por las ecuaciones de convección-difusión (o de conservación de la masa). Como veremos en el Capítulo IV, existen diversos métodos de cálculo para resolver estas ecuaciones. Sin embargo, será necesario incorporar al modelo de transporte toda la información relativa a las corrientes y condiciones de turbulencia del medio. Esto pasa por el modelado previo de la hidrodinámica.

Por razones de una capacidad de cálculo limitada, el modelado de la hidrodinámica se centra a una escala espacio-temporal determinada. De esta forma, todos aquellos procesos de sub-escala no pueden ser reproducidos por el modelo pero son tenidos en cuenta mediante su parametrización (James, 2002). Como vimos, un claro ejemplo de ello es la introducción del concepto de la difusión turbulenta como aquel término de transporte debido a las fluctuaciones de las velocidades (Tabla 3.21).

En dominios de meso-escala (modelos regionales de resolución ~ 5km), los procesos de advección son predominantes, mientras que a pequeñas escalas, no se pueden obviar los procesos difusivos (turbulentos). Generalmente, esto suele evaluarse mediante el número de Péclet, Pe , que nos da la relación entre los procesos advectivos y los difusivos:

$$Pe = \frac{U \cdot L}{K} \quad (3.79)$$

donde U es la velocidad, L la longitud característica del dominio y K la difusividad horizontal. En definitiva, como veremos en el Capítulo IV, la elección de los modelos hidrodinámicos y de transporte vendrá dado por la escala de resolución del problema.

A modo de recapitulación, destacamos los aspectos más importantes a tener en cuenta en el modelado del transporte y dispersión de hidrocarburos en el mar:

- El volumen inicialmente derramado en el mar se separa en diversas partes o componentes: evaporada, flotando en superficie, dispersada en la columna de agua y disuelta. De cara al transporte y degradación, cada una de estas componentes se comportará de forma distinta, pudiendo interactuar entre sí.
- La componente más importante suele ser la que flota en superficie en forma de manchas de petróleo (la *marea negra*); así pues, buena parte del contaminante es transportado en la capa superficial del mar. Será fundamental reproducir con mayor precisión los procesos advectivos y turbulentos en esta capa superficial de mezcla, puesto que es donde se concentran los mayores gradientes de las velocidades horizontales.
- El viento y el oleaje actúan como forzamientos principales en (sub-)superficie, generando un arrastre conocido comúnmente como el “factor del 3%”. Sin embargo, en el caso de los productos petrolíferos esto no siempre se observa en la realidad pues existen otras interferencias entre viento-olas-corrientes, pudiendo considerar que existe un término adicional de arrastre directo viento-aceite.
- Los procesos verticales de mezcla son cruciales si queremos reproducir el transporte o *transferencia* vertical de masa: el oleaje provoca la penetración de contaminante en la columna de agua que puede quedar definitivamente dispersado en forma de partícula. Por otra parte, esta transferencia vertical tiene consecuencias en el transporte horizontal: en profundidad, la influencia del viento deja de sentirse, el volumen dispersado se desplaza mucho más lentamente y según otro patrón de circulación. De nuevo, las propiedades del contaminantes también juegan un papel fundamental en este transporte vertical
- Como ya hemos apuntado, las propiedades físicas *cambiantes* del contaminante intervienen en el transporte y dispersión. Por ello, será necesario disponer de un modelo que nos dé la evolución de dichas propiedades, en particular su densidad y viscosidad, como veremos en el apartado siguiente
- En función de la escala de resolución adoptada (del dominio de estudio), el modelado hidrodinámico podrá reproducir unos patrones de circulación determinados. En función de ello, el modelo de transporte podrá reproducir más o menos acertadamente los anteriores procesos de transporte y difusión turbulenta.

Finalmente no hay que olvidar que existen toda una serie de fenómenos que son todavía objeto de estudio y que se producen precisamente en la superficie del mar. Entre ellos está la formación de las celdas de Langmuir que favorecen el mezclado vertical o la influencia de la presencia de hielo (deshielo) en la dispersión y *atrapamiento* del volumen derramado.

| Autor | Rango valores | Condiciones experimentales |
|-----------------------|---|---|
| ASCE, 1996 | 1-100 m ² /s | |
| Elliott et al. 1992 | Kh = 50 – 780 m ² /s Kh = 2.5e3 · u ² | Cálculo a partir de los gradientes de velocidades (componente mareal) |
| Okubo (Yapa) | Kh = 2.7e-7 t ^{1.34} | |
| Morales et al. 1997 | Kh = [272.8 Vs + 21.1 W ₁₀] 1e-4 Kz = [39.7 Vs + 3.1 W ₁₀] 1e-4 | para W ₁₀ < 14 m/s |
| Proctor et al. 1994 | Kh = 10 m ² /s Kz = 0.005 m ² /s | Corrientes 0.05 – 0.15 m/s Vientos 5 – 10 m/s |
| Rye et al., 1998 | Kz = 1e-2 – 1e-4 m ² /s | |
| Thorpe, 1984 | Kz = 0.0015 · W ₁₀ | |
| Varlamov et al., 1999 | Kh = 200 m ² /s Kz = 1e-4 m ² /s | Valores mínimos (Kh background = 40 m ² /s) |
| Sugioka et al., 1999 | Kh = 10 – 55 m ² /s Kz = 1e-5 – 1e-6 m ² /s | |
| | Kh, Kz : difusión turbulenta horizontal y vertical | u : velocidad corriente mareal W ₁₀ : velocidad viento |

Tabla 3.21. Rango de valores de la difusión turbulenta

4. Procesos físico-químicos de envejecimiento

Como ya hemos apuntado, el petróleo y sus derivados – en general todos los hidrocarburos, tienen un comportamiento muy particular una vez derramados al medio marino. Su composición varía a lo largo del tiempo y los agentes externos (meteoros) alteran sus propiedades físicas.

De esta forma, los hidrocarburos son contaminantes no-conservativos y no-pasivos puesto que interactúan parcialmente con el medio marino. Para poder prever el comportamiento de dichos contaminantes deberemos analizar los principales procesos de tipo físico-químico que intervienen en el envejecimiento.

En la siguiente Figura 3.25, se representa parte de ellos, y en la Tabla 3.22 se describen sus principales características.

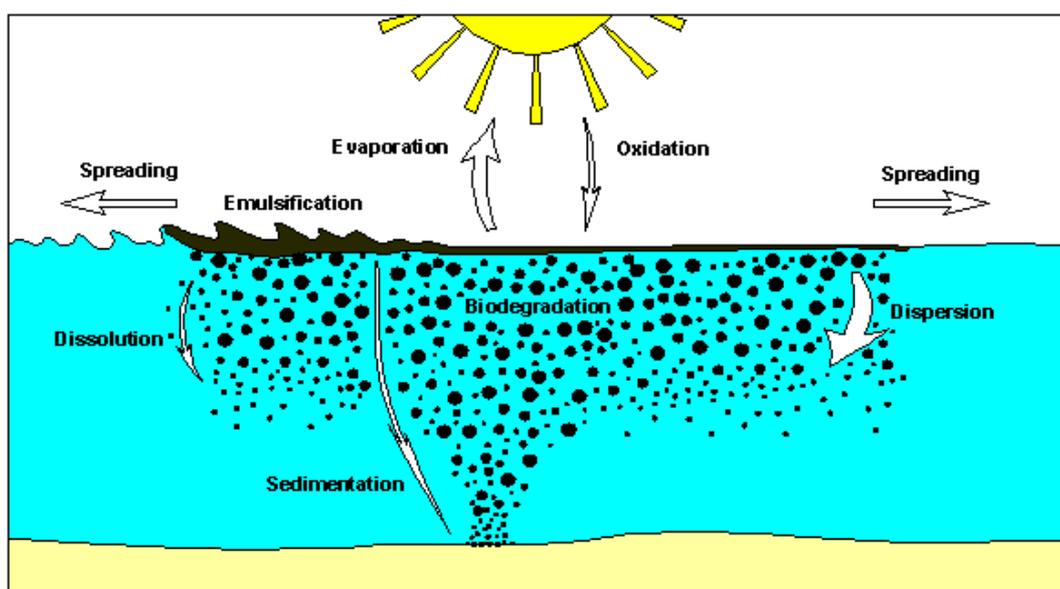


Figura 3.25. Procesos de envejecimiento en el mar de los hidrocarburos (API, 1999)

El estado del conocimiento sobre estos procesos es relativamente reciente: a medida que el consumo de petróleo en el mundo ha ido aumentando y que los episodios de contaminación se han agravado, la comunidad científica ha ido profundizando en el conocimiento de estos procesos. El objetivo siempre ha sido el poder comprender y reproducir el conjunto de procesos, empezando siempre con una base empírica y experimental.

La incorporación de estos procesos en el modelado está todavía en desarrollo (Tabla 3.23).

| Proceso | Descripción y Condicionantes | Magnitud | Intervalo tiempo |
|--------------------------------------|---|--|-----------------------------|
| Esparcimiento | <ul style="list-style-type: none"> • Extensión natural en superficie en forma de fina capa • Observable en espacios abrigados | Principal fenómeno expansión en aguas abrigadas. Sin relevancia en mar abierto | < 1 día (primeras horas) |
| Evaporación | <ul style="list-style-type: none"> • Perdida fracciones ligeras • Retardante del proceso de emulsionado | Importante para productos ligeros (>70%). Sin relevancia en productos pesados | < 1 día (primeras horas) |
| Emulsionado (agua-en-aceite) | <ul style="list-style-type: none"> • Incorporación de agua en el producto • Drástico aumento de la viscosidad • Limitante del otros procesos químicos (biodegradación) | Importante para productos pesados (>80%). Inexistente en productos ligeros | 1 día - 1 semana |
| Dispersión vertical (aceite-en-agua) | <ul style="list-style-type: none"> • Penetración de partículas del producto en la columna de agua • Aumento de la extensión de la contaminación en el medio y de su disponibilidad a la biota | Importante en productos medios o poco emulsionados (>50%) | 1-2 semana |
| Disolución | <ul style="list-style-type: none"> • Perdida fracciones solubles • Aumento toxicidad en el medio acuoso • En competencia con la evaporación | Poco importante (<5%) o inexistente en función de la composición química | Primeros días |
| Foto-oxidación | <ul style="list-style-type: none"> • Conjunto reacciones de ciertos compuestos por los rayos UV • Potencia la biodegradación | Poco importante a corto plazo | Semanas |
| Biodegradación | <ul style="list-style-type: none"> • Descomposición en compuestos simples por acción organismos • Limitado en caso de presencia compuestos tóxicos en el producto | Poco importante a corto plazo | Semanas |
| Sedimentación | <ul style="list-style-type: none"> • Precipitación al fondo marino de las partículas agregadas a otros sedimentos o partículas en suspensión • Más importante en zonas costeras | Poco importante en volumen | Semanas |

Tabla 3.22. Principales procesos físico-químicos de transporte y envejecimiento de los hidrocarburos

| Proceso | Estado del conocimiento | | | Factores que intervienen |
|--------------------------------------|-------------------------|----------|--------|--|
| | Física | Modelado | | |
| | | | | I: Interno E: Externo |
| Esparcimiento | *** | ** | E | Densidad y viscosidad Estado del mar |
| Evaporación | *** | ** | I E | % fracción ligera importante Estado emulsionado Viento, Temperatura y exposición solar |
| Emulsionado (agua-en-aceite) | ** | * | I E | Elevado contenido (relativo) en asfaltenos (>3%) Viscosidad inicial media-alta Energía mezclado suficiente |
| Dispersión vertical (aceite-en-agua) | ** | * | I E | Viscosidad inicial media-alta Grado emulsionado medio Alta energía de mezclado |
| Disolución | *** | * | I E | Presencia de compuestos solubles Mar en reposo, baja evaporación |
| Biodegradación | * | * | I E | Bajo % en aromáticos Bajo % en hidrocarburos largos Presencia de nutrientes (N, O, etc.) |

Tabla 3.23. Factores que intervienen en el envejecimiento y su comprensión en el modelado

4.1 Evaporación

El petróleo natural y sus refinados están constituidos por una mezcla de varios hidrocarburos, unos más volátiles que otros. Inmediatamente tras el derrame del producto, las componentes más ligeras se evaporan, dejando un residuo más denso y viscoso, más susceptible de emulsionarse. El proceso de evaporación de un compuesto puro es bien conocido, sin embargo en el caso del petróleo o de otros productos “multicomponentes” el proceso resulta mucho más complicado.

La evaporación *en laboratorio* es bien conocida por la industria petrolífera, puesto que se trata del principal proceso de refinado. Sin embargo, cuando la evaporación se produce en el medio natural, los factores que intervienen resultan mucho menos obvios, interactuando entre si. No resulta pues sorprendente que exista mucho menos conocimiento respecto a los derrames en el medio marino.

Este proceso de evaporación depende, además de las propiedades y composición del hidrocarburo, de las condiciones ambientales (viento y temperatura) y de la extensión superficial de la mancha.

El porcentaje de eliminación del volumen derramado debido a la evaporación puede variar desde el 100% para aquellos productos más ligeros como las gasolinas, hasta poco más de un 5-10% para los productos residuales (fuel-oil pesados). De cara a la respuesta tras un derrame, será pues fundamental conocer la naturaleza del producto, en particular

la proporción de componentes volátiles, asociadas a un peligro de explosión y que suelen ser los compuestos más tóxicos.

La evaporación empieza inmediatamente tras el derrame, prolongándose desde unas pocas horas a unos cuantos días según el producto. Nos puede interesar conocer la evolución de este proceso, pues :

- De cara a la gestión inmediata de un vertido, es necesario conocer cuanto producto se evaporará y cuanto permanecerá en el medio (flotando o dispersado). Para ello basta con determinar la composición química del derrame para saber la *tasa máxima de evaporación*. En una primera aproximación se puede considerar que aquellos compuestos de menos de 15-16 carbonos (fracciones por debajo de los 270°C de punto de ebullición) van, tarde o temprano a evaporarse (Lehr, 2001). En los productos más pesados, como en el caso del fuel-oil derramado por el *Prestige*, el porcentaje de estas fracciones volátiles es del orden del 4% (IFP, 2003).
- De cara a prever el comportamiento del producto petrolífero, es importante conocer la velocidad o *cinética de la reacción*. Esto es mucho más difícil de evaluar pues intervienen tanto factores internos (composición) como externos (viento, temperatura, etc.). Por otro lado, este proceso interactúa con el resto de reacciones físico-químicas del envejecimiento, provocando cambios en la reología del producto derramado.

Estudio del proceso de evaporación

El proceso de evaporación de un compuesto puede realizarse bajo distintas circunstancias, en condiciones de temperatura y presión variables o fijas (condiciones isotérmicas o isobáricas). La evaporación que se produce a lo largo de los procesos de destilación (bajo cambios de presión y temperatura) no se corresponde con las condiciones de evaporación de un producto derramado en el medio marino. A esta última podríamos denominarla *evaporación de superficie*, realizada a temperatura y presión constantes.

Recordando la teoría de los gases, un compuesto líquido puro derramado en una superficie A se evaporará, en condiciones estacionarias, según :

$$N = \frac{k \cdot A \cdot P}{R \cdot T} \quad (3.80)$$

donde :

- N : flujo molar [mol/s]
- P : presión de vapor [1 atm = 10⁵ Pa]
- k : coeficiente de transferencia de masa [m/s]
- A : extensión del derrame [m²]
- R : constante de los gases = 8.314 Pa x... 8.206e-5 atm·m³ / (mol · K)
- T : temperatura ambiente [K]

El coeficiente de transferencia de masa indica a que velocidad se realiza el intercambio líquido-gaseoso. Este coeficiente tiene en cuenta no solo las condiciones exteriores que

favorecen la evaporación (e.g. viento en superficie) pero también los posibles fenómenos de difusión al interior del líquido cuando existen diversos compuestos. Existen diversas expresiones para el coeficiente de transferencia de masa K , con un valor situado entre los 0.5 y 2 cm/s, típicamente función del viento actuante (Lehr, 2001):

$$K \cong 2 \cdot 10^{-3} \cdot W^{0.78} \quad (3.81)$$

El proceso de evaporación está ligado a la extensión superficial de la mancha, es decir a mayor extensión (mayor relación área / volumen), la evaporación será mayor y/o más rápida. De esta forma, la evaporación en el medio marino estará ligada al proceso de esparcimiento superficial.

De la anterior expresión y suponiendo que el volumen del producto se relaciona con el área (y el espesor), el proceso de evaporación se rige según una ley de cinética de primer orden (3.82), es decir que la variación es función del volumen existente en un instante dado:

$$\begin{aligned} \Delta V(t) &\sim -S \cdot V, \quad S > 0 \\ \Rightarrow \frac{dV}{dt} &= -SV \end{aligned} \quad (3.82)$$

La dificultad para comprender como se produce la evaporación de un producto formado por distintos compuesto reside en relacionar la presión de vapor del líquido con sus propiedades cambiantes (Stiver y Mackay, 1984). A medida que las fracciones más ligeras de un petróleo se evaporan, provocan una disminución de presión total de la mezcla residual. Existen dos aproximaciones para calcular los cambios de esta presión de vapor : una aproximación mediante pseudo-componentes (Lehr, Soares, etc.) o mediante una formulación analítica (ADIOS, etc.).

- “*Método analítico*” o *de exposición*

Mediante un planteamiento simplificativo basado en diversos ensayos en laboratorio, Stiver y Mackay (1984) desarrollan una formulación en la que se asume que el producto está formado por un único compuesto. En esta aproximación, la variación de la presión de vapor se expresa como función de la fracción evaporada.

A partir de la expresión anterior (3.80), estos autores definen la variable adimensional $\theta(t)$ *exposición de evaporación*, característica de la expansión y exposición de la mancha, que relaciona el volumen de vapor sobre el volumen del líquido:

$$q = \frac{K_{trans} \cdot A \cdot t}{V_0} \quad (3.83)$$

Por otro lado se define el ratio entre la concentración del compuesto (supuesto único) en la fase gaseosa (P / RT) y la líquida ($1 / v$), denominada constante de la ley de Henry:

$$H = \frac{P}{R \cdot T \cdot v} \quad (3.84)$$

De esta forma, la variación de la evaporación se expresará como :

$$\frac{dF}{dq} = \frac{P \cdot v}{R \cdot T} \cdot q \quad (3.85)$$

La anterior expresión tienen solución analítica únicamente en el caso de un líquido puro. En el caso más general, el término H se define como función de la fracción evaporada F : la variable principal vapor de presión será función de la composición del compuesto, del porcentaje evaporado. De esta forma, Stiver y Mackay (1984) proponen unas relaciones sencillas entre temperatura de ebullición de la fase líquida (T_B), presión de vapor y fracción evaporada, adoptando las expresiones lineales siguientes :

$$\begin{aligned} \ln H &= A - B \frac{T_B}{T} \\ T_B &= T_0 + T_G \cdot F \end{aligned} \quad (3.86)$$

donde:

- F : fracción evaporada [tanto por uno o 1/100]
- T_B : punto de ebullición [°K]
- T_G : pendiente del ajuste lineal ($T_b - F$)
- T_0 : punto inicial de ebullición [°K] ($F = 0$)
- A, B : parámetros de ajuste

Reordenando los términos anteriores se obtiene la relación propuesta de la variación de la evaporación:

$$\frac{dF}{dq} = \exp \left[A - \frac{B}{T} (T_0 + T_G F) \right] \quad (3.87)$$

A partir de diversos ensayos realizados en laboratorio, dichos autores proponen un ajuste para $A = 6.3$ y $B = 10.3$. De esta forma, la ecuación de la evaporación según la aproximación analítica es :

$$\begin{aligned} F(t) &= \frac{T}{10.3 \cdot T_G} \ln \left[1 + 10.3 \cdot \left(\frac{T_G}{T} \right) \cdot q \cdot \exp \left(6.3 - 10.3 \cdot \frac{T_0}{T} \right) \right] \\ q &= \frac{K_{trans} \cdot A \cdot t}{V_0} \end{aligned} \quad (3.88)$$

La evaporación según esta aproximación analítica se describe mediante un esquema en diferencias :

$$\Delta F = \exp \left[A - \frac{B}{T} (T_0 + T_G F) \right] \cdot \left(\frac{k_{trans}}{e} \cdot \Delta t \right) \quad (3.89)$$

donde

- ΔF : variación de la evaporación en un Δt [tanto por uno]
- V_0 : volumen del producto [m^3], siendo $Area = V_0 / e$
- e : espesor de la mancha en superficie [m]

Hay que destacar que el punto de ebullición líquido no se corresponde con la temperatura más usual del punto de ebullición real (o *True Boiling Point*, TBP) (Reed et al., 1999). Esto obliga a realizar unos cálculos previos para obtener la información necesaria (ver detalles en NOAA, 1994). Así, en la primera versión del modelo ADIOS, se proponen unos ajuste de los parámetros de destilación: en el caso de no disponer de datos sobre las curvas de destilación fraccionada (*cuts*), se pueden utilizar las expresiones que relacionan los parámetros T_G y T_0 con la densidad del hidrocarburo, en función de si se trata de un refinado o de un crudo (ver Tabla 3.24).

| | T_G (pendiente) | T₀ (IBP) |
|---|----------------------------------|----------------------------|
| Refinados | 388.19 - 3.8725 * API | 654.45 - 4.6588 * API |
| Crudos | 985.62 - 13.597 * API | 532.98 - 3.1295 * API |
| donde $API^o = 141.5 / \rho - 131.5$, ρ densidad relativa | | |

Tabla 3.24. Ajuste de los parámetros de destilación (NOAA, 1994).

A partir de estas relaciones, en una primera aproximación el método se simplifica mucho, reduciendo los datos necesarios del hidrocarburo.

Finalmente, el método analítico es válido para un rango dado de productos y tasas de evaporación. En particular, Stiver y Mackay (1984) destacan que el anterior ajuste H – TB (3.86) da valores de evaporación excesivos a partir de $T_B > 550$ °K. Eso se traduce, en función del producto, a un umbral de evaporación máximo del 30-50%.

- “**Método de las pseudo-componentes**”

En esta aproximación se considera el producto formado por una serie limitada de compuestos reagrupados según un rango de pesos moleculares o puntos de ebullición. Así, cada fracción o pseudo-componente considerada se evaporará distintamente, según la misma expresión (3.80) presentada anteriormente :

$$\frac{dF}{dt} i = \frac{[K_{trans} \cdot P \cdot fm \cdot v] i}{R \cdot T} A \quad (3.90)$$

donde :

- R : constante de los gases (= 8.206e-5 atm·m³ / mol / K)

- T : temperatura ambiente [K]
- A : extensión superficial del producto derramado [m²]

y para cada componente (i)

- F : volumen evaporada [g]
- P : vapor de presión a temperatura T [atm]
- fm : fracción molar relativa
- v : volumen molar relativo [m³/mol]
- K_{trans} : coeficiente de transferencia de masa

Las propiedades de cada pseudo-componente (i) serán promedio de los compuestos (cortes de destilación) a los que representa. De esta forma, asumiendo la ley de Raoult de mezcla ideal, se puede considerar que la evaporación total es la suma de las evaporaciones parciales. El ratio de evaporación de cada fracción (Fi) depende del resto de componentes a través de la fracción molar del conjunto (fm). Por ello es necesario resolver el conjunto de ecuaciones diferenciales (3.90) simultáneamente para cada componente (i) para evaluar la fracción y la suma total evaporadas (ver comentarios Lehr et al., 2000). El volumen molar relativo puede estimarse suponiendo que cada pseudo-componente es un conjunto de n-alcanos y utilizando una relación empírica entre volumen molar y puntos de ebullición (Lehr, 2001).

Por otro lado, la expresión más utilizada del coeficiente K_{trans}(i) es la propuesta por Mackay y Matsugu (1973):

$$K_{trans_i} = 0.029 \cdot W^{0.78} \cdot L^{-0.11} \cdot Sc_i^{-0.67} \quad (3.91)$$

donde:

- K_{trans} : transferencia de masa [m/s]
- W : velocidad del viento sobre la mancha [m/s]
- L : longitud característica en la dirección del viento [m]
- Sc_i : el numero de Schmidt de la componente (i)

El número de Schmidt representa el cociente entre la viscosidad cinemática del aire sobre la difusividad molecular de cada compuesto (i). Generalmente se suele adoptar un valor promedio para Sc ~ 2.7 (Sebastiao y Soares, 1995).

Existirá una diferencia notable del resultado en función del valor de la temperatura adoptado en la expresión (3.90) según se considere la temperatura del agua en la superficie, la de la atmósfera o la del producto derramado (Lehr, 2001). En el último caso, debido a la radiación solar, las manchas de petróleo se calientan mucho más, habiendo una alternancia noche/día de la evaporación (Rasmussen, 1984).

Como ejemplo se pueden ver los ejercicios realizados por Sebastiao y Soares (1995, 1998) o por Rasmussen (1985) en los que se consideran entre 6 y 8 componentes, desde parafinas hasta residuos.

- **Fórmulas empíricas o experimentales**

Como hemos visto hasta ahora, existen dos aproximaciones para evaluar la evaporación, más concretamente para calcular el efecto del cambio de la presión de vapor en la evaporación.

Existe por otro lado planteamientos mucho más simples, utilizando expresiones empíricas que son ajustadas a partir de experimentos y observaciones.

Entre ellas, Fingas (1999a, 1999b) establece una relación directa entre tiempo y porcentaje evaporado, mediante unos parámetros de ajuste para cada hidrocarburo ensayado. Las expresiones utilizadas son del tipo:

$$F = [C_1 + C_2(T - 273)] \cdot \ln\left(\frac{t}{60}\right) \quad (3.92)$$

donde:

- F : fracción evaporada [tanto por uno]
- T : temperatura ensayo [°K]
- C₁, C₂ : parámetros de ajuste para cada producto

Los resultados de este planteamiento tan práctico son presentados en forma de tablas, fácilmente consultables. Sin embargo, en ciertos casos los resultados no se ajustan demasiado bien a la realidad (Lehr, 2001).

Para comparar la influencia de cada uno de los parámetros que aparecen en el proceso de evaporación, en la Figura 3.26 siguiente se compara la evolución de dicho proceso bajo distintas circunstancias, adoptando el método analítico. Se compara un caso de referencia (con T=15°C, espesor(e) = 0.001 m, viento(W) = 8 m/s) con tres otros casos (con T=20°C, espesor = 0.005 y viento = 15 m/s). Se ha utilizado un crudo genérico con T₀ = 300K y T_G=500K .

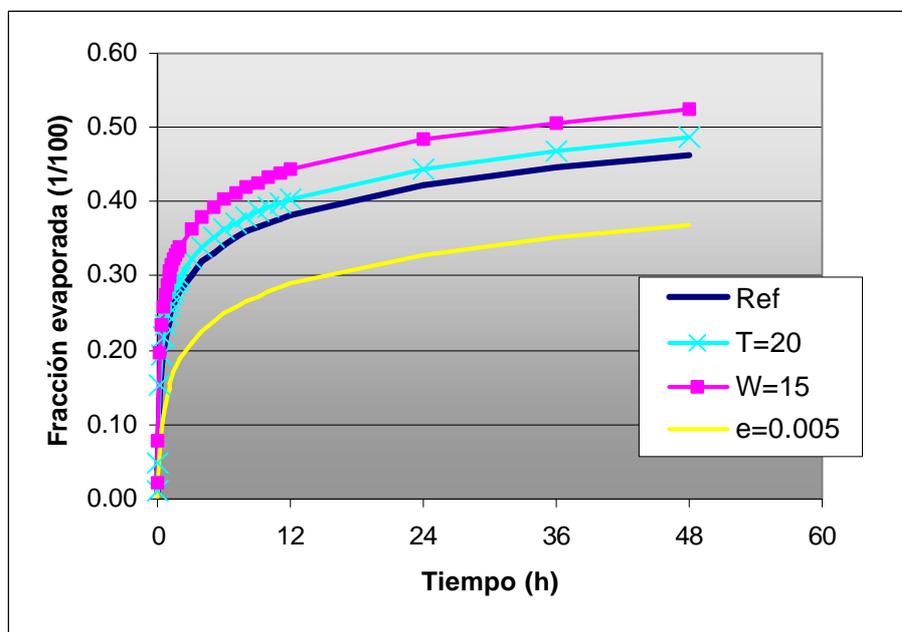


Figura 3.26. Influencia de los parámetros en la evaporación, respecto un caso de referencia

Como vemos, de todos los parámetros que intervienen el factor que más influencia es el espesor (o relación área / volumen vertido), mientras que el viento o la temperatura afectan en menor proporción.

Conclusiones de cara al modelado

Hoy en día no existe demasiado conocimiento de tipo experimental que haya derivado en una formulación realista. La formulación analítica de Stiver y Mackay pierde parte de su simplicidad al tener que introducir una metodología para obtener los parámetros de entrada que no se corresponden con los datos estándares de destilación (Reed et al., 1995). A pesar de ello, su facilidad y simplicidad de implementación hace que sea el método más empleado en muchos modelos de envejecimiento del petróleo y refinados (NOAA, 1994; Al-Rabeh et al., 2000). Por otro lado, se pueden derivar expresiones tabuladas de la evaporación, función exclusiva del espesor superficial de la mancha, del viento dominante y del tipo de producto derramado.

En opinión de ciertos autores, la formulación anterior suele generar resultados menos exactos, sobreestimando en ciertos casos la evaporación. Pero más importante si cabe, dicho método no puede reproducir la evaporación de ciertos compuestos específicos de los productos petrolíferos. En ciertas ocasiones, de cara a la respuesta de un vertido puede ser importante conocer los niveles de aquellos compuestos más tóxicos que se evaporan a la atmósfera como los BTEX. Para ello, habrá que hacer uso de la aproximación de las pseudo-componentes.

Por otro lado, la formulación de las pseudo-componentes requiere disponer de la composición del producto derramado (fraccionamiento en los compuestos tipo) así como un tiempo de cálculo importante. En la 2ª versión del modelo ADIOS de envejecimiento físico-químico, se ha implementado un metodología elaborada para evaluar cada uno de los parámetros de la evaporación, en función de disponer o no de datos sobre el vertido (Lehr et al, 2002).

Es importante destacar que las anteriores expresiones reproducen el proceso de evaporación de un producto fluido derramado instantáneamente y sin interacción con otros procesos. En el caso de querer reproducir el comportamiento de un vertido continuo, será necesario discretizar temporalmente el proceso, aplicando a cada intervalo de tiempo y de forma independiente alguna de las expresiones anteriores. De esta forma, pueden coexistir en un mismo tiempo, producto fresco y producto envejecido.

A modo de resumen, de cara al modelado de la evaporación debemos retener los parámetros que intervienen en el proceso :

- a mayor extensión, más rápido se produce la evaporación
- a mayor efecto de arrastre (viento en superficie) y/o menor espesor de la mancha, mayor transferencia de masa fluido-gas y por tanto más rápido se evapora
- los productos más ligeros, de mayor presión de vapor, se evaporan más rápido
- para productos inicialmente viscosos, menor transferencia de masa (ralentizado por efecto de difusión interna)

Como hemos visto, el proceso de evaporación se produce muy rápidamente, concentrándose en las 12h-24h primeras horas. En el caso de los productos pesados, la tasa de evaporación es muy reducida debida al porcentaje de fracciones ligeras. Esto quiere decir que en una situación de emergencia por un derrame, la evaporación estará seguramente en un estado ya avanzado cuando el producto haya sido localizado y evaluada la cantidad vertida. El esfuerzo de previsión del proceso debe concentrarse

entonces en evaluar la cantidad máxima que se evaporará, teniendo en cuenta la composición del producto y el estado de la mar como efecto retardante.

Aspectos no resueltos

Diversos aspectos teóricos no han sido todavía bien resueltos. Por un lado, es sabido que la evaporación puede disminuir por efecto de espesores grandes : el proceso no es uniforme en todo el espesor, produciéndose un gradiente de concentraciones de distintos los compuestos del producto petrolífero (Lehr, 2001).

En este sentido, diversos autores han observado que en ciertas ocasiones se forma una capa o costra superficial constituida por compuestos más pesados (ceras, asfaltenos) que dificultan el progreso de la evaporación (Stiver y Mackay, 1984). Lo mismo sucede cuando un derrame no tiene un espesor uniforme en toda la mancha: la evaporación se realizará de forma distinta.

Por otro lado, y como veremos a continuación, la evaporación está muy ligada al proceso de emulsión. En ciertos modelos se tiene en cuenta, de forma empírica, la disminución de la evaporación por incorporación de agua en la mezcla (NOAA, 1994).

4.2 Emulsión *agua-en-aceite*

De forma natural, la energía del oleaje tiende a mezclar el petróleo con el agua marina, formándose en ciertos casos una emulsión “agua-en-aceite”. Este nuevo producto tendrá mayor densidad y viscosidad que la inicial y será más inalterable frente a agentes externos – denominado eufemísticamente *mousse de chocolate* (ver fotografías de la Figura 3.27). Generalmente, se trata de un proceso crítico de cara a la recuperación del producto derramado, ya que a partir de una cierta viscosidad, el bombeo resulta imposible. En ciertos casos, se alcanzan proporciones de agua en la mezcla del 80%, multiplicando el volumen de contaminante (ahora petróleo y agua) hasta cinco veces el volumen vertido inicial.

Esta emulsión reduce dramáticamente la posibilidades de tratar la mezcla con dispersantes u otros productos, resultando muchos más resistente a los lentos procesos de biodegradación y por tanto de la recuperación natural del medio dañado. El problema se agrava todavía más cuando la emulsión, en su derivar por el mar, va incorporando sedimentos y otras partículas, mezclándose finalmente con la arena de la costa. El residuo finalmente a recuperar en las playas se ha multiplicado hasta diez veces. Además, el contaminante que llega a la costa ya no es un producto combustible (incinerable) sino un residuo inerte que se ha mezclado con muchos otros productos y objetos flotantes y por tanto más difícil de tratar.



Figura 3.27. Fuel-oil del *Prestige* con tres grados diferentes de emulsionado:

Foto inferior: Incorporación de flotantes a la emulsión.
[Fuente: La Voz de Galicia, Min. Medio Ambiente, El País]

Un detalle importante de cara a la Previsión, es que la mezcla emulsionada petróleo-agua (+sedimentos) va aumentando de densidad, y como veremos más adelante tiende a la densidad del agua marina. Esto tendrá consecuencias desde el punto de vista de su deriva, pues al acercarse a las aguas continentales menos densas y más turbias (derivada de los aportes fluviales) pueda llegar a precipitar en los fondos marinos. Esta tendencia se ha observado en repetidas ocasiones: cuando la marea negra se acerca a la costa, tiene la tendencia a hundirse en la columna de agua, haciéndose ilocalizable desde el aire.

Proceso de formación de las emulsiones

Llamamos emulsión a aquella mezcla o suspensión coloidal de un líquido en otro líquido, siendo inmiscibles entre ellos. Para ello, además de existir una fuente turbulenta o de energía de mezclado, es necesario un compuesto emulsionante que favorezca la

dispersión estable entre los líquidos. Estos compuestos reducen la tensión interfacial entre líquidos, facilitando la formación y estabilización de pequeñas partículas dispersadas de un líquido en el otro. A estos compuestos se les llama tensioactivos o surfactantes.

Los surfactantes, debido a su carácter anfipático, están formados por dos extremos de distinta solubilidad: una parte alargada hidrófoba (liposoluble) y otra hidrófila más corta (soluble en agua). La parte soluble en agua está formada por un cabeza aromática polar. La otra parte, soluble en compuestos orgánicos, está formada por largas cadenas de hidrocarburos alifáticos (soluble en el aceite/petróleo). Según la relación de la estructura hidrófoba/hidrófila del surfactante, este potenciará un proceso de emulsionado u otro (Oebius, 1999): partículas de aceite dispersas agua (lo que llamamos comúnmente dispersión vertical) o partículas de agua dispersas en el petróleo (llamado emulsión agua-en-aceite).

Para que se formen emulsiones tipo “agua-en-aceite” (*emulsión inversa*), los surfactantes deben orientan de tal forma que encierren las partículas de agua con las cabezas aromáticas polares en su interior, con las colas en la fase del aceite (ver Figura 3.28). (Nota: el mecanismo es inverso en el caso de una emulsión aceite-en-agua, siendo la parte alifática la que retiene las partículas de aceite/petróleo dispersadas en el agua, actuando como los conocidos detergentes).

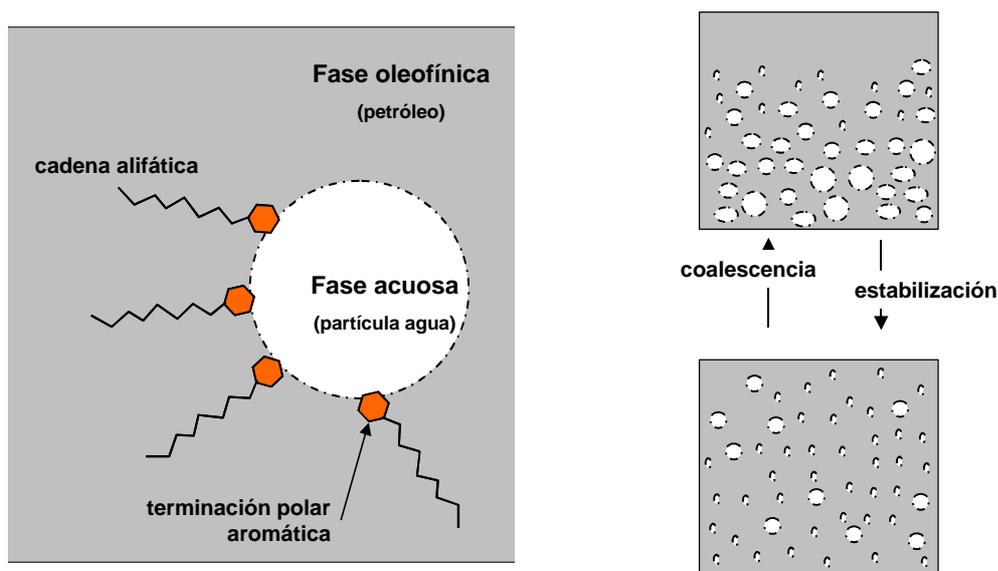


Figura 3.28. Estabilidad y formación de la emulsión agua-en-aceite (a partir de Lee, 1999).

Dicho de otra forma, para formar emulsiones agua-en-aceite es necesario que los surfactantes tengan un carácter más hidrófobo que hidrófilo; así, cuando mayores sean las colas alifáticas solubles en el aceite, mayor se estabilizará este tipo de emulsión. Esto equivale a evitar la coalescencia de mayor cantidad de pequeñas partículas de agua (1-20 μm) (Figura 3.28).

Agentes de estabilización de las emulsiones

Esta comprobado que los compuestos heterocíclicos como son los asfaltenos y las resinas promueven la formación y estabilización de las emulsiones (Fingas 1995, 1999b; Fingas

y Fieldhouse, 2001, 2003). Además, las ceras (largas cadenas cristalizadas) interactuarían con dichos compuestos polares en dicha estabilización (Lee, 1999).

Para que los compuestos asfálticos actúen realmente como surfactantes, deben estar en forma cristalizada (agregada), potenciando el carácter hidrofóbico de las cadenas alifáticas. Al ser compuestos solubles en solventes aromáticos, precipitan debido a la evaporación de las fracciones aromáticas más ligeras / volátiles del petróleo (BTEX, Fingas, 1995). De esta forma, cabe esperar que un crudo envejecido tienda a emulsionarse más y ser más estable que el producto fresco original.

Por esta razón, y en ciertos productos, es necesaria una cierta evaporación para el inicio del emulsionado. Este grado de evaporación puede oscilar entre un 5-10% en función de la proporción de asfaltenos sobre los aromáticos (NOAA, 1994). Además, la misma evaporación provoca un aumento de la viscosidad, limitando a su vez la coalescencia de las partículas de agua en la emulsión ya formada (Fingas y Fieldhouse, 2001).

La proporción necesaria de asfaltenos en un producto envejecido para que empiece el emulsionado se situaría entre el 3-6% o superior al 7% (Fingas 1995, Fingas y Fieldhouse, 2001, 2003, Guyomarch y Merlin, 2000). De la misma forma, el emulsionado de aquellos compuestos principalmente parafínicos (menos asfálticos) resultan ser más inestable.

Diversos autores han puesto en evidencia que existe una interacción entre varios compuestos polares en la interficie aceite-agua (cristales de ceras, resinas y asfaltenos), favoreciendo la formación y estabilización de emulsiones (Fingas, 1995; Lee, 1999 a partir de observaciones de Mackay, 1987).

Finalmente, los compuestos orgánicos o particulados como arcillas (sedimentos y partículas de la columna de agua), también tienen un comportamiento surfactante, pudiendo favorecer la estabilización de emulsiones (Lee, 1999). Probablemente por este motivo el fuel-oil del *Prestige* estuviera más emulsionado cerca de la costa al mezclarse con aportes fluviales (de color rojizo, ver fotografía izquierda Figura 3.27) que el producto recuperado en alta mar (más bien negruzco) o que llegó más rápidamente a costa. Además, la foto-oxidación generaría compuestos que también estabilizaría la emulsión.

De todo esto se puede concluir que en aquel petróleo envejecido en el mar tendería a formar emulsiones estables (y/o con mayor contenido en agua) que en los ensayos en laboratorio.

Evaluación de la estabilidad de la emulsión

En trabajos recientes, Fingas (recopilados en Fingas y Fieldhouse, 2001) sugiere una interesante clasificación de los hidrocarburos en función de su composición (asfaltenos / aromáticos), y de la estabilidad y reología final de la emulsión formada (con o sin evaporación). Después de ensayar un gran número de productos petrolíferos, estos autores reconocen tres posibles *estados* de las emulsiones “agua-en-aceite”, en función su estabilidad con el tiempo:

| Tipo emulsión | Contenido máximo en agua | Color emulsión | Asfaltenos | Aumento Viscosidad |
|---------------|--------------------------|----------------|------------|--|
| Estable | 80% | Marrón | > 6% | x 1100 → x 1500 |
| Meso-estable | 62% → 38% | Rojo – Negro | 3-6% | x 45 → x 30 |
| Mezcla | - | Negro | | Viscosidad inicial muy alta o muy baja |

Tabla 3.25. Evaluación de la estabilidad de las emulsiones y su evolución (según Fingas y Fieldhouse, 2001)

- Las emulsiones estables contienen asfaltenos suficientes para estabilizar la mezcla, incorporando hasta 80% de agua de forma permanente (incluso una semana después), multiplicando su viscosidad entre 1100 y 1500 veces tras un día y una semana después del mezclado.
- Las emulsiones meso-estables incorporan hasta 62% de agua en la mezcla tras el primer día de agitación, reduciéndose a 38% a la semana siguiente, y tienen un incremento menor en viscosidad. Estos compuestos tienen también un contenido en asfaltenos (y resinas) elevado pero a cambio tienen una viscosidad inicial demasiado elevada para que la emulsión se desarrolle completamente.
- Las mezclas (*entrained water*) y emulsiones inestables incluyen todos aquellos productos que no forman emulsiones, por tener pocos contenidos en asfaltenos (gasolinas, etc.) o al contrario por tener excesivos compuestos pesados (conjunto resinas, asfaltenos y ceras)

La mayor estabilidad de una emulsión implica que cabe esperar una mayor cantidad de agua en la mezcla final. Los mismos autores comentan que existen pocos productos que formen emulsiones estables, cayendo la mayoría en la categoría de emulsiones meso-estables: el índice que asfaltenos (junto con las resinas) es elevado pero si la agitación cesa o no hubo suficiente volatilización de los compuestos aromáticos más ligeros, la emulsión es incompleta y/o meso-estable.

Modelado del proceso de emulsionado

Si bien existe un cierto conocimiento de los mecanismos de formación de emulsiones, existen relativamente pocos trabajos sobre el modelado de estos procesos químicos.

Los requisitos más claros para la formación de una emulsión pueden ser incluidos en un modelo hipotético:

- presencia mínima de asfaltenos (>3% en peso total del petróleo)
- evaporación de las fracciones más volátiles BTEX (<3% en peso total)
- energía de mezcla (a partir de un oleaje o viento mínimo)

Pero quedan dos preguntas fundamentales por resolver:

- ¿Cual será el contenido máximo en agua de la emulsión?
- ¿A qué velocidad se formará la emulsión?

Se acepta comúnmente que la entrada de agua en la mezcla obedezca a una ley exponencial de cinética de primer orden del tipo:

$$\frac{dY}{dt} = -K \cdot \left(1 - \frac{Y}{Y_f} \right) \quad (3.93)$$

donde:

- Y : contenido de agua en la emulsión [tanto por uno o 1/100]
- Y_f : contenido máximo de agua [1/100] (asíntota de la ecuación)
- K : constante de emulsionado

El proceso mecánico de mezcla o emulsionado en el mar está controlado por el oleaje (rompiente o por simple agitación) que puede relacionarse con la fuerza del viento.

La formula más utilizada fue propuesta por Mackay et al. (1980), y relaciona la entrada de agua en la emulsión con el viento a 10 metros de la superficie del mar (W₁₀) y el porcentaje máximo de agua que podría contener la mezcla (ver ec.).

$$\frac{dY}{dt} = -K_{emul} \cdot (W_{10} + 1)^2 \cdot \left(1 - \frac{Y}{Y_f} \right) \quad (3.94)$$

Muchos son los modelos de envejecimiento que se basan en esta formulación (Rasmussen, 1985; NOAA, 1994; Fingas y Fieldhouse, 2001, Sebastiao y Soares, 1995). Según ajustes posteriores de cada autor, la constante de emulsionado K_{emul} varía entre 1,0 y 5,0·10⁻⁶ s/m².

Así, de cara a la simulación del emulsionado, existen dos parámetros que controlan el proceso:

- El contenido máximo de agua Y_f, definido por los datos disponibles del hidrocarburo (función del contenido en asfaltenos y ceras) o en su defecto un valor genérico (70%-75% Mackay, 1980, NOAA, 1994). Lógicamente, en el caso de productos ligeros o que no vayan a formar emulsión, el término valdría cero. Este valor máximo disminuiría con valores altos de viscosidad inicial del producto petrolífero (Reed et al, 1999).
- La constante de emulsionado, valor que se anula hasta que no se hayan evaporado la gran mayoría de las fracciones más ligeras del crudo (entre el 60-70% del volumen evaporable). Por tanto, si el proceso de evaporación es demasiado lento (poco viento, poca extensión, etc.), la emulsión no empezará a formarse.

Existen otros autores que han intentado desarrollar fórmulas más complejas para incorporar la información de la solubilidad de los asfaltenos en el producto envejecido (Lee, 1999) o la evolución del área de la interficie agua-aceite (Lehr et al., 2000). Sin embargo, estas formulas adolecen básicamente de datos experimentales para su calibración (Fingas, 1995) siendo poco aplicables.

Finalmente, siguiendo con su línea de trabajos experimentales y formulaciones empíricas, Fingas y colaboradores proponen modelar el proceso de emulsionado a partir de la extrapolación de su base de datos (Fingas y Fieldhouse, 2001; Fingas et al. 2003): conocida la composición de un producto dado, se busca qué producto ensayado se le

ajusta más; de esta forma podremos determinar si formará emulsión y de que tipo será. Las variaciones de las propiedades reológicas se interpolan de las características resumidas en sus tablas.

Si bien el método no es preciso (ni exhaustivo) da una buena orientación de qué comportamiento cabrá esperar del producto dado. De forma general, el modelado del emulsionado ha sido reproducido hasta la fecha mediante expresiones sencilla de primer orden, sin tener en cuenta los procesos químicos que se producen (alteración ratio asfaltenos/aromáticos). En el futuro, las formulas deberían basarse más en los datos experimentales disponibles, planteando una aproximación empíricas al problema (Reed et al., 1999).

Conclusiones sobre el emulsionado

El proceso de emulsionado se produce en el mar de forma espontánea debida a la agitación del oleaje. Ciertos productos ligeros (gasolinas, diesel, etc.) no formaran emulsiones. Otros productos, por su propia composición (alto contenido asfaltenos, resinas y ceras) o bien por la incorporación de productos surfactantes, tenderá a emulsionarse de una forma más notoria y prolongada.

Para caracterizar la emulsión, debemos referirnos a su estabilidad (si mantiene o no la cantidad de agua en la mezcla) y al aumento de viscosidad.

De cara al modelado, podemos establecer el diagrama siguiente:

- SI contenido inicial [asfaltenos+resinas] es bajo o la viscosidad inicial es demasiado elevada:
 - Emulsión INESTABLE
 - $Y_f \rightarrow$ BAJO / NULO

- SI contenido inicial [asf.+ res.] es MEDIO : 3 – 6%
 - Emulsión MESO-estable
 - $Y_f < 65\%$
 - el emulsionado continua SI
 - $Y < Y_f$
 - contenido [aromáticos] ALTO
 - energía mezclado es suficiente

- SI contenido inicial [asf. + res.] es ALTO y la viscosidad no muy elevada
 - Emulsión ESTABLE
 - $Y_f \sim 80\%$

Y = Contenido agua durante el emulsionado

Y_f = Contenido máximo agua

Aspectos abiertos sin resolver

Si bien diversos autores han observado que la formación de la emulsión se realiza (en laboratorio) de forma muy rápida (a las 3-10h) y bajo una agitación relativamente baja, no hemos encontrado ningún trabajo que describa la energía mecánica de mezcla que encontramos en el mar relacionado con la formación de la emulsión: bajo que condiciones mínimas de agitación empieza el emulsionado?

Por otro lado, fundamental en ambientes árticos (con presencia de hielo), de qué forma interviene la temperatura en la formación y estabilización? Algún apunte se ha realizado sobre el efecto de cristalización de las resinas, facilitando ese emulsionado en temperaturas bajas.

4.3 Procesos secundarios y a largo plazo

En la Figura 3.25 se resumen la mayoría de procesos fisico-químicos que tienen lugar durante el envejecimiento. Sin embargo, algunos de ellos tienen poca relevancia respecto al resto de procesos y/o se producen de forma muy lenta.

Existen hoy en día muchos procesos aún por investigar, en los que intervienen factores realmente difíciles de interpretar (Reed et al., 1999). Algunos de estos campos todavía en desarrollo están ligados al comportamiento hidrocarburos derramados en mares helados (ciclo hielo/deshielo, nieve, etc.), a grandes profundidades (perdidas de pecios o plataformas petrolíferas) o interactuando con los procesos costeros (zonas de convergencias de masas de agua).

Biodegradación

La biodegradación es aquel proceso natural de descomposición de los hidrocarburos en compuestos más sencillos por parte de los micro-organismos. El petróleo crudo es un producto que se encuentra de forma natural en el medio; por eso, no es de extrañar que existan organismos y bacterias capaces de descomponerlo. Según su composición y condiciones ambientales, este proceso de degradación puede tardar decenas de años. Desafortunadamente, los productos que se derraman en el medio marino no son del todo *naturales*: los fuel-oil pesados (como los derramados por el *Erika* o el *Prestige*) contienen compuestos químicos difícilmente atacables por micro-organismos, por su complejidad molecular (asfaltenos, resinas) y/o por su toxicidad (aromáticos, etc.).

Debido a esta capacidad *natural* de degradación de los hidrocarburos, a llevado a denominar este proceso como *bioremediación* cuando se considera esta opción para el tratamiento y gestión de la contaminación. Sin embargo, este proceso de biodegradación afectará sobretodo a los hidrocarburos saturados y a ciertos aromáticos, y se verá influenciado por :

- la composición del producto fresco (o envejecido): será mayor cuando menos ramificaciones y menor peso molecular tenga el hidrocarburo
- la concentración del contaminante en el medio: mayor para concentraciones medias-bajas, como es en la columna de agua (partículas dispersadas o en suspensión) o en sedimentos poco contaminados
- la presencia de oxígeno y otros nutrientes (i.e. nitrógeno)

Existen diversas técnicas para potenciar y favorecer esta degradación, como la adición de nutrientes para las bacterias. Como regla general, esta degradación va desde el 40-50% para productos ligeros (crudos) a menos de un 5-10% para productos residuales pesados (Albaigés y Bayona, 2004). Por todo ello, no se suele considerar en el modelado del envejecimiento, puesto que cubre escalas temporales demasiado extensas.

Foto-oxidación y temperatura ambiental

La acción de la luz solar altera las propiedades físicas y químicas de los productos petrolíferos, modificando su estructura química, especialmente la de los compuestos aromáticos y los asfaltenos, aumentando la proporción de compuestos polares. Eso implica una estabilización de las emulsiones (Guyomarch y Merlin, 2000). Sin embargo, la foto-oxidación actúa a largo plazo y únicamente sobre la superficie del producto, generando una piel o costra generalmente quebradiza que retrasa la evaporación de las fracciones ligeras. De nuevo, es un proceso que pocas veces se tiene en cuenta en el modelado del envejecimiento.

Otro aspecto que puede afectar al comportamiento del producto es el ciclo de calentamiento / enfriamiento al que está sometido en el mar. Durante el día y función de la insolación (intensidad y duración según la latitud), las manchas típicamente oscuras (crudos y fuel-oil) pueden calentarse muchos más grados que la propia superficie del mar. Este calentamiento favorece y acelera muchos otros procesos físico-químicos (evaporación, emulsionado, etc.). Por un lado, las manchas son menos viscosas, favoreciendo su recogida por medios mecánicos; por otro lado, se opina que en ciertas ocasiones, las manchas tienden a hundirse a pocos centímetros en profundidad durante la noche, probablemente al ganar viscosidad y densidad. De forma general, pocos son los autores que tienen en cuenta este proceso (Rasmussen, 1985).

Sedimentación y Embarrancamiento

Cuando el derrame de un producto petrolífero se acerca a las costas o al entrar en contacto con aguas menos densas y con mayor cantidad de partículas (ríos, estuarios, etc.), el contaminante puede precipitar al fondo, incorporando en la mezcla todos los sedimentos o partículas en suspensión. Es difícil de realizar una evaluación de esta incorporación de material particulado, pues para ello se necesita un conocimiento muy preciso del medio marino y de cómo el contaminante incorpora los sedimentos.

Por otro lado, cuando el contaminante llega a la costa, se puede embarrancar en las playas (*beaching*), rocas o acantilados o puede quedar simplemente retenido hasta que las condiciones del mar lo vuelvan a lanzar mar adentro. A efectos de la evaluación del transporte del contaminante, es necesario tenerlo en cuenta: debe incluirse un término que evalúe la condición de *adhesión* según el tipo de costa (playas, acantilados, bahías, etc.).

4.4 Evolución de las propiedades reológicas

Los productos petrolíferos, crudos y refinados, ven sus propiedades modificadas a lo largo del envejecimiento. Desde el punto de vista del comportamiento físico-mecánico, nos interesamos en los cambios en la densidad y en la viscosidad, debido a los procesos de evaporación y emulsión. El resto de propiedades también evolucionan, pero son menos interesantes desde el punto de vista de las consecuencias en el modelado del transporte y dispersión.

Cambios en la viscosidad

Como es sabido, la medida de la viscosidad depende enormemente del estado del producto y de su temperatura. La viscosidad de un producto tiene una variabilidad muy grande, pudiendo ir desde los pocos cSt en las gasolinas a los más de 100.000 cst para productos muy viscosos semi-sólidos.

En el caso de los hidrocarburos, los cambios de viscosidad pueden ser producidos por tres efectos:

- **Temperatura:** la viscosidad de un producto fresco varía exponencialmente entre dos temperaturas diferentes; simplificado se puede asumir que existe una relación lineal entre logaritmos de viscosidades a dos temperaturas distintas T y T_0 según (3.95). La pendiente de dicha curva (C_5) indicará la sensibilidad a los cambios de temperatura y se puede determinar fácilmente en laboratorio.
- **Evaporación:** al perder sus fracciones más ligeras, el producto residual se vuelve más denso y sobretodo más viscoso. (Nota: de hecho, por eso los productos refinados más pesados son mezclados con cortes o refinados más ligeros para reducir su viscosidad). De la misma forma, se supone que este incremento es proporcional (coeficiente C_6), en logaritmo, a la fracción evaporada F según (3.96).
- **Emulsión:** la viscosidad de la mezcla emulsionada con agua de mar puede ser de 4 órdenes mayor, convirtiéndose en ciertos casos en un semi-sólido. Se utiliza la fórmula derivada de la ecuación de Mooney, en la que interviene la fracción (Y) de agua en la emulsión y dos coeficientes de ajuste C_3 y C_4 según (3.97).

$$n_t = n_0 \cdot \exp[C_5 \cdot (T - T_0)] \quad (3.95)$$

$$n_{eva} = n_0 \cdot \exp(C_6 \cdot F) \quad (3.96)$$

$$n_{emul} = n_0 \cdot \exp\left(\frac{C_3 \cdot Y}{1 - C_4 \cdot Y}\right) \quad (3.97)$$

donde

- v_0 : viscosidad cinemática (Nota*) del producto fresco a T_0 [cSt]
- v_t, v_{eva}, v_{emul} : viscosidad del aceite por cambios en temperatura, por evaporación, y por emulsión respectivamente [cSt]
- F : fracción evaporada [1/100]
- Y : fracción emulsionada [1/100]
- C_3, C_4, C_5, C_6 : coeficientes de ajuste

Nota (*): existe una cierta confusión por parte de ciertos autores sobre que viscosidad se trata, dinámica o cinemática.

Existen diferentes versiones de la expresión del cambio de viscosidad según la temperatura; todas ellas se aplican únicamente a productos fresco (es decir no envejecido). La anterior expresión (3.95) es una variante de otras expresiones como la propuesta inicialmente por Mackay (3.98) (NOAA, 1994) o la utilizada por otros autores (3.99) (Rasmussen, 1985; Mansur y Price, 1992), en las que los coeficientes de ajuste tienen otro significado ($C_{temp} \sim 5000 \text{ 1/K}^\circ$ y $B = 3.98$).

$$\mathbf{n}_t = \mathbf{n}_0 \cdot \exp \left[C_{temp} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (3.98)$$

$$\log(\log(\mathbf{n}_t + 0.7)) = \log(\log(\mathbf{n}_0 + 0.7)) - B \cdot \log \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad (3.99)$$

Cuando el hidrocarburo envejece en el mar, se combinan los tres procesos anteriores, multiplicándose los efectos de cambios en temperatura, evaporación y emulsiónado. Asumiendo simplifcadamente que estos procesos se producen *uno después de otro*, la viscosidad total / final de un producto envejecido será la multiplicación de los anteriores términos:

$$\mathbf{n}_{tot}(t) = \mathbf{n}_0 \cdot \exp \left[\frac{C_3 \cdot Y(t)}{1 - C_4 \cdot Y(t)} \right] \cdot \exp[C_5 \cdot (T - T_0)] \cdot \exp[C_6 \cdot F(t)] \quad (3.100)$$

Debemos subrayar que estamos suponiendo que el efecto de la temperatura actúa únicamente al inicio, cuando el producto está fresco. Tanto es así, que en los diferentes ensayos realizados en el Cedre (ver Capítulo IV), un aumento de temperatura conlleva una cinética de las reacciones mayor, desembocando en unas viscosidades mayores (por mayor evaporación y mayor emulsiónado).

Los parámetros de ajuste C3-C6 suelen ser calibrados para cada producto en condiciones de laboratorio o experimentos de campo. Se acepta comúnmente los valores de $C_3=2.5$ y $C_4= 0.65$ adoptados por (Mackay et al., 1980), aunque otros autores hayan utilizado valores distintos (Lehr, 2001), función como veremos posteriormente del tipo de producto.

Por otro lado, el coeficiente C5 de cambio de temperatura varía entre 0.018 y 0.4 en función del producto.

Finalmente el C6 se evalúa en función del tipo de producto, en particular según su viscosidad inicial (Lehr, 2001). Diversos autores proponen valores entre 1 (productos ligeros) y 10 (productos pesados) (Fingas y Fieldhouse, 2001; Lehr, 2001). Sin embargo, veremos que para ciertos productos debería ser mayor.

Cambios en la densidad

De la misma forma, la densidad de un crudo o producto refinado aumenta cuando envejece en el mar. Al contrario que la viscosidad, la variación/ crecimiento de dicha densidad esta muy acotada (<15%); sin embargo, puede tener consecuencias cruciales en la deriva de la mancha. Típicamente los crudos y refinados son más ligeros que el agua pura (y más aún que el agua de mar) pero a medida que se emulsionan e incorporan agua y sedimentos pueden llegar a precipitar al fondo.

Así, la densidad varía según los mismos efectos anteriores (Lehr, 2001):

- **Temperatura:** la variación de la temperatura ambiental o del mar (y por tanto del hidrocarburo que se encuentra derramado) modifica ligeramente la densidad. Se asume que existe una dependencia lineal entre temperatura y densidad a través del parámetro C_T según (3.101).
- **Evaporación:** como en el proceso de destilación, al perder las fracciones más ligeras, el producto que queda se vuelve más denso. De la misma forma, se acepta que existe una relación lineal a través del parámetro C_{eva} según (3.102).
- **Emulsionado:** en el caso de emulsionarse, la densidad de la mezcla será sin más combinación lineal de las densidades del producto oleaginoso y del incremento en agua marina (3.103).

$$r_T = r_0 \cdot [1 - C_T \cdot (T - T_0)] \quad (3.101)$$

$$r_{eva} = r_0 \cdot [1 + C_{eva} \cdot F] \quad (3.102)$$

$$r_{emul} = Y \cdot r_W + (1 - Y) \cdot r_0 \quad (3.103)$$

donde

- ρ : densidad final de la emulsión [kg/m^3]
- ρ_w : densidad del agua de mar [kg/m^3]
- ρ_o : densidad inicial del hidrocarburo a T_0 [kg/m^3]
- T : temperatura [K°]
- C_T, C_{eva} : parámetros de ajuste

Por tanto, la expresión final del cambio por envejecimiento será:

$$r(t) = Y \cdot r_W + (1 - Y) \cdot r_0 \cdot [1 - C_T \cdot (T - T_0)] [1 + C_{eva} \cdot F] \quad (3.104)$$

Como valores orientativos, se pueden adoptar como coeficientes $C_T = 0.008$ y $C_{eva} = 0.18$ (NOAA, 1994).

En el Capítulo IV, se presentan diversos ensayos realizados en laboratorio para evaluar las anteriores formulaciones. En la Tabla 3.26 se resume el rango de los diversos parámetros utilizados en las formulaciones del envejecimiento de los hidrocarburos.

| | Rango |
|-------------------------|---------------------------|
| Tasa máxima evaporación | 0-60% |
| Tasa máxima emulsión | 0-90% |
| Densidad final | 0.8-1.0 kg/m ³ |
| Visc. Inicial | 10-300 mPa.s |
| Visc. Final | 100-5e5 mPa.s |
| C _T | 0.008 |
| Ceva | 0.15-0.3 |
| C3 | 2.5 |
| C4 | 0.66-1.0 |
| C5 | 0.01-0.5 |
| C6 | 2-20 |

Tabla 3.26. Valores típicos de los parámetros de ajuste de las formulaciones de envejecimiento

5. Interacción entre transporte y envejecimiento del contaminante

5.1 Transporte de un contaminante no-conservativo

Como hemos descrito, los productos petrolíferos (crudos y refinados) una vez derramados en el medio marino, se comportan como contaminantes no-conservativos. Desde el punto de vista del modelado de este fenómeno, existen dos vías para realizar la interacción entre el modelado del transporte del contaminante y de su envejecimiento:

→ Evaluación y transferencia cantidad de masa (ver esquema Figura 3.29):

- Modificación del volumen del contaminante en el medio acuático: la evaporación es el principal factor de sustracción de producto hacia la atmósfera. Existe también un pequeño término debido a la biodegradación y dilución en el agua. Por otro lado, si consideramos la emulsión como una evolución del contaminante, el volumen puede aumentar varias veces el volumen inicial derramado.
- Transferencia del contaminante de un *compartimiento* del medio marino a otro: la intrusión de petróleo en el agua en forma de partículas transfiere contaminante de la superficie a la columna de agua. Por otro lado, la dispersión vertical (y la flotabilidad) pueden provocar el proceso inverso de resuspensión. La dilución de ciertos compuestos del petróleo también transfiere producto a la columna de agua. Finalmente, la sedimentación (mediante la agregación de partículas en suspensión) transfiere producto al fondo marino.

→ Modificación de las propiedades físicas / reológicas:

- aumento densidad: el contaminante pierde flotabilidad, entrando más cantidad de producto en la columna de agua (por dispersión vertical). En este caso, la deriva debida al viento deja de ser tan importante; se reduce la velocidad de transporte. Por otro lado, si el contaminante entra en contacto con aguas costeras y/o de origen fluvial pueden precipitar en el fondo.
- aumento viscosidad: el contaminante (agua+petróleo) pasa de ser un fluido a un semi-sólido. Parte de las ecuaciones del transporte de solutos en medio acuoso dejan de ser válidas. El aumento de la viscosidad limita la dispersión vertical y el esparcimiento (mecánico) inicial del aceite, dando paso a un mayor fraccionamiento de las manchas.

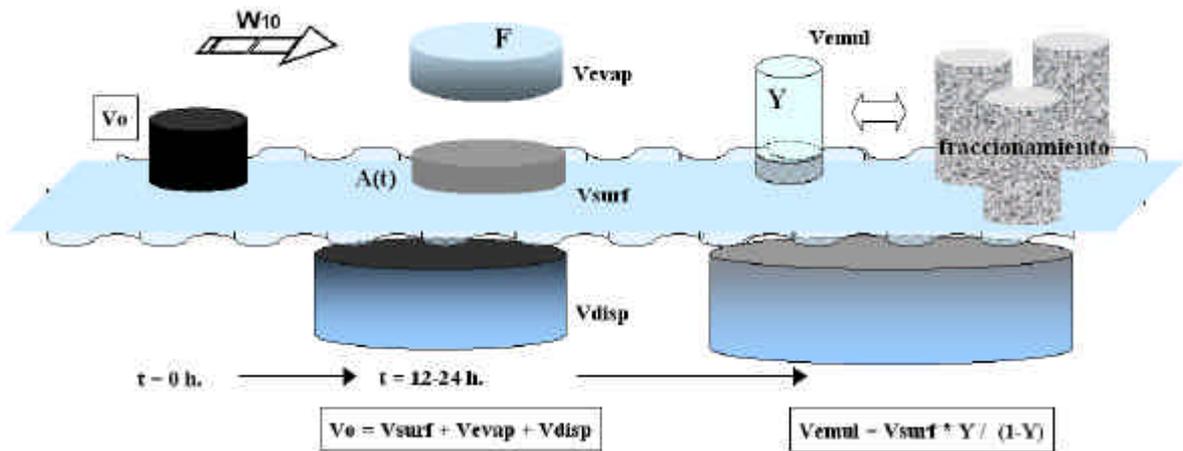


Figura 3.29. Esquema de la transferencia de masa durante el envejecimiento

5.2 Implementación al modelado

Como el conjunto de procesos descritos anteriormente ocurren simultáneamente interaccionando entre sí, la resolución de las variables que intervienen debe plantearse mediante un sistema de expresiones diferenciales. De esta forma, el sistema de ecuaciones solo puede resolverse mediante integración numérica.

Típicamente, el módulo de envejecimiento, considerado independiente de los procesos de transporte, se ha resuelto basándose en técnicas numéricas como el método de Runge-Kutta (Sebastiao y Soares, 1995; Varlamov y Abe, 2000). Sin embargo esta metodología tiene un elevado coste vista computacional, más aún si recordamos que debe ser incorporado a su vez en un sistema más complejo como es el modelado hidrodinámico y de transporte del contaminante.

Por un lado debemos evaluar a cada iteración temporal de la cantidad de masa del contaminante que se encuentra en distintos “compartimentos” del medio marino. Para ello descomponemos la presencia del contaminante (mezcla petróleo + agua) en los diferentes compartimentos (suponemos que la parte evaporada se pierde): volumen en superficie (y sub-superficie), dispersado y/o disuelto en la columna de agua y precipitado en el fondo.

Por otro lado, las modificaciones de la reología del contaminante obtenidas del modelo de envejecimiento se introducen en los diferentes aspectos del modelo de transporte y dispersión: en las expresiones de la pseudo-difusión del esparcimiento mecánico, y en la evaluación de la intrusión y dispersión vertical.

Todo lo anterior se ilustra mediante ejemplos en el siguiente Capítulo IV.

