

Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería de Tecnologías Industriales

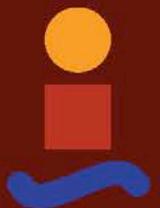
DERRAMES DE PETRÓLEO EN EL OCÉANO.
APLICACIÓN PRELIMINAR AL ESTUARIO DEL
GUADALQUIVIR.

Autor: Aguilar Llamas, Rafael Fco.

Tutor: Toscano Jiménez, Manuel

Departamento de Física Aplicada III
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2016



Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería de las Tecnologías Industriales

DERRAMES DE PETRÓLEO EN EL OCÉANO. APLICACIÓN PRELIMINAR AL ESTUARIO DEL GUADALQUIVIR.

Autor:

Aguilar Llamas, Rafael Fco.

Tutor:

Toscano Jiménez, Manuel
Profesor Titular de Universidad

Dep. de Física Aplicada III
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla
Sevilla, 2016

Trabajo Fin de Grado: DERRAMES DE PETRÓLEO EN EL OCÉANO. APLICACIÓN PRELIMINAR AL ESTUARIO DEL GUADALQUIVIR.

Autor: Aguilar Llamas, Rafael Fco.

Tutor: Toscano Jiménez, Manuel

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2016

El Secretario del Tribunal

A mi familia

A mis profesores

Agradecimientos

En primer lugar, quiero dar las gracias a mi tutor de este Trabajo Fin de Grado, don Manuel Toscano Jiménez, por su continua ayuda, paciencia y esfuerzo dedicado a este proyecto, por todo lo que he podido aprender de él y por los momentos amenos que hemos compartido a lo largo de este año académico.

En segundo lugar, dar las gracias a la Universidad de Sevilla y a todos los profesores que me han formado como ingeniero. Un saludo especial a Secretaría y Copistería por su grata atención y servicio.

En tercer lugar, dar las gracias a mis padres y a mi hermana, por todo el apoyo y el sacrificio constante que me han dado durante toda mi carrera.

Y, por último, dar las gracias a mis amigos y compañeros con los que he pasado buenos e inolvidables momentos.

Rafael Fco. Aguilar Llamas

Estepa, 2016

Resumen

Uno de los problemas que conlleva el derrame del petróleo es el impacto en el medio ambiente. Peor cuando la mancha llega a la costa, causando estragos durante varios años. En los ríos, este problema se incrementa, pues afecta a toda el área circundante, que puede llegar a ser kilométrica. La creación de un modelo numérico que ayude a predecir el curso y la evolución de una mancha puede servir de gran ayuda para evitar o minimizar un posible desastre.

Este documento es una revisión al estado del arte de vertidos en mares y ríos. En el Capítulo 1 se analiza el impacto ambiental que supone la contaminación marina, así como las características de los hidrocarburos y otras sustancias que componen el petróleo. En el Capítulo 2, se estudian gran parte de los distintos modelos numéricos que existen hoy en día para predecir la evolución de la mancha, así como sus ventajas y desventajas. El Capítulo 3 es un estudio en detalle del río Guadalquivir: su geometría, las características del agua y las condiciones a la cual está sometida diariamente, etc. El Capítulo 4 profundiza en la emulsión, un fenómeno fundamental a la hora de estudiar vertidos en el mar pues es un factor que interviene de manera importante en la evolución de la mancha. En el Capítulo 5 se aplican parte de los contenidos revisados en el bloque de las propiedades de los vertidos, en la parte dedicada a los modelos, así como en el capítulo dedicado a la hidrodinámica general del estuario del Guadalquivir para realizar unas estimaciones de como se propagaría una hipotética mancha de vertido en nuestro sistema. Finalmente, en el Capítulo 6 se presentan brevemente las conclusiones más importantes y el trabajo futuro.

Índice

Agradecimientos	ix
Resumen	xi
Índice	xiii
Índice de Tablas	xv
Índice de Figuras	xvii
1 Introducción	1
1.1 <i>Contaminación Marina.</i>	1
1.1.1 Tipos de contaminantes.	1
1.1.2 Fuentes de contaminación por hidrocarburos.	2
1.2 <i>Propiedades de los hidrocarburos.</i>	7
1.2.1 Composición y características del petróleo y refinados.	8
1.2.2 Los procesos de refinado.	14
1.2.3 Caracterización de las propiedades físicas.	17
2 Modelos Validados De Vertidos	21
2.1 <i>Introducción.</i>	21
2.2 <i>Propiedades del vertido.</i>	22
2.3 <i>Modelos de vertidos.</i>	22
2.3.1 Modelos de vertido en aguas abiertas.	22
2.4 <i>Procesos de transporte y evolución.</i>	23
2.4.1 Advección.	23
2.4.2 Difusión.	23
2.4.3 Evaporación.	26
2.4.4 Dispersión Natural.	27
2.4.5 Disolución.	28
2.4.6 Emulsionado.	29
2.4.7 Interacción con la línea de playa.	30
2.4.8 Propiedades del vertido.	30
2.5 <i>Conclusiones.</i>	31

3	Capítulo 3: Dinámica Mareal	33
3.1	<i>Introducción al Estuario del Guadalquivir</i>	33
3.1.1	Geometría del estuario	33
3.1.2	Procesos mareales.	36
3.1.3	Regímenes fluviales, meteorológicos y oceanográficos.	37
3.1.4	Regímenes hidráulicos del estuario.	37
3.2	<i>Datos y análisis.</i>	37
3.3	<i>Comportamiento de la onda de marea con régimen de caudal bajo.</i>	38
3.3.1	Evolución espacial de la amplitud.	38
3.3.2	Retardo y velocidad de propagación de la onda de marea.	39
3.3.3	Desplazamiento horizontal en un semiciclo de marea.	39
3.3.4	Asimetría de la marea horizontal.	41
3.3.5	Mareas vivas y muertas.	45
3.4	<i>Dinámica mareal con forzamientos externos.</i>	45
3.4.1	Régimen fluvial de avenida (I).	45
3.4.2	Régimen fluvial de avenida (II).	45
3.4.3	Efecto de los vientos local y regional en la dinámica estuarina.	45
3.4.4	Efecto de las borrascas extratropicales en la dinámica mareal.	46
4	Emulsión Agua-En-Aceite.	47
4.1	<i>Introducción.</i>	47
4.2	<i>Tipos de emulsiones.</i>	47
4.3	<i>Formación de emulsiones.</i>	51
4.3.1	El papel de los asfaltenos, las resinas y otros componentes.	51
4.3.2	La Teoría General de la Formación de Emulsiones.	51
4.3.3	El papel de la evaporación.	54
4.4	<i>Conclusiones.</i>	54
5	Aplicación	55
5.1	<i>Introducción.</i>	55
5.2	<i>Modelo Numérico.</i>	57
5.2.1	Desplazamiento.	57
5.2.2	Propiedades del crudo.	58
5.2.3	Difusión.	61
5.2.4	Evaporación.	61
5.2.5	Dimensiones.	61
5.3	<i>Problema directo.</i>	61
5.4	<i>Problema inverso.</i>	62
6	Conclusiones Y Trabajo Futuro.	63
	Referencias	65

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Clasificación de las fuentes de hidrocarburos al medio marino.	3
Tabla 1.2: Accidentes marítimos destacados (E. Comerma, 2004).	6
Tabla 1.3: Clasificación de los hidrocarburos alifáticos y aromáticos.	8
Tabla 1.4: Composición de los fueles del Prestige, del Erika y del Baltic Carrier. (según www.le-cedre.fr).	11
Tabla 1.5: HAP's considerados más peligrosos. E. Comerma.	12
Tabla 1.6: Producción habitual obtenida de las refinerías (Total, 1980).	14
Tabla 1.7: Tratamientos de refinado y destilación.	15
Tabla 1.8: Categorías de crudos y refinados.	17
Tabla 1.9: Comparación de la viscosidad entre el agua y un petróleo típico.	18
Tabla 3.1: Los 6 tramos entre la presa de Alcalá del Río y Broa de Sanlúcar.	34
Tabla 3.2: Parámetros morfológicos de los tramos curvos del cauce.	35
Tabla 3.3. Valores de desplazamiento para cada tramo.	41

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Fuentes de hidrocarburos vertidos al medio.	3
Figura 1.2. Observaciones de derrames frente el litoral de Barcelona.	5
Figura 1.3. Número de accidentes ocurridos anualmente con más de 700 toneladas vertidas (ITOPF, 2003).	6
Figura 1.4. Caracterización mediante GC-MS de un petróleo crudo fresco (a). Ligeramente (b). Muy biodegradado (c) (según Warton, 1999).	10
Figura 1.5. Familias de HAP no ramificados. (http://www.mst.dk/udgiv/publikationer/2002/87-7972-303-9/html/).	13
Figura 1.6. Esquema de los distintos procesos en una Refinería de crudo.	16
Figura 2.1. Evolución con el tiempo de las propiedades reológicas para tres tipos de petróleo: ligero, medio y pesado.	31
Figura 3.1. Fotografía vía satélite del estuario indicando los tramos que lo divide.	34
Figura 3.2. Tramos del estuario y sus secciones aproximadas.	36
Figura 3.3. Ubicación de los distintos equipos de medida.	38
Figura 3.4. Evolución de la amplitud respecto a la amplitud a la entrada del estuario durante la marea viva y la marea muerta.	38
Figura 3.5. Retraso de la marea viva y muerta dentro del estuario.	39
Figura 3.6. Desplazamiento a lo largo del río debido a la marea para varias boyas colocadas en cada uno de los tramos que divide el estuario.	40
Figura 3.7. Ejemplo que muestra la asimetría de la onda de marea en llenante y vaciante.	41
Figura 3.8. Variación de la velocidad a medida que se desciende en la columna de agua.	42
Figura 3.9. Esquema de la desembocadura del Guadalquivir que muestra los puntos donde se mide la velocidad mareal	42
Figura 3.10. Velocidades en las secciones S1 y S2, tanto en llenante como en vaciante.	43
Figura 3.11. Velocidades en las secciones S2M y S3, tanto en llenante como en vaciante.	43

Figura 3.12. Velocidades en las secciones S5 y S6, en fase vaciante.	44
Figura 3.13. Velocidades en las secciones S7 y S8, tanto en llenante como en vaciante.	44
Figura 3.14. Velocidad de la marea viva (curva superior) y marea muerta (curva inferior) a lo largo del río.	45
Figura 4.1. Características para una muestra estable.	48
Figura 4.2. Características para una muestra mesoestable.	48
Figura 4.3. Características para una muestra dispersada.	49
Figura 4.4. Características para una muestra inestable.	49
Figura 4.5. Muestras de crudos estable (izquierda) y mesoestable (derecha)	50
Figura 4.6. Variación de la viscosidad con el tiempo durante una emulsión para distintos tipos de crudo.	50
Figura 4.7. Proceso de emulsión en el cual se establece lo que ocurre en función del tipo de crudo.	52
Figura 4.8. Variación de la viscosidad en función de la ratio de Resinas frente a asfaltenos.	53
Figura 5.1. Evolución con el tiempo de la densidad, la viscosidad, el contenido en agua y la fracción evaporada para tres tipos de crudo (ligero, medio y pesado) durante la emulsión con el agua.	56
Figura 5.2. Evolución de la anchura de la mancha con el tiempo y la acción a la cual está vinculada.	56
Figura 5.3. Viscosidad para crudos ligeros y pesados.	59
Figura 5.4. Densidad para crudos ligeros y pesados.	59
Figura 5.5. Fracción evaporada para crudos ligeros y pesados.	60
Figura 5.6. Contenido en agua para crudos ligeros y pesados.	60

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Contaminación Marina.

En las últimas décadas, la contaminación marina ha provocado una preocupación creciente en la sociedad, afortunadamente más sensibilizada con los problemas medioambientales. Mientras las normativas internacionales se han ido endureciendo, se siguen produciendo accidentes marítimos cercanos a las costas. Es importante tener en cuenta que el medio marino no es solo un receptor de todos nuestros residuos, sino también fuente y medio de vida para muchos seres vivos, incluidos los humanos, ya que lo utilizamos como base de múltiples actividades: industrias, pesquerías, transporte, ocio, etc.

“A escala planetaria, la acción directa del hombre sobre el conjunto de océanos y mares parece imperceptible. Estas grandes masas de agua parecen tener una inagotable capacidad de auto-regeneración. Sin embargo, queda cada día más clara la influencia que el hombre tiene sobre el medio y sobre el clima” (WMO, 2003). Las consecuencias provocadas por estas alteraciones empiezan a observarse y a ser contraproducentes para el propio hombre, ocasionando grandes pérdidas económicas y humanas.

1.1.1 Tipos de contaminantes.

Para comprender a qué nos referimos como “contaminación marina” podemos recordar aquella definición adoptada por las Naciones Unidas, más concretamente por el panel de expertos IMO, FAO, UNESCO, WMO, IAEA, UN/UNEP y expuesto en el Convenio Internacional UNCLOS de 1982:

“...Se entiende por contaminación la introducción por parte del hombre, de forma directa o indirecta, de sustancias o energía en el medio marino (incluyendo estuarios), que provoquen efectos nocivos tales como daños a los recursos vivos y a los ecosistemas marinos, peligro para la salud humana, alteración de las actividades marítimas incluyendo la pesca, deterioro de la calidad del agua de mar para su utilización y recreo...”

Esta definición de contaminación incluye de forma sintética muchos conceptos asociados al uso y afección del medio marino: el océano es fuente y base de muchas actividades naturales y antrópicas. Por otro lado, a esta definición habría que incluir todos aquellos fenómenos naturales que alteran la capacidad del medio marino a mantener su equilibrio. De forma general, un contaminante es aquella sustancia que reduce la calidad del agua, pudiendo ser perjudicial o no para el medio y su biota.

A grandes rasgos, podemos distinguir los contaminantes según sean:

- de origen antrópico:
 - sustancias químicas (metales pesados, organoclorados, etc.).
 - nutrientes (fertilizantes, residuos urbanos, piscifactorías).

- organismos (transporte de especies invasoras / no-indígenas).
- energía (plumas térmicas de centrales eléctricas).
- de origen natural:
 - tóxica (plagas o algas tóxicas por aporte de nutrientes).
 - eutrofización (anoxia del medio).

Existen clasificaciones de los productos químicos sintéticos en función de su peligrosidad para el hombre y el medio natural, de su toxicidad potencial o, por ejemplo, de su persistencia. Los grandes focos de contaminación se concentran en los centros productores, industriales o de mayor actividad urbana. Históricamente, las crisis de contaminación más graves (para el ser humano) se han producido tras el vertido de sustancias tóxicas, como metales pesados, desde emisarios o ríos con niveles de contaminación muy elevados.

La contaminación en el medio puede ser puntual, debida a un aporte masivo de un producto dado que afecte de forma aguda al medio y a su biota. Afortunadamente, la naturaleza tiene bastante capacidad de reaccionar y recuperarse de estos episodios puntuales. Por el contrario, puede existir una contaminación crónica, en la que el medio está continuamente sometida a la presión humana; el vertido prolongado de sustancias no puede ser asimilada por el medio y puede degenerar en situaciones graves, de pérdida de riqueza ecológica o de salud para el hombre.

De la concentración de actividades terrestres y marítimas en la zona costera podemos distinguir dos fuentes: aquellas aportaciones o derrames de origen terrestre (industrial, agrícola y urbana) o de las de origen marítimo (embarcaciones, instalaciones fijas portuarias, etc.).

Evaluación de la calidad del agua:

Hoy en día existe una preocupación creciente sobre los problemas de contaminación de las aguas costeras, por razones estéticas y sanitarias. Ello se traduce en una mejor y continua evaluación de la calidad de aguas. A las técnicas de monitorización del medio se incorpora el modelado numérico como herramienta de previsión.

El empeoramiento de la calidad del medio marino puede ser producido por el aumento desmesurado de un producto natural o inocuo de origen antrópico (plumas térmicas, salmueras, etc.) o por la introducción de una sustancia dañina que afecte al medio y/o a los seres vivos.

Los efectos de un contaminante pueden ser directos (carácter tóxico) o indirectos, pudiendo desencadenar otros procesos graves para el medio; por ejemplo, los excesivos aportes de nutrientes (fertilizantes, descargas pluviales, etc.) pueden provocar una eutrofización del medio que degenere en una anoxia (falta de oxígeno) por descomposición letal para muchos organismos marinos.

1.1.2 Fuentes de contaminación por hidrocarburos.

El presente trabajo se ha centrado en la contaminación fluvial, de origen antrópico, por vertido de petróleo y productos derivados, que más genéricamente denominaremos *hidrocarburos* (productos crudos naturales, aceites, gasolinas u otros refinados).

La contaminación por hidrocarburos puede clasificarse según dos conceptos básicos: origen y tipo de aporte:

- Localización / origen:
 - terrestre, debido a actividades humanas ligadas con el medio fluvial.
 - marítima, debido al transporte marítimo y fluvial.
 - atmosférico, aportación de ciertos compuestos por las lluvias.
 - corteza terrestre, debido a las afloraciones en yacimientos naturales.

- Tipo de incidencia:
 - Accidental, puntual tanto en el espacio y en el tiempo, supuestamente inevitable, involuntario e imprevisible.
 - Operacional o como consecuencia directa del conjunto de actividades humanas que intervienen en el medio, con una cierta intencionalidad.

Así, según estos dos conceptos, se clasifican el conjunto de fuentes de contaminación fluvial resumidos en la Tabla 1.1. Como veremos detalladamente, cada una de estas fuentes estará asociada a un tipo de contaminación, más o menos crónica y grave para el hombre y el medio natural.

Tabla 1.1. Clasificación de las fuentes de hidrocarburos al medio marino.

Origen / Tipo	Accidental	Operacional	Natural
Terrestre	Roturas / accidentes: <ul style="list-style-type: none"> • Industrias • Refinerías • Oleoductos • Puertos 	Efluentes: <ul style="list-style-type: none"> • urbanos • industriales • agrícolas 	Afloramientos
Fluvial	Transporte fluvial Extracción off-shore	Puntuales: <ul style="list-style-type: none"> • bunkering / cargas • lavado sentinas • Crónicos: • perdidas aceites 	Afloramientos corteza terrestre
Atmosférico		Crónicos: <ul style="list-style-type: none"> • lavado por las lluvias en zonas urbanas 	

Es difícil evaluar con exactitud el volumen total de hidrocarburos que llegan al río, pero en su mayoría será a causa del descuido del hombre.

Como vemos, la fuente más importante de hidrocarburos es la derivada de las industrias y de la contaminación urbana: vertederos, aguas pluviales, escorrentías urbanas (*run-off*). Este volumen sumado al aporte atmosférico por lluvias suma más de la mitad del total de la contaminación marina por hidrocarburos. El problema es más grave si tenemos en cuenta que estas dos fuentes de contaminación son de tipo crónico, que empeoran progresivamente el medio receptor.

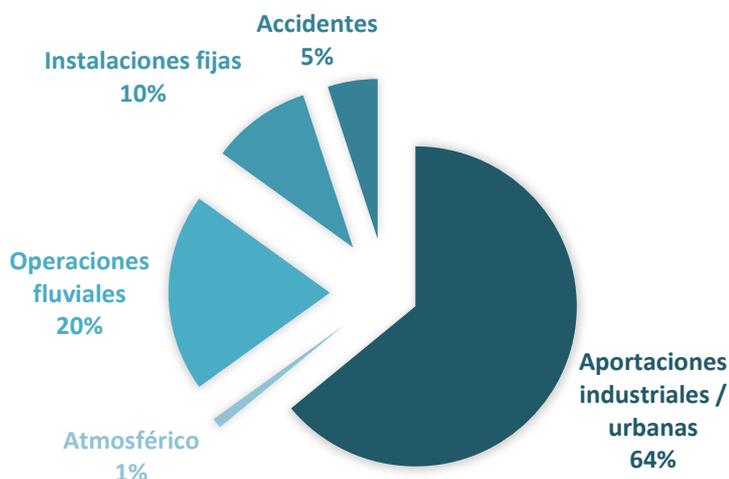


Figura 1.1. Fuentes de hidrocarburos vertidos al medio.

1.1.2.1 Aportaciones debidas al consumo.

Efluentes urbanos, industriales y agrícolas. Contaminación atmosférica.

Gran parte de la entrada de hidrocarburos al medio marino proviene de las actividades antrópicas, ya sea por vía marítima (transporte marítimo, puertos, etc.) como por vía terrestre (escorrentías urbanas, etc.). Este tipo de aportaciones, debido a su carácter crónico y disperso es difícil de evaluar y controlar.

De forma general, por contaminación de origen terrestre se incluye todo el conjunto de vertidos urbanos, industriales y agrícolas que representan el porcentaje más importante del aporte total. Estos aportes son crónicos, muy localizados en ciertas zonas del litoral (emisarios y descargas de ríos) y pueden ser muy tóxicos a largo plazo, debido a la acumulación de las componentes más tóxicas en los organismos a lo largo de la cadena trófica.

Por otro lado, la contaminación atmosférica que se concentra en las ciudades y en los grandes ejes del transporte terrestre (nudos y autopistas urbanas) acaba parcialmente trasladándose al medio marino, por las lluvias y el consecuente arrastre de los compuestos disueltos originados de la combustión incompleta de combustibles fósiles.

Instalaciones fijas marítimas.

Los puertos son por antonomasia instalaciones fijas que generan contaminación marina, ya sea por las actividades rutinarias asociadas al elevado tráfico marítimo (aguas sucias, vertidos de aceites y grasas), o por pequeños derrames accidentales de tipo operacional (carga y descarga de graneles líquidos, *bunkering*, etc.). En algunos casos, parte del alcantarillado urbano es vertido en las dársenas portuarias.

Transporte marítimo.

El transporte marítimo, como actividad que se desarrolla en el medio marino, provoca una contaminación de diversos tipos. Una parte importante de las mercancías mundiales son transportadas por vía marítima en grandes buques y cargueros. Como cualquier otro tipo de tráfico, se crea un impacto sobre el medio, siendo una fuente de contaminación de forma directa e indirecta.

Una intensidad elevada de tráfico marítimo tiene asociado lógicamente un mayor riesgo de accidentes. Todos los grandes buques (cargueros y petroleros) necesitan volúmenes importantes de combustible. Así, los depósitos de combustible pueden llegar a contener hasta 4000 toneladas de fueles pesados, susceptibles de ser derramados accidentalmente por colisión, hundimiento o embarrancamiento.

Por otro lado, de forma directa las embarcaciones generan residuos propios (aguas sucias) y residuos de los fueles de combustión. En el caso particular de los petroleros, y como detallaremos en el siguiente apartado, existen toda una serie de operaciones de carga y descarga, limpiezas sentinas, etc. que generan una contaminación de hidrocarburos.

Al vertido ilegal al mar de las aguas de lastrado o procedentes de la limpieza de los tanques de los petroleros en alta mar, va asociada otro tipo de contaminación. Además de aportar productos contaminantes y/o tóxicos (hidrocarburos, detergentes, etc.) estas aguas pueden introducir especies invasivas en el medio marino. Esta contaminación crónica es más marcada en los corredores marítimos donde se concentra un importante tráfico de buques y petroleros (Mediterráneo, Canal de la Mancha, costas gallegas, etc.).

Si bien, este tipo de vertidos son menos conocidos y más dilatados en el tiempo, a lo largo del año suponen una aportación importante de contaminantes al medio marino, provocando una acumulación de las componentes más tóxicas. El volumen total vertido en un año de forma crónica, puede ser comparable a ciertos vertidos accidentales puntuales, masivos y más conocidos como son las mareas negras. Esto queda reflejado en diversos estudios de vigilancia y seguimiento llevados a cabo en el mar Mediterráneo (Platonov, 2002).

Desde el punto de vista económico, esta contaminación crónica no tiene graves consecuencias a corto-medio plazo, pero si puede representar a largo plazo un problema medioambiental y para la salud humana muy grave.

1.1.2.2 Contaminación asociada al transporte marítimo de hidrocarburos

El transporte marítimo, y especialmente el destinado a los productos petrolíferos, tiene asociado una contaminación de tipo operacional producida por la repetición de actuaciones contaminantes. Si bien es cierto que la contaminación que se produce es relativamente discreta comparado con el volumen transportado (y respecto a las otras fuentes), lo reprochable es que se trata de operaciones intencionadas.

Por el intenso tráfico marítimo, este tipo de descargas voluntarias (o previsibles) viene siendo habitual a pesar de que existen normativas específicas sobre ello. De hecho, existen diversos proyectos internacionales específicos destinados a la vigilancia de los buques infractores.

Como *vertidos operacionales* de hidrocarburos contaminantes al mar tenemos: Operaciones de deslastrado, operaciones de limpieza de los tanques, operaciones de vertidos de residuos oleosos propios y operaciones de “bunkering”.

En la Figura 1.2 en la que se incluyen dos imágenes SAR tomadas por el satélite ERS-2 tomadas cerca del litoral barcelonés (Platonov, 2002) se observan dos de los tipos de vertidos descritos. Por un lado, en ambas imágenes, los vertidos asociados al transporte marítimo (bandas negras alargadas siguiendo la ruta del petrolero) y, por otro, en la imagen de la derecha, los vertidos urbanos por la descarga del río Llobregat, cerca del puerto de Barcelona.

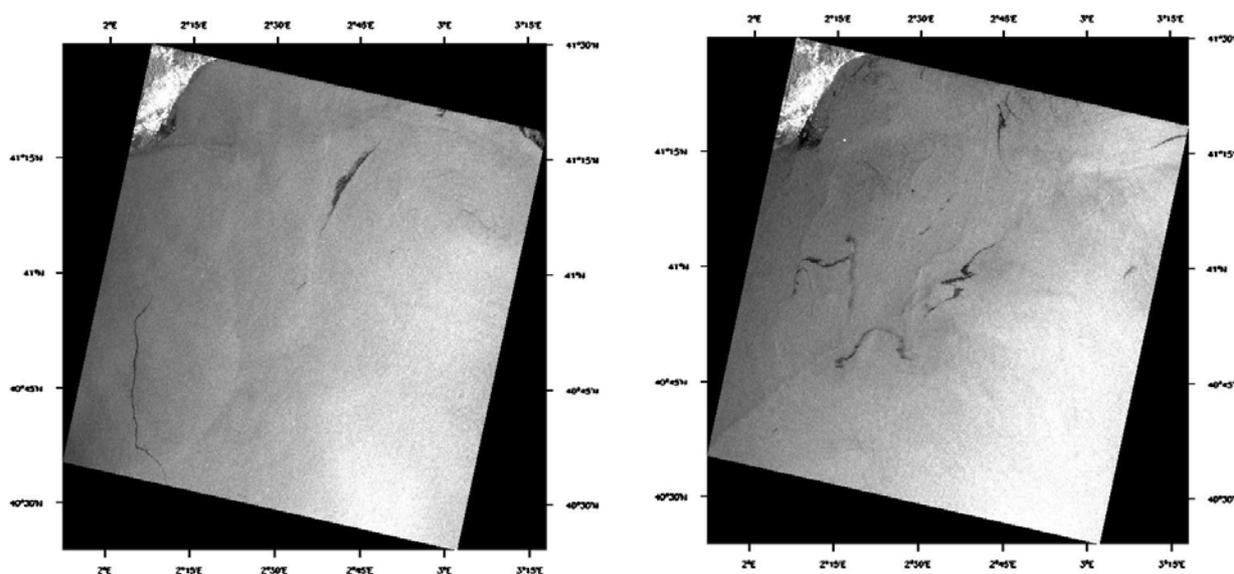


Figura 1.2. Observaciones de derrames frente el litoral de Barcelona.

Imágenes SAR/ERS-2 correspondientes al 05/07/98 y 28/09/97 (Platonov, 2002).

En estos casos de descargas marítimas ilegales, las técnicas de seguimiento y vigilancia ambiental son fundamentales para poder aplicar las leyes y normativas sobre la preservación del medio marino. En este sentido, diversos proyectos europeos han concentrado sus esfuerzos al desarrollo de estas técnicas, como el *Clean Seas Project* (Jolly et al., 2000) o el *Rapsodi* (JRC, 2000).

Para poder limitar este tipo de vertidos deliberados, es necesario dotar a los puertos receptores de infraestructuras para la correcta recepción de esta agua sucias, pudiendo separar el agua de mar de los residuos oleosos. Esto supone una inversión (en tiempo y dinero) no siempre asumido.

Derrames por accidentes marítimos:

A pesar de que los (grandes) accidentes marítimos se han ido reduciendo en las últimas décadas (de 7 y 10 vertidos anuales, ver Figura 1.3), el impacto mediático de los derrames accidentales es mucho mayor que cualquier otro tipo de derrame/vertido marino de hidrocarburos. Sin embargo, el volumen derramado durante un gran accidente se asemeja mucho al conjunto de vertidos operacionales (sin incluir los aportes terrestres).

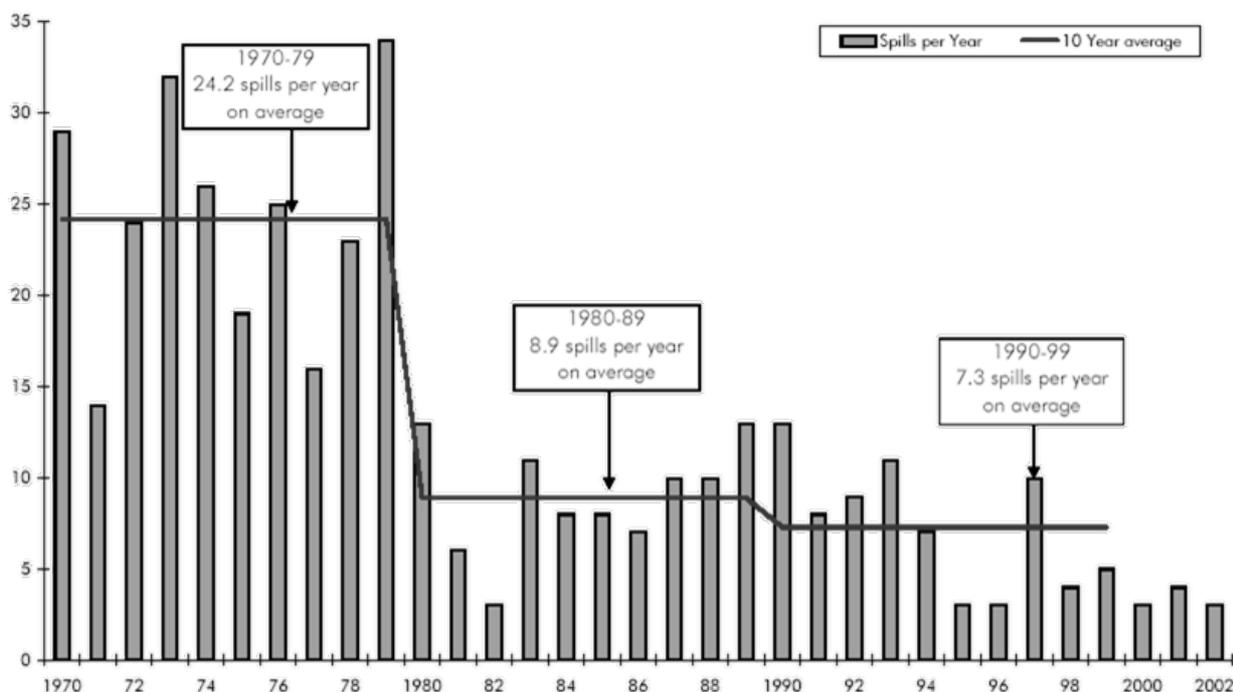


Figura 1.3. Número de accidentes ocurridos anualmente con más de 700 toneladas vertidas (ITOPF, 2003).

Según la organización internacional ITOFP (*International Tankers Owners Pollution Federation Ltd.*), el número de accidentes ha ido disminuyendo, atribuible en parte a la existencia de nuevas normativas. Sin embargo, como se dice popularmente, las estadísticas de la reducción del número de derrames anuales de nada sirven a los afectados por la contaminación.

A continuación, se muestra una tabla varios accidentes marítimos:

Tabla 1.2: Accidentes marítimos destacados (E. Comerma, 2004).

Buque	Año	Localización	Derrame (ton.)
Guerra del Golfo	1990	Golfo de Arabia	~ 1 millón
Ixtoc-I	1980	Golfo de México	~ 750.000
Atlantic Empress	1979	Tobago, West Indies	287.000
ABT Summer	1991	Angola (700 millas)	260.000
Amoco Cadiz	1978	Bretaña, Francia	223.000
Haven	1991	Genova, Italia	144.000
Torrey Canyon	1967	Islas Scilly, UK	119.000

Urquiola	1976	A Coruña, España	100.000
Hawaiian Patriot	1977	Honolulu (300 millas)	95.000
Independenta	1979	Bósforo, Turquía	95.000
Braer	1993	Islas Shetland, UK	85.000
Aegean Sea	1992	A Coruña, España	74.000
Sea Empress	1996	Milford Haven, UK	72.000
Metula	1974	Estrecho de Magallanes, Chile	50.000
Prestige	2003	Galicia, España	40.000
Exxon Valdez	1989	Alaska, USA	37.000
Erika	1999	Bretaña, Francia	14.000

Las causas de estos accidentes suelen estar asociados en gran parte a *errores humanos*, pero también a otros factores de tipo “*imprevisibles*” (condiciones meteorológicas, etc.). Sin embargo, debe concentrarse el esfuerzo, como veremos a continuación, en la constitución de normativas claras sobre la prevención y la seguridad marítima.

1.2 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*¹ 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 el componente líquido del petróleo, ya que también existen gases asociados al petróleo como el propano o el butano y formas sólidas como el asfalto y el betún. 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).

¹ *petróleo* proviene del latín *petrae oleum* o aceite de piedra.

1.2.1 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; aun 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.).

a) 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. Esto da lugar a los cuatro tipos fundamentales de hidrocarburos (ver Tabla 1.3):

- 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 C≡C).
 - 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 C=C), con una proporción entre el 50 y 90% de la composición.

Tabla 1.3: Clasificación de los hidrocarburos alifáticos y aromáticos.

	Abiertos	Cíclicos
Saturados	<u>Alifáticos</u> Alcanos, parafinas	Nafténicos
No Saturados	Oleofinas	<u>Aromáticos</u> Bencénicos

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, susceptibles a 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 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 (ciclo-alcanos) tienen una composición C_nH_{2n} y están formados por anillos simples: cadenas cerradas de enlaces de carbono. Son estables y relativamente insolubles en agua. Su temperatura de ebullición suele estar entre los 10 y 20 °C por encima del alcano correspondiente (con el mismo número de carbonos).

Hidrocarburos no-saturados.

- Las oleofinas, o alquenos, se caracterizan por cadenas, ya sean 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 (n° carbonos entre C_1 y C_{10}), medios ($C_{11} - C_{22}$), y pesados ($> C_{23}$). 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).

En un análisis convencional mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM, ver Figura 1.4), se distinguen los picos de los compuestos específicos individuales más abundantes (compuestos resueltos) del conjunto general de la mezcla compleja no resuelta (o unresolved complex mixture, UCM). La proporción de compuestos resueltos sobre el total puede representar cerca del 20 al 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 (*finger printing* 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 1.4 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).

b) 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 níquel, el vanadio 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).

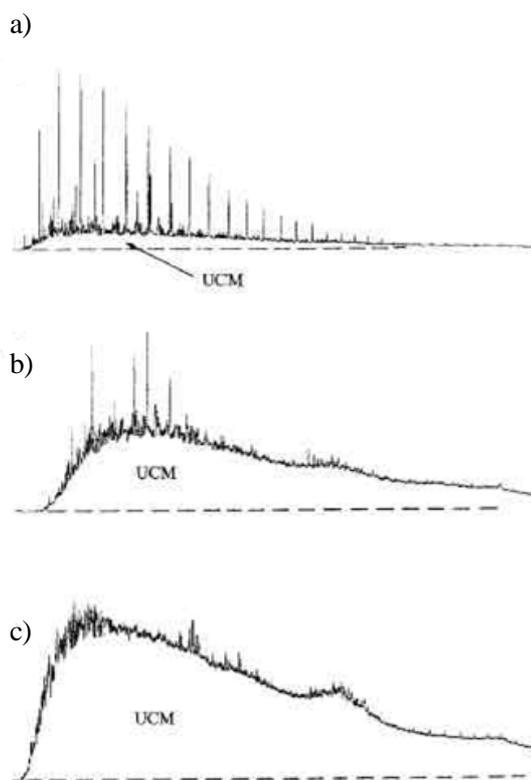


Figura 1.4. Caracterización mediante GC-MS de un petróleo crudo fresco (a). Ligeramente (b). Muy biodegradado (c) (según Warton, 1999).

La característica principal de los asfaltenos es su solubilidad en compuestos aromáticos, siendo insolubles en compuestos parafínicos. Así, podremos distinguir los refinados de origen asfáltico 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 1.4 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 su accidente.

Tabla 1.4: Composición de los fueles del Prestige, del Erika y del Baltic Carrier. (según www.le-cedre.fr).

(%)	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

c) Los compuestos aromáticos.

El benceno, el tolueno, el etilbenceno y los xilenos, 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 1.5). 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 encontrarán en partículas (asociada a los sedimentos). En las siguientes Tabla 1.5 y Figura 1.5 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.

Tabla 1.5: HAP's considerados más peligrosos. E. Comerma.

Denominación	Características
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 (*)
5 ciclos o más (~ 260 g/mol)	Fase particulada (+)
Benzo(a)pireno	Irritante Cancerígeno (**)
Benzo(b)fluorantreno	Cancerígeno (*)
Benzo(k)fluorantreno	Cancerígeno (*)
Perileno	
Benzo(g,h,i)perileno	Cancerígeno (*)
Dibezo(a,h)antraceno	Cancerígeno (*)
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	Cancerígeno (*)

(* / **) 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.

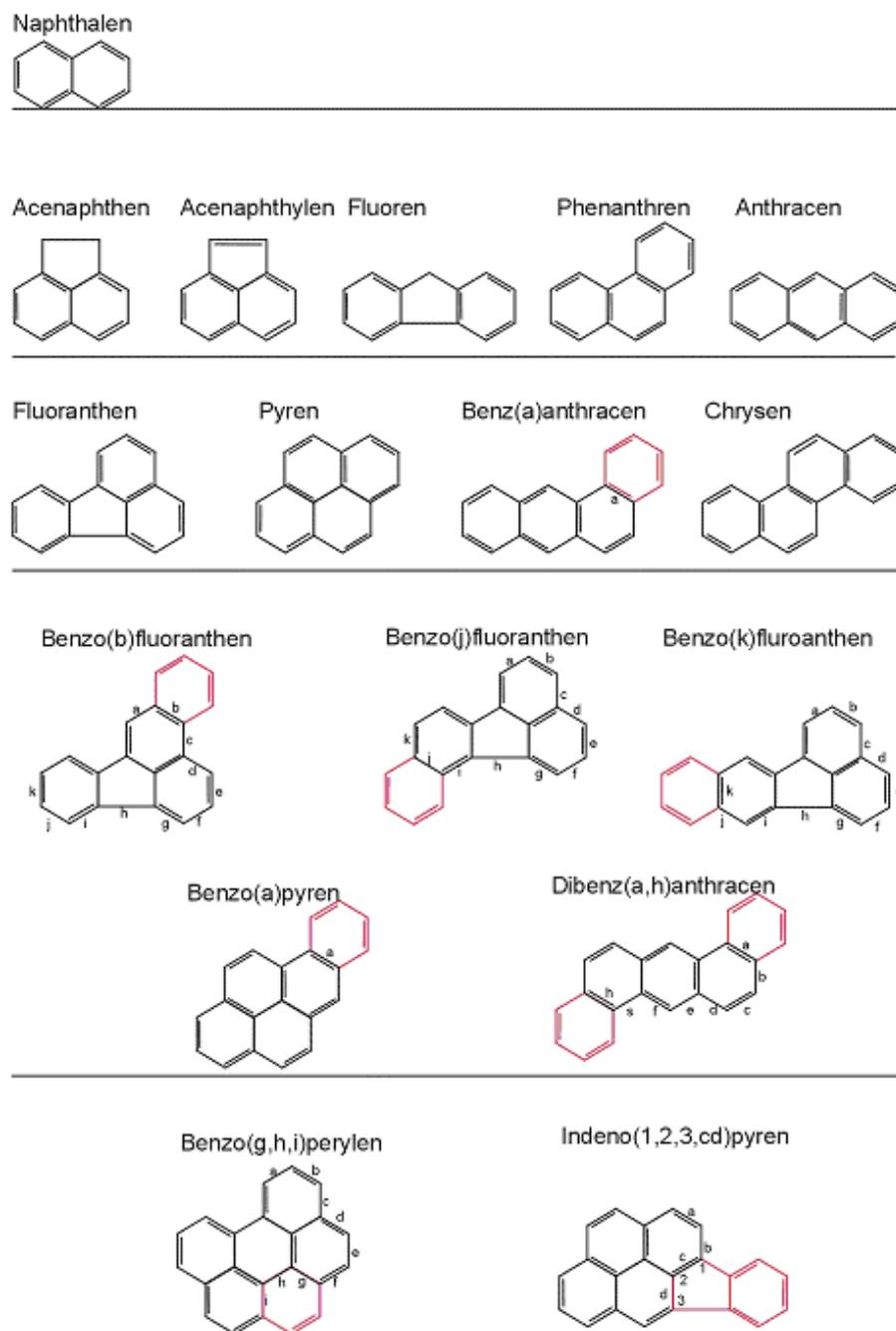


Figura 1.5. Familias de HAP no ramificados.
(<http://www.mst.dk/udgiv/publikationer/2002/87-7972-303-9/html/>).

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 interfaces 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 sobre todo 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 $30 \div 50\%$ (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.

1.2.2 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 $40 \div 50\%$ del total, mientras que el resto (fueles pesados, asfaltos, betunes) pueden ser posteriormente tratados (Tabla 1.7). Alrededor de un 15% de los productos obtenidos son para el consumo no-energético, destinados a bases químicas como plásticos u otros productos sintéticos.

Tabla 1.6: Producción habitual obtenida de las refinerías (Total, 1980).

Productos ligeros	Porcentaje
Propano y butano	3,5%
Carburantes	20,8%
Gasolinas / solventes	0,3%
Bases petroquímica	6,5%
Productos medios	
Carburo-reactores	2,7%
Gasoil	11,2%
Fuel-oil doméstico	27,6%
Productos pesados	
Fuel-oil	21,8%
Lubricantes y parafinas	1,1%
Betunes	4,5%

El conjunto de operaciones de tratamiento se clasifica según su objetivo y el principio físico-químico aplicado. En la tabla siguiente se resume estas operaciones. Los procesos que se realizan en primer lugar son los de separación mediante destilación, es decir, 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.).

Tabla 1.7: Tratamientos de refinado y destilación.

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

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 $350 \div 380$ °C. Según el nivel del horno, se obtiene:

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

Los primeros productos obtenidos de la destilación, los más ligeros, son los más apreciados (energética y económicamente). 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 a 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 pesado, 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.

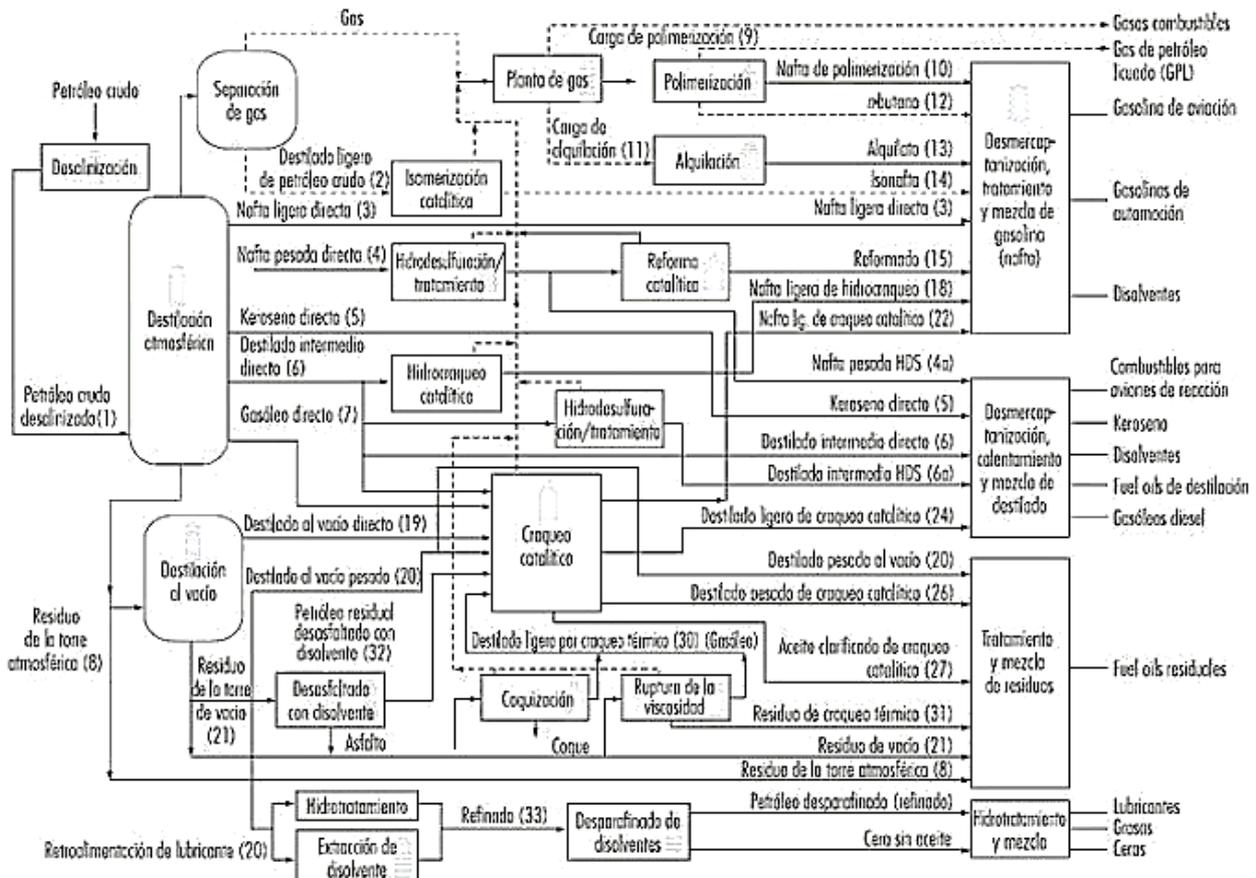


Figura 1.6. Esquema de los distintos procesos en una Refinería de crudo.

El fraccionamiento o craqueado.

Como ya apuntamos, después de la destilación del producto crudo, se plantean otro tipo de procesos para poder reutilizar 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 frente a enlaces carbono, inyectando hidrógeno a alta presión: *hidro-cracking*.

1.2.3 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.

a) 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 estuarias o es vertido en algún río: la pequeña variación de densidad del agua marina a agua dulce (1025 ÷ 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:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\rho} - 131,5 \quad (1.1)$$

Donde ρ 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 ($\rho > 1$) reciben el nombre de **LAPIO** (“Low API Oil”). En la siguiente tabla se presentan las grandes categorías de crudos en función de la densidad:

Tabla 1.8: Categorías de crudos y refinados.

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)

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 cm de espesor”. Dicho de otra forma, la viscosidad dinámica es la relación entre la fuerza de corte ejercida y la deformación de corte generada.

$$\text{Viscosidad dinámica} \equiv \mu = \frac{\text{tensión de corte}}{\text{deformación}} \quad (1.2)$$

Tiene unidades de $[\text{kg}/\text{m} \cdot \text{s}]$ o Poises (P). Actualmente, las unidades SI utilizadas son los $[\text{mPa} \cdot \text{s}]$, siendo equivalente a los centiPoise (cP).

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 $[\text{cm}^2/\text{s}]$ o también Stokes (St).

Las dos variables se relacionan pues según:

$$\nu \text{ (m}^2/\text{s)} = \frac{\mu \text{ (kg}/(\text{m} \cdot \text{s}))}{\rho \text{ (kg}/\text{m}^3)} \quad (1.3)$$

Usualmente se trabaja con los centiStokes (cSt) siendo $1 \text{ cSt} = 0,01 \text{ St}$.

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 100.000 cP). Como veremos posteriormente, esto tendrá consecuencias también a la hora de considerar que la viscosidad disminuye linealmente (logarítmicamente) con la temperatura.

Tabla 1.9: Comparación de la viscosidad entre el agua y un petróleo típico.

Producto	Gravedad específica	Viscosidad	
		Dinámica - μ	Cinemática - ν
Agua dulce	1,0	1 cP	1 cSt
Petróleo típico	0,8 – 0,95	8.5 cP	10 cSt

Como hemos dicho, la viscosidad de un producto debe ser tomada 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 $800 \div 1500 \text{ cSt}$. Para ello, para bombear y trasvasar un crudo o fuel-oil pesado típicamente se deben precalentar a $40 \div 50 \text{ }^\circ\text{C}$.
- **Dispersión natural:** para que un hidrocarburo llegue a dispersarse en la columna de agua (formación de emulsiones “aceite en agua”), no debe sobrepasar los $3000 \div 4000 \text{ cSt}$. 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 tiene 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 100.000 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.

b) 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 petróleo 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 las sumas 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 300.000 cSt, el producto es casi sólido (Jokuty et al., 2000).

En el caso de los refinados, el punto de reblandecimiento varía entre los $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ para las gasolinas y los $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ para los fuel-oils 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-oils 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.

c) Clasificación y especificaciones

Existen varias clasificaciones internacionales para los petróleos crudos: en función de su origen, composición, etc. Una de las más comunes es según su densidad o gravedad específica. 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, estropea los conductos de las refinerías y 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.

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.

d) 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 Ambientes 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.

2 MODELOS VALIDADOS DE VERTIDOS

2.1 Introducción.

Los vertidos accidentales de combustibles y de sustancias oleosas a lo largo de tantos años han provocado graves impactos medioambientales. Los accidentes más notables hasta la fecha son: los buques Atlantic Empress y Aegean Captain, que liberaron aproximadamente 287.000 toneladas de fuel (Hooke, 1997); la explosión de ABT Summer, la cual produjo una gran mancha que cubrió 210 km² (Hooke, 1997); el accidente del Castillo de Bellver, que liberó 60.000 toneladas de crudo ligero (Moldan *et al.*, 1985; Wardley-Smith, 1983); el buque Amoco Cadiz, que liberó 223.000 toneladas de crudo ligero y 4000 toneladas de bunker (combustible para navíos) (bellier y Massart, 1979; Anon., 1978; Spooner, 1978; Conan *et al.*, 1978); y el buque Exxon Valdez, que liberó cerca de 37.000 toneladas (Rice *et al.*, 1996; Wells *et al.*, 1995; Galt *et al.*, 1991; Loughlin, 1994). Otro accidente importante fue el provocado por BP en el Golfo de México durante tres meses, vertiendo aproximadamente 486.000 toneladas de crudo que se propagaron por el océano más de kilómetro y medio (McNutt *et al.*, 2011) y que contaminó 10.000 km² de área (Wei *et al.*, 2014). BP tuvo que pagar 30.000 millones de dólares para controlar el vertido (Visser, 2011).

La evolución y el transporte del vertido es un proceso complejo que está gobernado por la difusión, la evaporación, la emulsión, la dispersión, la advección, la foto-oxidación, la biodegradación, la disolución, la encapsulación y la sedimentación (Bobra y Fingas, 1986; Spaulding, 1988; Sebastian y Guedas, 1995; Reed *et al.*, 1999; Yang *et al.*, 2015).

Entender estos procesos por separado y entre ellos es fundamental para poder comprender el fenómeno de transporte de un vertido y prever, mediante modelos y simulaciones, su destino e impacto (Anon, 2003).

En este capítulo se recogen varios estudios del arte realizados por diversos autores y que están relacionados directamente con el estudio de los vertidos en el mar. Huang *et al.*, 1983; Spaulding *et al.*, 1998; Reed *et al.*, 1999; Afenyo *et al.*, 2016).

Hoy en día, se utilizan una gran variedad de modelos de vertidos. Algunos de estos modelos sirven para analizar simples trayectorias unidireccionales. Otros, más complejos, generan una simulación tridimensional completa. Un modelo numérico está formado por varios algoritmos que calculan en cada instante de tiempo las propiedades y la dinámica del vertido y del fluido en el cual se vierte. Algunos modelos solo tienen algoritmos dedicados a la propagación de la mancha mientras que otros incluyen variaciones de temperatura, nivel de oxígeno disuelto, etc.

Hay que tener en cuenta que, si tengamos dos modelos numéricos que cumplan la misma misión pero que sigan algoritmos distintos, los resultados serán distintos, aunque las entradas sean las mismas.

El rendimiento es un factor muy importante pues, si un algoritmo no es lo bastante eficiente, frena el proceso de cálculo de todo el modelo.

2.2 Propiedades del vertido.

El transporte y la evolución de los vertidos de petróleos refinados y de sustancias oleosas están influenciados por sus propiedades físicas y químicas (Buist *et al.*, 2013). La influencia de las propiedades químicas está atribuida a la composición del crudo, así como a los cientos de diferentes compuestos orgánicos del cual está compuesto (Lehr, 2001). En general, un crudo está compuesto por compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Los crudos ligeros se caracterizan por tener una gran concentración de compuestos saturados y aromáticos; mientras que los crudos pesados, contienen más resinas y asfaltenos (Fan y Buckley, 2002).

2.3 Modelos de vertidos.

La meta para el modelado de vertidos es predecir, para la situación presente, donde se originó el vertido, la cantidad de crudo vertido y la evolución de la mancha. Ello nos hace pensar que es necesario conocer datos como la velocidad del viento, de las corrientes acuáticas, de las olas y de cualquier factor medioambiental que interfiera en la mancha, para cualquier instante de tiempo (Drozdowski *et al.*, 2011). Podemos agrupar todos estos factores en un simple esquema: una serie de entradas; una serie de algoritmos sobre transporte y evolución de la mancha; y una serie de salidas.

Las entradas serían los datos medioambientales junto con los del viento, las corrientes y la temperatura tanto en el espacio como en el tiempo; así como los datos sobre productos del petróleo (propiedades físicas y químicas) liberados durante el vertido (Reed *et al.*, 1999). Las salidas, serían la representación gráfica espacial de la extensión del vertido y sus propiedades a lo largo del tiempo (Spaulding, 1988). Los algoritmos de evolución y transporte enlazan las entradas con las salidas (Spaulding, 1988; Reed *et al.*, 1999). Son procesos dependientes los unos de los otros.

En general, la evaporación facilita la emulsión; los componentes ligeros del vertido se evaporan generando una mayor concentración de resinas y asfaltenos que mejoran la emulsión. Tanto la emulsión como la dispersión están controladas por los factores hidrodinámicos y por las propiedades del vertido. Ejemplos de estos factores son la intensidad de mezclado las rupturas en las olas. La densidad, la viscosidad y la tensión superficial son propiedades del vertido muy importantes a la hora de emulsionar y dispersarse (Sjöblom, 2006; Daling *et al.*, 2003; Fingas, 2015). Las resinas producidas por la foto-oxidación pueden causar la formación de emulsiones (Fingas, 2015).

La interconexión entre unos algoritmos y otros dentro del modelo pueden generar que las salidas de uno sean las entradas para el otro. Luego la implementación, el rendimiento y la precisión del modelo deben ser tales que los resultados obtenidos sean razonablemente reales dentro de un margen espacio-temporal definido.

2.3.1 Modelos de vertido en aguas abiertas.

Como primer ejemplo, tenemos el estudio de Abascal *et al.*, (2010), que desarrolla un modelo estadístico validado en las costas cantábricas. Dicha validación fue llevada a cabo utilizando los datos experimentales observados durante el accidente del Prestige. El modelo ha sido aplicado a la bahía de Vizcaya (España) para dar soporte al plan de respuesta medioambiental (Hanninen y Sassi., 2010; Abascal *et al.*, 2010). La Administración Nacional del Océano y la Atmósfera (NOAA) desarrolló un plan de estudio de trayectorias, TAP (Trajectory Analysis Planner), para analizar estadísticamente las salidas en el modelo de la trayectoria del vertido (Hanninen y Sassi., 2010). Además, el NOAA junto con la División de Respuesta ante Materiales Peligrosos (NOAA/HAZMAT) desarrollaron un modelo denominado ADIOS (Automated Data Inquiry for Oil Spills) durante el proceso de limpieza (William *et al.*, 2002).

Ovsienko *et al.* (1999) desarrolló otro modelo para evaluar los efectos y la difusión del vertido en el mar (Ovsienko *et al.*, 1999; Hanninen y Sassi., 2010) utilizando para ello la técnica de las partículas-en-celdas en una malla euleriana adaptada. Este modelo fue desarrollado junto con el modelo y el software llamado SPillMod diseñado por el Instituto de Oceanografía del Estado Ruso (Ovsienko, 2002; Jolma *et al.*, 2011; Lehtikoinen *et al.*, 2012).

El programa OSCAR (Oil Spill Contingency and Response) desarrollado por SINTEF, es una herramienta de modelado general para predecir el transporte y la evolución de la mancha durante el accidente. Para ello, utiliza

algoritmos de evolución y transporte para modelar y validar los resultados utilizados en experimentos de laboratorio y de campo (Daling y Strøm, 1999). El modelo COSIM (The Chemical/Oil Spill Impact Model) desarrollado por ERM (Environmental Resource Management) es otro modelo utilizado para evaluar vertidos químicos (Anon., 1994; Camp *et al.*, 2010).

2.4 Procesos de transporte y evolución.

A continuación, se explican los procesos más influyentes a la hora de modelar el transporte de un vertido, indicando los modelos que lo aplican y sus autores.

2.4.1 Advección.

A causa de su constante y predominante influencia en los vertidos de petróleo, los procesos advectivos son incluidos en cualquier modelo virtual. Podemos dividirlo en advección debida al viento y debida a las corrientes marinas; y, como resultado, tener advección superficial o submarina.

En el medio acuático, el vertido tiende a moverse horizontalmente, sobre la superficie del agua, sometido a las fuerzas de las mareas, las corrientes y el viento. Siendo el vertido un fluido ligeramente menos denso que el agua, también es posible que se genere un movimiento vertical en la columna de agua, en forma de gotas de diversos tamaños. Ambos casos son factores importantes en el movimiento general del vertido.

Inicialmente, los modelos numéricos abarcaban el plano bidimensional que correspondía a la superficie del agua, utilizando parámetros constantes y variables a las acciones del viento y las corrientes circundantes sobre dicho plano de estudio. Un estudio realizado por Reed *et al.* (1994a) sugiere que, para vientos ligeros sin demasiado oleaje, el 3,5% de la velocidad del viento en su dirección da una buena aproximación al vertido que se aproxima a las costas. A medida que el viento se incrementa, el vertido se ve dispersado en la columna de agua, y las corrientes se vuelven importantes. Junto con otros autores (Johansen, 1984; Elliot *et al.*, 1986; Delvigne y Sweeney, 1988; Singsaas y Daling, 1992; Reed *et al.*, 1994a), se demostró claramente la importancia del movimiento vertical de la mancha. Estos estudios han demostrado que la dispersión natural del vertido puede jugar un papel importante no solo en el cálculo del balance de masa, sino también en determinar la distribución espacio-temporal del vertido en la superficie del agua.

Los estudios realizados tras la catástrofe del *Braer* en Shetland Islands el 5 de enero de 1993 (Reed *et al.*, 1993; Ritchie y O'Sullivan, 1994) subrayaron la importancia de la dispersión vertical tanto en el balance de masa como en el transporte del vertido. El *Braer* se encalló a escasos 100 metros de la costa de Shetland Islands, y liberó más de 80.000 toneladas de crudo al mar. Dicho crudo se mezcló con el agua salada y comenzó a desplazarse no solo horizontalmente, sino que también verticalmente en la columna de agua. De este modo, la mancha se vio arrastrada por las corrientes marinas hacia el sur, en sentido contrario al viento existente en aquél entonces (Proctor *et al.*, 1994; Ritchie y O'Sullivan, 1994; Spaulding *et al.*, 1994; Reed *et al.*, 1994a). Youssef y Spaulding (1993) diseñaron un modelo de viento y corrientes que reproducía satisfactoriamente las indicaciones anteriormente explicadas.

Las corrientes advectivas en las simulaciones de vertidos pueden obtenerse por medio de las corrientes oceánicas existentes o por medio de aproximaciones relacionadas. La unión directa entre los modelos de vertidos y la predicción hidrodinámica es común en los sistemas de respuesta operacional ante vertidos (Galt, 1994; Martinsen *et al.*, 1994). Los valores de frontera correspondientes a las corrientes son posibles de conseguir gracias a las medidas en tiempo real del radar y de las boyas (por ejemplo: Howlett *et al.*, 1993; Hodgins *et al.*, 1994), pero los tiempos de configuración y puesta en marcha de los sistemas tienden a limitar su gran utilidad.

2.4.2 Difusión.

Otro fenómeno a tener en cuenta es la difusión de la mancha. No solo influye en la propagación del área contaminada, sino que también influye en la velocidad de evolución de dicha mancha, como, por ejemplo, la evaporación, la disolución, la foto-oxidación y la biodegradación.

El espesor y el área son claves en el modelo de transporte y transcurso de la mancha. Dicha área de crudo, también llamada espesor de película, es utilizada en el cálculo de la evaporación, la cual determina los cambios en la composición del vertido y en sus propiedades a lo largo del tiempo. El espesor de película es utilizado

también por otros muchos modelos que calculan el coeficiente de dispersión natural, la cual determina la persistencia o tiempo de vida de la mancha en la superficie. Además, las estimaciones de esta película y del área total son necesarias para evaluar la eficiencia potencial de los diferentes métodos para combatir la contaminación y para investigar los impactos medioambientales que esto pueda ocasionar.

Las ecuaciones clásicas desarrolladas por Fay (1969, 1971) y Hoult (1972) forman la base para la mayoría de algoritmos utilizados hoy en día para calcular la difusión. Fay describió la difusión en tres partes: una debida a la inercia-gravedad, otra a la gravedad-viscosidad y otra a la viscosidad-tensión superficial:

$$t_0 = \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^4 \left(\frac{V_0}{\nu_w g \Delta}\right) \quad (2.1)$$

$$\Delta = \frac{\rho_{sw} - \rho_{oil}}{\rho_{sw}} \quad (2.2)$$

$$A_0 = \pi \left(\frac{k_2^2}{k_1}\right)^2 \left(\frac{\Delta g V_0^5}{\nu_w}\right) \quad (2.3)$$

$$\frac{dA}{dt} = k_{sp} \frac{V^{\frac{4}{3}}}{A} \quad (2.4)$$

Donde, t_0 es el tiempo, en segundos, para finalizar la primera fase de difusión; V_0 es el volumen del vertido, en m^3 ; V es el volumen, en m^3 , en cada instante de tiempo t ; k_1 y k_2 son constantes empíricas (1.45 y 1.14, respectivamente); g es la constante gravitatoria, en m/s^2 ; ρ_{sw} es la densidad del agua de mar, en kg/m^3 ; ρ_{oil} es la densidad del vertido; ν_w es la viscosidad cinemática del agua, en m^2/s ; A_0 es el área inicial para la siguiente fase de la difusión, en m^2 ; y k_{sp} es la constante de evaporación, aproximada a $150 s^{-1}$.

Aun así, estas ecuaciones no explican completamente dicha difusión. Los principales factores que no reflejan estas ecuaciones son:

- La formación de manchas alargadas, con una película delgada.
- La reducción del coeficiente de difusión con el aumento de la viscosidad.
- La separación de la mancha en otras más pequeñas.
- La dependencia del coeficiente de difusión ante condiciones de movimiento vertical en la columna de agua.

Mackay *et al.*, (1980 a, b) propuso una variante denominada “thick-thin” (“grosso-delgado”) en español, de las ecuaciones clásicas desarrolladas por Fay y Hoult. Se podría decir que la parte de la mancha gruesa alimenta a la parte de la mancha delgada. Sin embargo, el término que representa el efecto de la diferencia de densidades entre el agua y el vertido en la ecuación original de Fay fue incluida como aquí como una constante de difusión general. El coeficiente de difusión resultante es, por tanto, independiente de la densidad inicial del vertido y de su continua variación con el tiempo a causa de la evaporación y la emulsión. Es cierto que la unión entre las porciones gruesas y delgadas en una mancha de vertido representa un gran avance, pero a este modelo le falta relacionar las propiedades físicas entre las sustancias que están en continuo contacto, mezclándose e interactuando.

Lehr *et al.*, (1984) propuso un modelo revisado para explicar la difusión no simétrica que se observaba en las manchas. Se suponía que la extensión del vertido en la dirección del viento se incrementaba con el tiempo y que era proporcional a la velocidad del viento, mientras que la difusión lateral se representaba por la ecuación original de Fay de difusión por gravedad. Con esta base, la mancha se representaba en término de una elipse alargada, bastante más que el disco circular predefinido en la ecuación de Fay. El coeficiente de difusión en la dirección del viento se representaba por un factor empírico del viento obtenida a partir de la observación. Este modelo no explicaba la variación del espesor de la mancha.

NOAA (1994) incorporó un modelo de difusión en el modelo ADIOS, con la mancha representada como una elipse, alargada en la dirección del viento. El área inicial de dicha mancha se calculaba de acuerdo al área inicial

que se genera en la transición entre la ecuación de difusión gravitacional-inercial y el régimen de difusión gravitacional-viscoso de Fay. En este modelo no se hace uso del término de tensión superficial de Fay. En su lugar se asume que la mancha para de difundirse cuando alcanza un espesor límite de, por ejemplo, 0,1 mm. Esta aproximación produce una mancha con un espesor homogéneo, al contrario de lo que ocurre observando los vertidos accidentales a gran escala.

Johansen (1984) y Elliot *et al.* (1986) desarrollaron el concepto de difusión cortante, causada por la difusión natural y la posterior reaparición de gotas de crudo. Trabajos experimentales más recientes realizados en el laboratorio (Delvigne y Sweeney, 1988) y en las zonas accidentadas (Reed *et al.*, 1994a) apoyan fuertemente esta aproximación, la cual es generalmente aceptada como una explicación correcta de la física que hay detrás del fenómeno de la difusión, una vez que la difusión por gravedad ha cesado.

Otros estudios experimentales han demostrado que los vertidos viscosos se difunden más lentamente que los menos viscosos. Este efecto no se explica en las ecuaciones originales de Fay, pero si se ha intentado incluir este fenómeno. Basándose en experimentos con límites de rango de viscosidad, Buist y Twardus (1984) propusieron reducir el coeficiente de difusión predicho en las ecuaciones de Fay por otro factor dependiente del cociente entre la viscosidad del vertido y del agua. En un posterior trabajo, Buist *et al.* (1989) llevó a cabo una serie de test con crudos parafínicos y propuso una función de espesor límite incorporando las diferencias entre el punto de fluencia del vertido y la temperatura ambiental del agua. Posteriormente, basándose en los experimentos en agua fría ($-1,5 \div 1,3$ °C), Venkatesh *et al.*, (1990) propuso reemplazar la viscosidad del agua por la viscosidad del vertido original de las ecuaciones de Fay. El-Tahan y Venkatesh (1994) aproximaron el problema a una base teórica e intentaron incluir un término de viscosidad extra en la ecuación de balance de fuerzas para la difusión del vertido, representando la resistencia al cortante en él. Los autores compararon el modelo extenso con los datos experimentales y encontraron una mejora considerable con respecto a la ecuación original de Fay. Sin embargo, el rango limitado de experimentos hizo cuestionable el extrapolar los resultados a otros crudos, donde la viscosidad puede ser de un orden de magnitud muy superior al rango de viscosidades que cubrían los experimentos.

Otros estudios de difusión de vertidos en agua fría indican que dicha difusión deja de actuar cuando el espesor de la mancha se encuentra entre 1 y 8 mm, aparentemente dependiendo de la viscosidad (Venkatesh *et al.*, 1990). Se propuso una relación empírica para explicar el incremento del espesor límite con la viscosidad, pero esta correlación no fue confirmada hasta más tarde, con ayuda de los experimentos (El-Tahan y Venkatesh, 1994). Esto implica que existen otros factores que influyen en la difusión, tales como la solidificación del vertido debido a la cristalización de las parafinas y ceras tras llegar a temperaturas inferiores al punto de fluencia de la mancha.

Bajo condiciones naturales, la difusión no parará cuando se alcance el espesor límite. Bajo este punto de vista, la mancha tenderá a romperse en pequeñas manchas y en pequeños fragmentos debido a la acción de las olas, las corrientes y la propia turbulencia. Esto es una de las razones por la actitud pesimista expresada por Lehr (1996), intentando aprobar el modelo de difusión de Fay:

“it is doubtful that any of these approaches will accurately predict the slick area over any extended time period because of the neglect of outside environmental factors”.

Lo cual quiere decir: *“es incierto que cualquiera de estos enfoques prediga con exactitud la zona afectada durante cualquier período de tiempo prolongado debido a la exclusión de los factores ambientales externos”.* Los factores excluidos en estas aproximaciones eran principalmente la acción de las olas y la difusión inducida por las corrientes y la turbulencia oceánica, lo cual era asumir que, a largo plazo, era dominante el proceso de difusión.

Lehr (1996) también señaló que la mayoría de algoritmos de difusión asumían que se liberaban vertidos instantáneos en condiciones de mar abierto, mientras que, en un accidente real, dicha fuga puede continuar durante varias horas o días. Por tanto, los métodos usados para predecir la difusión de vertidos instantáneos son cuestionables a causa de los vertidos continuos. Esto es principalmente debido al hecho de que, a medida que fuga el crudo como vertido continuo, la mancha se va alejando de la fuente con el viento y las corrientes. En ciertos casos, a cierta distancia de la fuente, las fuerzas de difusión laterales dominan, mientras que las fuerzas a lo largo del eje de la mancha son despreciables. Posteriormente, Waldman *et al.* (1972) pensó que, en estos casos, el vertido se difundiría más como una difusión dentro de un canal (por ejemplo, una difusión unidireccional, simétrica sobre el eje de la mancha). En ciertos casos, la mancha no puede ser considerada como una entidad homogénea (tal y como afirmaban los modelos de Fay (1969, 1971), Mackay *et al.* (1980 a, b) y Lehr *et al.* (1984 a, b)). Obviamente, con un vertido continuo, el espesor y las propiedades de la mancha no

variarán únicamente con el tiempo, sino que también lo harán con la distancia a la fuente.

Una explosión submarina cerca de la costa es una de las situaciones más serias que conducen a una fuga continua y que varía su velocidad desde las horas a los días. En ciertos casos, la superficie de difusión del vertido estará gobernada por otros mecanismos que no sea la difusión gravitatoria. La explosión submarina generará manchas de crudo que se desplazarán junto con los gases liberados en el sentido radial de expulsión, mezclándose con el agua circundante. En estos casos, la película que se genera será mucho más fina que en los casos en los que el vertido se expulsa externamente al agua.

Los estudios teóricos y experimentales sobre vertidos submarinos comenzaron en la década de los 80's (Fanneløp y Sjøen, 1980; Milgram, 1983; Milgram y Burgess, 1984) y las modificaciones a estos modelos comenzaron en la década pasada (Swan y Moros, 1993; Rye y Brandvik, 1997; Zheng y Yapa, 1997). Este trabajo reciente implica que las predicciones de la superficie de difusión pueden ser calculada con cierta exactitud para el caso de explosiones submarinas en aguas moderadamente profundas. Sin embargo, para liberaciones en zonas más profundas, (por ejemplo, entre 500 y 1.000 m), serán necesarias las modificaciones realizadas en los modelos presentes, particularmente debido a la formación de gases.

2.4.3 Evaporación.

Es necesario estimar la evaporación para evaluar la vida de un vertido, así como estimar los cambios en sus propiedades con el tiempo. Esto es debido a que la evaporación puede causar la pérdida de hasta el 60% del crudo ligero.

Los métodos simples han sido utilizados ampliamente. Están basados principalmente en modelos analíticos propuestos por Stiver y Mackay (1984). Un modelo de este tipo es utilizado por NOAA en el modelo ADIOS: Más recientemente, Fingas (1997, 1999) propuso un método empírico simple derivado de experimentos a pequeña escala. Jones (1997) ha comparado recientemente las predicciones hechas con los diferentes modelos de evaporación y analizó los requisitos y las características de dichos modelos.

Podemos distinguir entre los métodos aproximados pseudo-componentes y los analíticos. En los métodos aproximados pseudo-componentes, la fracción evaporada es calculada como una función del tiempo y de la temperatura. En algunos modelos, el crudo es dividido en una cantidad de "cortes" o "fracciones" específicos en función del punto de ebullición. La fracción volumétrica en cada uno de estos cortes es obtenida a partir del punto verdadero de ebullición. Dato que se obtiene por la norma estandarizada ASTM. Estas fracciones volumétricas son convertidas en fracciones molares. La presión de vapor de cada corte es calculada a partir de la media de los puntos de ebullición y de la temperatura del crudo. Bajo la condición de que las presiones parciales de estos componentes son despreciables en el aire, la ratio de evaporación para cada corte se supone proporcional a la presión de vapor parcial de cada componente. La actual ratio de evaporación depende además del coeficiente de transferencia de masa, la cual está relacionada con la temperatura y la velocidad del viento. Por otro lado, Fingas (1997, 1999) explicó que la velocidad del viento no es un factor relevante.

Jones (1997) modificó este método introduciendo una relación empírica entre el volumen molar y el punto de ebullición, basado en los datos para n-alcanos. Por este procedimiento, el modelo pseudo-componente falla en los datos sobre el punto de ebullición en los cortes. El mismo autor introdujo también una ecuación empírica para la determinación de la presión de vapor como función del punto de ebullición y la temperatura del crudo. Se dice que esta ecuación produce valores de presión más realistas, particularmente a altos puntos de ebullición, que la propia ecuación de Clausius-Clapeyron y la regla de Trouton, utilizada por Payne *et al.* (1987).

Un concepto similar al método pseudo-componente es utilizado en el modelo meteorológico SINTEF (Daling *et al.* 1997). Sin embargo, el coeficiente de transferencia de masa en este modelo está basado en formulaciones comúnmente utilizadas para cálculos de superficies y flujos del momentum, el calor y la humedad en mar abierto (Smith, 1988). Esto implica que el coeficiente de transferencia de masa es proporcional a la velocidad del viento, con el coeficiente de fricción agua-aire utilizado como factor de proporcionalidad. Sin embargo, como mostraron Amoroch y DeVries (1980) y Blake (1991), el coeficiente de fricción depende de la velocidad del viento, debido a los cambios en la rugosidad superficial del mar. El coeficiente de fricción para condiciones semi-neutrales parece que se incrementa desde un valor constante cercano a $1 \cdot 10^{-3}$ con velocidades de viento inferiores a los 6 o 7 m/s, donde se comienza a generar crestas, hasta alcanzar el doble, a unos 20 m/s.

Debido a la complejidad de este método, se generan modelos más simples, tales como los denominados métodos

analíticos, desarrollados por Stilver y Mackay (1984). Este método es utilizado actualmente en muchos modelos de deriva, tales como el NOAA (1994) en el modelo ADIOS. El método está basado en varias simplificaciones, incluyendo la cuestionable suposición de que existe una relación lineal entre el punto de ebullición de la fase de líquido y la fracción perdida por evaporación. Esta relación lineal es específica en función de la temperatura del punto de ebullición para la fase de líquido inicial y el gradiente de dicha temperatura frente a la fracción de evaporación.

Debería notarse que los datos del punto de ebullición para la fase líquida necesarios en el método analítico son diferentes a los datos utilizados en el método estandarizado ASTM. Por esta razón, existe una pequeña subrutina agregada dentro del programa ADIOS en la cual aparece integrada la tabla de puntos verdaderos de ebullición. Esta subrutina calcula por prueba y error las temperaturas a las cuales la presión de vapor en la superficie del vertido es igual a la presión atmosférica; y contiene esencialmente el mismo algoritmo que se requería para calcular la presión de vapor en el método pseudo-componente.

Cuando Jones (1997) hizo estas comparaciones entre el modelo analítico extendido y el método pseudo-componente, encontró que el primero, en general, predice mayores pérdidas por evaporación que las indicadas por el segundo. Asumió que las diferencias podrían deberse al uso de diferentes algoritmos para calcular la presión de vapor en ambos modelos. Por otro lado, podría deberse al uso de aproximaciones lineales para el cálculo del modelo analítico.

Fingas (1997) analizó varios experimentos para distintos tipos de crudos y sus productos y dedujo una relación empírica sencilla para predecir las pérdidas por evaporación en función del tiempo. Sin embargo, este autor también supuso que la velocidad del viento no era significativamente influyente sobre dicha pérdida. Por este motivo, hoy en día no se acepta de manera general en el campo del modelado.

Jones (1997) comparó estas predicciones obtenidas de las ecuaciones empíricas de Fingas con su modelo pseudo-componente y concluyó que las correlaciones empíricas producían, en general, pérdidas por evaporación significativamente más pequeñas que las obtenidas por su método. Sin embargo, tal y como señala Jones (1997), Fingas utilizaba velocidades de viento bajas y ciertos tipos de crudos para establecer los parámetros de su modelo. Cuando examinaba los resultados bajo ciertas condiciones, Jones encontró que los modelos eran bastante buenos. Aun así, se debería realizar más experimentos y más cálculos basados en el concepto de pseudo-componente para llevarlo a un uso real.

La ecuación de evaporación definida por Stiver y Mackay (1984) es la siguiente:

$$\frac{dF_e}{dt} = \frac{k_{evp}A}{V_0} \left(a - \frac{b(T_0 + T_g F_e)}{T_{oil}} \right) \quad (2.5)$$

$$k_{evp} = 2,5 \cdot 10^{-3} W_{s10}^{0,78} \quad (2.6)$$

Donde, F_e es la fracción de volumen de vertido evaporado, en %; k_{evp} es el coeficiente de transferencia de masa por evaporación, en m/s; a y b son las constantes de evaporación (6,3 y 10,3 respectivamente); T_0 es el punto de ebullición inicial para el vertido, en K; T_g es el gradiente de temperatura para la curva de destilación del vertido; W_{s10} es la velocidad del viento a 10 metros sobre la superficie del mar, en m/s; y T_{oil} es la temperatura del vertido, asumida igual a la temperatura en la superficie del mar.

Los valores de T_0 y T_g se pueden evaluar utilizando la formulación de NOAA (Berry, 2011):

$$T_0 = 532,98 - 3,125 \text{ API} \quad (2.7)$$

$$T_g = 985,62 - 13,597 \text{ API} \quad (2.8)$$

Siendo API, la escala establecida por el Instituto Americano del Petróleo.

2.4.4 Dispersión Natural.

El cálculo de la dispersión natural es necesario para evaluar la vida de un vertido. La velocidad de dispersión

depende de parámetros medioambientales tales como el estado del mar, pero también influye los parámetros del crudo (espesor, densidad, tensión superficial, viscosidad, etc.) La emulsión contribuye significativamente en la persistencia de la mancha, principalmente debido al gran incremento de la viscosidad y del espesor con el aumento del contenido en agua (incremento del volumen, reducción de la dispersión natural y de la difusión).

Las pérdidas de crudo en la superficie debidas a la difusión natural pueden ser calculadas mediante las ecuaciones originales propuestas por Mackay *et al.* (1980 a, b). Este concepto está basado en estimar la fracción F de la superficie del mar, la cual está sujeta a la dispersión por unidad de tiempo y adjunta a una fracción estimada F_B que indica la dispersión del vertido contenido en el agua.

Mackay *et al.* (1980 a, b) postuló que dicha fracción F depende del estado del mar, con un incremento proporcional al cuadrado de la velocidad del viento. La fracción dispersada permanentemente es, por otro lado, supuesta independiente del estado del mar, e influenciada principalmente por el espesor de la película y por las propiedades del crudo (por ejemplo, la viscosidad y la tensión superficial entre el vertido y el agua). Las películas delgadas con poca viscosidad y poca tensión superficial se dispersan más rápidamente que las películas gruesas con alta viscosidad y alta tensión superficial.

En algunos modelos (por ejemplo, el modelo de Payne *et al.*, 1987; Reed *et al.*, 1989c), solo se considera la porción gruesa del vertido, pese a que Mackay *et al.* (1980 a, b) aplicó las ecuaciones de dispersión para ambas porciones, la gruesa y la delgada. Despreciando la transferencia de masa entre las porciones gruesa y delgada, estos modelos pueden subestimar la velocidad de dispersión total.

Los modelos de dispersión basados en los trabajos experimentales de Delvigne y Sweeney (1988) han pasado a ser el estándar. Delvigne y Sweeney investigaron la dispersión natural en la superficie del vertido utilizando un pequeño canal en el laboratorio y analizando las olas que se rompían en la superficie. Obtuvieron una relación empírica derivada de la velocidad de dispersión, como una función del tipo de crudo y la energía de rotura de las olas. Los autores, además, determinaron las relaciones que predecían la distribución y el tamaño de las gotas de crudo contenido en el agua. Los experimentos revelaron una característica común en la distribución y el tamaño de las gotas del crudo dispersado. El número de gotas con un diámetro específico podían ser relacionadas con otros tipos de gotas, d otras dimensiones, mediante la ley de energía, independientemente del tipo de crudo o las condiciones externas. A partir de esta observación, se obtuvo una expresión de relacionaba la distribución del crudo dispersado con cada ruptura de ola: $Q_{d \leq D} = CD^p$.

En esta ecuación, $Q_{d \leq D}$ es la dispersión de la masa oleosa por unidad de área incluida en la gota de cierto diámetro D . El exponente $p = 1,7$ se obtuvo de observar experimentalmente la ley de energía para cada tamaño de gota. EL factor de proporcionalidad C depende del tipo de crudo y de la altura a la cual rompe la ola, H . Por ejemplo, $C = aH^q$, donde el coeficiente de dispersión a podría ser relacionado con el tipo de crudo en términos de su viscosidad. El exponente q suele ser 1,14 para olas generadas en laboratorio, mientras que, para experimentos a menor escala, $q = 1,4$.

Basado en el limitado rango de viscosidad en los experimentos con olas, los autores postularon que el coeficiente de dispersión a era inversamente proporcional a la viscosidad del crudo. Sin embargo, en los subsiguientes experimentos a pequeña escala, en un amplio rango de viscosidades, este postulado no se confirmaba. Por ello, los autores concluyeron que los coeficientes eran muy similares para todos los tipos de crudo de baja viscosidad, inferior a 100 cSt. Para valores superiores, el coeficiente disminuye considerablemente. En consecuencia, para un incremento de la viscosidad de 100 a 1000 cSt, el coeficiente de dispersión se reduce hasta dos órdenes de magnitud por debajo del habitual (Delvigne y Hulsén, 1994). Esto coincide con las observaciones de que la velocidad de dispersión en crudos emulsionados es significativamente menor comparada con los no emulsionados (por ejemplo, Reed *et al.*, 1994a).

2.4.5 Disolución.

Es útil entender la velocidad de disolución de hidrocarburos en el agua para predecir tanto la evolución de la mancha como el daño que genera en el ecosistema. Existen evidencias de que los compuestos de hidrocarburos que son más tóxicos para los organismos (aromáticos y alcanos) son, además, aquellos que se disuelven más rápidamente en la mancha, siguiendo una dispersión natural (Rice, 1976). Por ello, es fundamental crear modelos que estudien y analicen el impacto de esta disolución en la columna de agua, pues todo organismo que entre en contacto corre el riesgo de fallecer. Por suerte, estos hidrocarburos también se pueden evaporar, pero a una menor velocidad. Otro problema es la dificultad para medir la concentración de los hidrocarburos disueltos y

dispersos.

Solo existen un pequeño número de modelos que incluyan una estimación de la velocidad de disolución. El modelo SLIKTRAK, por ejemplo, utiliza la misma aproximación de primer orden que se utiliza para calcular la evaporación en la mancha. Otros modelos como el USC, utilizan los parámetros de solubilidad, difusión, temperatura, presión y geometría (área, volumen y espesor de la mancha).

Una posible estimación podrá ser la establecida por Shen *et al.*, 1993:

$$\frac{dF_d}{dt} = K_{diss} A \left(\frac{S}{1000 \rho_{oil}} \right) \quad (2.9)$$

$$S = S_0 \exp(-12,0 F_e) \quad (2.10)$$

Donde, F_d es la fracción volumétrica (%) de vertido ya disuelto en el mar; K_{diss} es el coeficiente de transferencia de masa de disolución, en m/s; S es la solubilidad del vertido en el tiempo, en g/m³; y S_0 es la solubilidad inicial del vertido en el agua.

2.4.6 Emulsionado.

La emulsión se define como la mezcla entre dos líquidos inmiscibles (que no se disuelven) de manera homogénea o casi homogénea. Uno de los líquidos es dispersado dentro del otro. En el caso del petróleo y el agua, es el agua el que se dispersa por el interior del petróleo en forma de pequeñas gotas, en mayor o menor medida en función del grado de estabilidad del crudo. En el Capítulo 4 se explica con más detalle este fenómeno.

En muchos modelos, la emulsión se calcula con un algoritmo implícito originalmente propuesto por Mackay *et al.* (1980 a, b). Los mismos autores, de hecho, propusieron el uso de un algoritmo simple y explícito, el cual podría ser expresado de forma diferencial. Este algoritmo es utilizado por el NOAA en el modelo ADIOS y, además, en una ligera variación en el modelo de evolución de la mancha, SINTEF. El algoritmo simplificado contiene dos parámetros: la velocidad de absorción de agua y el contenido máximo de agua. Ambos parámetros pueden ser derivados de experimentos en el laboratorio, pero el primero de los dos, debe ser modificado en función de la situación en la que nos encontremos.

$$\frac{dY}{dt} = k_{emul} (1 + W_{s10}^2) \left(1 - \frac{Y}{Y_f} \right) \quad (2.11)$$

$$k_{evp_{corr}} = K_{evp} (1 - Y) \quad (2.12)$$

Donde, Y es el contenido de agua en el vertido, (vol. %); K_{emul} es el coeficiente de transferencia de masa de emulsión, (aproximadamente unos $2,0 \cdot 10^6$ m/s); Y_f es el máximo contenido de agua en el vertido (vol %); y $K_{evp_{corr}}$ es el coeficiente corregido de transferencia de masa de evaporación, considerando los efectos de emulsión, en m/s.

Los estudios experimentales sobre la emulsión han revelado que ambos parámetros varían significativamente para diferentes crudos t que estos parámetros están además influenciados por la evolución de la emulsión (Daling y Brandvik, 1988). En general, el máximo contenido de agua puede estar relacionado con la composición química del crudo (por ejemplo, el contenido de resinas, las parafinas, las ceras y los asfaltenos), pero los resultados provienen de un número limitado de crudos y, por ello, aún está en desarrollo. Debido a las diferencias de emulsión entre diferentes crudos, Daling *et al.*, (1990) recomendó que los parámetros d emulsión deberían determinarse bajo la base de los datos experimentales recogidos.

Fingas *et al.* (1997, 1999) ha realizado una serie de reviews acerca de la emulsión. Estos autores concluyen que los trabajos sobre emulsión se han basado siempre en un estudio matemático sencillo pero ineficaz. Sugieren comenzar a utilizar datos empíricos como base para futuras investigaciones sobre emulsión y que los modelos que se utilicen tengan en cuenta la estabilidad que adquiere la emulsión en función del tipo de crudo (estable, mesoestable, dispersado o inestable). La estabilidad es una medida del decaimiento del contenido del agua en la mezcla. Las emulsiones mesoestables tienden a perder inicialmente un poco de agua manteniéndose estable a lo largo de las siguientes horas; mientras que los inestables, pierden prácticamente toda el agua.

La viscosidad de las emulsiones estables puede ser dos o tres órdenes de magnitud superior que las viscosidades del resto de emulsiones, mientras que las viscosidades de los inestables no ascienden ni a un orden de magnitud. Esto se podría utilizar para predecir la viscosidad de la emulsión, que normalmente depende del contenido en agua. El modelo de evolución de la mancha, SINTEF (Aamo *et al.*, 1993; Daling *et al.*, 1997) utiliza la emulsión estable en el cálculo de la viscosidad apropiada.

2.4.7 Interacción con la línea de playa.

Hoy en día existen varios modelos publicados que incluyen alguna representación dinámica del vertido en la zona costera. Uno de los mejores es el modelo COZOIL (Reed *et al.*, 1989c; Howlett, 1998). Además de una representación relativa a fondo de la interacción del vertido con los sedimentos, el modelo COZOIL incorpora un modelo de propagación de olas para la zona cercana a la costa, otro de velocidad de olas inducidas a lo largo de la costa y una representación de la línea de costa que varía segmento a segmento. COZOIL fue testeado en contraste con los datos de olas de la península de Alaska y con los datos obtenidos por el vertido del Amoco Cadiz (Reed y Gundlach, 1989).

Otros modelos tienden a asignar una capacidad de almacenamiento y una velocidad de eliminación para cada tipo de costa (Torgrimson, 1980; Seip *et al.* 1986; Shen *et al.*, 1987; Reed, 1989; Humphrey *et al.*, 1993). La capacidad de almacenamiento, o la cantidad de sedimentos que es capaz de retener el vertido por unidad de longitud o de área, no está bien documentada en la literatura; Gundlach (1987) presenta un resumen de las observaciones centradas en este concepto. Reed *et al.* (1989c) calculó la capacidad de retención de la viscosidad del crudo, la permeabilidad del sedimento y la porosidad, así como del nivel de marea. La ley de Darcy se utiliza para calcular el campo de penetración, permitido para las mareas altas y bajas, mientras que el vertido residual permanece en la superficie de los sedimentos. Humphrey *et al.* (1993) emplea una versión simplificada de esta aproximación, en la cual los parámetros constantes se reemplazan por las ecuaciones dinámicas en COZOIL.

2.4.8 Propiedades del vertido.

Un modelo evolutivo mantiene las trazas de los cambios en la composición del vertido ya que estas se pierden con las fracciones volátiles. Los cambios en la densidad son típicamente calculados en base a las pérdidas por evaporación y la absorción de agua (emulsión). El cálculo de la viscosidad, en términos de las fracciones que permanecen en la mancha, se ha intentado calcular, pero produce valores incoherentes (Payne *et al.*, 1987; Fingas *et al.*, 1995). En lugar de ello, la viscosidad del vertido “maduro” se suele calcular a partir de la viscosidad inicial, a una temperatura de referencia (25 °C), y de la fracción perdida por evaporación. Esta viscosidad puede variar en función de la temperatura. Luego se requiere una fórmula que relaciones ambos términos. El incremento de la viscosidad debido a la emulsión puede ser calculado a partir de la viscosidad del vertido maduro y del contenido en agua a partir de la fórmula propuesta por Mackay *et al.*, (1980 a, b). La experiencia ha demostrado que esta aproximación computacional puede además introducir serios errores en la estimación de la viscosidad, de modo que los datos empíricos para cada tipo de vertido siguen siendo la mejor forma de evaluar la viscosidad (Daling *et al.*, 1997). Fingas (1999) sugirió una metodología predictiva para las emulsiones basadas en la composición del vertido, pero la aproximación no ha sido todavía probada.

Otras propiedades, tales como el punto de fluencia y el punto de ignición del crudo, son de interés en conjunto con las investigaciones de diferentes métodos de combate contra vertidos. Estas propiedades cambiarían con la maduración del vertido, pero las predicciones de estos cambios son probablemente mejores en términos de los datos empíricos para cada crudo por separado.

2.4.8.1 Densidad y viscosidad.

La densidad y la viscosidad de un vertido sobre la superficie del mar están básicamente influenciadas por los procesos de evolución del vertido. La evaporación y la emulsión son los procesos clave que aumentan la viscosidad de la mancha. La temperatura que existe en la capa límite entre ambas sustancias también influye en los valores de la densidad y de la viscosidad. Despreciando los efectos de la variación de la temperatura se puede aplicar la siguiente expresión para obtener estos dos parámetros (Berry *et al.*, 2012):

$$\rho_{net} = Y\rho_{sw} + \rho_{ref}(1 - Y)(1 + 0,18 F_e) \quad (2.13)$$

$$\mu_{net} = \mu_0 \exp(C_{evpm}F_e) \exp\left(\frac{2,5 Y}{1,0 - 0,654 Y}\right) \exp\left(-63,16 \frac{T_{ref} - T_{oil}}{T_{ref}T_{oil}}\right) \quad (2.14)$$

Donde ρ_{net} es la densidad resultante del vertido, en cualquier instante de tiempo t , en kg/m^3 ; ρ_{ref} es la densidad inicial del vertido; μ_{net} es la viscosidad del vertido en cualquier instante de tiempo, medido en cP; μ_0 es la viscosidad inicial del vertido; y T_{ref} es la temperatura a la cual fue medida la viscosidad antes del vertido, en K.

A continuación, se muestran ejemplos de variación de densidad y viscosidad con la fracción de evaporación:

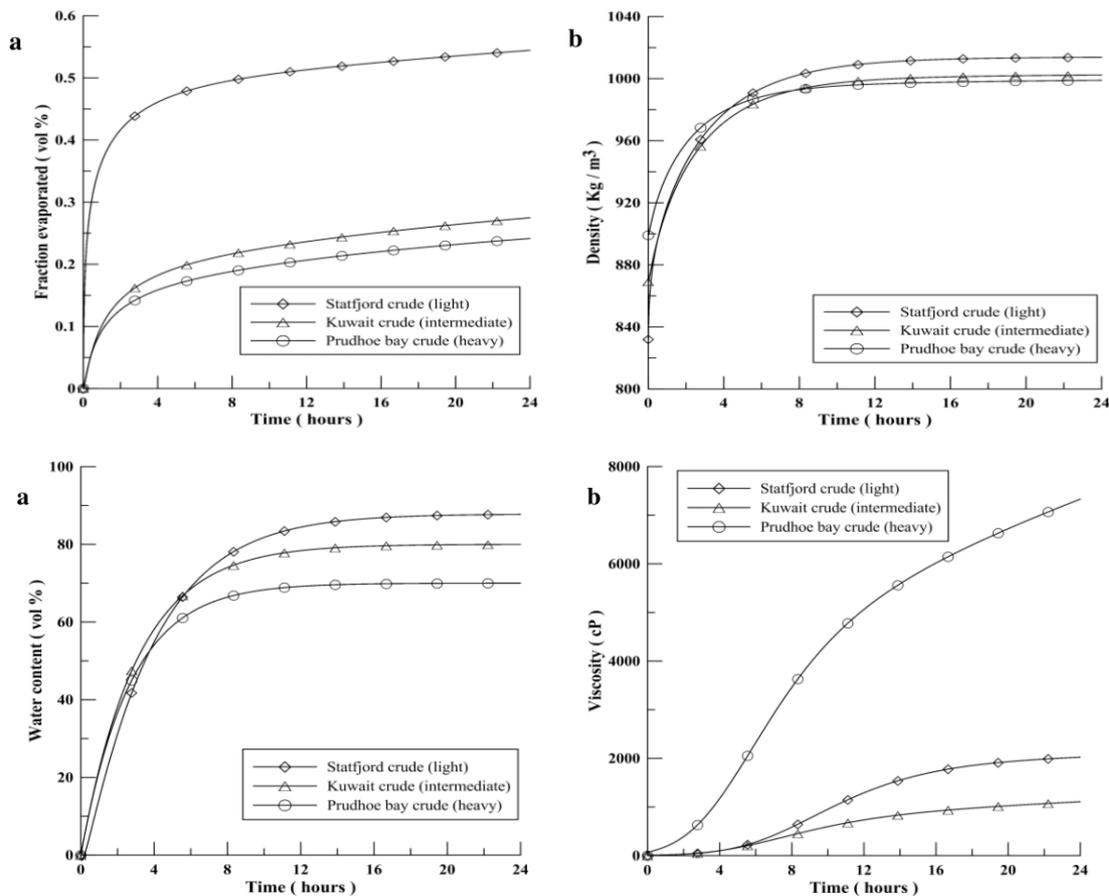


Figura 2.1. Evolución con el tiempo de las propiedades reológicas para tres tipos de petróleo: ligero, medio y pesado.

2.5 Conclusiones.

El mundo de la tecnología y la informática avanza rápidamente y cada vez es posible realizar cálculos más complejos que ayuden a realizar las simulaciones con bastante exactitud., permitiendo incluso obtener más detalles físicos y químicos de cómo evoluciona la mancha en un posible vertido. Sin embargo, no hay una correlación directa entre la capacidad computacional y la calidad de los resultados del modelo. Serán necesarias más investigaciones para poder entender estas áreas. La emulsión es la clave para entender la evolución de la mancha y su vida (Nordvik, 1995). Sin embargo, su estudio requiere una considerable inversión.

3 CAPÍTULO 3: DINÁMICA MAREAL

3.1 Introducción al Estuario del Guadalquivir

El río Guadalquivir (*palabra proveniente del árabe: “al-wādi al-kabīr” y que significa “Río Grande”*) ha servido como camino a toda clase de navíos mercantes, desde la época de los griegos, pasando por la época románica y árabe.

Desde antaño ha servido como enlace a las distintas rutas comerciales del mediterráneo y más tarde con América. Base de la gran parte de la agricultura andaluza, es un río imprescindible tanto para la economía como para la sociedad.

Nace en la sierra de Cazorla, Jaén, a una altura de unos 1645 m sobre el nivel del mar y desciende hacia el oeste, en el denominado curso alto, hasta Mengíbar. Continúa su trayecto hasta Alcalá del Río, en la provincia de Sevilla, lugar donde se sitúa la última presa hidráulica antes de desembocar en el océano Atlántico, generando un amplio estuario en la Broa de Sanlúcar de Barrameda. Tiene una longitud total de 657 km.

Este estuario mesomareal se caracteriza por su morfología convergente. Su actual forma se debe tanto a los procesos morfo-hidrodinámicos como a la acción humana. Su profundidad media es de unos 7 m y de ancho, entre 200 y 800 m. El caudal es regulado por la presa de Alcalá del Río. Se generan dos mareas astronómicas al día.

Por tanto, la marea astronómica en el estuario se define por una variación temporal de la altura de la columna de agua (marea vertical) y de la corriente (marea horizontal). La variación entre las alturas máximas y mínimas (correspondientes a la pleamar y a la bajamar respectivamente) se define como carrera a (m). Durante la llenante (aumento de la marea), la corriente se dirige hacia la presa de Alcalá del Río, mientras que, en la vaciante, lo hace hacia el mar. Definimos la estoa al instante en el que la velocidad de llenante o la de vaciante se anula, antes de invertir su sentido. Dicho instante o estoa está desfasada un cierto intervalo de tiempo ε con respecto a la marea. Por último, durante la propagación de la marea, las partículas de agua describen una trayectoria: hacia la cabecera del estuario en llenante y hacia el mar en vaciante. Este desplazamiento horizontal se define como E , y es del orden de los 10 km.

3.1.1 Geometría del estuario

Para facilitar la tarea, situaremos nuestro origen de referencia en la Broa de Sanlúcar, y denominaremos x a la distancia recorrida desde dicho origen hacia el interior del río, hasta la presa de Alcalá del Río. Esto nos lleva a que el estuario bajo análisis tiene un total de 109,8 km aproximadamente. Por otro lado, ante la dinámica mareal, se plantea 5 volúmenes de control que dividen al estuario y su entorno en función de las características de las aguas que lo ocupan y de la dinámica que las afecta:

- ❖ Río con agua dulce: afectado únicamente por la dinámica fluvial.
- ❖ Estuario interno: con agua de mezcla influenciado por las dinámicas fluvial y mareal.
- ❖ Estuario externo: zona de desembocadura y Broa, con agua principalmente marina gobernada por las

dinámicas fluvial (pluma de salida), mareal y marina (oleaje).

- ❖ Plataforma continental interna: extendida alrededor de la desembocadura y gobernada por las dinámicas mareal, marina, atmosférica y la del agua de la pluma del estuario.
- ❖ Plataforma continental exterior: gobernadas por las dinámicas marina, atmosférica y oceánica.

Se dividirá, además, al cauce principal del estuario interno en seis tramos en función de la variación del área de la sección y la anchura del canal, así como de los procesos dominantes en cada uno de ellos.

Tabla 3.1: Los 6 tramos entre la presa de Alcalá del Río y Broa de Sanlúcar.

Id.	Tramos	Distancia (km)
T1	Broa de Sanlúcar – Bonanza	0 ÷ 5,3
T2	Bonanza – Pta. De los Cepillos	5,3 ÷ 16,5
T3	Pta. De los Cepillos – Tarifa	16,5 ÷ 26,3
T4	Tarifa – Corta Jerónimos	26,3 ÷ 51,3
T5	Corta Jerónimos – Punta del Verde	51,3 ÷ 79,3
T6	Punta del Verde – Alcalá del Río	79,3 ÷ 109,8



Figura 3.1. Fotografía vía satélite del estuario indicando los tramos que lo divide.

En el primer tramo, la reducción del área y de la anchura es considerablemente corta. En el segundo tramo, es relativamente homogéneo, con un pequeño subtramo convergente, seguido de otro divergente. Aquí desembocan el cauce del Guadalquivir, los caños que drenan el Espacio Natural de Doñana y el caño de la Torre. En el tramo T3, el cauce se reduce ligeramente (en sección y anchura). Aguas arriba, desde Tarifa hasta Alcalá del Río, el área y la anchura del canal decrecen más suavemente y se pueden aproximar por curvas exponenciales.

3.1.1.1 Perfil longitudinal

Como se acaba de comentar, en el estuario interno, la anchura $B(x)$ y la sección $A(x)$ decrecen uniformemente desde la desembocadura hasta la presa de Alcalá del Río, permaneciendo constante la profundidad media debido a las labores de mantenimiento del canal.

De forma general, tanto la anchura como el área de la sección se pueden expresar como:

$$A(x) = A_0 e^{-\frac{x}{a_0}} \quad (3.1)$$

$$B(x) = B_0 e^{-\frac{x}{b_0}} \quad (3.2)$$

Donde:

$$A_0 = 5839,4 \text{ m}^2 \quad B_0 = 795,15 \text{ m} \quad a_0 = 60,26 \text{ km} \quad b_0 = 65,5 \text{ km}$$

3.1.1.2 Sección transversal del cauce

A continuación, se muestran los parámetros morfológicos de los tramos curvos del cauce.

Tabla 3.2: Parámetros morfológicos de los tramos curvos del cauce.

Puntos	R (m)	Perfil	h (m)	h/R	B_d	B_i	$ B_d - B_i $
1	2360	V-76-09	7,5	0,00318	17,40	5,20	12,20
2	5478	V-37-01	6,2	0,00113	6,60	24,50	17,90
3	2616	V-69-01	12,5	0,00477	14,90	30,80	15,90
4	1400	V-65-01	12	0,00857	17,40	65,20	47,80
5	1700	V-60-01	11	0,00647	26,60	11,60	15,00
6	9260	V-58-01	8,2	0,00089	19,60	5,60	14,00
7 (recto)	∞	V-49-41	8,7	0	21,00	21,00	0,00
8	3750	V-46-01	11,5	0,00307	26,90	12,40	14,50
9	4600	V-40-01	7,1	0,00154	4,60	27,90	23,30
10 (recto)	∞	V-32-70	7,3	0	17,60	17,60	0,00
11	6800	V-30-01	8,1	0,00119	9,80	26,90	17,10
12	5850	V-22-01	7,5	0,00128	13,00	10,00	3,00

Donde:

$R \equiv$ radio de curvatura centrado.

Perfiles establecidos por el Puerto de Sevilla. Véase Figura 3.2.

$h \equiv$ Profundidad.

$h / R \equiv$ relación adimensional entre la profundidad y el radio de curvatura.

$B_d \equiv$ Pendiente del margen derecho.

$B_i \equiv$ Pendiente del margen izquierdo.

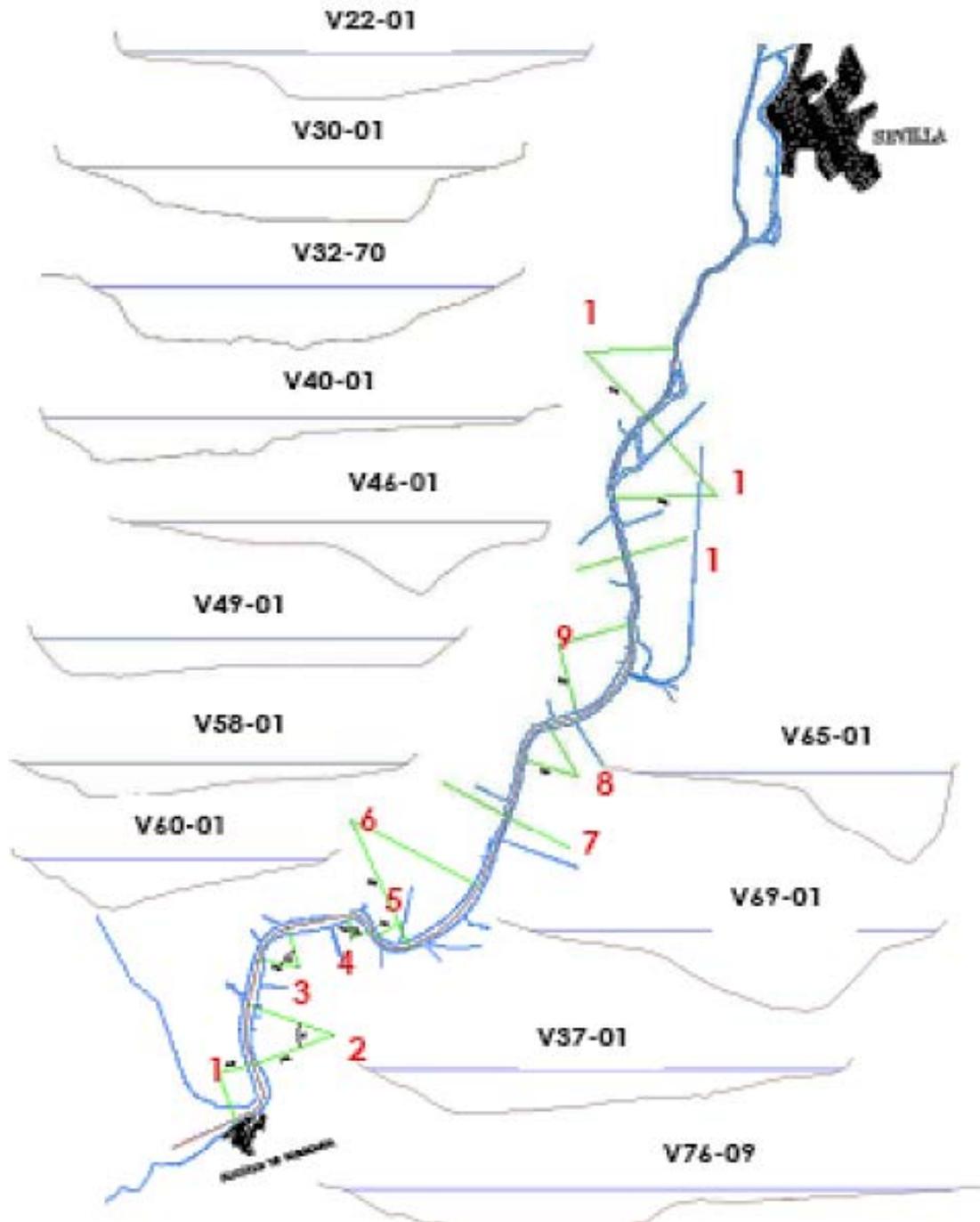


Figura 3.2. Tramos del estuario y sus secciones aproximadas.

3.1.2 Procesos mareales.

La marea astronómica llega al estuario desde el Atlántico, propagándose al interior del río por su desembocadura y llegando hasta la presa de Alcalá del Río. A medida que se adentra, se asomera (aumenta su amplitud) debido a la geometría convergente del cauce y, a la vez, se disipa, pues la fricción con el perímetro del cauce lo frena.

Durante el asomeramiento es normal que se generen nuevas componentes armónicas superiores a partir de las componentes semidiurnas y diurnas, lo cual provoca una asimetría en la onda de marea. Para cuantificar este efecto se puede hacer uso de la evolución de la celeridad de la onda o velocidad de fase de la marea por el estuario.

Aproximadamente cada 15 días, la amplitud de la marea a , oscila entre valores máximos (mareas vivas) y valores mínimos (mareas muertas). Dos veces al año, alrededor de los equinoccios, las amplitudes toman valores máximos, denominadas mareas vivas equinociales. Además, dichas amplitudes pueden variar de un año a otro. Por ejemplo, cada 18,6 años (ciclos de precesión) la desviación puede ser significativa.

En el estuario, la onda de marea puede alcanzar la presa de Alcalá del Río con la suficiente energía como para que se refleje en ella y retorne. De este modo, la zona comprendida entre la presa y la esclusa del puerto de Sevilla es esencialmente estacionaria.

Además de la marea astronómica, las descargas fluviales y el prisma de marea también regulan la dinámica y el carácter del estuario. Durante la mayor parte del año, los caudales de descarga son inferiores a $100 \text{ m}^3/\text{s}$ y, por ello, las aguas del Guadalquivir están bien mezcladas.

El viento también influirá sobre la onda de marea, en su amplitud, celeridad y asimetría, de modo que, a largo plazo, también se tendría que tener en cuenta.

3.1.3 Regímenes fluviales, meteorológicos y oceanográficos.

La Confederación Hidrográfica del Guadalquivir dispone de un servicio web² de toma de datos de caudales, precipitaciones, niveles del río, etc., de modo que podemos conocer en todo momento el caudal que la presa de Alcalá del Río vierte en el tramo bajo del río.

Del registro se puede deducir que durante el 85% del año, el régimen de descarga es de $Q_{f,d} < 100 \text{ m}^3/\text{s}$; menos del 2% cuando $Q_{f,d} > 500 \text{ m}^3/\text{s}$ (régimen de avenida sin erosión permanente del lecho); y menos del 1% cuando $Q_{f,d} > 1000 \text{ m}^3/\text{s}$ (régimen de avenida con alteración morfológica permanente).

El causante de los grandes caudales es la borrasca proveniente del atlántico, que puede ocasionar intensas precipitaciones y vientos que alteren considerablemente la onda de marea.

3.1.4 Regímenes hidráulicos del estuario.

Por todo lo anterior, sobre la dinámica del estuario intervienen tres fenómenos fundamentales: la marea astronómica y el oleaje, la marea meteorológica y el viento. Dado que, de estos tres, la más influyente a lo largo del año es la primera, se abordará principalmente ésta.

3.2 Datos y análisis.

Para conocer en todo momento la velocidad, profundidad, caudal, etc. Del río, se utilizan equipos de medida colocados estratégicamente por todos los tramos. Si es cierto que su distribución no es homogénea, debido a las limitaciones y dificultades de su instalación en la vía navegable.

Existen una serie de mareógrafos (denominados TGs) que están ubicados en estacas fijas a lo largo del cauce. Miden la presión y la temperatura cada 10 minutos.

Además, hay instalados correntímetros acústicos perfiladores (ADCPs) que analizan la velocidad (en cm/s) de la corriente euleriana por componentes (Norte, Este y vertical) cada 15 minutos a profundidades desde 1 a 7 metros.

A continuación, se muestra un mapa con los distintos equipos y sus localizaciones:

² <http://www.chguadalquivir.es/saih/CaudalesInst.aspx>

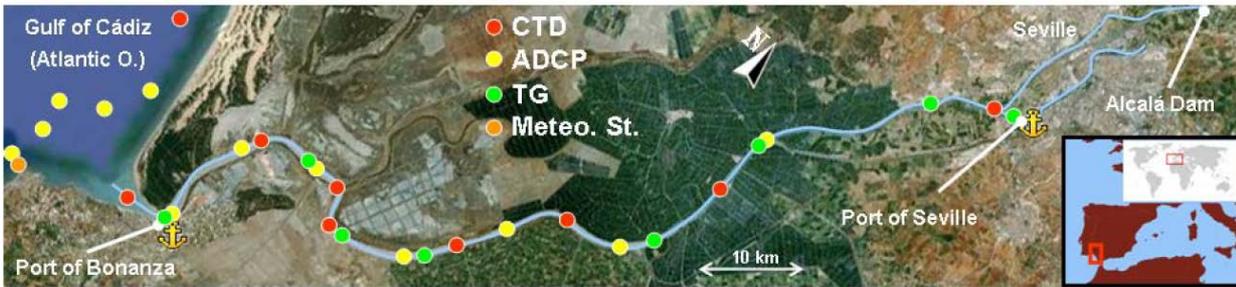


Figura 3.3. Ubicación de los distintos equipos de medida.

3.3 Comportamiento de la onda de marea con régimen de caudal bajo.

Cuando $Q_{f,d} < 100 \text{ m}^3/\text{s}$, el estuario se encuentra bien mezclado, luego podemos despreciar el efecto de la corriente fluvial. Además, la onda de marea se transforma debido a la geometría del estuario, la reflexión en la presa y la fricción en el perímetro del cauce.

3.3.1 Evolución espacial de la amplitud.

En la siguiente figura se puede observar la variación de la amplitud tanto para mareas vivas como para mareas muertas, adimensionalizadas respecto a la amplitud en la entrada del estuario:

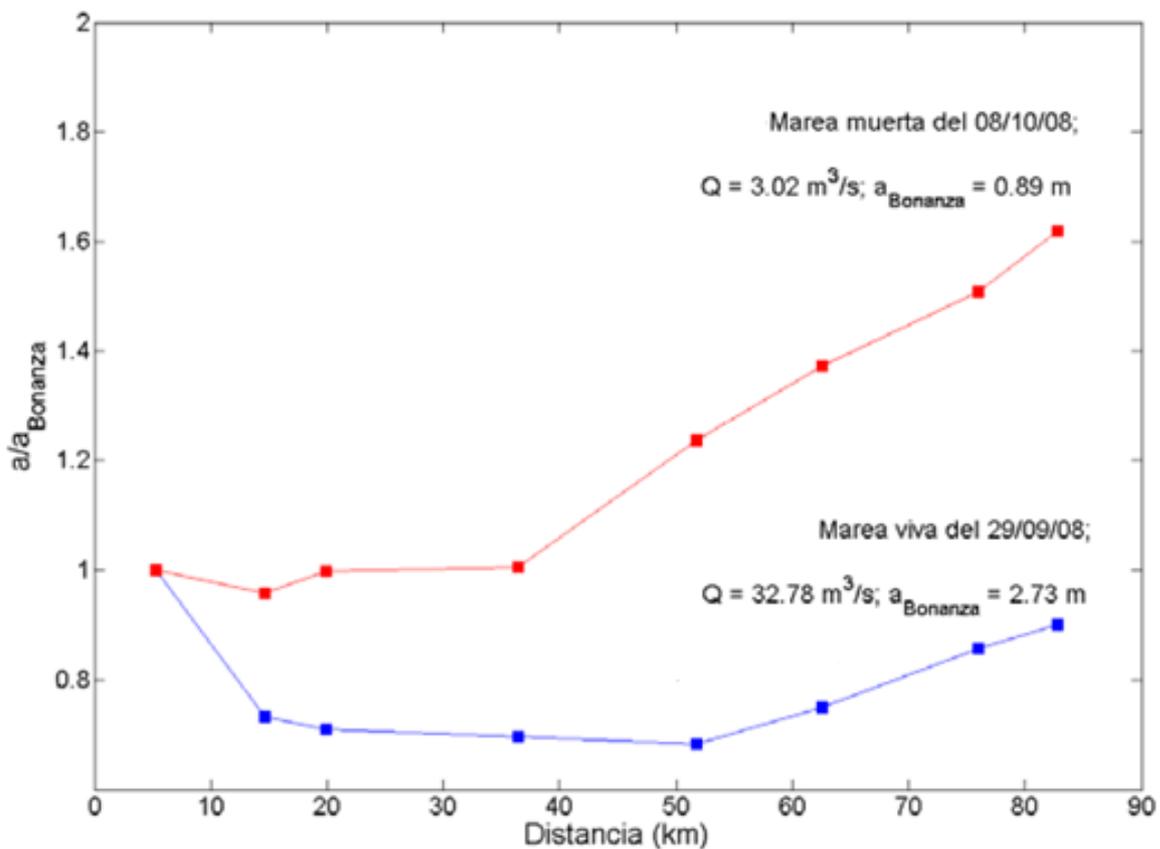


Figura 3.4. Evolución de la amplitud respecto a la amplitud a la entrada del estuario durante la marea viva y la marea muerta.

Se puede observar como las mareas vivas decrecen rápidamente al entrar en el estuario manteniendo luego constante su amplitud durante más de 35 km. Ello indica que inicialmente existe una gran disipación de energía para, más tarde, compensarse con la propia geometría convergente. Tras sobrepasar la Corta de los Jerónimos, comienza a crecer linealmente. Esto se debe a la geometría convergente del cauce (asomeramiento) y a la reflexión debida principalmente a la presa de Alcalá.

En cuanto a las mareas muertas, la variación es más leve, pero sigue el mismo patrón: un descenso inicial en el primer tramo; una estabilidad a lo largo de los siguientes 35 km; y un crecimiento lineal.

3.3.2 Retardo y velocidad de propagación de la onda de marea.

La celeridad de la onda se puede aproximar linealmente a la expresión $c(x, t) = \sqrt{gh}$, siendo h la altura de la columna de agua y g la aceleración de la gravedad. Si consideramos la profundidad media del estuario ($\bar{h} = 7,09$ m), $C_0 \approx \sqrt{g\bar{h}} \approx 8,34$ m/s.

Junto con los datos de nivel obtenidos por medio de los mareógrafos, se puede obtener el retardo temporal de la onda de marea durante su propagación hacia la cabecera del estuario. En la siguiente figura se observa dicho retardo desde la Broa.

Se puede observar como el retraso en marea muerta (**curva superior roja**) es mayor al retraso en marea viva (**curva inferior azul**). Ello implica que el retardo es menor cuando existe una mayor celeridad de la onda.

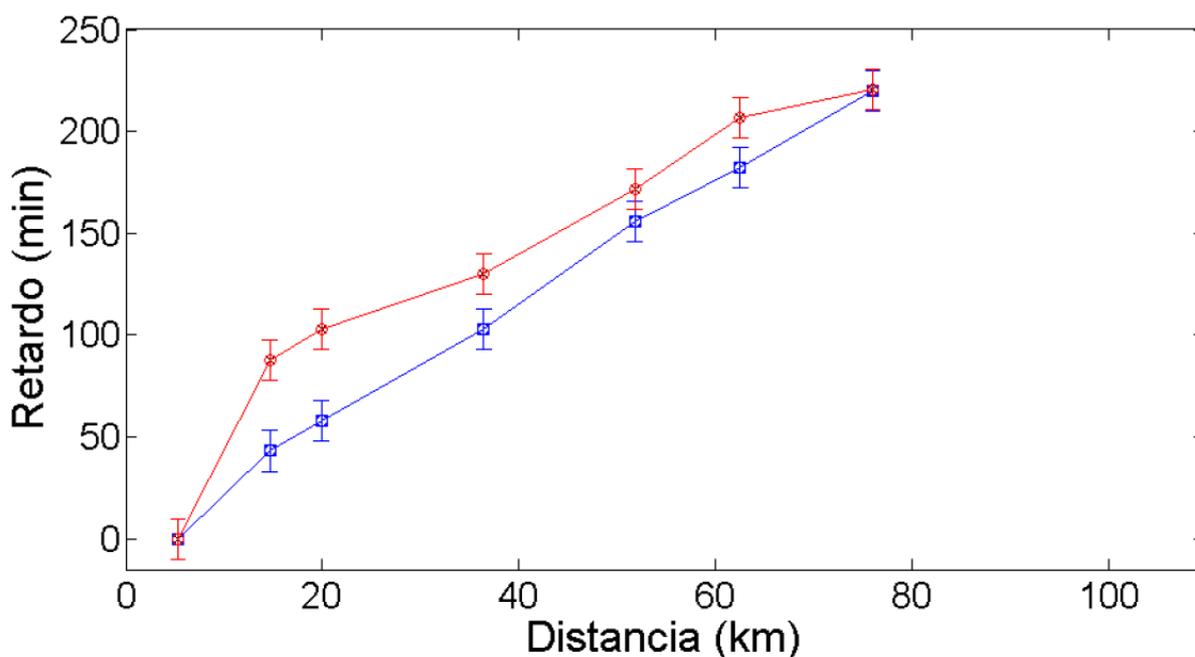


Figura 3.5. Retraso de la marea viva y muerta dentro del estuario.

3.3.3 Desplazamiento horizontal en un semiciclo de marea.

Una partícula de agua que inicialmente se encuentra en reposo en la posición x_0 , por ejemplo, durante la estoa de bajamar, realiza un recorrido en cada semiciclo de marea. Dicho recorrido se divide en dos movimientos: uno debido a la velocidad que adquiere el río por las descargas diarias de la presa de Alcalá; y otro debido al movimiento de marea.

En general, podemos expresar dicho desplazamiento como:

$$E(x_0) = \int_t^{t+\frac{T}{2}} U(x - x_0, t) dt \quad (3.3)$$

Donde U será la velocidad lagrangiana de la partícula que inicialmente se encuentra en la posición x_0 .

En el estudio realizado por la Autoridad Portuaria de Sevilla se realizó un experimento el 1 de abril de 2009, con marea media y descarga de $55 \text{ m}^3/\text{s}$ desde la presa de Alcalá, en el cual se soltaron una serie de boyas a lo largo del río para analizar su recorrido.

En la siguiente figura se representan los recorridos de varias boyas tanto en llenante como en vaciante.

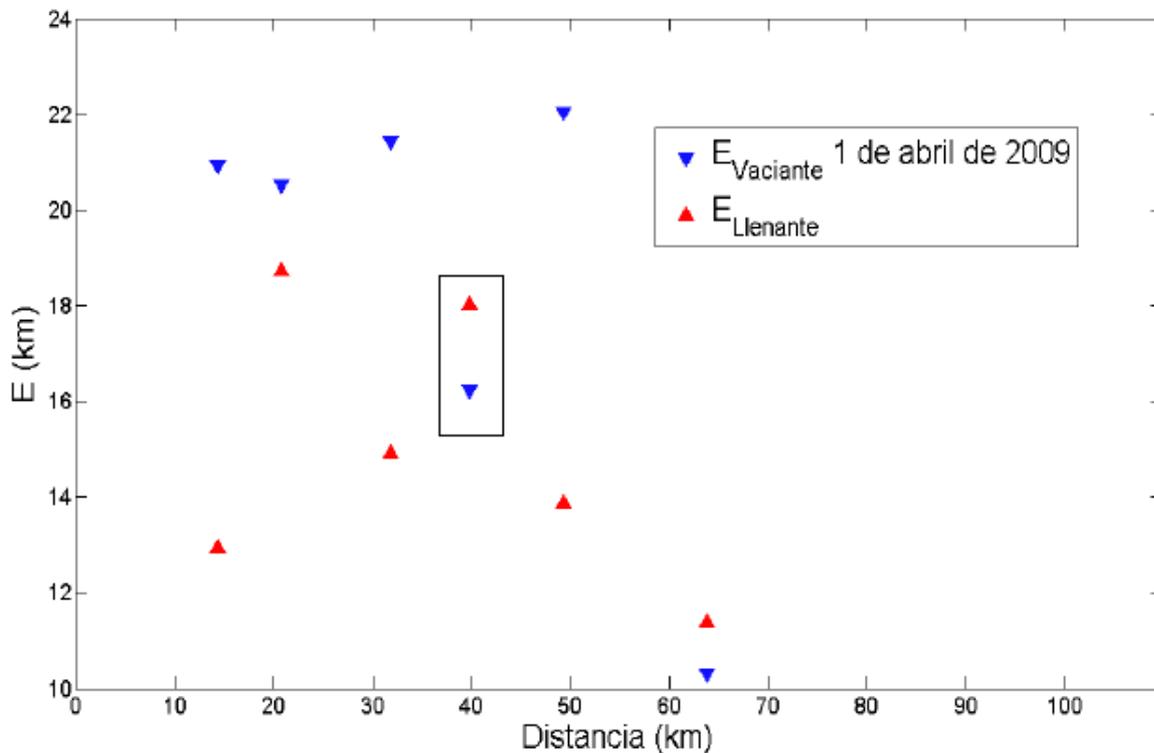


Figura 3.6. Desplazamiento a lo largo del río debido a la marea para varias boyas colocadas en cada uno de los tramos que divide el estuario.

Podemos definir, por tanto, el desplazamiento horizontal como la media entre los desplazamientos de llenante y vaciante; y al desplazamiento debido a la descarga de la presa como a la diferencia entre ambas entre dos:

$$E = \frac{E_{\text{Vaciante}} + E_{\text{Llenante}}}{2} \quad (3.4)$$

$$D = \frac{E_{\text{Vaciante}} - E_{\text{Llenante}}}{2} \quad (3.5)$$

Si analizamos los resultados, obtenemos esta tabla:

Tabla 3.3. Valores de desplazamiento en metros para cada tramo.

<i>Boya</i>	$E_{Vaciante}$	$E_{Llenante}$	E	D
1	21	13	17	2
2	20,5	19	19,75	0,375
3	21,5	15	18,25	1,625
4	16	18	17	-0,5
5	22	14	18	2
6	10,5	11,5	11	-0,25

Calculando la media queda:

$$\bar{E} = 16,83 \text{ km} ; \bar{D} = 0,875 \text{ km}$$

Por tanto, el desplazamiento horizontal medio en marea media será de unos 16 km.

3.3.4 Asimetría de la marea horizontal.

La asimetría de la onda de marea se produce debido a la desigualdad de la duración de la llenante y de la vaciante, así como la diferencia entre las velocidades máximas de llenante y vaciante. Esto es debido principalmente a la generación de las sobremareas. La siguiente gráfica representa la elevación y la velocidad en las proximidades de la Horcada, zona donde se produce un equilibrio entre la fricción y la convergencia del cauce. Podemos apreciar como existe asimetría entre llenante y vaciante, tanto en velocidades como en amplitud. Además, los tiempos son distintos:

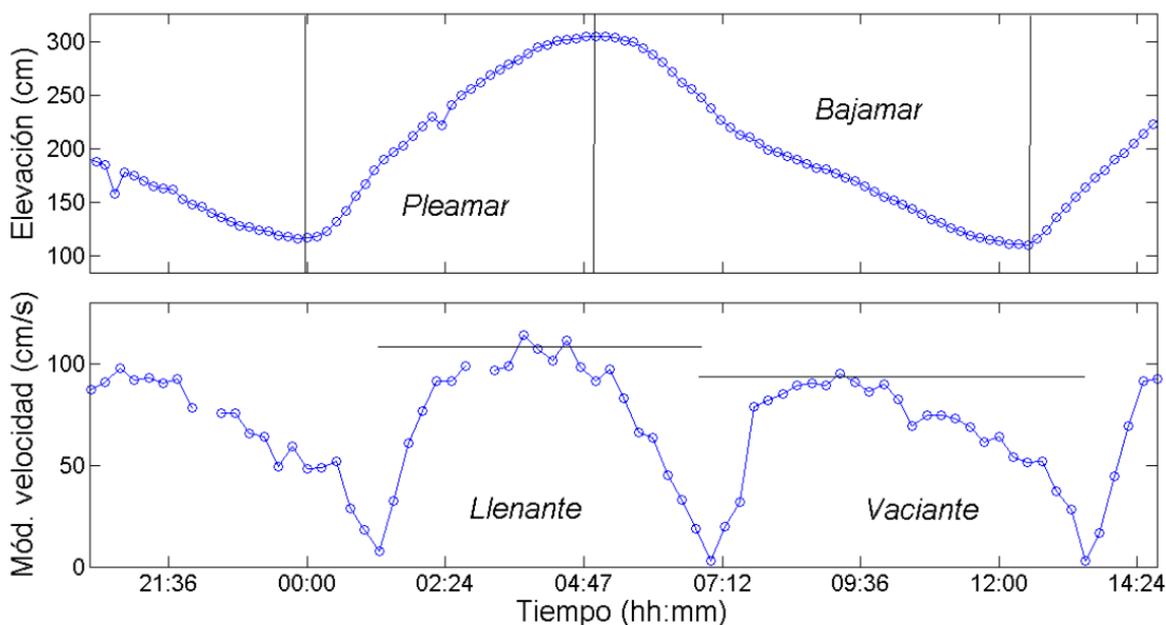


Figura 3.7. Ejemplo que muestra la asimetría de la onda de marea en llenante y vaciante.

3.3.4.1 Asimetría vertical de la velocidad mareal.

Este efecto también se manifiesta en los perfiles verticales de velocidad en llenante y vaciante. Como se puede apreciar en la siguiente figura, para varios tramos del río existen variaciones en la velocidad de vaciante en función de la profundidad a la que se toma la medida, mucho más en la desembocadura que en el interior del estuario. Con respecto a la velocidad de llenante, la tendencia es similar pero menos variante.

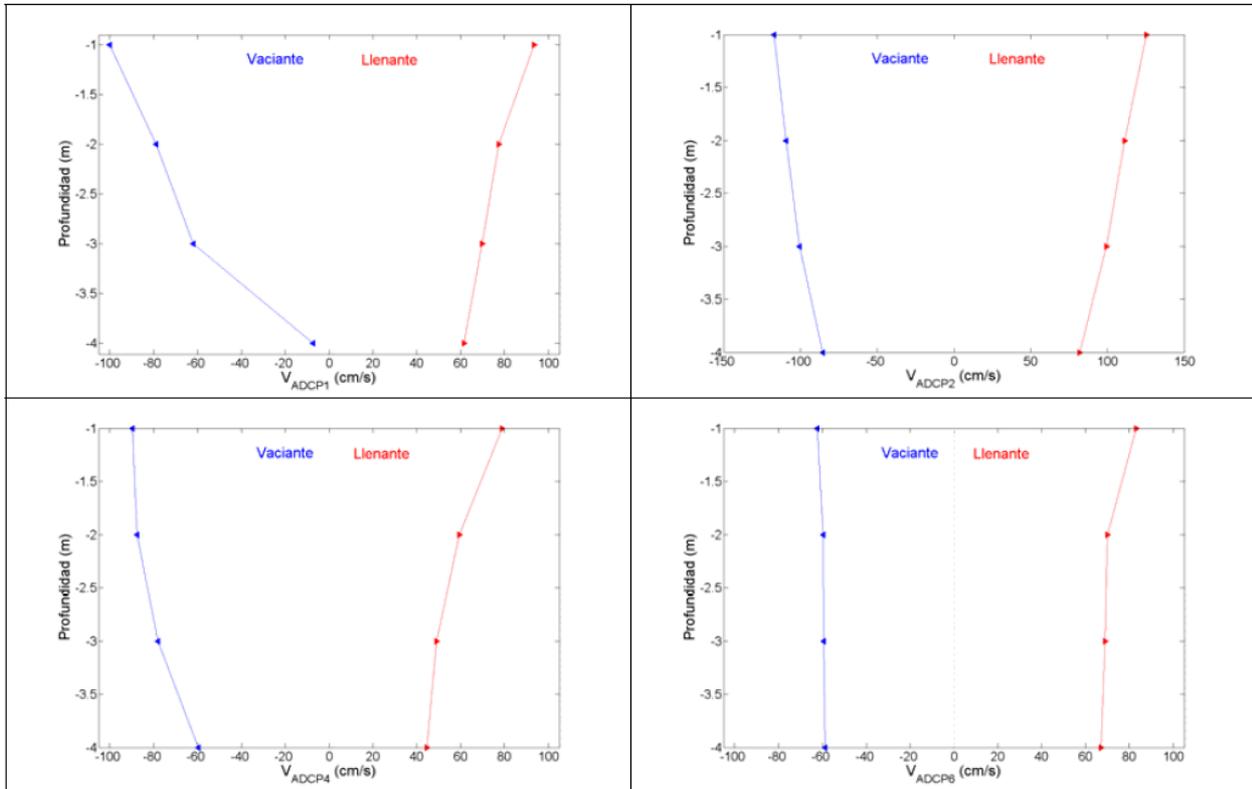


Figura 3.8. Variación de la velocidad a medida que se desciende en la columna de agua.

3.3.4.2 Asimetría horizontal de la velocidad mareal.

Por otro lado, la forma del cauce influye notoriamente sobre la distribución de las corrientes longitudinales y transversales. Esto determina a su vez la morfología de la velocidad. Mediante un perfilador de corriente y un sistema de posicionamiento GPS, se tomaron muestras a tiempo real de las velocidades en varias secciones del río, tanto en tramos rectos como en curvos.

A continuación, se muestran los resultados en cada uno de los perfiles, tanto con corrientes llenantes como con vaciantes. Se puede apreciar como existe una circulación transversal, en la propia sección, con flujo convergente en el lecho del río, y flujo divergente en la superficie.

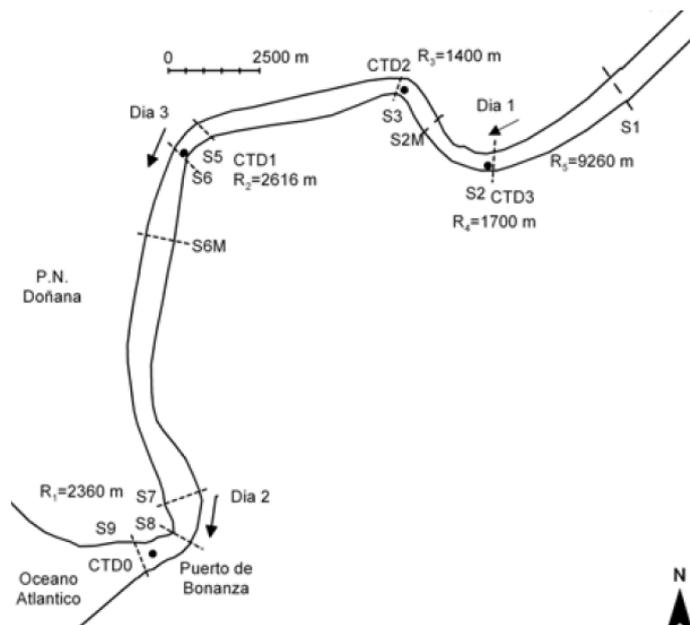


Figura 3.9. Esquema de la desembocadura del Guadalquivir que muestra los puntos donde se mide la velocidad mareal

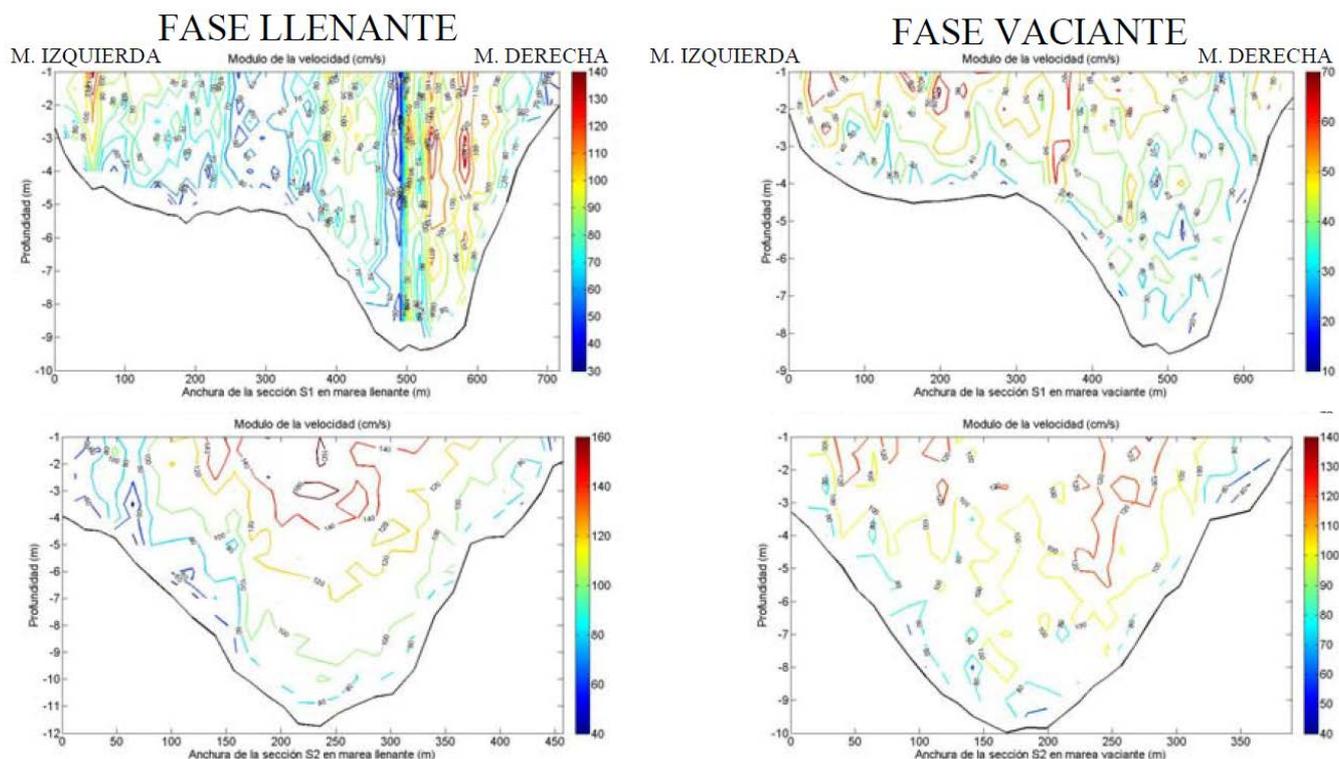


Figura 3.10. Velocidades en las secciones S1 y S2, tanto en llenante como en vaciante.

Las secciones, aproximadamente parabólicas, o que presentan la transición entre una sección trapezoidal y una triangular asimétrica, muestran diferentes distribuciones de la velocidad en vaciante y en llenante, con intensificación en uno de los márgenes.

Las secciones triangulares asimétricas se corresponden esencialmente a zonas de curvatura. En ellas se observa que el margen de talud menos tendido (el interior) canaliza la llenante, y las velocidades máximas se distribuyen de manera paralela a este margen.

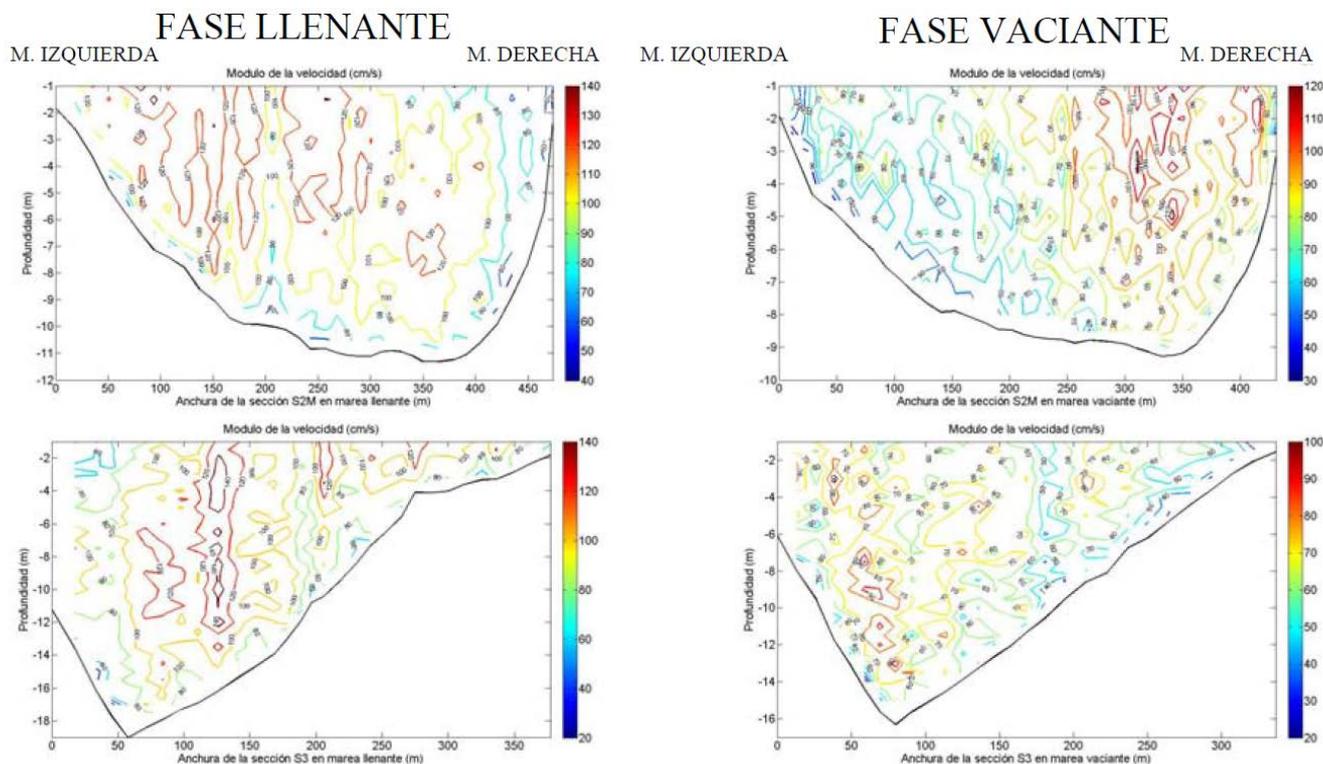


Figura 3.11. Velocidades en las secciones S2M y S3, tanto en llenante como en vaciante.

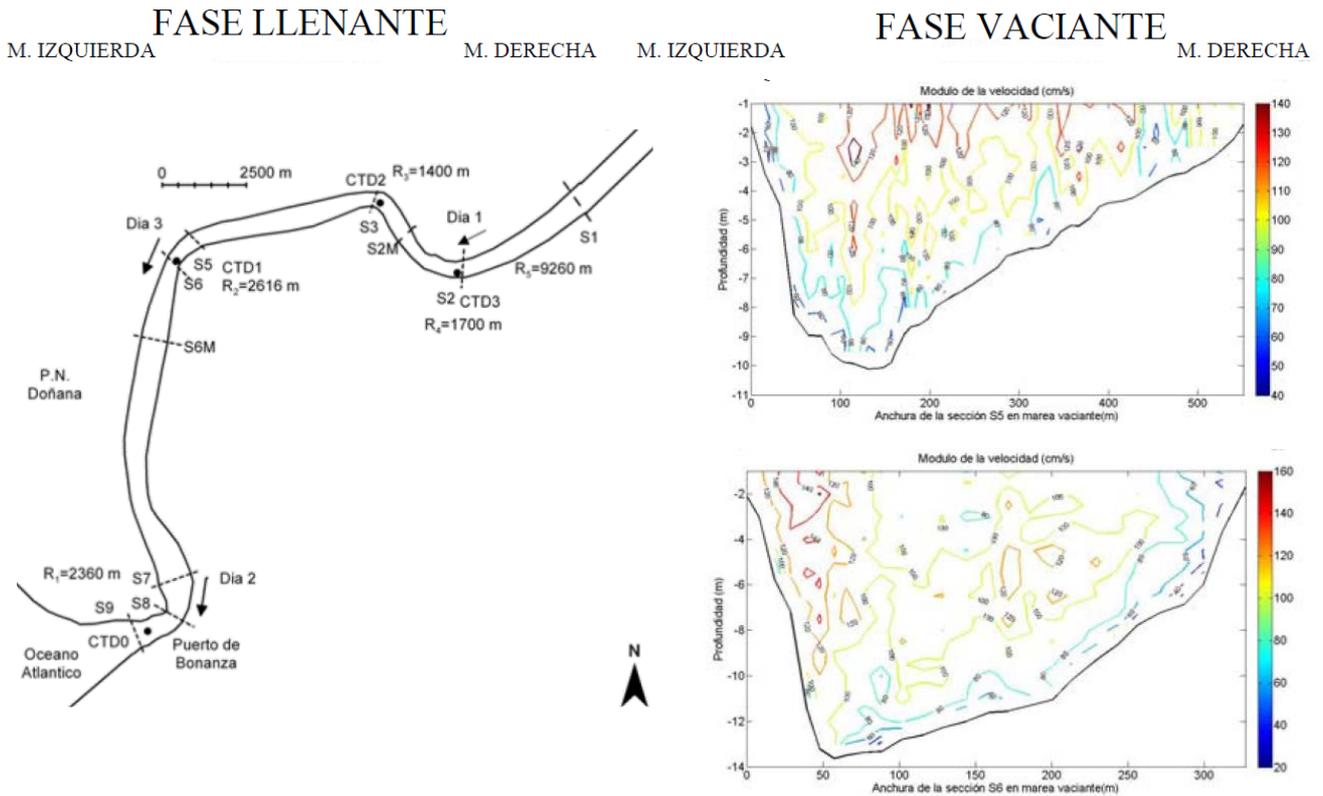


Figura 3.12. Velocidades en las secciones S5 y S6, en fase vaciante.

En los tramos de curva, la velocidad longitudinal es mayor en la parte exterior, incrementando la erosión en esta zona y, en consecuencia, las profundidades aquí son mayores que en el resto de la sección. Podemos decir que este proceso depende del inverso del radio de curvatura de las líneas de corriente.

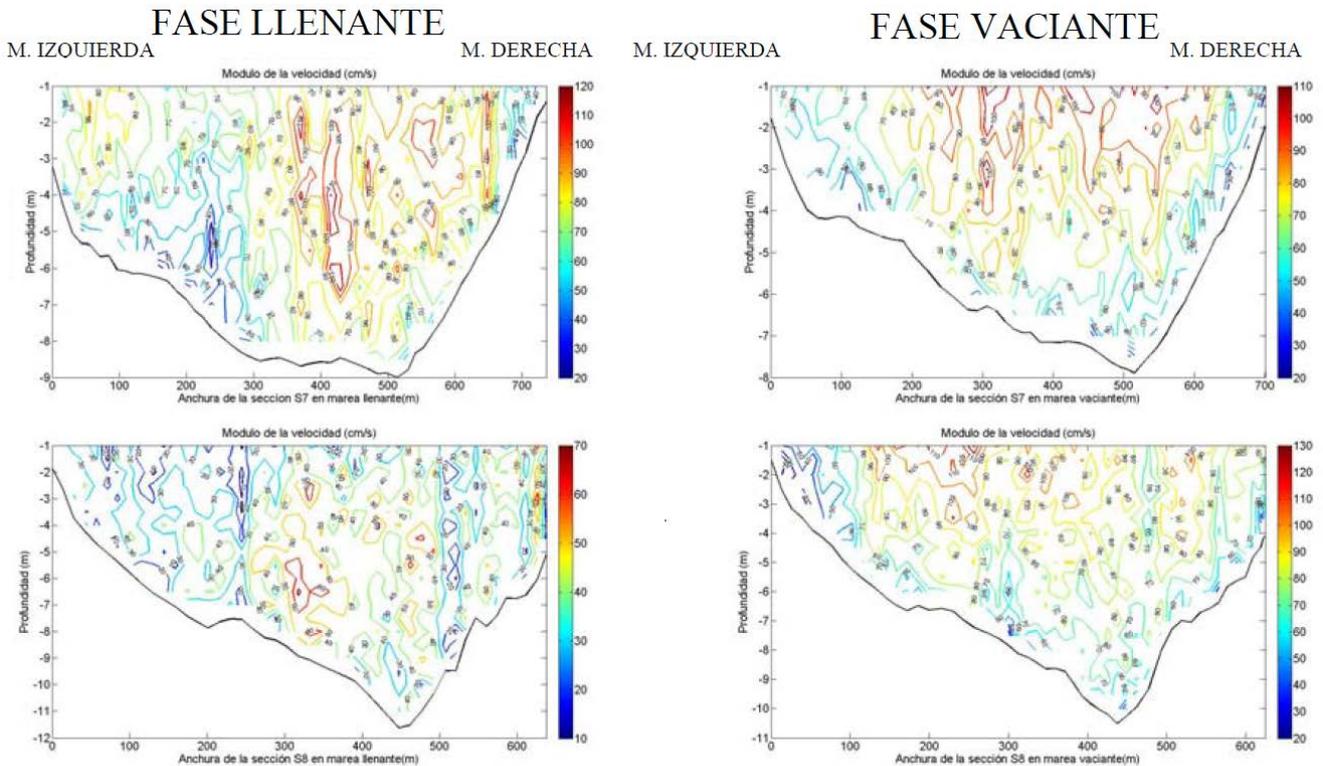


Figura 3.13. Velocidades en las secciones S7 y S8, tanto en llenante como en vaciante.

3.3.5 Mareas vivas y muertas.

Dado que la amplitud de marea oscila en función del tipo de marea, los procesos relacionados con dicha amplitud también variarán. A velocidad, la asimetría de la onda, las corrientes residuales y la fricción son ejemplos de estos procesos. Básicamente, la marea viva duplica los efectos con respecto a la marea muerta. Como ejemplo, tenemos la amplitud de las velocidades en ambos casos:

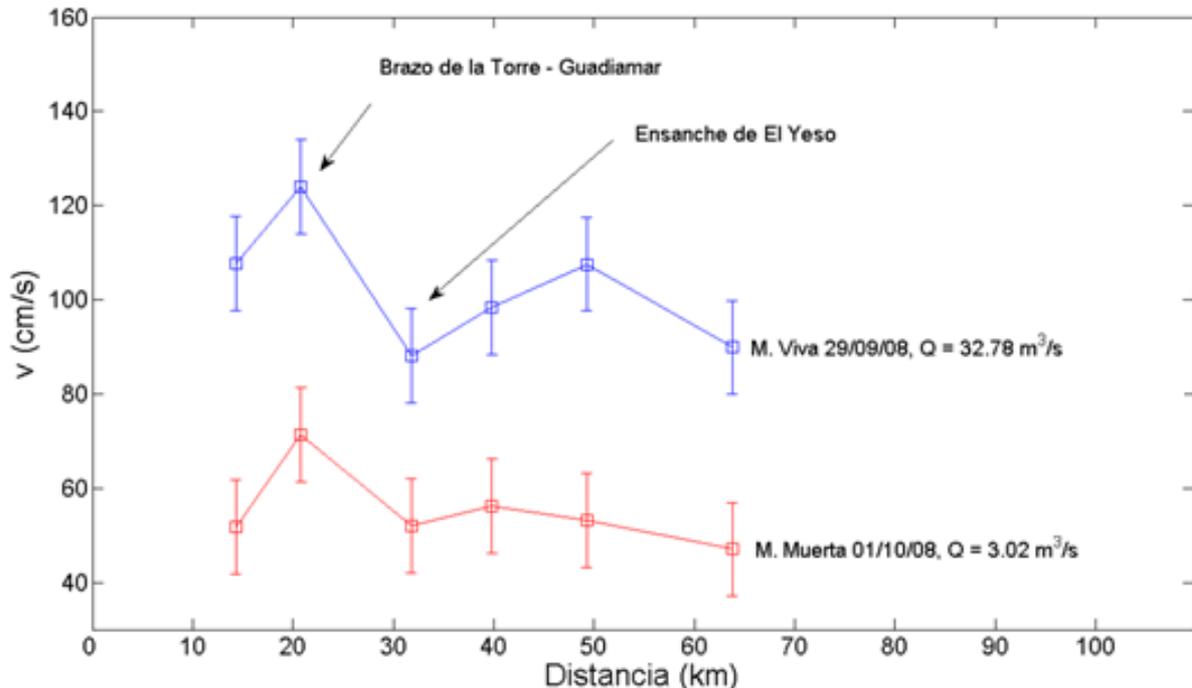


Figura 3.14. Velocidad de la marea viva (curva superior) y marea muerta (curva inferior) a lo largo del río.

3.4 Dinámica mareal con forzamientos externos.

Tras analizar la situación más usual a lo largo del año con $Q < 100 \text{ m}^3/\text{s}$, se analiza a continuación los casos de descarga fluvial menos frecuentes, tales como la lluvia, los caudales con $Q > 100 \text{ m}^3/\text{s}$ y los vientos.

3.4.1 Régimen fluvial de avenida (I).

Cuando $Q_{f,d} > 100 \text{ m}^3/\text{s}$, comienza a tener prioridad la dinámica fluvial, dejando a un lado el estado cuasi-estacionario. En estos casos, se modifica significativamente las profundidades medias, sin alterar la fase ni la elevación de la onda en mareas vivas, lejos de la presa de Alcalá. Por ello, las sobreelevaciones de descarga son debidas tanto al aporte mareal como a la fluvial.

Tras regresar al régimen de aguas bajas, $Q_{f,d} < 100 \text{ m}^3/\text{s}$, se debe esperar unas cuantas semanas antes de que se recuperen las condiciones originales previas a la descarga.

3.4.2 Régimen fluvial de avenida (II).

Cuando $Q_{f,d} > 1000 \text{ m}^3/\text{s}$ se puede decir que el estuario se encuentra en régimen de avenida con capacidad suficiente de alterar el cauce del río permanentemente. En esta situación, el agua dulce domina todo el estuario y cubre gran parte de la desembocadura.

3.4.3 Efecto de los vientos local y regional en la dinámica estuarina.

La acción del viento sobre el estuario puede inducir movimientos a escala submareal. En primer lugar, existe el denominado viento remoto, que puede generar oleaje que se rompe en la desembocadura y generan pequeñas

ondas que se pueden propagar por el interior del río de forma unidireccional. Por otro lado, tenemos el viento local, más efectivo, que puede generar flujos bidimensionales dentro del estuario.

3.4.4 Efecto de las borrascas extratropicales en la dinámica mareal.

El paso de las borrascas extratropicales por Andalucía suele generar gradientes de presiones y fuertes vientos que, a su vez, generan oleaje y marea meteorológica. Lo usual es que este oleaje se rompa en la costa, propagándose por el interior del estuario hasta alcanzar la costa de Bonanza.

3.4.4.1 Marea meteorológica.

Esta marea se genera por la acción de las borrascas tropicales anteriormente citadas. Su evolución depende por ello de la evolución de la borrasca y, a diferencia de las mareas astronómicas más influyentes, estas duran en torno a los 3 o 4 días.

4 EMULSIÓN AGUA-EN-ACEITE.

4.1 Introducción.

Podemos definir a las emulsiones como una dispersión de un líquido en otro no miscible con él. Por ejemplo, cuando vertimos aceite sobre agua, al ser el primero menos denso que el segundo, llegará el momento en el que quede el aceite por encima del agua, sin llegar a mezclarse. Otras veces, el agua queda “encerrada” en el aceite en forma de pequeñas gotas. Esto ocurre con frecuencia en aceites densos y viscosos. A esta mezcla, casi homogénea, se le denomina emulsión.

Durante esta formación, las propiedades físicas del vertido cambian drásticamente. Como ejemplo, una emulsión estable contiene entre el 60 y el 80% de agua, esto supone una expansión masiva del material vertido de 2 a 5 veces el volumen inicial. La viscosidad también se ve afectada, de modo que pasa de los cientos de cP a los 100.000 cP, lo que supone un incremento de 500 a 1000. Por tanto, el líquido inicial se vuelve pesado y semi-sólido, dificultando aún más su recuperación.

4.2 Tipos de emulsiones.

En el planeta existen numerosas explotaciones petrolíferas, aún más la cantidad de petróleos diferentes, todos ellos con propiedades totalmente distintas. Por ello, clasificarlos en función del tipo de emulsión es una tarea compleja.

Un estudio realizado por Fingas y Fieldhouse demuestra que las emulsiones se pueden clasificar en función de sus propiedades reológicas (densidad, viscosidad, proporción de resinas, asfaltenos y aromáticos, etc.). Para ello, se realizó una serie de vertidos en agua y se estudió su comportamiento a lo largo de varias semanas. A partir de este estudio, podemos clasificar las emulsiones en: estable, mesoestable, dispersada (entrained) e inestable. Veamos sus características clave:

- Emulsión estable: son aquellas sustancias vertidas con una proporción de agua al 70 ÷ 80% que permanece invariable a lo largo de los días. En cuanto a la viscosidad, aumenta exponencialmente, llegando a tener 850 veces más viscosidad que la original en una semana. La densidad es de 0,9 g/ml, la viscosidad de 300 cP, el contenido en resina es del 9% y el de asfaltenos, del 5%.
- Emulsión mesoestable: aquí la proporción de agua es inferior (60 ÷ 65%) y disminuye al 30% en la primera semana. La viscosidad crece 5 veces. La densidad es de 0.9 g/ml, la viscosidad de 1300 cP, el contenido en resina es del 16% y el de asfaltenos, del 8%.
- Emulsión dispersada: la proporción de agua está comprendida entre el 40 y el 50%, disminuyendo al 28% en la primera semana. La viscosidad se incrementa al doble. La densidad es de 0,97 g/ml, la viscosidad de 60.000 cP, el contenido en resina es del 18% y el de asfaltenos, del 12%.

- Emulsión inestable: en este último caso, el vertido no mantiene el agua. Como ejemplo tenemos los fueles ligeros, como el diésel; y los fueles muy pesados y viscosos.

Las características clave de estas emulsiones se muestran en las siguientes gráficas “araña”, donde se representan la relación entre las 10 propiedades fundamentales de cada emulsión:

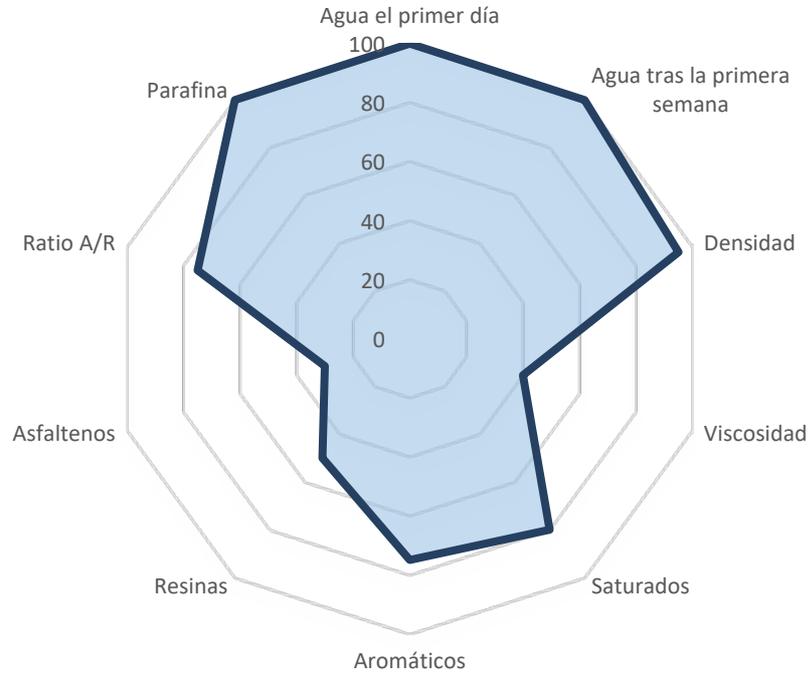


Figura 4.1. Características para una muestra estable.

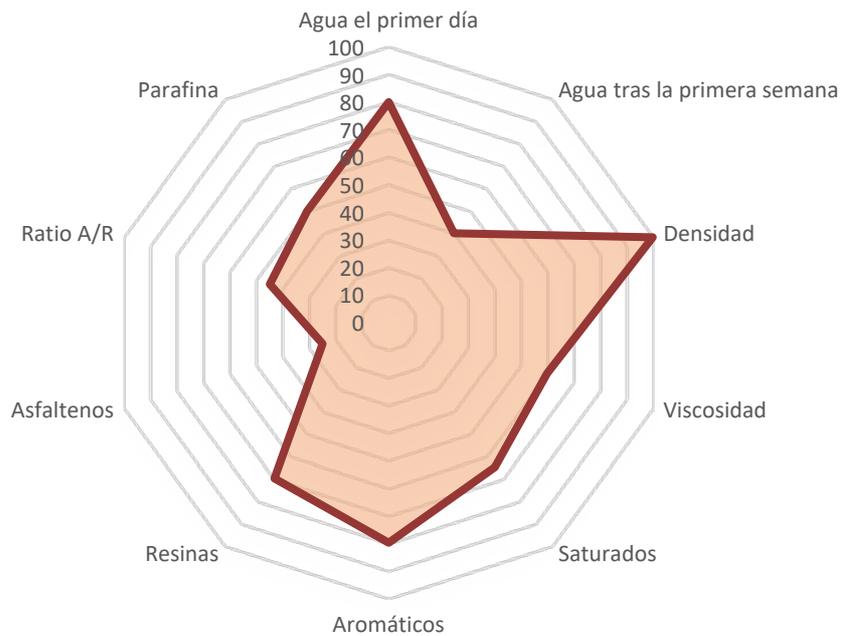


Figura 4.2. Características para una muestra mesoestable.

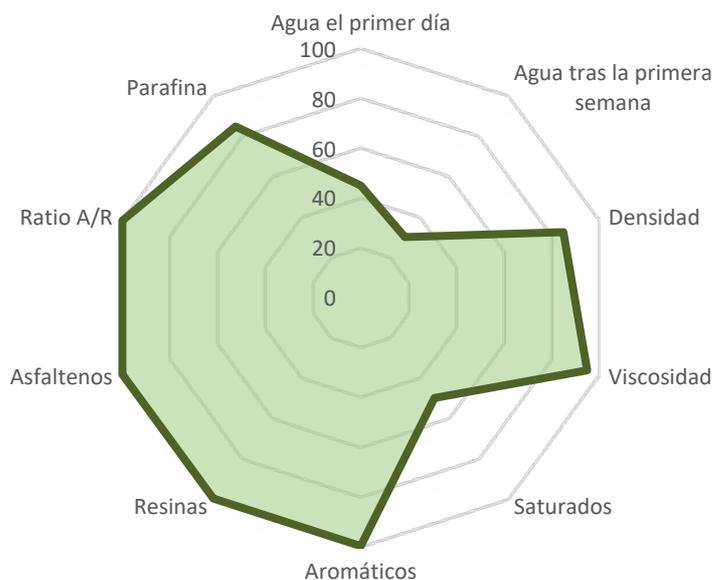


Figura 4.3. Características para una muestra dispersada.

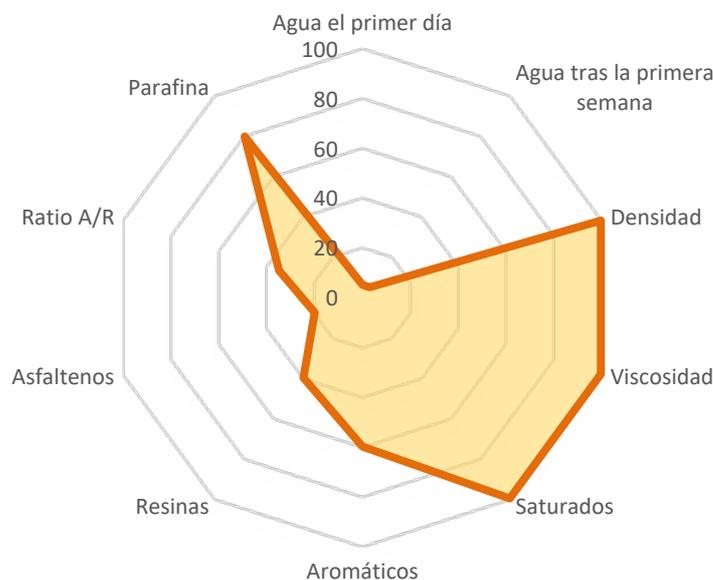


Figura 4.4. Características para una muestra inestable.

Como ejemplo, se presenta a continuación dos fotografías tomadas a una emulsión estable y a otra mesoestable tras una semana de maduración. Se puede observar como la emulsión mesoestable se ha separado y solo permanece unido los componentes remanentes de la solución.



Figura 4.5. Muestras de crudos estable (izquierda) y mesoestable (derecha)

En cuanto a la viscosidad, varía considerablemente entre los diversos tipos de emulsiones. Durante los primeros 20 días, las emulsiones estables y dispersadas aumentan su viscosidad lentamente, mientras que las emulsiones mesoestables la disminuyen. Tras ello, la viscosidad comienza a crecer con diferentes incrementos en cada tipo de emulsión, siendo la emulsión dispersada la que más varía.

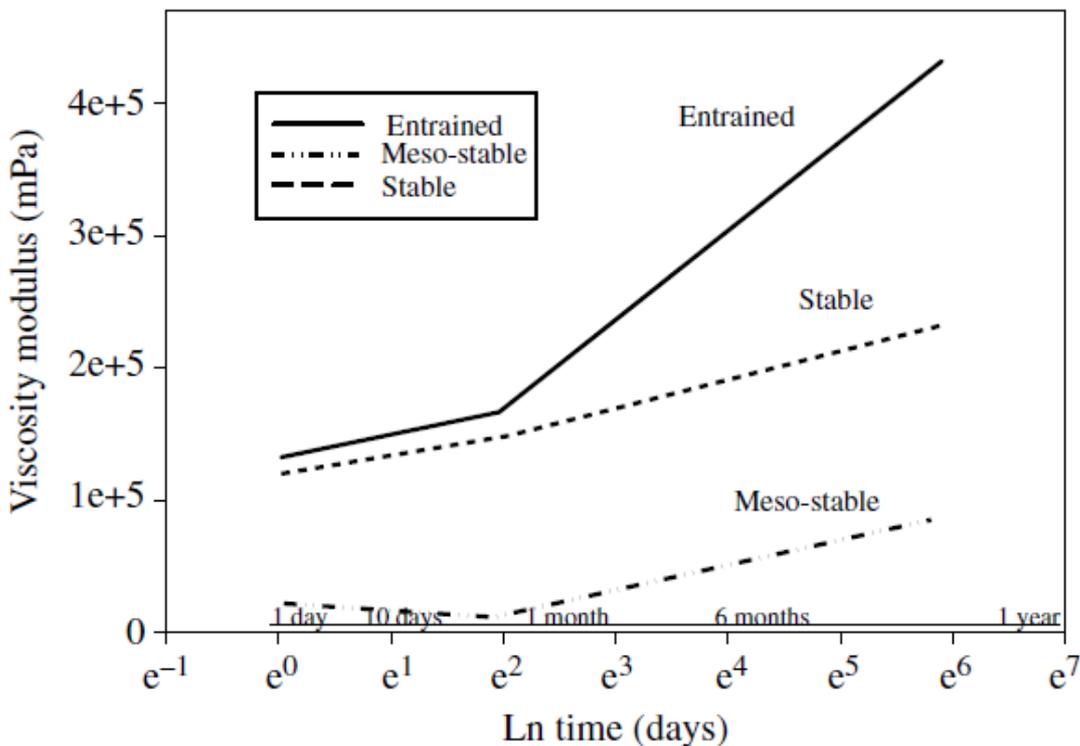


Figura 4.6. Variación de la viscosidad con el tiempo durante una emulsión para distintos tipos de crudo.

4.3 Formación de emulsiones.

4.3.1 El papel de los asfaltenos, las resinas y otros componentes.

El papel específico de los asfaltenos en las emulsiones no está del todo claro. Durante el proceso de emulsión, los asfaltenos forman una serie de películas viscoelásticas de alta resistencia alrededor de las gotas de agua contenidas en el vertido, de modo que la estabilidad de la emulsión aumenta. Las resinas pueden generar también emulsiones, pero no generan emulsiones estables cuando se encuentran en poca cantidad. Se requiere una ratio 2: 1 (2 de resinas por cada asfalteno) para que consigamos la estabilidad.

Por otro lado, tenemos las ceras y parafinas que, aunque no influyen en la estabilidad de las emulsiones agua-en-aceite, si influyen en otros tipos de emulsiones.

En general, la proporción de asfaltenos y resinas nos indicarán el tipo de emulsión que tenemos.

4.3.2 La Teoría General de la Formación de Emulsiones.

Como se ha comentado anteriormente, la estabilidad de la emulsión agua-en-aceite depende de la proporción de asfaltenos y resinas. Cuanto mayor sea el número de resinas por asfaltenos, mejor será la estabilidad. Sin embargo, un exceso considerable de resinas ($A/R \gtrsim 0,6$) puede desestabilizar la emulsión. Por otro lado, un alto contenido en asfaltenos (típicamente $> 10\%$) incrementa la viscosidad del vertido de modo que tampoco se consigue la estabilidad.

Los vertidos ya de por sí viscosos pierden agua en vez de absorberla, de modo que en cuestión de una semana ha perdido gran parte del agua contenida. Cuando la viscosidad es superior a 1000 cP, no se generan emulsiones estables o mesoestables. Sin embargo, cuanto aumentamos el orden de magnitud

Los vertidos de baja viscosidad o que carecen de asfaltenos y resinas, no formarán ningún tipo de emulsión y absorberán menos del 6% del agua. Ídem con los vertidos de muy alta viscosidad (> 10.000 cP). En ambos casos, tendremos emulsiones inestables.

Como esquema clave, se muestra a continuación el proceso de emulsión en función de las características remanentes del vertido. Si inyectamos pequeñas gotas de agua en la muestra original del vertido, en cuestión de minutos, las resinas comenzarán a unirse con estas gotas, generando estabilidad a escala microscópica. Al cabo de varias horas, comienzan a unirse a dichas gotas los asfaltenos, que generan mayor estabilidad en el medio. En el caso de existir insuficiencia de resinas y/o asfaltenos, así como una ratio incorrecta, la emulsión se desestabiliza, las gotas de agua se agrupan entre ellas y precipitan al fondo del recipiente.

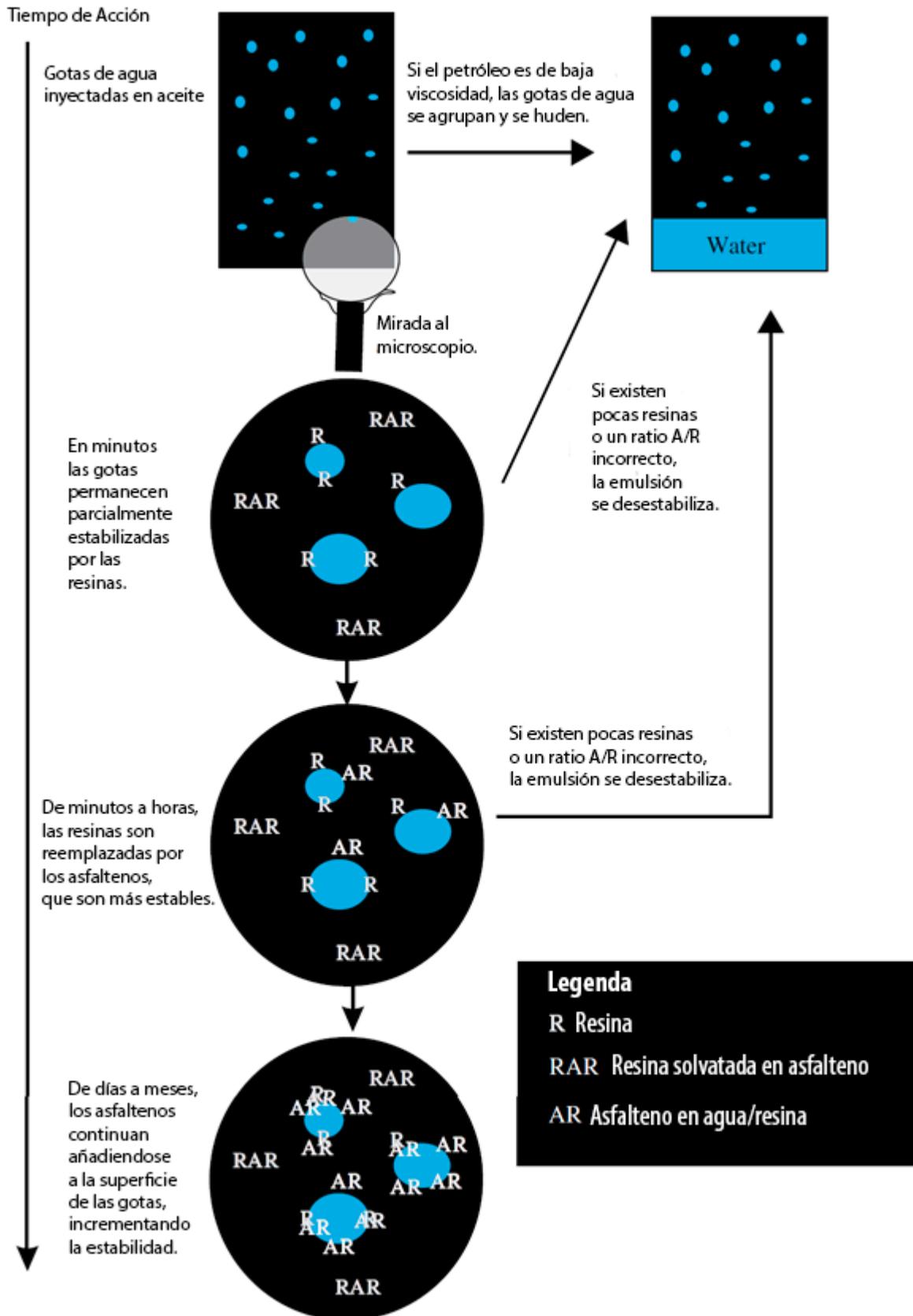


Figura 4.7. Proceso de emulsión en el cual se establece lo que ocurre en función del tipo de crudo.

En la siguiente figura se muestra un breve resumen de los distintos tipos de emulsiones en función de la ratio y su viscosidad. Para vertidos poco o demasiado densos, tendremos una emulsión inestable; mientras que, para vertidos con viscosidades comprendidas entre los (1000 ÷ 10.000 cP), tendremos emulsiones estables, mesoestables o dispersadas.

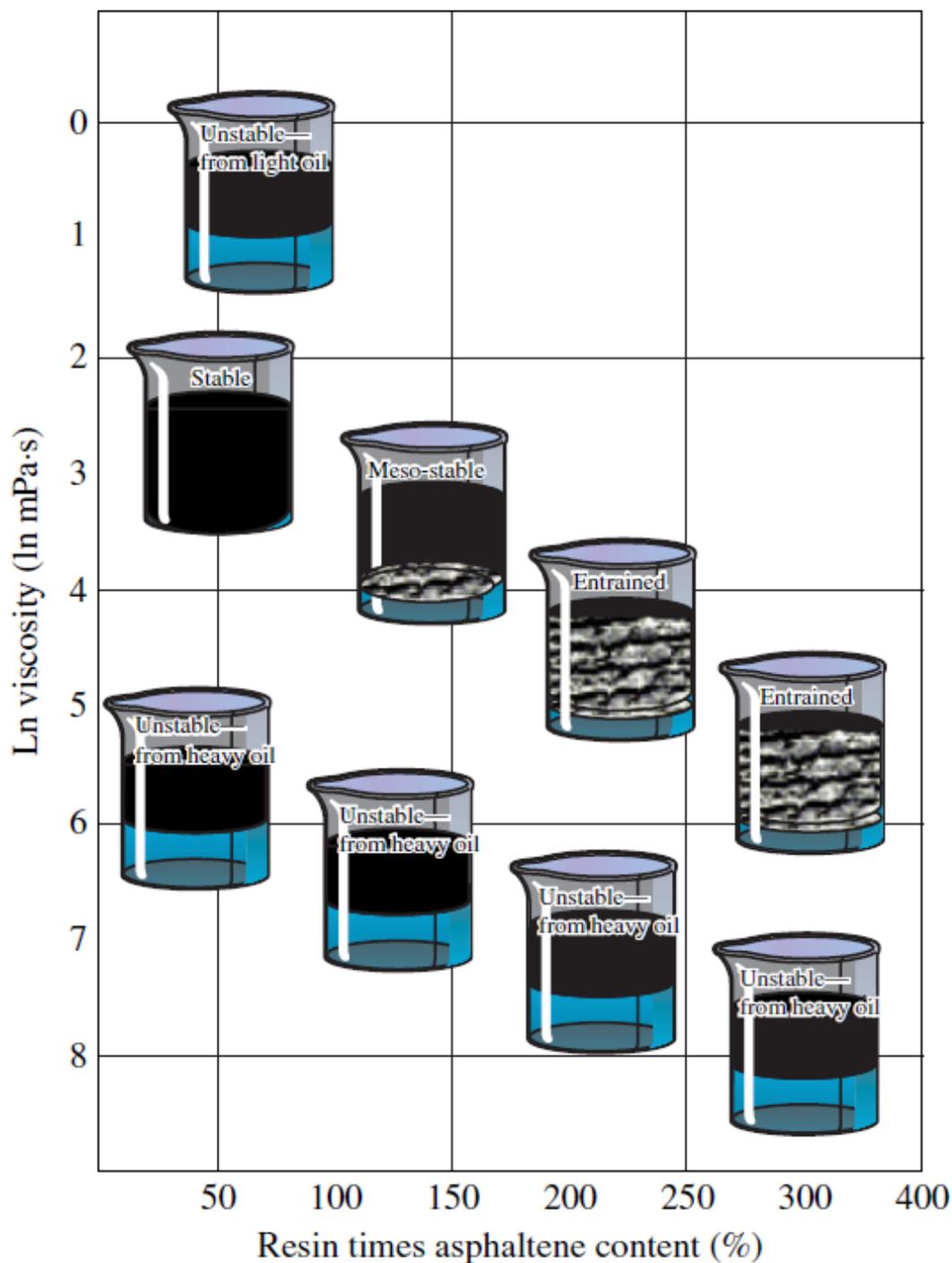


Figura 4.8. Variación de la viscosidad en función de la ratio de Resinas frente a asfaltenos.

4.3.3 El papel de la evaporación.

Muchos productos derivados del petróleo requieren evaporarse un poco antes de comenzar a formar emulsiones. Con la evaporación se consigue aumentar la viscosidad y la ratio de asfaltenos y resinas.

4.4 Conclusiones.

Las emulsiones de agua-en-aceite se generan como resultado de los asfaltenos y las resinas contenidas en el vertido de viscosidad moderada ($50 \div 2000$ cP). En general, podemos clasificar estas emulsiones en 4 tipos: emulsiones estables, mesoestables, dispersadas e inestables. Estos tipos de emulsiones tienen características únicas y no se asemejan a las de otro tipo. Además, una vez formado un tipo de emulsión es imposible reconvertirlo en otro tipo de emulsión.

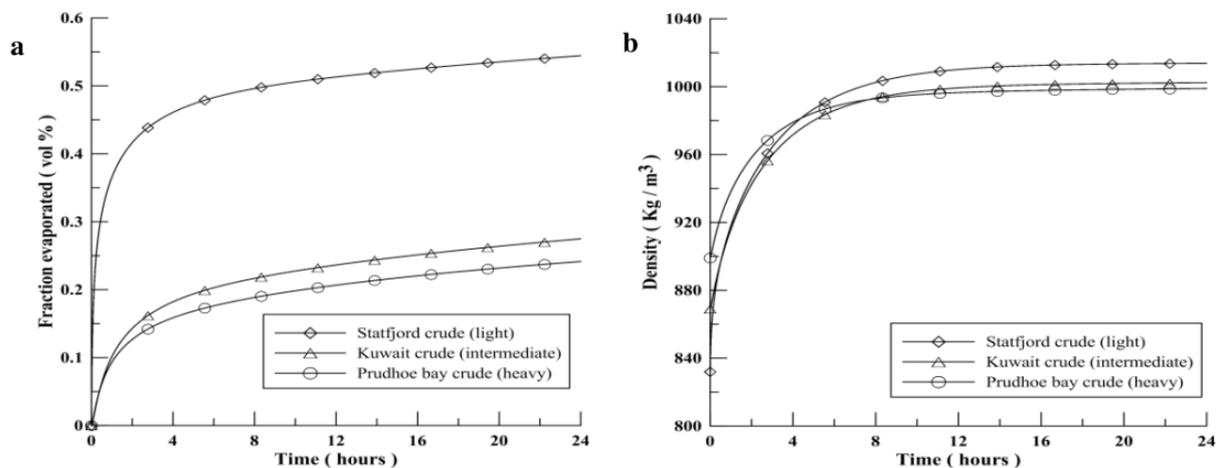
5 APLICACIÓN

5.1 Introducción.

En el Capítulo 2 se explicó que el transporte y la evolución de los vertidos de petróleos refinados y de sustancias oleosas están influenciados por sus propiedades físicas y químicas (Buist *et al.*, 2013). La influencia de estas propiedades químicas está atribuida a la composición del crudo, así como a los cientos de diferentes compuestos orgánicos del cual está compuesto (Lehr, 2001). En general, un crudo está compuesto por compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. En especial, los crudos ligeros se caracterizan por tener una gran concentración de compuestos saturados y aromáticos; mientras que los crudos pesados, contienen más resinas y asfaltenos (Fan y Buckley, 2002).

Una vez que el crudo entra en contacto con el agua, se esparce formando una película sobre la superficie, emulsiona y se vuelve más viscoso y denso (Trento y Álvarez, 2013). La dependencia de estas variaciones reside en los efectos gravitatorios, inerciales y viscosos, agrupados en la denominada dispersión mecánica del medio (Fay, 1971).

Una aproximación útil es basar los experimentos en dos tipos de crudos: ligeros y pesados. Dado que ambos petróleos varían sus propiedades reológicas de distinta forma a lo largo del tiempo, a la larga, tendremos dos problemas distintos, aun con condiciones iniciales idénticas (Fingas, 2015).



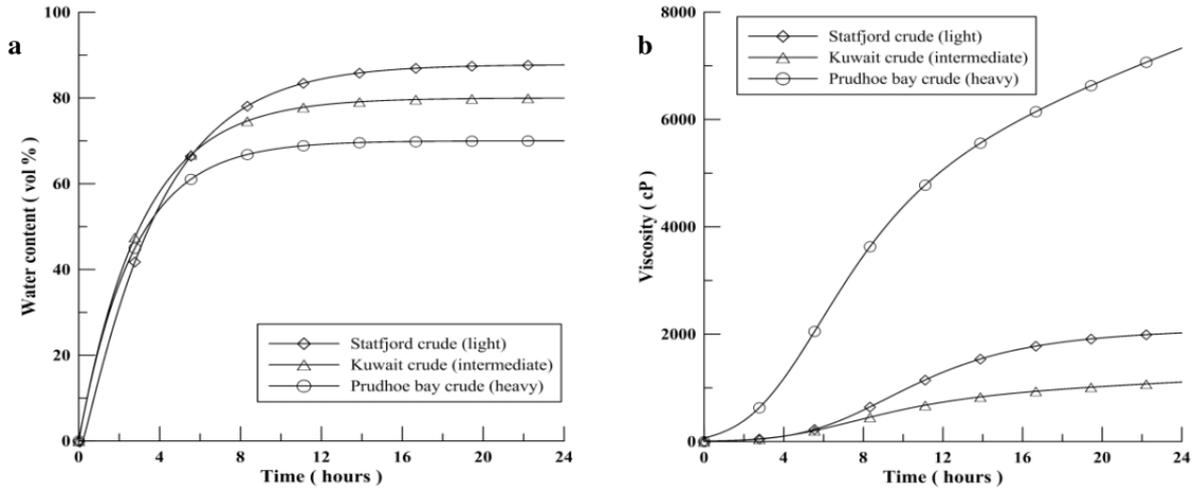


Figura 5.1. Evolución con el tiempo de la densidad, la viscosidad, el contenido en agua y la fracción evaporada para tres tipos de crudo (ligero, medio y pesado) durante la emulsión con el agua.

Junto al tipo de crudo, también hay que aplicar la definición de estabilidad que ya mencionamos en el Capítulo 4. El crudo se puede clasificar en función del tipo de estabilidad que presenta. Podría ser estable, mesoestable, dispersado e inestable. Todos ellos tienen propiedades que lo caracterizan y se debe tener en cuenta a la hora de analizar la evolución de la mancha (Fingas, 1993).

Los efectos del viento y de las corrientes también modelan la evolución del área ocupada por el derrame. Durante la difusión y la dispersión, también existirá una evaporación y una disolución de los hidrocarburos más ligeros (Huang, 1983).

La dispersión mecánica será más influyente en el proceso de transporte que el fenómeno de difusión horizontal debido a la turbulencia (Fay, 1971). Realizando un balance dinámico en el proceso de dispersión se deduce que la fuerza gravitatoria y la tensión superficial, que tienden a aumentar el tamaño de la mancha, son equilibradas por las fuerzas de inercia y de tensión viscosa. Fay consideró tres fases en dicha dispersión: una primera etapa en la cual el fluido vertido, con distinta densidad a la del agua, provoca un gradiente de presión que esparce la mancha. A continuación, la viscosidad del fluido comienza a tener mayor efecto sobre la dinámica del flujo, frenando la dispersión. Finalmente, con el paso de las semanas, la acción de la tensión superficial anula la acción de la viscosidad, generando una mayor dispersión parecida a la inicial. En la siguiente gráfica se puede observar este efecto. Se aprecia que, en pocos días, solo imperan las acciones gravitatoria, inercial y viscosa sobre el vertido.

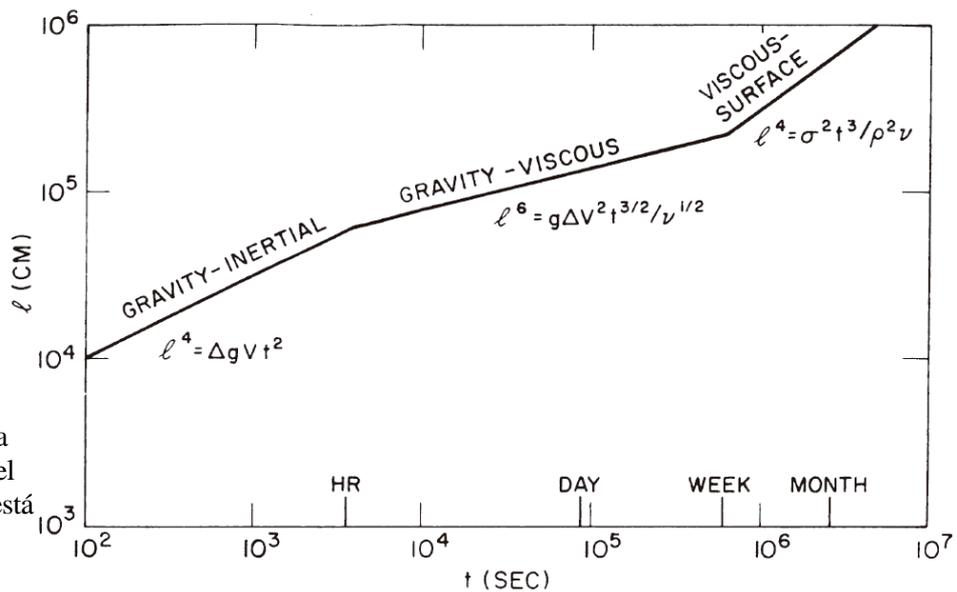


Figura 5.2. Evolución de la anchura de la mancha con el tiempo y la acción a la cual está vinculada.

En cuanto al modelado numérico, existen una gran variedad de modelos. Algunos son tridimensionales, y calculan con detalle la evolución de la mancha; y otros, más sencillos son los unidireccionales que, despreciando ciertos fenómenos, poco influyentes, calculan los datos más relevantes y elimina con ello la complejidad del problema (Huang, 1993).

En este estudio sobre el estuario del Guadalquivir, se va a analizar un ejemplo unidireccional sencillo de transporte de una mancha tras una descarga instantánea. El vertido será de dos tipos: de crudo ligero y crudo pesado, tal y como se ha explicado anteriormente. Además, el crudo tendrá dos tipos de estabilidad: uno estable, que emulsione completamente con el agua; y otro inestable, que se deposite en la superficie y evoluciones de manera distinta al estable.

Al tratarse de un problema unidireccional, se aplicarán varias hipótesis que generarán varias simplificaciones en el problema. Aun así, es un primer paso para el análisis del vertido en el estuario-

En primer lugar, se supondrá que el eje principal del río será aquella recta colineal al eje (en superficie) con mayor velocidad, es decir, la mancha siempre irá por el tramo de mayor velocidad. Además, no se tendrá en cuenta las condiciones de contorno con la orilla del río, pues la mancha nunca llegará a tocar la orilla, mantendrá una anchura muy por debajo de la anchura del río. La mancha si se expandirá, pero manteniendo siempre su centro geométrico en el eje de estudio, y siguiendo la ley de difusión que se explicará más adelante.

Junto con la difusión, existirá una evaporación media, despreciando la disolución en el agua, debido a que este efecto es mucho menor al efecto de evaporación con el aire.

Por tanto, se estudiará el problema directo y el problema indirecto. En el primer caso, conocidas las condiciones iniciales del vertido, se estudiará cómo será su evolución con el tiempo. En el segundo caso, contrario al primero, conocida la situación en un instante t , encontrar el momento y el lugar del vertido, así como las propiedades y la evolución futura del crudo.

5.2 Modelo Numérico.

En primer lugar, se analizará el modelo numérico que emplearemos para el estudio de vertido en el estuario del Guadalquivir.

El problema consistiría en imaginar que se genera instantáneamente un vertido en un tramo del río. Se conoce la posición inicial, las dimensiones, el tipo de crudo, así como las funciones de densidad, viscosidad y contenido en agua. El objetivo principal es conseguir la posición y la anchura de la mancha a lo largo del tiempo.

5.2.1 Desplazamiento.

Para conocer en todo momento el desplazamiento de la mancha, se puede utilizar los datos experimentales explicados en el Capítulo 3.

La advección generada en un río puede ser definida unidireccionalmente como la suma en cada instante de tiempo de la velocidad media en cada sección o tramo de la zona de estudio (Huang, 1993).

$$\Delta x = \sum_{k=1}^k v_k \delta t_k \quad (5.1)$$

El desplazamiento medio debido a la marea que se obtuvo en el Capítulo 3 era: $\bar{E} = 16,83$ km; mientras que el desplazamiento debido al caudal para el día del experimento fue $\bar{D} = 0,875$ km. Obtenemos de aquí las velocidades medias.

Dado que el desplazamiento debido a la marea depende del tiempo en el que la marea esté en llenante o en vaciante, tomaremos $t = 6$ horas, por tanto:

$$\bar{v}_{marea} = \frac{\bar{E}}{t} = \frac{16,83 \text{ km}}{6 \text{ h}} = 2,80 \text{ km/h} \rightarrow 0,78 \text{ m/s} \quad (5.2)$$

Esta velocidad variará de signo en función del estado de la marea, luego se genera una expresión que alterne el signo cada 6 horas aproximadamente:

$$\bar{v}_{marea} = 0,78 \text{ sen} \left(\frac{\pi}{21,6 \cdot 10^3} t \right) \quad (5.3)$$

Se utilizará el Sistema Internacional de unidades.

Después está la velocidad debido al caudal. Para calcularla, es necesario conocer el caudal diario que la presa de Alcalá del Río vierte en el estuario, dato que está disponible desde la página web de la Confederación Hidrográfica de Andalucía. Con el caudal y el área de la sección media del tramo del río donde se vierte el crudo, podemos obtener la velocidad de descarga.

En el caso experimental, se obtuvo un desplazamiento medio debido a la descarga de $\bar{D} = 0,875 \text{ km}$. Utilizando una sección media de 4.000 m^2 y un tiempo total de 12 horas y 25 minutos se obtiene el siguiente caudal:

$$Q = S \cdot v = S \cdot \frac{x}{t} = 4.000 \text{ m}^2 \cdot \frac{875 \text{ m}}{44.710 \text{ s}} = 78,28 \text{ m}^3/\text{s} \quad (5.4)$$

El histórico confirma que el caudal estaba en torno a los $80 \text{ m}^3/\text{s}$ en las horas previas al experimento, según datos de Puerto el Estado.

Por lo tanto, la velocidad total que llevará el río, siguiendo una aproximación sinusoidal, será:

$$v_t = \frac{Q}{S} + 0,78 \text{ sen} \left(\frac{\pi}{21,6 \cdot 10^3} t \right) \quad (5.5)$$

Integrando en el tiempo obtenemos el desplazamiento:

$$x = x_0 + \frac{Q}{S} t - 5362,88 \left[\cos \left(\frac{\pi}{21,6 \cdot 10^3} t \right) - 1 \right] \quad (5.6)$$

5.2.2 Propiedades del crudo.

Para conocer las variaciones en las propiedades reológicas del crudo, debemos recurrir a la experimentación y al análisis del crudo de estudio. Para este estudio, se analizarán dos muestras: una correspondiente a un crudo ligero; y otra, a un crudo pesado. A continuación, se muestra la evolución con el tiempo de la viscosidad, la densidad, el contenido en agua y la fracción de evaporación para ambas muestras.

Estas curvas se han obtenido del libro *Handbook of Oil Spill Science and Technology* (Fingas, 2015) y han sido digitalizadas para este problema.

VISCOSIDAD

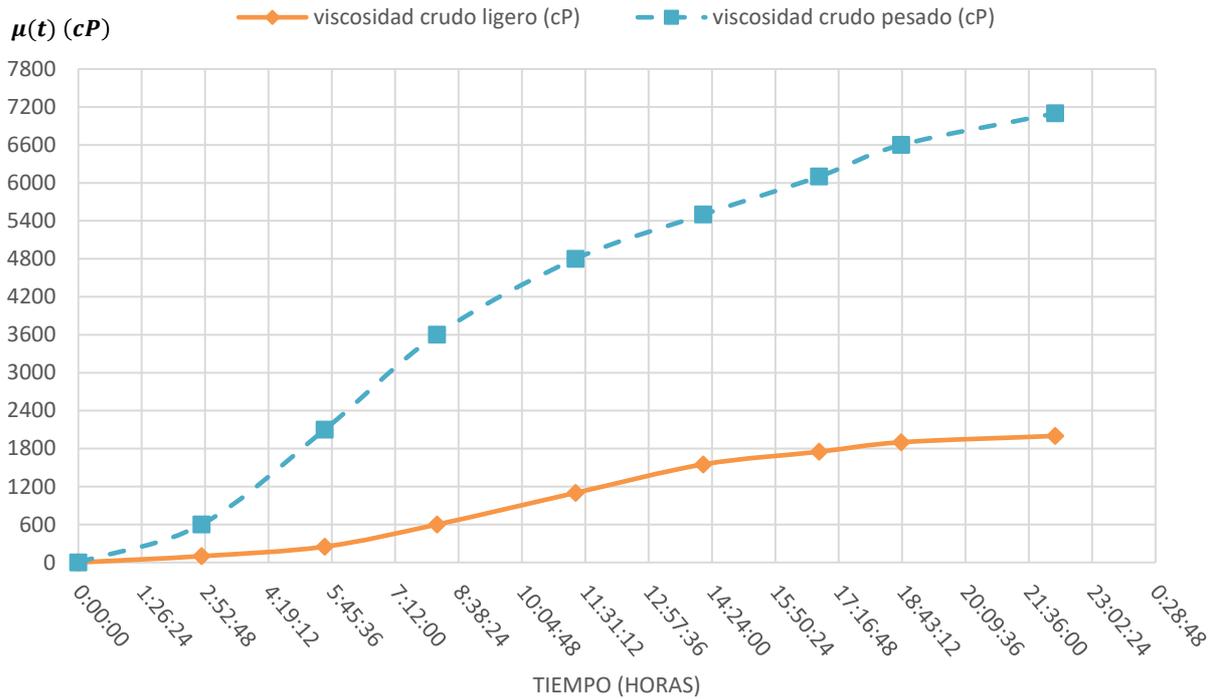


Figura 5.3. Viscosidad para crudos ligeros y pesados.

DENSIDAD

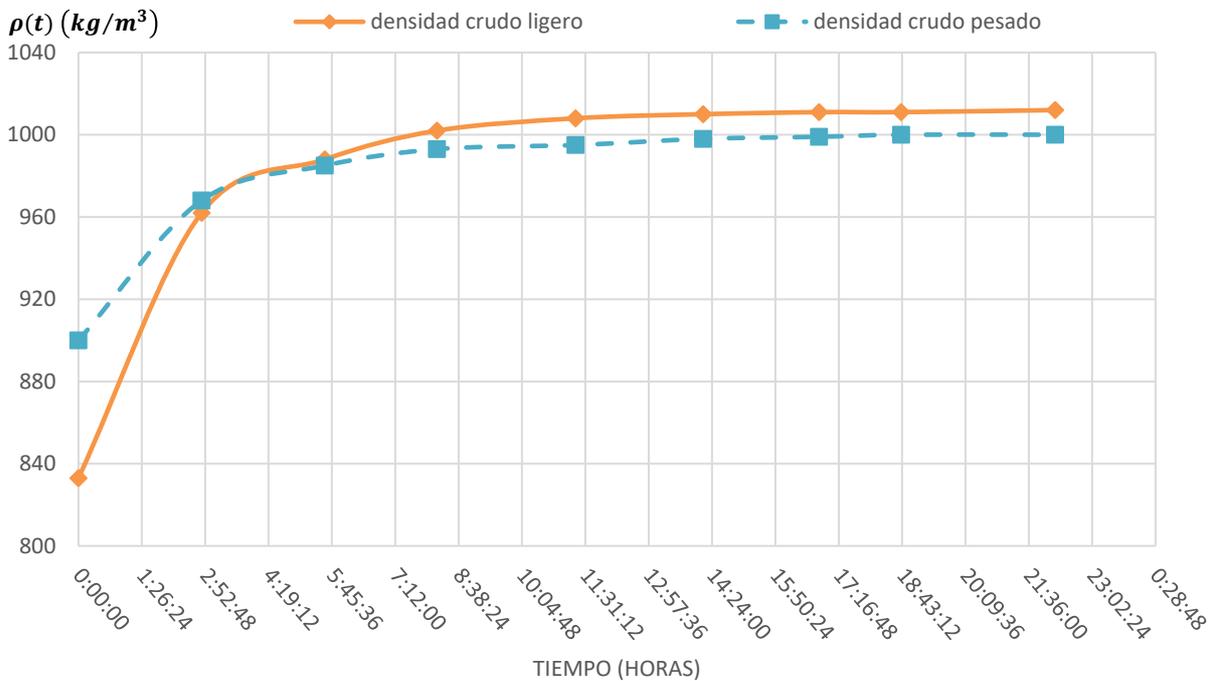


Figura 5.4. Densidad para crudos ligeros y pesados.

CONTENIDO EN AGUA (%)

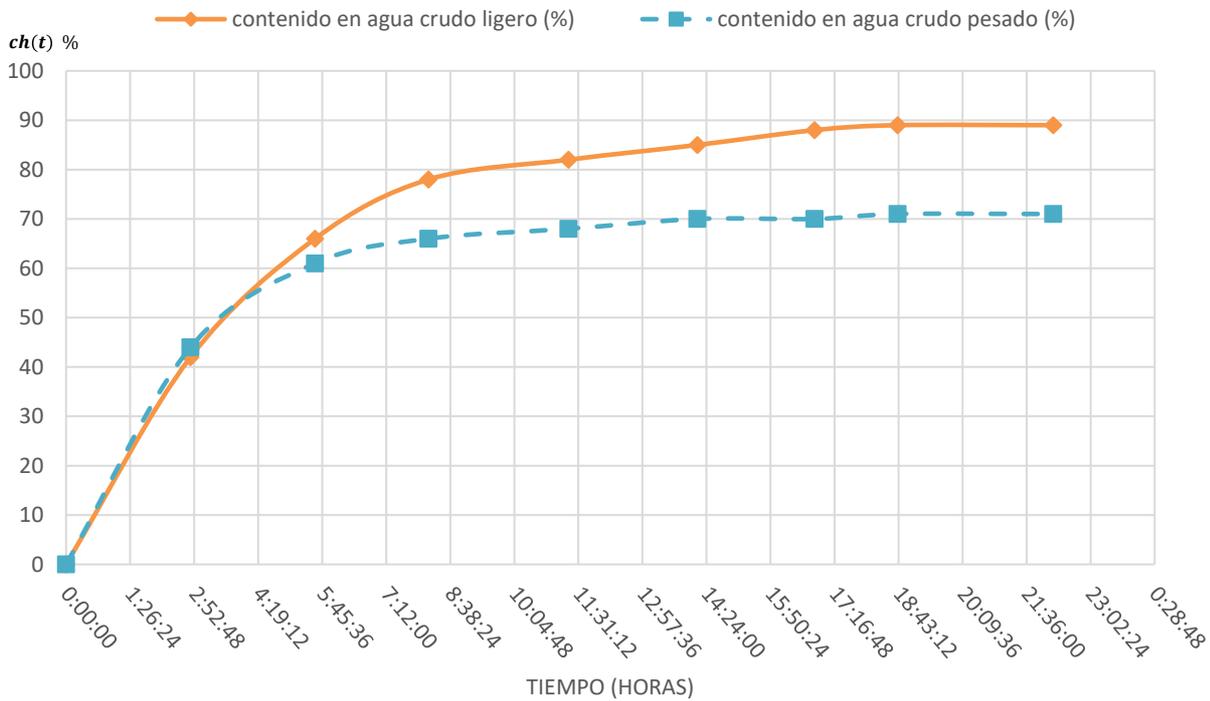


Figura 5.6. Contenido en agua para crudos ligeros y pesados.

FRACCIÓN EVAPORADA (vol.%)

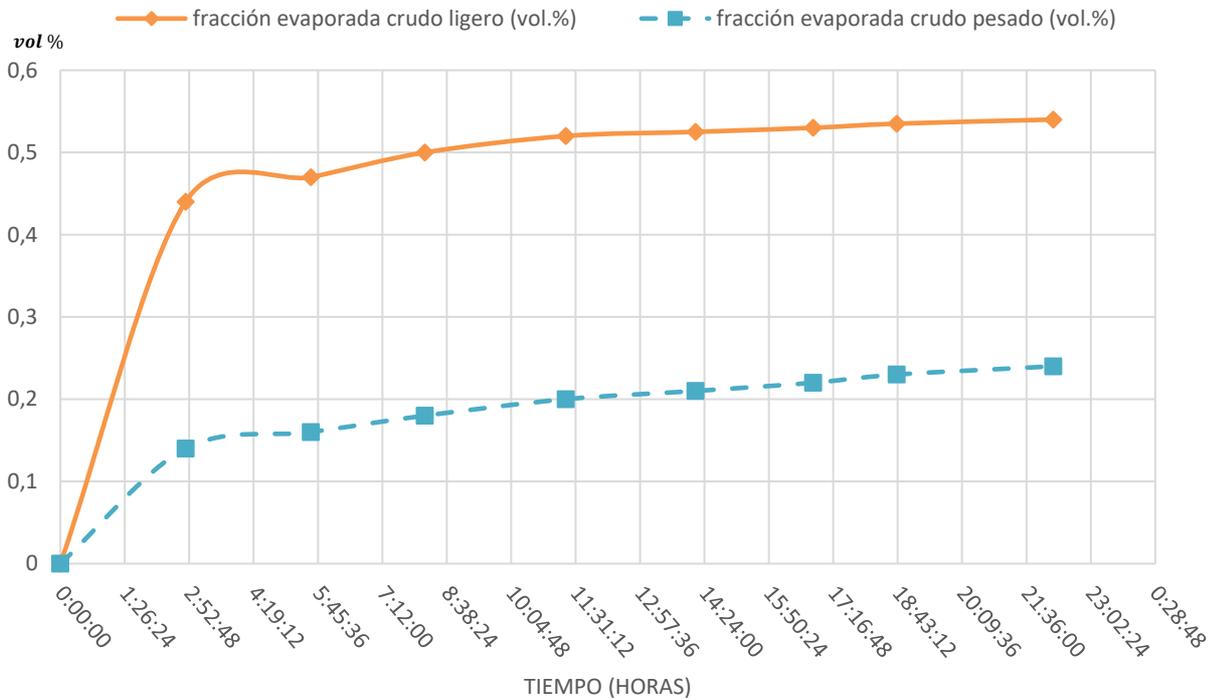


Figura 5.5. Fracción evaporada para crudos ligeros y pesados.

5.2.3 Difusión.

La dificultad que plantea el proceso de difusión es conocer el coeficiente k_d que gobierna en cada caso. Para obtener esta incógnita se debe recurrir a la experimentación y a la simulación. Como hipótesis inicial, se establece que el valor del coeficiente de difusión es inversamente proporcional a la viscosidad del crudo (Delvigne y Sweeney, 1988).

$$k_d \propto \frac{1}{\mu} \quad (5.7)$$

5.2.4 Evaporación.

Solo se evaporarán aquellos hidrocarburos muy ligeros que consigan emerger a la superficie sin quedar atrapados por el crudo denso o por quedar disueltos en el agua. En la figura 5.5 se aprecia como en crudos ligeros, la pérdida por evaporación es superior a la de crudos pesados, más ricos en hidrocarburos más largos.

5.2.5 Dimensiones.

La dimensión y la forma que adquirirá la mancha dependerá en gran medida de la difusión y de la velocidad del agua. Inicialmente se puede considerar un vertido instantáneo, una mancha de sección circular y diámetro h .

$$S_{0,m} = \frac{\pi h^2}{4} \quad (5.8)$$

A medida que pase el tiempo, la sección irá aumentando, siguiendo la ley de difusión:

$$S_{f,m} = S_{0,m} + k_d t \quad (5.9)$$

En función de la anchura, suponiendo que la forma circular no varía, se obtiene:

$$h^2(t) = h_0^2 + \frac{4}{\pi} k_d t \quad (5.10)$$

5.3 Problema directo.

Imaginemos que se vierte una mezcla de crudos: uno ligero e inestable; y otro pesado y estable, en un tramo del río, con un volumen inicial $V_0 = 1 \text{ m}^3$. Si este crudo pasa a ocupar toda la columna casi instantáneamente (7 metros de profundidad), tendremos una superficie equivalente:

$$\frac{V}{H} = \frac{1 \text{ m}^3}{7 \text{ m}} = 0,143 \text{ m}^2 \quad (5.11)$$

Lo cual implica una anchura de $h_0 = 0,43 \text{ m}$, suponiendo que se trata de una mancha cilíndrica.

Si el caudal medio en el día será de $50 \text{ m}^3/\text{s}$ y la sección transversal del río, de unos 3000 m^2 , podemos deducir que el desplazamiento total en un instante posterior t , será:

$$x = \frac{1}{60} t - 5362,88 \left[\cos\left(\frac{\pi}{21,6 \cdot 10^3} t\right) - 1 \right] \quad (5.12)$$

Por ejemplo, al cabo de 5 horas, con marea en vaciante, $x = 10,3 \text{ km}$.

La viscosidad y el contenido en agua teóricos al cabo de este tiempo será respectivamente de $\nu = 230$ cP y $ch = 65\%$ para el crudo ligero; y $\nu = 1800$ cP y $ch = 55\%$ para el crudo pesado.

Con estos datos, podemos decir que, a las 5 horas del vertido, el coeficiente de difusión para el crudo estable (el pesado) es de $k_{d,i} = 5,56$ cm²/s; y para el inestable (crudo ligero), de $k_{d,e} = 43,48$ cm²/s. Se aprecia que, a la larga, el crudo ligero situado en la superficie cubrirá una superficie mayor al crudo estable, sumergido en el agua.

5.4 Problema inverso.

Ahora se analizará el caso contrario: se detecta un vertido en el río del cual no se conoce su origen. Mediante las dimensiones de la mancha desarrollada y el análisis de las muestras se debe conseguir obtener una aproximación del origen y el causante del accidente.

Para resolver este problema, se necesita un equipo de laboratorio con un picnómetro, un viscosímetro y un medidor de contenido en agua. Tras realizar un estudio rápido se puede conocer las propiedades y el tiempo aproximado que lleva el vertido en el agua. Averiguado el tiempo, junto con el valor del caudal del río y la sección aproximada del tramo, se puede obtener la posición inicial de la mancha aguas arriba:

$$x_0 = -\frac{Q}{S}t + 5362,88 \left[\cos\left(\frac{\pi}{21,6 \cdot 10^3}t\right) - 1 \right] \quad (5.13)$$

En cuanto a la difusión, ahora si sería posible obtener un valor aproximado del coeficiente. Con el porcentaje de contenido en agua actual y el volumen aproximado del vertido (superficie aproximada que ocupa por el espesor medio que tiene la mancha) se puede calcular cual era el volumen inicial de vertido (sin agua). Suponiendo un espesor similar y conociendo el tiempo total, el coeficiente es fácil de hallar:

$$k_d = \frac{\Delta S_m}{t} = \frac{S_{f,m} - S_{0,m}}{t} = \frac{S_{f,m} - (1 - ch(t)) \cdot S_{f,m}}{t} = \frac{ch(t) \cdot S_{f,m}}{t} \quad (5.14)$$

En función de la anchura:

$$k_d = \frac{ch(t) \cdot \pi \cdot h^2(t)}{4t} \quad (5.15)$$

Además, conocido el coeficiente de difusión, se puede obtener el área inicial del vertido:

$$S_{0,m} = (1 - ch(t)) \cdot S_{f,m} = S_{f,m} - k_d t \quad (5.16)$$

$$h_0^2 = (1 - ch(t)) \cdot h^2(t) = h^2(t) - \frac{4}{\pi} k_d t \quad (5.17)$$

Por tanto, imaginemos que se detecta una mancha circular de aproximadamente 10 m de diámetro en una zona bastante ancha del río, sección aproximada de 2300 m², de modo que no exista riesgo de contacto con los laterales. Analizando una muestra del vertido, se deduce que es un crudo ligero, con una viscosidad de aproximadamente 1200 cP y con un contenido en agua al 68 %. El caudal medio en el día es de 94 m³/s.

Buscando en las tablas, se puede deducir que el tiempo medio que lleva el vertido en el río es de 12 horas. Con esta estimación, el origen del vertido está a unos 1,77 km aguas arriba.

En cuanto a la difusión, se estima que el coeficiente equivale a $k_d = 11,18$ cm²/s. Realizando la inversa a este valor obtenemos el valor teórico de la viscosidad ($\mu = 846$ cP), según la hipótesis utilizada en la ecuación 5.7. Un valor algo más de la mitad al medido experimentalmente.

Utilizando el dato del contenido en agua, se estima que la anchura inicial de la mancha es de unos 4,5 m, ($S_{0,m} \approx 15,7$ m²).

6 CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO.

La contaminación marina por el vertido de hidrocarburos puede llegar a generar un impacto bastante grave en el medioambiente, y los medios de prevención y limpieza deben ser rápidos y efectivos para evitarlo. Aunque el nivel de vertido al mar haya disminuido considerablemente en las últimas décadas, la cifra sigue siendo elevada. Casos como el del Braer o el Prestige pueden volver a repetirse sin la correcta prevención.

Uno de los modos de prevención más utilizados es el modelado numérico y la simulación de posibles escenarios donde un vertido se propaga por un mar u océano y hay que averiguar como evoluciona la mancha y que zonas se verán afectadas para así situar a los medios de limpieza rápidamente y prevenir el impacto ambiental.

Aunque existen muchos tipos de modelos numéricos, no es fácil averiguar con exactitud la evolución de un vertido ya que ello depende de muchos factores tales como las propiedades reológicas del crudo, la velocidad y dirección del viento y de las corrientes marinas, la temperatura del agua y del aire, la salinidad, así como de otros factores químicos, físicos y biológicos. Sí se pueden realizar estimaciones diarias, contrastándolas con la realidad y teniendo en cuenta ciertas hipótesis simplificativas que, aun generando errores en la simulación, simplifica mucho el problema y genera una solución aproximada y útil.

La aplicación realizada sobre el río Guadalquivir sirve para tener idea de qué movimiento lleva el vertido a lo largo del río. Es cierto que se desprecian muchos factores tales como el viento o determinados componentes de la turbulencia total del agua, pero esta aplicación es la base analítica donde se apoyará un futuro modelo numérico que ayude a predecir tanto la evolución de la mancha como su origen.

La aplicación analítica se podría expandir añadiendo la disolución de los vertidos ligeros en el agua, la posible acción del viento sobre la capa superficial y la variación de los coeficientes con el tiempo, tales como el coeficiente de difusión que ya se ha explicado en este documento. Después de esto, se podría expandir el problema a 2 dimensiones, variando la forma de la mancha y agregando las fronteras al problema y a 3 dimensiones, generando con ello un modelo numérico sólido y funcional que tenga en cuenta toda la mecánica y la dinámica del vertido dentro del río.

REFERENCIAS

- Aamo, O., Reed, M., & Daling, P. (1993). A laboratory based weathering model: PC version for coupling to transport models. In: Proceedings of the 16th Arctic and Marine Oil Spill Program Technical Seminar. *Environment Canada*, 617-626.
- Aamo, O., Reed, M., & Downing, K. I. (1997a). Oil spill contingency and response (OSCAR) model system: sensitivity studies. *International Oil Spill Conference.*, (págs. 429-438). Ft. Lauderdale.
- Aamo, O., Reed, M., & Lewis, A. (1997b). Regional contingency planning using the OSCAR oil spill contingency and response model. *AMOP Seminar*. Edmonton, Canada.
- Abascal, A. J., Castanedo, S., Medina, R., Losada, I. J., & Alvarez-Fanjul, E. (2009). Application of HD radar currents to oil spill modelling. *Marine Pollution Bulletin*, 11.
- Abascal, A., Castanedo, S., Medina, R., & Liste, M. (2010). Analysis of the reliability of a statistical oil spill response model. *Marine Pollution Bulletin*(60), 2099-2110.
- Afenyo, M., Veitch, B., & Khan, F. (2016). A state-of-the-art review of fate and transport of oil spills in open and ice-covered water. *Ocean Engineering*(119), 233-248.
- Albaigés, J., & Bayona, J. (2004). El Fuel. En *La Huella del Fuel. Ensayos sobre el Prestige* (págs. 80-103). A Coruña: Fundación S. Rey Fernández-Latorre.
- Alves, T., Kokinou, E., Zodiatis, G., Lardner, R., Panagiotakis, C., & Radhakrishnan, H. (2015). Modelling of oil spills in confined maritime basins: The case for early response in the Eastern Mediterranean Sea. *Environmental Pollution*(206), 390-399.
- Amorocho, J., & DeVries, J. (1980). A new evaluation of the wind stress coefficient over water surfaces. *Journal of Geophysical Research*(85 (C1)), 433-442.
- Andalucía, I. I. (2015). www.iista.es. Universidades de Córdoba y Granada.
- Andalucía, J. d. (2008). Plan de emergencia ante el riesgo de contaminación del litoral. Sevilla: BOJA. núm. 130.
- Ariffin, T. S., Yahya, E., & Husin, H. (2016). The rheology of light crude oil and water-in-oil-emulsion. *4th International Conference on Process Engineering and Advanced Materials*(148), 1149-1155.
- Auflem, I. H., Kallevik, H., Wastvik, A., & Sjöblom, J. (2001). Influence of pressure and solvency on the separation of water-in-crude-oil emulsions from the North Sea. *Journal of Petroleum Science and Engineering*(31), 1-12.
- Azevedo, A., Oliveira, A., Fortunato, A. B., Zhang, J., & Baptista, A. M. (2014). A cross-scale numerical modeling system for management support of oil spill accidents. *Marine Pollution Bulletin*(80), 132-147.
- Azevedo, A., Oliveira, A., Fortunato, A., Zhang, J., & Baptista, A. (2014). A cross-scale numerical modeling system for management support of oil spill accidents. *Marine Pollution Bulletin*, 16.
- Bayona, J., Domínguez, C., & Albaigés, J. (2015). Analytical developments for oil spill fingerprinting. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*(5), 26-34.
- Berry, A., Dabrowski, T., & Lyons, K. (2012). The oil spill model OILTRANS and its application to the Celtic Sea. *Marine Pollution Bulletin*(64), 2489-2501.
- Beyer, J., Trannum, H., Bakke, T., Hodson, P., & Collier, T. (2016). Environmental effects of the Deepwater Horizon oil spill: A review. *Marine Pollution Bulletin*(110), 28-51.
- Buist, I., & Twardus, E. (1984). In-situ burning of uncontained oil slicks. *Proceedings of the 7th Arctic and*

- Marine Oil Spill Program (AMPO) Technical Seminar. Environment Canada, 127-154.*
- Buist, L., Potter, S., Mackay, D., & Charles, M. (1989). Laboratory studies on the behavior and cleanup of waxy crude oil spills. *International Oil Spill Conference, pp. 105-113.*
- Carpemter, Á. (2016). *Oil pollution in the North Sea.* Springer.
- Cátedra Cepsa Energía. (2015). Curso de Lubricantes.
- Cátedra Cepsa Energía. (2016). 5º Curso de Refino de Petróleo.
- Chaperón Cordero, W. (2015). *Modelización 3D de la dispersión de residuos generados en piscifactorías marinas.* Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya.
- Chapra, S. C., & Canale, R. P. (2010). *Numerical Methods for engineers.* McGraw-Hill.
- Clark, R., Vicory, A., & Goodrich, J. (1990). The Ohio River Oil Spill: A Case Study. *American Water Works Association, 6.*
- Comerma Peña, E. (2004). Modelado numérico de la deriva y envejecimiento de los hidrocarburos vertidos al mar. Aplicación operacional en la lucha contra las mareas negras. *CSIC, I-II-III-IV, 317.*
- Comerma, E., Espimo, M., González, M., & Hernáez, M. (2001). Una herramienta numérica para la predicción de la contaminación marina por vertido de hidrocarburos. Aplicación en el puerto de Biblao. *Ponencia en VI Jornadas de Ingeniería de Costas y Puertos.* Palma de Maiorca.
- Daling, P., & Brandvik, P. (1988). A study of the formation and stability of water-in-oil emulsions. *Proceedings of the 11th Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar.* Environment Canada, pp. 153-170.
- Daling, P., Aamo, O., & Lewis, A. S.-K. (1997). SINTEF/IKU oil-weathering model: predicting oil properties at sea. *Proceedings Oil Spill Conference. 1997. API Publication No. 4651.* Washington DC, pp. 297-307.
- Daling, P., Brandvik, P., & Singsaas, I. (1995). Weathering of oil and use of dispersants. Methods for assessing oils' properties at sea and the feasibility of oil spill dispersants. *NOSCA Seminar on Oil Pollution Control.* Malta, 7p.
- Daling, P., Brandvik, P., Mackay, D., & Johansen, Ø. (1990). Characterization of crude oils for environmental purposes. *Oil and Chemical Pollution, 7(199-224), 199-224.*
- Defant, A. (1961). *Physical Oceanography.* New York - Oxford - London - Paris: Pergamon Press.
- del Rosario, J. J. (2005). *Oceanografía Ambiental. Física de la difusión turbulenta en el océano.* Cádiz: Tébar.
- Delvigne, G., & Hulsen, L. (1994). Simplified laboratory measurements of oil dispersion coefficient - application in computations of natural oil dispersion. *Proceedings of the 17th Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP Technical Seminar).* Environment Canada, oo. 173-187.
- Delvigne, G., & Sweeney, C. (1988). Natural dispersion of oil. *Oil and Chemical Pollution, 4(281-310), 281-310.*
- den Boer, S., Azevedo, A., Vaz, L., Costa, R., Fortunato, A., Oliveira, A., . . . Rodríguez, M. (2014). Development of an oil spill hazard scenarios database for risk assessment. *Journal of Coastal Research, sp1(70), 539-544.*
- Dietrich, D. E., Bownman, M. J., Korotenko, K. A., & Bowman, M. H. (2014). *Oil Spill Risk Management. Modeling Gulf of Mexico Circulation and Dispersion.* Wiley.
- Drozdowski, A., Nudds, S., Hannah, C., Niu, H., Peterson, I., & Perrie, W. (2011). Review of oil spill trajectory modelling in the presence of ice. *Canadian Technical Report of hydrography and ocean sciences 274.*
- Elliot, A., Dale, A., & Proctor, R. (1992). Modelling the movement of pollutants in the UK shelf seas. *Marine Pollution Bulletin, 12(24), 614-619.*
- Elliot, A., Hurford, N., & Penn, C. (1986). Shear diffusion and the spreading of oil slicks. *Marine Pollution Bulletin(17), 308-313.*
- El-Tahan, H., & Venkatesh, S. (1994). Behavior of oil spills in cold and ice-infested waters - analysis of

- experimental data on oil spreading. *Proceedings of the 17th Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar*. Environment Canada, pp. 337-354.
- Etkin, D. (2007). *Review of the state-of-the-art on modeling interactions between spilled oil*. Columbia SC: US Department of the Interior Minerals Management Service.
- Fanneløp, T., & Sjøen, K. (1980). Hydrodynamics of underwater blowouts. *Norwegian Maritime Research*(4), 17-33.
- Fay, J. (1969). The spread of oil on a calm sea. En *Oil on the Sea*. Plenum Press: D. Hoult.
- Fay, J. (1971). Physical processes in the spread of oil on a water surface. *Proc. Conf. Prevention and Control of Oil Spills*. American Petroleum Institute. Washington D.C., pp. 463-467.
- Fingas, M. (1992). The behavior of oil in ice. *Proc. Seminar Combating Marine Oil Spill in Ice and Cold Conditions Finnish Natural Board of Waters and the Environment*, pp. 5-22. Helsinki, Finland.
- Fingas, M. (1995). Water-in-oil Emulsion Formation: A Review of Physics and Mathematical Modelling. *Spill Science & Technology Bulletin*, 2(2), 55-59.
- Fingas, M. (1997). The evaporation of oil spills: prediction of equations using distillation data. *Proceedings of the 20th Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar*. Environment Canada, pp. 1-20.
- Fingas, M. (1999). The evaporation of oil spills: development and implementation of new prediction methodology. *Spill Science and Technology Bulletin*.
- Fingas, M. (2015). *Handbook of Oil Spill Science and Technology*. Wiley.
- Fingas, M., & Fieldhouse, B. (2009). Studies on crude oil and petroleum product emulsions: Water resolution and rheology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*(333), 67-81.
- Fingas, M., Fieldhouse, B., & Mullin, J. (1997). Studies of water-in-oil emulsions: stability studies. *Proceedings of the 20th Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar*. Environment Canada, pp. 21-42.
- Fingas, M., Fieldhouse, B., & Mullin, J. (1999). Water-in-oil emulsions: results of formation studies and applicability to oil spill modelling. *Spill Science and Technology Bulletin*, 1(5), 81-91.
- Fingas, M., Fieldhouse, B., Gamble, L., & Mullin, J. (1995). Studies of water.in.oil emulsions: Stability classes and measurements. *Proceedings of the 18th Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar*. Environment Canada, pp. 21-42.
- Galt, J. (1994). Real time simulations and detection of oil spills. *Journal of Advanced Marine Technology Conference*(11), 91-126.
- Galt, J. (1997). The integration of trajectory models and analysis into spill response information system. *Spill Science & Technology Bulletin*, 2(4), 123-129.
- García Lafuente, J., Delgado Cabello, J., Carracedo, L., & Calero, C. (2008). *Caracterización de la desemboadura del Guadalquivir: Conexiones con la plataforma exterior*. Málaga: Grupo de Oceanografía Física de la Universidad de Málaga.
- García Luque, E. (2002). *Desarrollo y aplicaciones de un simulador de mezcla dinámica para el estudio de la reactividad química en estuarios*. Cádiz: Universidad de Cádiz. Facultad de Ciencias del Mar.
- Gilek, M., Karlsson, M., Linke, S., & Smolarz, K. (2016). *Environmental Governance of the Baltic Sea*. Springer.
- Goldman, L., Mitchell, A., & Patlak, M. (2010). Review of the proposal for the Gulf long-term follow-up study. *Committee to review the federal response to the health effects associated with the gulf of Mexico oil spill*.
- Gong, Y., Zhao, X., Cai, Z., O'Reilly, S., Hao, X., & Zhao, D. (2014). A review of oil, dispersed oil and sediment interactions in the aquatic environment: Influence on the fate, transport and remediation of oil spills. *Marine Pollution Bulletin*(79), 16-33.

- Gundlach, E. (1987). Oil holding capacities and removal coefficients for different shoreline types to computer simulate spills in coastal waters. *Oil Spill Conference*, 451-457.
- Gundlach, E., & Hayes, M. (1978). Vulnerability of Coastal Environments to Oil Spill Impacts. *Marine Technology Society Journal*, 10.
- Guyomarch, J., & Merlin, F.-X. (2000). Methodology for Assessing Oil Weathering in a Dedicated Hydraulic Canal: Evolution of the Physical-Chemical Properties and Dispersibility of Various Crudes. *Proceedings of the 23rd Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Tech. Seminar. Environment Canada*, 37-57.
- Hardisty, J. (2007). *Estuaries: Monitoring and Modeling the Physical System*. Blackwell.
- Hearn, C. J. (2008). *The dynamics of Coastal Models*. Cambridge.
- Hodgins, D., Grodmang, R., & Fingas, M. (1994). Remote sensing of surface content in the Fraser River plume with the Seasonde HF Radar. *AMOP Seminar*, pp. 1207-1218.
- Hodgins, D., Solis, R., & Martin, R. (1995). Integrated hydrodynamic oil spill modeling in coastal waterways using SpillSim. *Oil Spill Conference*, pp. 913-916.
- Hospital, A., Stronach, J., McCarthy, M., & Johncox, M. (2015). Spill response evaluation using an oil spill model. *International oil spill response technical seminar*(3), 2-14.
- Hoult, D. (1972). Oil spreading on the sea. *Annu. Rev. of Fluid Mech.*, pp. 341-367.
- Howlett, E., Jayko, K., & Spaulding, M. (1993). Interfacing real time data with Oilmap. *AMOP Seminar*, pp.539-548.
- Huang, J. (1983). A review of the state-of-the-art of oil spill fate/behavior models. *Oil Spill Conference*.
- Huang, J. (1983). A review of the state-of-the-art of oil spill fate/behaviour models. *Proceedings of the 1983 Oil Spill Conference American Petroleum Institute*, pp. 313-322.
- Humphrey, B., Owens, E., & Sergy, G. (1993). Interfacing real time data with Oilmap. *AMOP Seminar*, pp. 539-548.
- IFP. (2003). *Caractéristion et comportement dans l'environnement du fioul <Prestige>*. (Ed. Institut Français du Pétrole, Rapport Actualités Mars) Recuperado el 12 de 02 de 2016, de www.ifpenergiesnouvelles.fr
- Johansen, Ø. (1984). The Halten Bank experiment - observations and model studies of drift and fate of oil in the marine environment. *Proceedings of the 11th Arctic Marine Oil Spill Program (AMOP) Techn. Seminar*. Environment Canada, pp. 18-36.
- Jokuty, P., Whiticar, S., Wang, Z., Fingas, M., Fieldhouse, B., Lambert, P., & Mullin, J. (10 de 2000). *Propierties of Crude Oils and Oil Products*. Recuperado el 10 de 11 de 2015, de www.etcentre.org/spills
- Jolly, G., Mangin, A., Cauneau, F., Calatuyud, M., Barale, H., Snaith, H., . . . Platonov, A. (11 de 2001). *The Clean Seas Project (ENV4-CT96-0334) Final Report*. (DG XII/D of the European Commission. Bruselas) Recuperado el 1 de 11 de 2015, de www.satobsys.co.uk/CSeas/report.html
- Jones, R. (1997). A simplified pseudo-component oil evaporation model. *Proceedings of the 20th Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar*. Environment Canada, pp. 43-61.
- Jordi, A., Ferrer, M., Vizoso, G., Orfila, A., Basterretxea, G., Casas, B., . . . Tintoré, J. (2006). Scientific management of Mediterranean coastal zone: A hybrid ocean forecasting system for oil spill and search and rescue operations. *Marine Pollution Bulletin*, 361-368.
- Judy, C., Graham, S., Lin, Q., Hou, A., & Mendelsohn, I. (2014). Impacts of Macondo oil from Deepwater Horizon spill on the growth response of the common reed *Phragmites australis*: A mesocosm study. *Marine Pollution Bulletin*, 68-76.
- Junta de, A. (2008). Plan de emergencia ante el riesgo de contaminación del litoral andaluz. Sevilla: BOJA.
- Kostianoy, A., & Lavrova, O. (2014). *Oil Pollution in the Baltic Sea*. Springer.
- Le Cedre. (10 de 2000). *Centre de documentation, de recherche et d'expérimentations sur les pollutions accidentelles des eaux*. Recuperado el 20 de 10 de 2015, de www.le-cedre.fr

- Lee, R. (1999). Agents which promote and stabilize water-in-oil emulsions. *Spill Science and Technology Bulletin*, 5(2), 117-126.
- Lehr, W. (1996). Progress in oil spread modeling. *Proceedings of the 19th Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar*. Environment Canada, pp. 889-894.
- Lehr, W. (2001). Review of modeling procedures for oil spill weathering behavior. En *Oil Spill Modelling and Processes*. (págs. 51-90). C.A.Brebbia.
- Lehr, W., Fraga, R., Belen, M., & Cekirge, H. (1984). A new technique to stimate initial spill size using a modified Fay-Type spreading formula. *Marine Pollution Bulletin*(15), 326-329.
- Lesieur, M. (2008). *Turbulence in Fluids*. Springer.
- Lewis, A. (2002). Composition, Propierties and Classification of Heavy Fuels Oils. *Proceeding of the 3rd R&D Forum on High Density Oil Spill Response*. IMO, pp. 15.
- Li, P., Cai, Q., Lin, W., Chen, B., & Zhang, B. (2016). Offshore oil spill response practices and emerging challenges. *Marine Pollution Bulletin*(110), 6-27.
- Mackay, D., Buist, L., Mascarenhas, R., & Paterson, S. (1980b). Oil spill processes and models. *Environment Canada Report*(EE-8).
- Mackay, D., Paterson, S., & Trudel, K. (1980a). A mathematical model of oil spill behavior. *Environment Canada Report*(EE-7).
- Martinsen, E., Melsom, A., Sveen, V., Grong, E., Reistad, M., Halvorsen, N., . . . Skognes, K. (1994). The operational oil drift system at the Norwegian Meteorological Institute. En *DNMI Technical Report No. 125*. Oslo.
- Milgram, J. (1983). Mean flow in round bubble plumes. *J. Fluid Mech.*(133), 345-376.
- Milgram, J., & Burgess, J. (1984). Measurements of the surface flow above round bubble plumes. *Aplied Ocean Research*, 1(6), 41-44.
- Mishra, A., & Kumar, G. (2015). Weathering of oil spill: modeling and analysis. *International conference on water resources, coastal and ocean engineering*(4), 435-442.
- Morita, L., Sugioka, S., & Kojima, T. (1997). Real-time forecasting model of oil spill spreading. *International Oil Spill Conference*, 559-566.
- Muttin, F. (2008). Structural analysis of oil-spill containment booms in coastal and estuary waters. *Applied Ocean Research*, 6.
- National Research Council, o. t. (2005). *Oil Spill Dispersants. Efficacy and Effects*. Washington D.C.: The National Academies Press.
- NOAA. (1994). ADIOS, Automated Data Inquiry for Oil Spills, User's Manual. *NOAA/Hazardous Materials Response and Assesment Division*. Seattle, Washington.
- Nordvik, A. (1995). The technology windows-of-opportunity for marine oil spill response as related to oil weathering and operations. *Spill Science and Technology*, 1(2), 17-46.
- Novelli, G. (2011). *Numerical simulation of oil spill in coastal areas using Shallow water equations in generalised coordinates*. Tarragona: Universitat Rovira I Virgili.
- Olof Lindén, J. (2013). *Oil contamination in Ogoniland, Niger Delta*. KUNGL. VETENSKAPS- AKADEMIEN.
- Payne, J., & et al. (1987). Development of a predictive model for hte weathering of oil in the presence of sea ice. *US Dept. Commerce, NOAA, OCSEAP Final Report*(59), 147-465.
- Platonov, A. (2002). *Aplicación de imágenes de satélite SAR en los estudios de contaminación marina y de dinámica de las aguas en el Mediterráneo Occidental*. Universitat Politècnica de Catalunya, pp. 140: PhD Thesis.
- Pond, S., & Pickard, G. (1978). *Introductory Dynamic Oceanography*. Pergamon Press.

- Prandle, D. (2009). *Estuaries. Dynamics, mixing, sedimentation and morphology*. Cambridge University Press.
- Proctor, R., Elliot, A., & Flather, R. (1994). Forecast and hindcast simulations of the Braer oil-spill. *Marine Pollution Bulletin*, 4(28), 219-229.
- Propuesta Metodológica para Diagnosticar las Consecuencias de las Actuaciones Humanas en el Estuario del Guadalquivir*. (Septiembre de 2010). Recuperado el 6 de 2015, de http://portal.apsevilla.com/wps/portal/puerto_es/MAMEstudio_es?WCM_GLOBAL_CONTEXT=/APS/puertosevilla/mam/Estudiodelestuario/mamEstuario
- Reed, M. (1989). The physical fates component of the CERCLA Type A model system. *Oil and Chemical Pollution*(5), 99-124.
- Reed, M., & Aamo, O. (1994). Real time oil spill forecasting during an experimental oil spill in the Arctic ice. *Spill Science and Technology Bulletin*, 1(1), 69-77.
- Reed, M., Daling, P., Brandvik, P., & Singsaas, L. (1993). Laboratory tests, experimental oil spills, models and reality: The Braer oil spill. *Proceedings of the 16th Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar*. Environment Canada, pp. 203-209.
- Reed, M., Ekrol, N., Rye, H., & Turner, L. (1999). Oil Spill Contingency And Response (OSCAR) analysis in support of environmental impact offshore Namibia. *Spill Science and Technology Bulletin*, 1(5), 29-38.
- Reed, M., Gundlach, & E., K. T. (1989). A coastal zone oil spill model: development and sensitivity studies. *Oil and Chemical Pollution*, 6(5), 411+449.
- Reed, M., Johansen, Ø., Brandvik, P., Daling, P., Lewis, A., Fiocco, R., . . . Prentki, R. (1999). Oil spill modeling towards the close of the 20th century: Overview of the state of the art. *Spill Science & Technology Bulletin*, 5(1), 3-16.
- Ritchie, W., & O'Sullivan, M. (1994). The Environmental Impact of the Wreck of the Braer. *The Scottish Office, Edinburgh*, 207.
- Rye, H., & Brandvik, P. (1997). Verification of subsurface oil spill models. *Proceedings Oil Spill Conference. API Publication No. 4651*. Washington DC., pp. 551-557.
- Schneider, L., Maher, W., Floyd, J., Potts, J., Batley, G., & Gruber, B. (2016). Transport and fate of metal contamination in estuaries: Using a model network to predict the contributions of physical and chemical factors. *Chemosphere*, 10.
- Seip, K., Brekke, K., Kveseth, K., & Ibrekk, H. (1986). Models for calculating oil spill damages to shores. *Oil and Chemical Pollution*(3), 69-81.
- Serrano Reyes, J. (2014). *Aplicación de un Modelo Hidrodinámico Lineal al Estuario del Guadalquivir mediante la Metodología de Prandle de clase I para Geometrías Exponenciales*. Sevilla: Departamento de Física Aplicada III, Universidad de Sevilla.
- Shen, H., Yapa, P., & Petroski, M. (1987). A simulation model for oil spill transport in lakes. *Water Resources*, 10(23), 1949-1957.
- Shen, H., Yapa, P., Wang, S., & Yang, X. (1993). *A Mathematical Model for Oil Slick Transport and Mixing in Rivers*. Cold Regions Reseach & Engineering Laboratoy.
- Singsaas, L., & Daling, P. (1992). Meso-scale flume test for laboratory weathering of oil. *Proceedings of the 159th Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar*. Environment Canada, pp. 55-66.
- Sotillo, M., Alvarez Fanjul, E., Castanedo, S., Abascal, A., Menendez, J., Emelianov, M., . . . Medina, R. (2008). Towards an operational system for oil-spill forecast over Spanish waters: Initial developments and implementation test. *Marine Pollution Bulletin*, 686-703.
- Spaulding, M. (1988). A state-of-the-art review of oil spill trajectory and fate modeling. *Oil and Chemical Pollution*(4), 39-55.
- Spaulding, M. (1988). A state-of-the-art review of oil trajectory and fate modeling. *Oil & Chemical pollution*(4), 39-55.

- Spaulding, M., Kolluru, V., Anderson, E., & E., H. (1994). Application of a 3-dimensional oil spill model to hindcast the Braer spill. *Spill Science and Technology Bulletin*, 1(1), 23-35.
- Stiver, W., & Mackay, D. (1984). Evaporation rate of spills of hydrocarbons and petroleum mixtures. *Environ. Sci. Technol.*(18), 834-840.
- Sun, D., Wan, Y., & Qiu, C. (2016). Three dimensional model evaluation of physical alterations of the Caloosahatchee River and Estuary: Impact on salt transport. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*(173), 16-25.
- Swan, C., & Moros, A. (1993). The hydrodynamics of a subsea blowout. *Applied Ocean Research*(15), 269-280.
- Torgrimson, G. (1980). The on.scene spill model: a user's guide. Tech. Report, Haz. Mat. Response Branch. *National Oceanic and Atmospheric Administration*. Seattle, WA.
- Toscano Jiménez, M., & Abril, J. (2011). A Lagrangian transport model applied to two different brackish systems: The Baltic Sea and the Guadalquivir River. *OCEANS 2011 vol. 1*, (págs. 1-9). Spain.
- Trento, A., & Álvarez, A. (2013). *Simulación del derrame de petróleo en un escenario fluvial*. Mendoza, Argentina: Asociación Argentina de Mecánica Computacional.
- Venkatesh, S. (1993). Spread of oil from the Tenyo Maru, off the southwest coast of Vancouver Island. *Environment Canada*.(8), 75-91.
- Venkatesh, S. E.-T., Confort, G., & Abdelnour, R. (2010). Modelling the behavior of oil spills in ice-infested waters. *Atmosfere-Ocean*, 3(28), 303-329.
- Verma, P., Wate, S., & Devotta, S. (2008). Simulation of impact of oil spill in the ocean - a case study of Arabian Gulf. *Environ Monit Assess*, 12.
- Waldman, G., Fanneløp, T., & Johnson, R. (1972). Spreading and transport of oil slicks in the open ocean. *Offshore Technology Conference. Paper No. OTC 1548*. Dallas, Texas.
- Wang, Z., Fungas, M., Lambet, P., Zeng, G., Yang, C., & Hollebone, B. (2002). Characterization and identification of the Detroit River mystery oil spill. *Journal of Chromatography A*, 201-214.
- WMO. (2003). *Climate: into the 21th Century*. Cambridge University Press, pp. 134: William Burroughs.
- Wong, S., Lim, J., & Dol, S. (2015). Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water-n-oil emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*(135), 496-504.
- Yapa, P., Shen, H., & Angamma, K. (1994). Modeling oil spills in a river-lake system. *Journal of Marine Systems*, 453-471.
- Youssef, M., & Spaulding, M. (1993). Drift current under the action of wind and waves. *Proc. AMOP Seminar*. pp. 587-615.
- Zadeh, E., & Hejazi, K. (2010). Modeling of flow and water quality processes of oil spills with finite volume method. *Earth and Space 2010: Engineering, Science, Construction and Operations in Challenging Environments*, 2055-2062.
- Zheng, L., & Yapa, P. (1997). A numerical model for buoyant oil jets and smoke plumes. . *Proceedings of the 20th Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar*. Environment Canada, pp. 963-979.

