

## A CONTAMINACIÓN MARIÑA POR CRU PETROLÍFERO E O SEU TRATAMENTO

**NÚÑEZ, María José**

**PINELO, Manuel.**

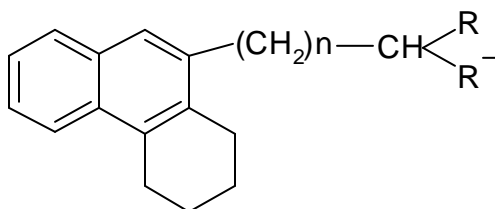
*Departamento de Enxeñería Química*

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Co progresivo crecemento da industria, ten aumentado enormemente o transporte de petróleo ó longo do mundo. Neste transporte, que con frecuencia se realiza en barcos monocasco (o 75% da flota), producense non poucas veces accidentes, que se son no mar, orixinan as ‘mareas negras’, fonte dunha grave contaminación.

Pero non son unicamente estas ‘mareas negras’ as determinantes da polución, se non que tamén contribuen á mesma os pequenos accidentes en carga e descarga de petroleiros, pequenos derrames,...

Os produtos petrolíferos compoñense principalmente de hidrocarburos non polares. As principais familias existentes son alcanos, cicloparafinas e aromáticos, sendo os primeiros raros en produtos sen refinar. Unha molécula tipo sería:



Tamén contén o petróleo unha pequena cantidade de compostos de superficie activa, que deben a súa polaridade ós grupos funcionais hidrofílicos.

Os produtos petrolíferos que chegan á interfase aire-auga dispersanse primariamente por extensión, debida ó movemento das olas, o vento e a evaporación. É precisamente a evaporación a vía principal pola que se transporta á atmósfera o petróleo superficial. Dado que os

hidrocarburos lixeiros volatilízanse preferentemente, os residuos na superficie do mar vanse enriquecendo en compostos menos volátiles que conteñen nitróxeno e xofre, orixinando residuos non fluidos. Ó se converter a mancha nunha especie de alquitrán, o transporte aire/auga dos seus compoñentes é practicamente despreziable.

Dedúcese por tanto que a velocidade de esparcemento dun cru en auga e o espesor da película resultante vai variar co tempo, sendo ó cabo dos días a tensión superficial e a viscosidade os principais condicionantes, xa que ó aumentar a última, 'autorretardase' a extensión do cru.

Pero a pesar destas consideracions a experiencia indica que gran parte do petróleo derramado exténdese en delgadas películas, o que é debido á existencia de compostos de superficie activa, que teñen o papel de diminuír a enerxía da interfase aire-auga e modificar as propiedades viscoelásticas deste enlace, o que exalta a formación de emulsions se hai axitación debida ás olas e ó vento.

De todas formas debese resaltar que o petróleo non se estende de forma uniforme. Observacions de derrames experimentais mostran que despois de que o petróleo se estendeu durante un tempo hai unha ou máis manchas grosas de aceite rodeadas de áreas máis grandes de películas significativamente máis finas; a película grosa tende a conter a maior parte do aceite nunha capa relativamente espesa, xa que os constituintes da película absorbida reduciron a tensión superficial da auga ata o punto de que o coeficiente de *esparcemento* do sistema aceite/auga faise negativo, e a extensión da capa máis grosa retárdase ('automantemento' do derrame). Os *constituíntes* polares do petróleo, que causan a dispersión, son tamén responsables da súa distribución non uniforme cando se derrama na auga do mar.

Hai outras vías que afectan ó aceite derramado, como a disolución e a degradación. Por degradación entendemos a desaparición do petróleo debida a distintas causas que implican cambio na súa composición química, principalmente debida á existencia de microorganismos.

En resumen, tal como se representa na figura 1 a extensión e dispersión natural do cru segue os camiños indicados a continuación:

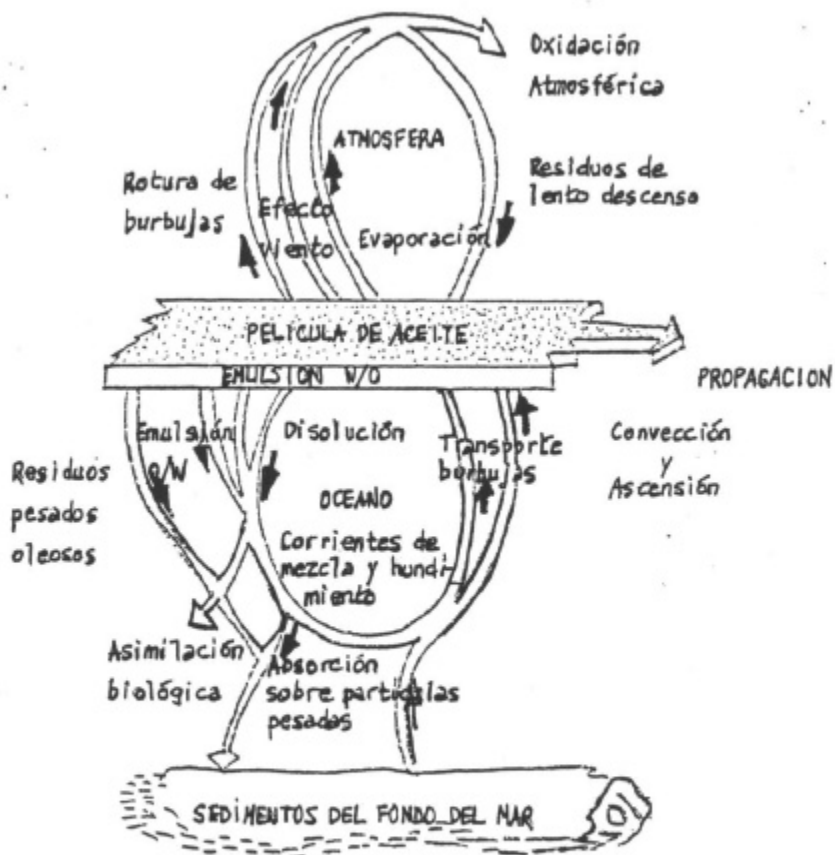


FIGURA 1.- Fuerzas Naturales que dispersan y modifican películas oleosas y partículas superficiales en agua.

1.- As fraccións máis volátiles evaporanse (20% en 24 horas) co conseguinte aumento de viscosidade e densidade. A evaporación é función da presión de vapor dos hidrocarburos e das condicións ambientais. Ó aumenta-la evaporación retardase o *esparcemento*.

2.- Parte do aceite *disólvese* na auga e así pérdese.

3.- Se o aceite é do tipo adecuado e o movemento das olas o bastante vigoroso, a película de aceite pode conservarse nunha emulsión aceite-auga; enténdese por emulsión un sistema de dúas fases, formadas por dous líquidos miscibles de forma incompleta, estando un roto en glóbulos no seo do outro.

4.- O aceite é consumido por microorganismos mariños, que usan os hidrocarburos como fonte de enerxía.

A poboación bacteriana na auga do mar estimase nuns 10 MM/ml e crece que cando hai derrame certas bacterias reproducense rapidamente, crecendo despois os protozoos ás súas expensas. Estas bacterias convirten un 30-40% do contido en carbono do hidrocarburo en sustancia celular bacteriana ou protoplasma. A oxidación do cru esixe moito osíxeno: de 3 a 4 miligramos de osíxeno para oxidar un miligramo de hidrocarburo; estímase que a oxidación completa dun litro de cru podería consumir o osíxeno de 400.000 litros de auga de mar. O osíxeno, do que existen na auga de mar de 0 a 12 ppm por litro vaise converter así no seu factor limitante en augas contaminadas, a excepción da superficie, donde se renova continuamente.

5.- Parte do cru degrádase por autooxidación, que afecta sobre todo ás emulsions de aceite. Nas primeiras fases ten lugar unha reacción en cadea de radicais libres para dar hidroperóxidos, que despois se oxidan conducindo a ácidos orgánicos, alcohois, cetonas,... A velocidade desta oxidación química é do 10 ó 50% da velocidade de oxidación bioquímica.

Se o derrame non se trata, pódese observar que o petróleo segue a existir en cantidade considerable, o que implica que por vía 'natural' o aceite non desaparecerá na súa totalidade rapidamente, co *subseguinte* problema de contaminación, que haberá que combatir.

Parecería lóxico crer, por outra parte, que os residuos pesados formados son resistentes ó cambio, permanecendo así longo tempo, se ben o problema está lonxe da realidade debido sobre todo á presenza de microorganismos.

## ¿CÓMO COMBATIR AS MAREAS NEGRAS DE CRU?

Hai distintos factores que afectan á dispersión e extensión do petróleo derramado, e o impacto relativo deles varía cas idades da mancha; estes factores contribuen a eliminar parte do cru da superficie mariña. Tamén pode

desparecer o cru da superficie do mar mediante os mecanismos de degradación citados no apartado anterior, que poden ser de tipo fotoquímico, químico e biolóxico.

Dados os perxucios dos derrames, que comezan pola mortandade de paxaros mariños e continúan cos perxucios económicos derivados por unha parte do gran impacto na flora e fauna mariñas e por outra da diminución do turismo debida á contaminación dos litorais, dedúcese que o aceite derramado debe ser contido ou destruído de inmediato evitando que se formen masas alquitransas que van ser moi difíciles de degradar.

Os métodos normalmente utilizados para combater os derrames son os seguintes:

1.- Inflamación: este método *non* é moi efectivo pois por debaixo de determinado espesor de película a auga absorbe calor e a temperatura non se eleva ata o punto de ignición.

2.- Despumación por artificios mecánicos, ca limitación de que non é efectivo traballando con olas maiores de 6 polgadas (15 cm de altura).

3.- Uso de barreiras anti-polución: útiles especialmente nos derrames que se producen en carga e descarga. A súa utilización ven afectada polo vento e as olas.

4.- Uso de axentes adsorbentes: o uso dun adecuado oleofílico 'secante' é practicamente perfecto para pequenas cantidades de aceite, aínda que en mar aberto presenta poucas posibilidades de éxito.

5.- Uso de 'axentes hundidores': este é un método moi xeralizado actualmente. Iniciouse en 1960 cun material chamado OILSINK, que afundía o aceite e formaba unha dura masa inmóbil no fondo. Tamén se suxeriu distribuílo polvo afundidor, operación moi difícil, mediante un avión. Multitude de materiais foron usados como axentes afundidores: tixolos pulverizados, cinzas de fornos, area de mar, tiza en po,...

En calquera caso, a masa formada contamina á flora e fauna mariñas, e ademais, ó non se destruír o aceite, pode éste reaparecer na superficie.

6.- Uso de 'axentes dispersantes': estes compostos exaltan a acción bacteriana sobre o petróleo xa que aumentan a superficie auga-aceite, por diminución da tensión superficial. Poden ser de carácter iónico ou non iónico e a súa biodegradabilidade varía enormemente ca súa composición. Hoxe en día existen compostos deste tipo que tenden á automezcla.

7.- Uso de microorganismos especialmente adaptados a utilizar petróleo. Normalmente debense engadir nutrientes, o que pode entrañar perigo para o equilibrio do medio mariño.

En ocasións, os únicos medios utilizables son a recollida mecánica e/ou manual, sempre afectados por factores externos. O uso de axentes dispersantes e/ou microorganismos non ven influido por factores externos e sinálase a súa aplicación para degradar, sobre todo, o petróleo remanente trala evaporación e recollida por medios mecánicos. De todas formas, existen opinións controvertidas en moitas investigacións sobre estes temas.

## ¿PÓDESE ASIMILAR O DERRAME DO *PRESTIGE* ÓS DERRAMES DE CRU?

Ós graves accidentes sufridos polo *Urquiola* (1976) e o *Mar Exeo* (1992), ambos verquendo elevadas cantidades de cru, sumouse recentemente o derrame orixinado polo *Prestige* (Novembro de 2002), ca diferenza de que neste último caso o produto derramado foi fuel pesado (77000 t), o que orixina unha serie de diferenzas co exposto ata agora, e razón pola que dedicaremos un comentario.

Hai que dicir que ésta é a terceira marea negra producida polo fuel en Europa, tralo desastre do *Erika* (1999) e o do *Baltic Carrier* (2001). O fuel é unha das fraccións máis pesadas do petróleo, o que implica que teña unha gran viscosidad. Utilízase en combustión industrial e como alimentación de motores diesel lentos de gran potencia utilizados en navíos propulsados. Neste caso concreto, o fuel presenta a 15 °C unha densidade relativa de 0,995 e unha viscosidade de 30.000 cSt, sendo un produto practicamente insoluble e non dispersable, polo que as únicas medidas a corto prazo eran o confinamento e a recuperación.

Unha vez mezclado con auga de mar, pódese dicir que a porcentaxe de auga do fuel do *Prestige* envellecido (5-7 días) é do 45% e a viscosidade a 15 °C ~~elevase a 100000 cSt, sendo a densidade relativa de 1,010~~ que fai que non flote na súa totalidade e se *poida* atopar 'entre augas'. A proporción de distintas familias de hidrocarburos neste caso é a seguinte:

Saturados	26,6%
Aromáticos	51,8%
Resinas	8,4%
Asfaltenos	12,2%

A porcentaxe de xofre é de 2,58%, dentro da normalidade para ese tipo de fuel. A alta porcentaxe de aromáticos é preocupante, pois son os compostos máis tóxicos en potencia (toxicidade aguda, efecto mutáxeno). Debido á fragmentación do fuel é habitual a formación de extensas manchas, galletas e bolas de hidrocarburos. Ademais, o impacto sobre as aves e mamíferos mariños

é elevado. Os traballos de limpeza son difíciles pola alta viscosidade, xa que os compostos degradables e evaporables son minoritarios (< 10%). A ventaxa da pouca solubilidade é que a difusión en auga de compoñentes tóxicos é reducida e os efectos ó longo prazo deben ser menores.

En resumen, as diferencias fundamentais entre o cru e o fuel no que se refire ó tratamento estriba na altísima viscosidade das emulsions que forma éste último, o que anula a posibilidade de emprego de dispersantes e dificulta enormemente a acción de microorganismos.

Por elo, o tratamento queda practicamente restrinxido ós medios mecánicos. Está claro que tras unha ardua labor de recollida, as rocas e fondos quedarán afectados. Para a limpeza das primeiras, fundamentais no desenvolvemento de algunhas especies mariñas, poderíase empregar algún medio mecánico inocuo como auga a presión.

De todas formas, se non se arbitra unha reglamentación adecuada será practicamente imposible evitar accidentes de este tipo. Xunto á progresiva tendencia ó emprego de barcos de dobre casco –que de todos modos pode presentar problemas ex.: neste ano 2002, un dobre casco, o *Limburg* de só dous anos verqueu 57 000 toneladas de cru pesado nas costas de Yemen-, as solucións de futuro pasan inevitablemente por unha labor prioritaria de prevención que se traduce en establecer claramente a distancia de paso; a presenza cercana de remolcadores adecuados; existencia en portos ou nas comandancias de mariña de material suficiente e adecuado para actuar con rapidez en caso de emerxencia –barreiras, adsorbentes, dispersantes autorizados tralos ensaios científicamente probados-, etc....

## BIBLIOGRAFÍA

- Atlas, R.M., Bartha, R. 1973. Abundance, distribution and oil biodegradation potential of microorganisms in Raritan Bay. *Environ. Pollut.* 4, 291-300.
- Bergueiro, J.R. 1975. Tratamiento de mareas negras e biodegradación de dispersantes no iónicos. Tesis doctoral. Santiago de Compostela.
- Blankenship, S.A. 1963. Biodegradation of Nonionics. *Soap and Chemical Specialities*, p. 75.
- Blokker, P.C. 1964. Spreading and evaporation of petroleum products on water, 4<sup>th</sup> International Harbor Conference, Antwerp.
- Blumer, M. Scientific aspects of the oil spill problem. *Environ. Affairs*, Vol. 1, No. 1 (1971).

- Canevari, G.P. 1977. Observations regarding the effectiveness of self-mix chemical dispersants, *Prcesses Oil Spills*, API, 387-390.
- Chapman, P.G. 1978. *Degradation Mechanisms. Microbial degradation of pollutants in Marine Enviroments*, Pensacolo, Florida.
- Cooper, H.W. 1972. Biodegradation and Synthetic Detergents, *Prog. Ind. Microbiol.*, 10, 219-265.
- Dyrssen, D., Jagner, D. 1972. The changing chemistry of the oceans. Nobel Symposium 20, Stockholm.
- Gardner, D. 1980. On the oil skimmers. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. II
- Garret, E.R. 1965. Stability of O/W emultions. *J. Pharm. Sci.* 54, 1557-70.
- Garret, W.D. 1974. The surface activity of petroleum and its influence on the spreading and weathering of oil films at sea. *Journal of Recherches Atmospheriques*, 555-62.
- Gundlach, E.R., Hayes, M.O. 1977. Urquiola. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 8, nº 6.
- Harrison, W., Winnik, M.A., Kwong, P.T., McKax, D. 1975. Crude oil Spills Dissapearance of aromatic and aliphatic components from small sea-surface slicks. *Environ. Sci. Techol.* 9, 231-4.
- Jeffrey, P.G. 1972. Large-scale experiments on the spreading of oil at sea and its dissapearance by natural factors. *Proc. Joint. Conf. Prevention and control of Oil Spills*, Washington, 469-74.
- June, A., Davis, H. 1968. The biochemistry and microbiology of crude oil degradation, *Field Studies Council*.
- Núñez, M<sup>a</sup>. J. 1982. Aplicación de dispersantes no iónicos al tratamiento de derrames de cru petrolífero. Tesis doctoral. Universidad de Santiago de Compostela.
- Reisfeld, A. 1972. Microbial degradation of crude oil. *Appl. Microbiol.* 24, 363.
- Soli, G., Bens, E.M. 1973. Selective substrate utilization by marine hydrocarbonoclastic bacteria. *Biotech. & Bioeng.* Vol. 15, 285-297.
- Stein, R.J., Gunlach, E.R., Hayes, M.O. 1978. The Urquiola oil spill: observation of biological damage along the spanish coast. *Proceedings of the conference on ecological impact of oil spills*, Keystones, Colorado.
- Templeton, W.L., Walkup, P.C., Blacklaw, J. 1978. Chemical dispersants for oil spillage cleanup. *Treating agents*. 57-68, API.
- TORREY CANYON COMMITE. 1967. Scientific and technological aspects of the Torrey canyon Disaster, Gabinet Office, H.M.S.O., London.

- Van Gelder O. S. 1976. Comparative toxicities of crude Oil and oil emulsions. Marine ecology and oil pollution. Appl. Sci. 287.
- Wilson, K.W., Cowell, E.D. Beyton, L.R. 1974. The toxicity testing of oils and dispersants. Marine Pollution.
- Zobell. Some aspects about petroleum spills. 1977. Congreso internacional de microbiología. Santiago de Compostela.