



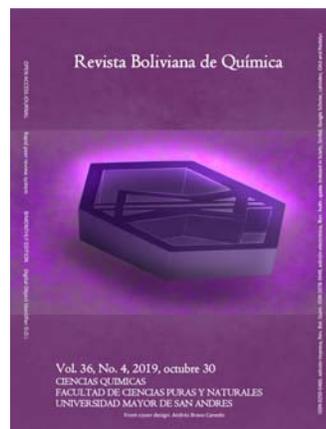
MONITORING OF WATER POLLUTION BY HYDROCARBONS IN THE MIRROR OF BAY OF SANTIAGO DE CUBA

MONITOREO DE LA CONTAMINACIÓN DE AGUA POR HIDROCARBUROS EN EL ESPEJO DE LA BAHÍA DE SANTIAGO DE CUBA

Received 09 02 2019
Accepted 10 21 2019
Published 10 30 2019

Vol. 36, No.4, pp. 157-172, Sep./Oct.2019
Revista Boliviana de Química

36(4), 157-172, Sep./Oct. 2019
Bolivian Journal of Chemistry
DOI: 10.34098/2078-3949.36.4.2



Full original article

Peer-reviewed

Liliana Mesa M.¹, José Falcón², Yoana Ruiz³, Ramón Arias⁴ y Jorge Pérez¹

¹Centro de Estudios Multidisciplinarios de Zonas Costeras CEMZOC, Facultad de Construcciones FCO, Universidad de Oriente, Avenida de Las Américas s/n, phone +5322668084, Santiago de Cuba, Cuba

²Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería Química y Agronomía, Universidad de Oriente, Av. de Las Américas s/n, phone +5322640299, Santiago de Cuba, Cuba.

³Laboratorio Provincial de Criminalística. Santiago de Cuba, Cuba.

⁴Centro Nacional de Electromagnetismo Aplicado CNEA. Universidad de Oriente, Avenida de Las Américas s/n, Santiago de Cuba, Cuba.

Keywords: *Water pollution, Hydrocarbons, Bay, Spectrophotometry, Surface tension.*

Palabras clave: *Contaminación de aguas, Hidrocarburos, Bahía, Espectrofotometría, Tensión superficial.*

ABSTRACT

The coastal areas of Cuba are exposed to oil pollution. The coastal strip of the bay of Santiago de Cuba is an example of the deterioration of its natural resources due to hydrocarbon pollution, so it is important to establish the level of pollution by determining the concentration of hydrocarbons, and propose the appropriate environmental remediation. The type of contamination in the water mirror of the bay of Santiago de Cuba was characterized, using physical-chemical analysis methods, UV-VIS spectrophotometry and surface tension, from the surface to one meter deep, at four sampling points: "Hermanos Díaz" Oil Refinery (P 1), "Antonio Maceo" Thermoelectric Power Plant (P 2), "Guillermón Moncada" Port (P 3) and La Estrella Beach (P 4).



Corresponding author: lilianamesa83@gmail.com

RESUMEN

Las zonas costeras de Cuba se encuentran expuestas a la contaminación por hidrocarburos. La franja costera de la bahía de Santiago de Cuba es un ejemplo del deterioro de sus recursos naturales por contaminación hidrocarburiífera, por lo que es importante determinar el nivel de contaminación mediante determinaciones de la concentración de hidrocarburos, y proponer la remediación medioambiental apropiada. Se caracterizó el tipo de contaminación en el espejo de agua de la bahía de Santiago de Cuba, empleando métodos de análisis físico-químicos, espectrofotometría UV-VIS y tensión superficial, desde la superficie hasta un metro de profundidad, en cuatro puntos de muestreo: Refinería de Petróleo “Hermanos Díaz” (P 1), Central Termoeléctrica “Antonio Maceo” (P 2), Puerto “Guillermón Moncada” (P 3) y Playa La Estrella (P 4).

INTRODUCCIÓN

A medida que el hombre aumenta su dominio sobre la naturaleza, y el desarrollo social crece, aparecen nuevas necesidades teniendo como consecuencia el deterioro medioambiental acelerado, medioambiente que el hombre adapta y modifica según sus necesidades. Para mejorar esta situación son necesarias políticas de protección de los recursos naturales renovables y no renovables y promoviendo la toma de conciencia de que el saneamiento del ambiente es fundamental para la vida sobre el planeta.

La diaria y creciente demanda energética ha incrementado el consumo de carburantes y de sus derivados con su consiguiente incremento en los recursos de transporte, y con ello la aparición de zonas contaminadas, ya sea por derrames de buques petroleros u operaciones del proceso de extracción y refinación. La actividad petrolífera impacta directamente sobre el ambiente, teniendo significación especial las emisiones atmosféricas, los desechos sólidos y los efluentes líquidos, los cuales arrastran cantidades apreciables de hidrocarburos, materia orgánica y metales pesados [1].

La contaminación de las aguas por hidrocarburos en los sistemas de almacenamiento, en las fuentes de abastecimientos subterráneos y superficiales, así como en otros cuerpos de agua es un hecho que ocurre con relativa frecuencia [2].

Las industrias petrolera y petroquímica son el eje principal en la cadena de producción de hidrocarburos y derivados destinados a satisfacer los requerimientos energéticos de combustibles y productos lubricantes para la industria y el transporte [3]. Entre los ecosistemas cubanos más contaminados están sus bahías, las cuales constituyen valiosos recursos naturales. Las opciones de reducción de residuos industriales son un elemento esencial para la protección del ecosistema bahía y del ambiente en general [4]. Las principales bahías de Cuba se encuentran afectadas y sometidas a las acciones derivadas de los asentamientos poblacionales e industriales en sus cuencas que descargan aguas residuales que transportan cantidades apreciables de diversos contaminantes, hidrocarburos entre ellos [5].

La bahía de Santiago de Cuba constituye la segunda ensenada en importancia del país [6], los asentamientos humanos y sus múltiples actividades productivas de gran escala y magnitud le aportan a esta bahía relevancia como recurso natural de usos estratégicos para el país.

Muchos investigadores han revisado los métodos de tratamiento de derrames de petróleo que se clasifican en físicos, químicos y biológicos [7-14]. Sin embargo, los métodos físicos y químicos tienen limitaciones en cuanto a la limpieza del petróleo crudo.

Existen diferentes métodos analíticos que permiten estudiar este tipo de contaminación entre los que se encuentran: la cromatografía gaseosa combinada con la espectroscopía de masa, métodos de partición gravimétrica, métodos de tensión superficial y métodos espectroscópicos infrarrojo y ultravioleta [15,16].

MATERIALES Y MÉTODOS

Toma y almacenamiento de las muestras

Se tomaron muestras de agua en cuatro puntos de la Bahía de Santiago de Cuba: el muelle del Puerto “Guillermón”, la Central Termoeléctrica “Antonio Maceo”, la zona comprendida desde el muelle de la lancha hasta el muelle de



patana internacional de la Refinería "Hermanos Díaz", y la playa "La Estrella". Estos puntos de muestreo se seleccionaron en función de su vulnerabilidad a los posibles derrames o fugas de hidrocarburos [17].

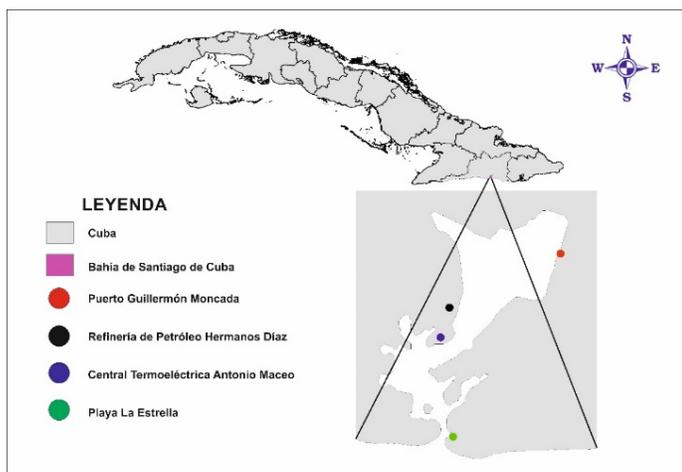


Figura 1. Puntos de muestreos seleccionados. Bahía de Santiago de Cuba.

Para la toma de las muestras se siguieron las instrucciones expuestas en la norma cubana NC ISO 5667-3 [18]. Se tomaron las muestras entre los meses de febrero a abril de 2018, a las siguientes profundidades: superficie, 20 cm, 50 cm y 1m. La extracción de la muestra debe hacerse en el menor tiempo posible, y mantenerse a bajas temperaturas y en la oscuridad [19].

Patrones de hidrocarburos empleados

Se recolectaron 5L de agua de mar (zona de playa de la Ciudad de Santiago de Cuba con valores de hidrocarburos despreciables). Se separaron en 5 vasos de pp de 1000 mL, posteriormente se mezclaron con muestras (10 μ L) de hidrocarburos (Diesel, Fuel Oil, Aceite de motor, Turbo combustible y Kerosene respectivamente), sellados con papel encerado y agitados.

Método del embudo de separación y rotaevaporación de las muestras

Este método exige dos embudos de separación de 500mL, con llaves de cierre y tapones de teflón. Se agregan 50 mL de hexano al embudo de separación de 500 mL. Se agita con fuerza durante aproximadamente 5 minutos, liberando presión gaseosa de hexano de manera intermitente. Una vez separadas las fases orgánica y acuosa, ésta se vierte en el embudo n°2. Se añaden 50 mL de hexano nuevo al embudo n°2 y se repite el proceso. Cuando la fase del hexano se separe en el embudo n°2, se deja escurrir el agua y se desecha.

Se añade la segunda mitad de la muestra al embudo n°1 (que aún contiene los primeros 50 mL de hexano) y se repite todo el procedimiento. Los 50 mL de hexano del embudo n°1 se vierten en la botella de muestreo, se enjuaga y se trasvasa entonces el hexano al embudo n°2. A los extractos combinados del embudo n°2 se añaden algunos gramos de sílica gel para eliminar el agua de la muestra. Una vez que se haya secado químicamente el extracto, se lleva a cabo el proceso de concentración del extracto en un rotavapor. [20].

Condiciones del rotaevaporador: temp. del baño térmico: 69 °C (p.eb. C₆H₁₄), tiempo de aplicación; de 4-10 min a 30 rpm. Luego de este procedimiento el extracto se almacena en un matraz aforado tapado, en un lugar oscuro, a 4°C.

Método de espectrofotometría

La determinación de la absorbancia se realizó utilizando el espectrofotómetro UV-VIS, cuyo principio de funcionamiento está basado en la comparación de la intensidad de la luz dispersada por la muestra a valorar, con la intensidad de la luz dispersada por una muestra estándar de referencia (n- hexano). En el caso de los hidrocarburos



se trabaja en el intervalo de 210-400 nm de longitud de onda, empleando n-hexano como patrón [21]. Se obtiene la curva de calibrado midiendo la absorbancia de una serie de soluciones de concentraciones conocidas de una misma sustancia, tratadas con un mismo método y medidas a igual longitud de onda. Para medir la concentración de una sustancia, se elige la región de máxima de absorción del espectro, denominada longitud de onda analítica.

Método de tensión superficial

El método utilizado en el análisis de esta propiedad fue el método del anillo (tensiómetro de Du-Noüy). Este método se basa en medir la fuerza necesaria para separar un anillo de una superficie líquida; éste está suspendido a través de un brazo de palanca y de una balanza de torsión, mediante la cual se mide la fuerza. La tensión superficial o interfacial está relacionada con la fuerza para despegar al anillo y se calcula por medio de la expresión siguiente [22,23].

$$\sigma = \frac{2E}{r_a} \dots \dots \dots (1)$$

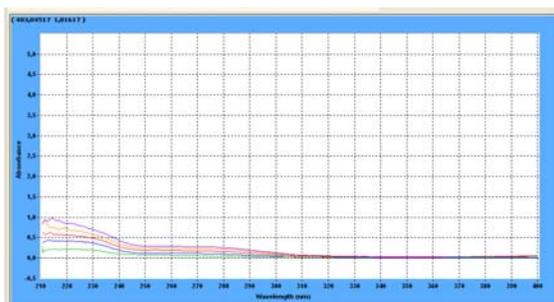
Siendo:

- σ : Tensión superficial (mN/m)
- E: empuje aplicado al anillo (mN)
- r_a : radio medio del anillo (m)

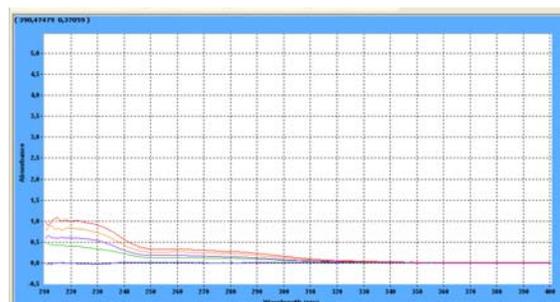
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Valores de absorbancia obtenidos en los 4 puntos de muestreo

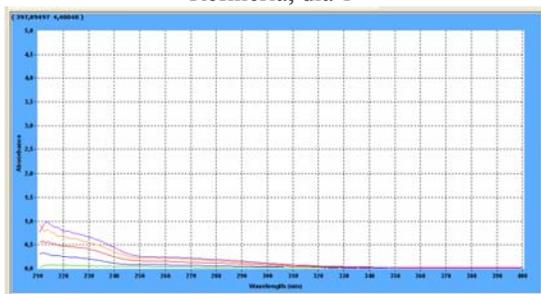
La figura 2, exhibe 4 ejemplos de gráficos, con los valores de absorbancia y longitud de onda obtenidos en cada punto de muestreo, tomándose de éstos los valores máximos de longitud de onda.



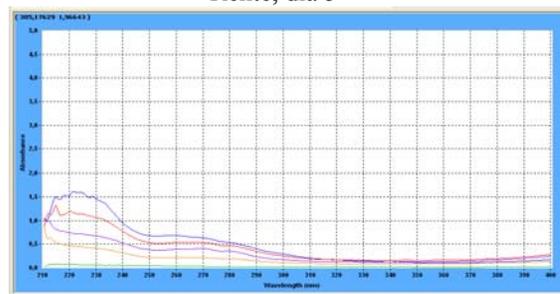
Valores de absorbancia vs longitud de onda punto Refinería, día 1



Valores de absorbancia vs longitud de onda punto Rente, día 5



Valores de absorbancia vs longitud de onda punto Estrella, día 2



Valores de absorbancia vs longitud de onda punto Puerto, día 4

Figura 2. Gráficos de absorbancia vs longitud de onda para cada punto de muestreo.

Cada una de las curvas representa el valor de absorbancia vs. longitud de onda en forma descendente (de menor a mayor profundidad) para los cuatro puntos de muestreo. La curva que mantiene un comportamiento prácticamente



lineal, corresponde a la línea base de n-hexano, utilizado como patrón. Los valores de absorbancia se extraen de los picos máximos del espectro.

Tabla 1. Valores de absorbancia y longitud de onda para las diferentes condiciones.

Punto	Día	Superficie		20 cm		50 cm		1m	
		Absorbancia (%)	λ (nm)						
1	1	0,98275208	214,41	0,73447394	213,98	0,63002175	213,55	0,44037071	213,13
	2	1,98272467	227,21	1,31510937	228,92	0,95659375	227,64	0,57233459	228,06
	3	1,0479064	229,34	0,95791572	214,83	0,63885325	211,85	0,5042631	216,54
	4	1,71607459	213,98	1,23551273	217,39	0,91917706	213,98	0,58664411	213,98
	5	1,51521504	228,91	1,14047968	228,91	0,83457434	228,06	0,42315927	228,49
2	1	2,50057626	237,02	2,27669454	230,19	2,01007748	216,54	0,98292363	215,26
	2	1,27812898	222,09	0,85092711	212,70	0,71935612	213,13	0,31648383	227,63
	3	1,43318295	219,10	1,19360065	217,82	0,77951926	213,13	0,67100269	212,27
	4	1,93092084	219,53	1,45178986	220,81	1,16640818	215,26	0,77664256	216,54
	5	1,08568513	214,83	0,83635271	212,70	0,65257406	211,85	0,45645228	212,70
3	1	2,19586873	226,98	1,802935	224,85	1,67142546	224,42	1,23318291	225,70
	2	1,54053736	214,41	1,33119571	213,98	0,95652902	215,69	0,63594198	213,98
	3	1,54893649	227,63	1,27213526	217,39	1,04554915	213,55	0,63478416	211,85
	4	1,61095548	221,66	1,31896722	214,83	0,94614178	212,27	0,63051426	213,13
	5	1,29731739	216,97	1,10550749	212,27	0,89823198	211,85	0,54435742	211,42
4	1	1,6214875	220,38	1,33575344	217,82	1,03059769	217,82	0,83738697	213,13
	2	0,97812158	213,55	0,83279467	213,98	0,58846372	212,27	0,33697808	212,27
	3	1,13533163	212,27	0,97023457	214,41	0,61568159	212,70	0,37589777	212,27
	4	1,41760397	213,13	0,99222034	212,27	0,79115111	212,70	0,54925102	213,98
	5	1,14808953	214,41	0,89619261	212,70	0,67585635	211,85	0,37927017	214,83

En todos los casos, los valores de absorbancia van disminuyendo a medida que aumenta la profundidad de la muestra. Para un mejor análisis de resultados se determinaron los valores promedios, máximos y mínimos de absorbancia.

Tabla 2. Valores promedio de absorbancia.

Valores de Abs, %	Superficie	20 cm	50 cm	1 m
Punto 1. Refinería	1.4484	1.0744	0.7958	0.505
Punto 2. Rente	1.6452	1.3212	1.0652	0.6402
Punto 3. Puerto	1.638	1.3656	1.032	0.7352
Punto 4. Playa	1.2598	1.1916	0.7398	0.4952

Los mayores valores promedios de absorbancia en la superficie, corresponden a los puntos 2 y 3, siguen en orden decreciente los puntos 1 y 4. En cambio el comportamiento difiere en la profundidad siguiente (20 cm), los mayores valores corresponden a los puntos 3 y 2, y los puntos 4 y 1 en el mismo orden.

Valores de absorbancia obtenidos de las muestras de patrones

Con el objetivo de comparar los valores de las muestras obtenidas en los puntos de muestreo, fueron previamente preparados 6 patrones con hidrocarburos (HC) certificados (kerosene, diesel, fuel oil, turbo combustible, aceite de motor y una mezcla de todos ellos). Las muestras de los patrones de HC fueron analizadas siguiendo el mismo procedimiento aplicado a las muestras de agua.

Para determinar la absorbancia a la muestra patrón de Diesel se utilizaron proporciones de 5 (curva azul), 10 (curva anaranjada), y 20 (curva verde) μ L respectivamente. El mayor valor se obtuvo para la proporción de 20 μ L de Diesel, a una longitud de onda de 227,208 nm.

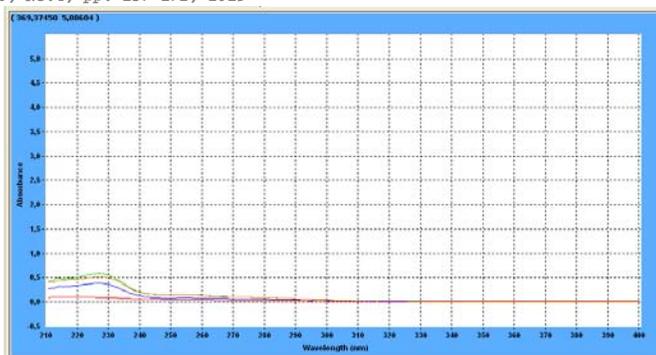


Figura 3. Absorbancia vs. longitud de onda para la muestra patrón con Diesel.

Tabla 3. Valores de absorbancia y longitud de onda para la muestra patrón con Diesel

Diesel (μL)	Absorbancia (%)	$\lambda(\text{nm})$
5	0,39403707	226,7813
10	0,52527875	227,208
20	0,58726579	227,208

Para medir la absorbancia en la muestra patrón de kerosina se utilizaron diferentes fracciones, 20 (curva azul claro), 30 (curva azul fuerte) y 50 (curva anaranjada) μL . El mayor valor se obtuvo para la fracción de 50 μL de kerosina, a una longitud de onda de 221,234667 nm.

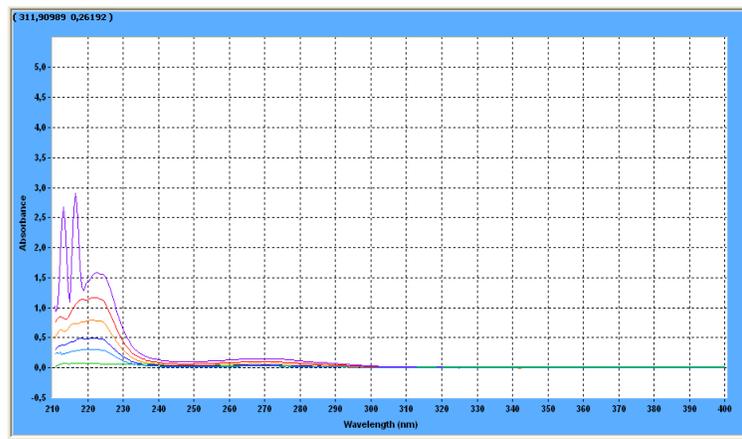


Figura 4. Absorbancia vs longitud de onda para la muestra patrón con kerosina

Tabla 4. Valores de absorbancia y longitud de onda para la muestra patrón con kerosina.

Kerosina (μL)	Absorbancia (%)	$\lambda(\text{nm})$
20	0,31129372	221,661333
30	0,49450523	221,661333
50	0,79237324	221,234667



Para medir los valores de absorbancia a la muestra patrón de Fuel Oil se emplearon diferentes proporciones: 5 (curva rojo) ,10 (curva violeta), 30 (curva anaranjado), y 40 (curva verde) μL . El mayor valor se obtuvo para la fracción de 40 μL de Fuel Oil, a una longitud de onda de 228,061333 nm .

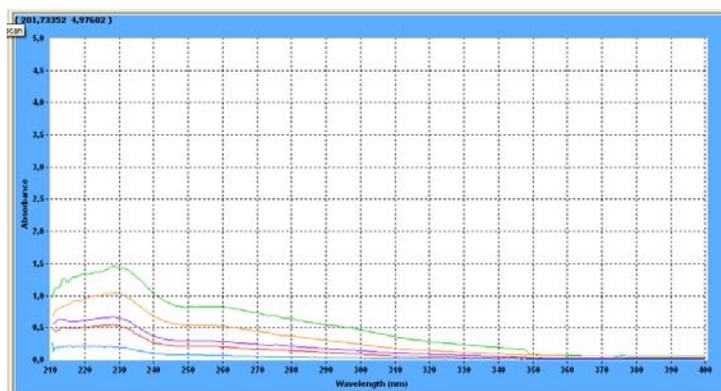


Figura 5. Absorbancia vs longitud de onda para la muestra patrón con Fuel Oil.

Tabla 5. Valores de absorbancia y longitud de onda para la muestra patrón con Fuel Oil.

Fuel Oil (μL)	Absorbancia (%)	$\lambda(\text{nm})$
5	0,54540908	226,354667
10	0,66737264	228,061333
30	1,03828061	228,488
40	1,4668498	228,061333

Se emplearon varias proporciones de Turbo combustible, 10 (curva anaranjada) ,15 (curva verde) y 25 (curva azul) μL respectivamente. El mayor valor se obtuvo para la fracción de 25 μL de Turbo combustible, a una longitud de onda de 221,661333 nm .

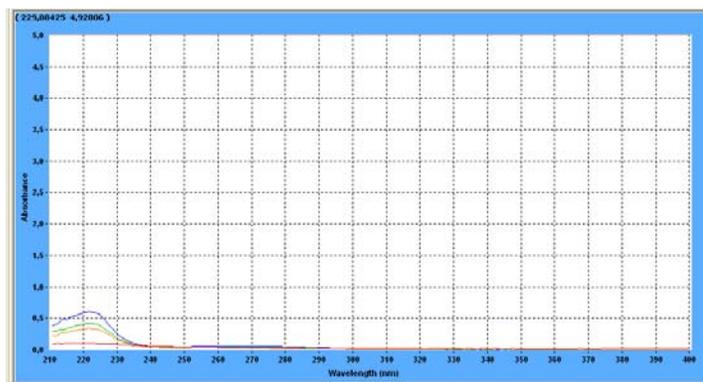


Figura 6. Absorbancia vs longitud de onda para la muestra patrón con Turbo combustible

Tabla 6. Valores de absorbancia y longitud de onda para la muestra patrón con Turbo combustible

Turbo combustible (μL)	Absorbancia (%)	$\lambda(\text{nm})$
10	0,34187347	221,661333
15	0,4170104	222,514667
25	0,60778201	221,661333



Para determinar la absorbancia a la muestra patrón de Aceite de Motor se utilizaron proporciones de 5 (curva azul), 10 (curva violeta), 20 (curva verde) y 30 (curva anaranjada) μL respectivamente. El mayor valor se obtuvo para la proporción de 30 μL de Aceite de Motor, trabajando a una longitud de onda de 211,848 nm .

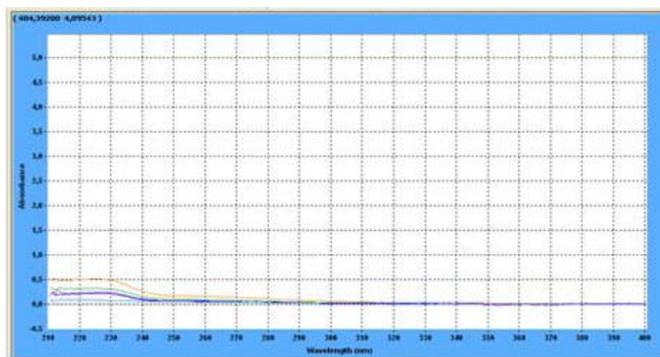


Figura 7. Absorbancia vs longitud de onda para la muestra patrón con Aceite de Motor

Tabla 7. Valores de absorbancia y longitud de onda para la muestra patrón con Aceite de Motor

Aceite de Motor (μL)	Absorbancia (%)	$\lambda(\text{nm})$
5	0,20495515	214,834667
10	0,28704813	213,128
20	0,32373294	213,554667
30	0,50976002	211,848

Se emplearon varias proporciones de la mezcla de hidrocarburos para realizar las curvas y determinar los valores de absorbancia, éstas fueron: 5 (curva anaranjada), 20 (curva violeta), 30 (curva rojo) y 40 (curva azul) μL respectivamente. El mayor se obtuvo para la fracción de 40 μL de la mezcla de hidrocarburos, para una longitud de onda de 213,554667 nm .

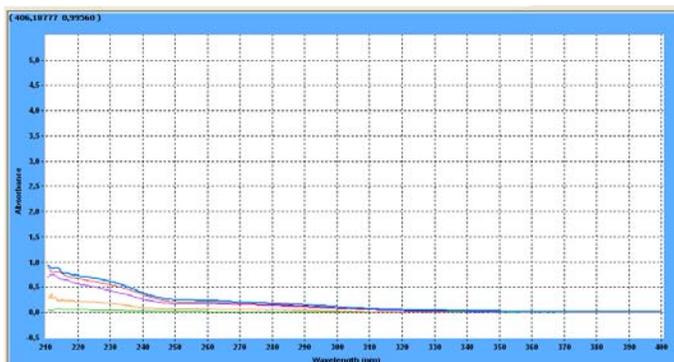


Figura 8. Absorbancia vs longitud de onda para la muestra patrón con Mezcla de HC.

Determinación de las concentraciones de HC a partir de los valores de absorbancia

La señal espectral permite, por un lado, identificar algunos grupos funcionales presentes en las moléculas y por otro, estimar las concentraciones de algunas sustancias.

Las bases de la espectrofotometría de absorción UV-VIS y su uso en el análisis cuantitativo están dadas por la relación conocida como Ley de Lambert – Beer que establece que la absorbancia de una solución es directamente



proporcional a la concentración del analito en esa solución. Por lo tanto, puede emplearse para determinar la concentración de un compuesto en una solución.

Tabla 8. Valores de absorbancia y longitud de onda para la muestra patrón con Mezcla de HC

Mezcla de HC (μL)	Absorbancia (%)	λ(nm)
5	0,31661615	211,421333
20	0,75606912	211,848
30	0,81181216	213,554667
40	0,88994706	213,554667

Cuando un haz de radiación UV-VIS atraviesa una solución que contiene un analito absorbente, la intensidad que atraviesa la muestra (I)* es menor que la del haz incidente (I₀). La fracción de radiación que ha traspasado la muestra se denomina transmitancia (T= I / I₀). La transmitancia (T) está relacionada con la absorbancia (A) de acuerdo a la siguiente expresión:

$$A = -\log T = -\log(I / I_0) \dots \dots \dots (1)$$

Por aspectos prácticos, para las mediciones se usa la absorbancia (A) en lugar de la transmitancia (T), debido a que, de acuerdo a la Ley de Lambert – Beer, está linealmente relacionada con la concentración del analito absorbente en una determinada longitud de onda:

$$A = -\log(I / I_0) = \epsilon c l \dots \dots \dots (2)$$

Donde:

- A: Absorbancia medida
- I: Intensidad de la luz transmitida
- I₀: Intensidad de la luz incidente
- ε: Coeficiente de absorción molar
- l: Longitud del camino óptico (distancia que atraviesa la luz dentro de la muestra)
- C: concentración de la sustancia absorbente (mol*L⁻¹)

A través de esta ecuación se calcula el valor de concentración, utilizando un valor de coeficiente de absorción molar, reportado en, de ξ=10⁻⁴ mol*L⁻¹*cm⁻¹, siendo lcm el valor de camino óptico (ancho de la cubeta). Sustituyendo se obtiene:

$$A = C * (l) * 10^{-4} \dots \dots \dots (3)$$

Por último al despejar se obtiene:

$$C = \frac{A}{10^4} \dots \dots \dots (4)$$

Determinación de las concentraciones de HC a partir de los valores de absorbancia en los puntos de muestreo

Los valores de concentración se determinaron a partir de los valores promedio de absorbancia, para las diferentes profundidades en los 4 puntos de muestreo, para comparar con los valores de concentración de las muestras patrones y poder inferir, por la similitud de los valores de concentración obtenidos, la presencia o no de hidrocarburos en los puntos seleccionados.



Tabla 9. Valores promedio de concentraciones de HC para las diferentes condiciones.

Valores de concentración	Superficie Conc(mol/L) (*10 ⁻⁵)	20 cm Conc(mol/L) (*10 ⁻⁵)	50 cm Conc(mol/L) (*10 ⁻⁵)	1 m Conc(mol/L) (*10 ⁻⁵)
Punto 1. Refinería	14,484	10,744	7,958	5,05
Punto 2. Rente	16,452	13,212	10,652	6,402
Punto 3. Puerto	16,38	13,656	10,32	7,352
Punto 4. Playa	12,598	11,916	7,398	4,952

Los valores de concentración promedio siguen el mismo comportamiento que los valores de absorbancia (disminuyen a medida que aumenta la profundidad) debido a que son directamente proporcionales.

Punto 1: Se esperaba que éste arrojara los valores de concentración de HC más altos, (debido a que ésta es la industria donde se procesa el petróleo crudo y sus derivados), en cambio los valores son inferiores a los de los puntos 2 y 3. Lo que indica que las emisiones están siendo controladas en los lugares específicos donde fueron tomadas las muestras, a la salida de las barreras de contención (salida de la laguna de oxidación del separador API y muelle), a la salida del laboratorio y en el muelle internacional (carga y descarga de petróleo y sus derivados).

Punto 2: Posee el valor de concentración promedio de HC más alto de todo el monitoreo. Los valores de concentración de los puntos 1 y 2, son bastante similares debido a la cercanía de una industria con la otra y al manejo constante de combustibles en el desarrollo de la actividad productiva de ambos. En este punto se tomaron las muestras exactamente a la salida de los grupos electrógenos y los canales de entrada (en este entrante se acumulan los vertidos constantes de la refinería traídos por el oleaje de la bahía) y salida de agua de enfriamiento.

Punto 3: Los valores de concentración promedio de HC obtenidos en este punto son los segundos más elevados, debido a que las principales maniobras de acceso, atraque, fondeo y/o movimiento de buques hacia y desde las instalaciones que se encuentran situadas en el Canal Interior y en la Dársena de maniobra del Puerto

Punto 4: Aunque la playa la Estrella reportó los valores de concentración promedio más bajos de este monitoreo, es importante resaltar que estos valores no están muy distantes de los reportados en los otros 3 puntos de muestreo, y considerando que ésta es un área de baño, deberían tomarse las medidas pertinentes o bien para minimizar el grado de contaminación por HC o prohibir las actividades de baño y recreación, debido a los efectos negativos que provocan los HC en la salud humana.

Determinación de las concentraciones de HC a partir de los valores de absorbancia de las muestras patrones

Siguiendo el mismo procedimiento se determinaron los valores de concentraciones de HC de cada uno de los patrones, así como la muestra de mezcla de todos ellos.

Los máximos valores de concentración se obtuvieron para una fracción de 40 μ L del patrón de fuel oil con una cifra de $14,668 \cdot 10^{-5}$ mol/L así como para una fracción de 40 μ L para el patrón de mezcla de HC con un valor de $8,8995 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

Comparación de los valores de concentración de HC obtenidos en cada punto de muestreo con los patrones

La identificación del tipo de hidrocarburo específico, se hubiese logrado con la creación de una base de datos de combustibles mediante un análisis cromatográfico de las muestras, en este caso se buscará semejanza entre los valores de concentración de las muestras patrones con las muestras tomadas en cada punto monitoreado, con el objetivo de demostrar la presencia de HC.



Tabla 10. Valores de concentraciones de HC para las muestras patrones.

Patrones	μL	Absorbancia (%)	Concentraciones (mol/L) (*10 ⁻⁵)	Promedio
Aceite de motor	5	0,20495515	2,0496	3.31374
	10	0,28704813	2,8705	
	20	0,32373294	3,2373	
Kerosina	30	0,50976002	5,0976	5,32723
	20	0,31129372	3,1129	
	30	0,49450523	4,9451	
Turbo combustible	50	0,79237324	7,9237	4.55555
	10	0,34187347	3,4187	
	15	0,4170104	4,1701	
Diesel	25	0,60778201	6,0778	5.02194
	5	0,39403707	3,9404	
	10	0,52527875	5,2528	
Fuel Oil	20	0,58726579	5,8727	9.29317
	5	0,54476559	5,4477	
	10	0,66737264	6,6737	
	30	1,03828061	10,383	
Mezcla de HC	40	1,4668498	14,668	6.93611
	5	0,31661615	3,1662	
	20	0,75606912	7,5607	
	30	0,81181216	8,1181	
	40	0,88994706	8,8995	

El mayor valor de concentración se alcanzó para una fracción de 40 μL de fuel oil (14,668*10⁻⁵ mol/L). Los valores promedios de concentración de HC correspondientes a la superficie y 20 cm de profundidad, se encuentran entre el rango de 12 a 16*10⁻⁵ mol/L aproximadamente. Debido a la similitud del mismo, se puede alegar la presencia de dicho compuesto en mayor proporción en dichas muestras. Así mismo pudiera reconocerse para una fracción de 40 μL de mezcla de HC (8,8995*10⁻⁵ mol/L) en las muestras de agua de 50 cm y 1m de profundidad que oscilan de 4 a 11*10⁻⁵ mol/L aproximadamente, por la similitud entre los resultados de concentración promedio de dicho patrón y los valores alcanzados para el resto de las profundidades.

Determinación de la tensión superficial a las muestras obtenidas en cada uno de los puntos de muestreo

Las muestras de agua sometidas a la determinación de la tensión superficial, fueron porciones de 200 mL extraídas de la misma agua tomada en los 4 puntos, sin la aplicación de ningún tratamiento previo. Debido a las exigencias del método, se realizaron tres corridas experimentales a cada una de las muestras.

Determinación del factor de corrección (Fc) para el tensiómetro JZHY-180

Esta determinación se basa en la comparación entre el valor de tensión superficial del agua destilada tabulado en la bibliografía y los valores obtenidos al analizar el agua antes de comenzar a trabajar y así corregir las irregularidades que pueda tener el equipo [23].

H ₂ O destilada a 25°C	σ H ₂ O tabulada=71,99 mN/m
σ (mN/m)	
66,4	σ ⁻ experimental = 66,53 mN/m
63,9	
66,9	Fc= σH ₂ O tabulada/σ ⁻ experimental.....(5)
66,2	Fc= 71,99 / 66,53
68,0	Fc= 1,08206824 (día 1)
67,8	



El segundo día de análisis con el tensiómetro se determinó el F_c siguiendo el mismo procedimiento alcanzándose un valor de $F_c=1,14725$ (día 2).

Tabla 11. Valores promedio de tensión superficial para las diferentes condiciones.

Profundidades	Día	Puntos			
		1	2	3	4
Valores promedio de tensión superficial (mN/m)					
Superficie	1	-	61,71	-	-
	2	-	60,96	-	61,86
	3	-	64,42	54,82	84,21
	4	56,84	61,99	69,37	67,57
	5	75,14	69,29	71,89	76,52
20 cm	1	-	61,61	-	-
	2	-	57,46	-	68,28
	3	-	52,88	59,30	77,86
	4	53,78	67,00	76,83	73,12
	5	80,77	81,23	80,77	74,57
50 cm	1	-	61,10	-	-
	2	-	55,15	-	73,62
	3	-	66,08	59,84	76,90
	4	54,14	76,71	74,11	71,05
	5	85,05	75,43	70,67	79,39
1 m	1	-	60,38	-	-
	2	-	58,68	-	74,92
	3	-	51,18	56,92	76,45
	4	53,42	76,41	73,04	83,25
	5	83,52	70,63	56,29	77,25

Los valores indican una tendencia variable, pues a medida que aumenta la profundidad están dispuestos en orden ascendente, descendente e incluso ambos, oscilando entre los 51,18 y 85,05 mN/m.

Punto 1: Máximo valor promedio de tensión superficial es 85,05mN/m para una profundidad de 50 cm y el menor 53,42mN/m para 1 m de profundidad.

Punto 2: Máximo valor promedio de tensión superficial es 81,23mN/m para 20 cm de profundidad y el menor es 51,18 mN/m para 1 m de profundidad.

Punto 3: Máximo valor promedio de tensión superficial 80,77mN/m para 20 cm de profundidad y el mínimo es 54,82 mN/m en la superficie.

Punto 4: Máximo valor promedio de tensión superficial 84,21 mN/m y el mínimo de 61,86 mN/m, ambos en la superficie.

Tabla 12. Valores de tensión superficial promedio para cada punto de muestreo por profundidad.

Puntos	Profundidades			
	Superficie	20 cm	50 cm	1 m
Valores promedio de tensión superficial(mN/m)				
1	65,99	63,674	65,36	72,54
2	67,275	64,036	72,3	73,4575
3	69,595	66,894	68,207	75,24
4	68,47	63,456	62,083	77,9675

Los valores de tensión superficial promedio se comportan de manera proporcional a la profundidad, los menores valores de tensión superficial se reportan en la superficie y 20 cm de profundidad, excepto en el último



punto que se reporta en los 50 cm de profundidad. En todos los casos se obtienen los mayores valores de tensión superficial en la máxima profundidad analizada, esto podría estar relacionado con la disminución de la concentración de HC demostrada por el método espectrofotométrico.

Determinación de la tensión superficial a las muestras patrones

Se emplearon como patrones mezclas de agua destilada (temperatura de 25°C) con cada uno de los cinco hidrocarburos puros empleados en el método anterior: kerosina, diesel, fuel oil, turbo combustible, aceite de motor y una mezcla de ellos. Se añadieron a 200mL de agua destilada, 10µL de cada sustancia patrón en un vaso de precipitado y luego de agitarla para homogeneizar la mezcla, fueron realizadas las lecturas en el tensiómetro.

Tabla 13. Mediciones de tensión superficial para los patrones de hidrocarburos.

Patrones	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Promedio TS(mN/m)
	TS (mN/m)	TS (mN/m)	TS (mN/m)	
Agua destilada	65,62	66,77	66,54	66,31
Agua destilada + Turbo combustible	44,63	45,20	45,55	45,13
Agua destilada + Diesel	55,64	54,04	56,44	55,37
Agua destilada + Kerosina	53,69	53,92	55,41	54,34
Agua destilada + Aceite de motor	44,74	44,40	45,55	44,90
Agua destilada + Fuel Oil	57,82	58,74	59,08	58,55
Agua destilada + Mezcla de HC	55,18	55,41	54,95	55,18

Los valores de tensión superficial del agua destilada pura, presentan el valor más elevado, lo que demuestra el efecto que poseen los hidrocarburos de disminuir dicha variable en el agua, ya que tienden a mantenerse fundamentalmente en la superficie. Esta característica se relaciona con las fuertes interacciones que existen entre las moléculas de agua, las cuales se debilitan con la presencia de los HC.

El aceite de motor (44,90mN/m) y el turbo combustible (45,1390mN/m) son las mezclas con mínimos valores reportados, lo que indica que constituyen los hidrocarburos que más dispersos se encuentran en el agua.

Comparación de los valores de tensión superficial obtenidos en cada punto de muestreo con los patrones

Al comparar los valores de tensión superficial de las mezclas patrones con las muestras de agua, se evidencia una notable diferencia entre los mismos, pues el agua destilada presenta menor tensión superficial que el agua de mar, estas disminuciones se potencian por la cantidad de sales minerales disueltas y la presencia de hidrocarburos de diferentes tipos, incluso en concentraciones muy bajas, lo cual justifica la diferencia entre los valores obtenidos, aun cuando ambas fueron analizadas bajo condiciones similares.

Los valores promedio más bajos de tensión superficial concernientes a las muestras analizadas se corresponden con las cifras pertenecientes a los patrones de turbo combustible, aceite de motor y fuel oil, los más elevados se asociarían con la mezcla de HC, el diesel y la kerosina. En los valores que se encuentren por encima del rango de los patrones puede considerarse que influyen otros factores como presencia de líquidos de otra naturaleza tales como aceites y grasa, y sustancias de otro origen.

Comparación de los resultados obtenidos en ambos métodos

Luego de haber obtenido y analizado de manera individual los resultados de los métodos físico-químicos empleados, se realiza análisis de interacción entre éstos, para demostrar que existe una correlación entre los resultados obtenidos en ambos casos.

Se grafican los valores promedio de tensión superficial y concentración, con respecto a los valores de profundidad para cada punto de manera exponencial.

Todas las curvas tienen el mismo comportamiento, la concentración de HC es inversamente proporcional a las profundidades, la línea de tendencia exponencial que describe la correspondencia, posee una ecuación de correlación con un valor aproximado de $R^2=0,99$ para todos los casos.

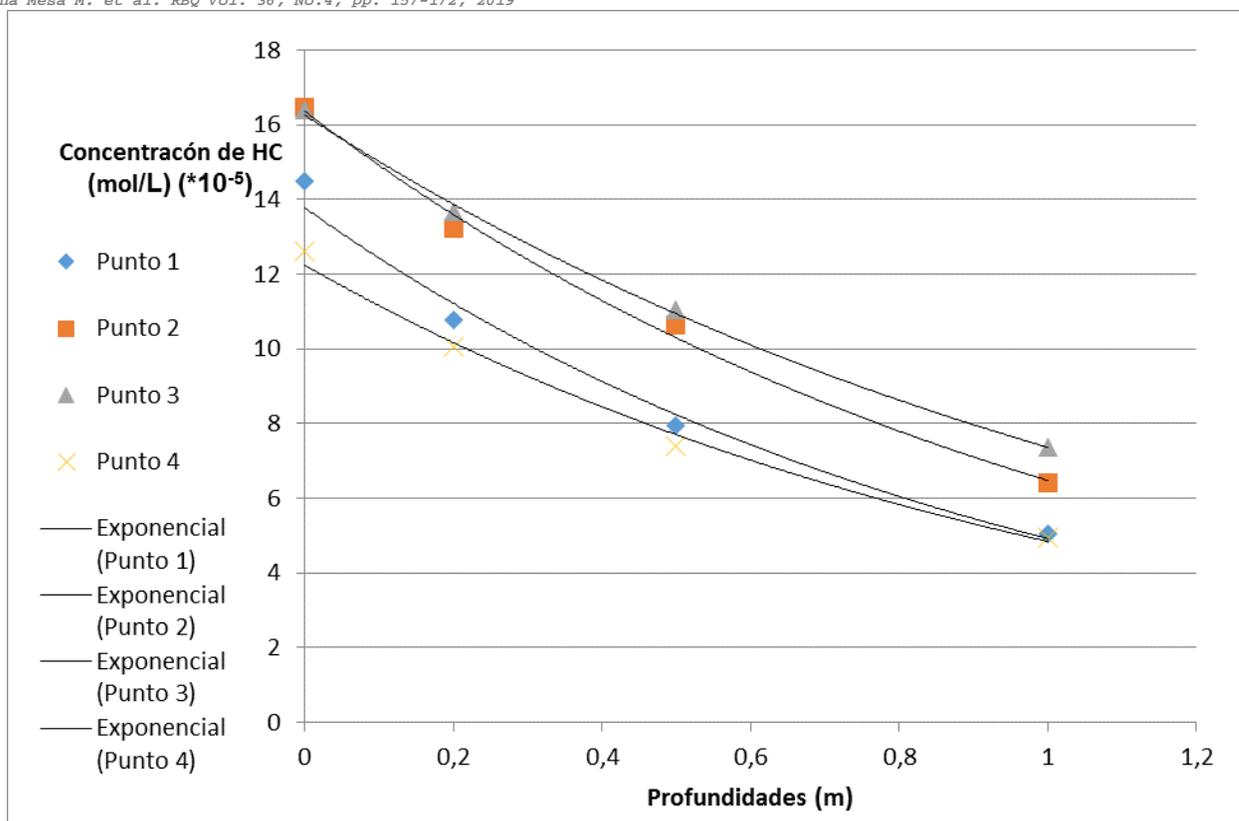


Figura 9. Comportamiento de los valores promedio de concentración con respecto a las profundidades.

Tabla 14. Valores para las ecuaciones de correlación y la curva exponencial para cada uno de los puntos analizados.

Puntos	Ecuación de correlación (R^2)	Ecuación de la curva (y)
1	$R^2 = 0,998$	$y=16,25e^{-0,79x}$
2	$R^2 = 0,995$	$y=16,36e^{-0,92x}$
3	$R^2 = 0,993$	$y=12,24e^{-0,92x}$
4	$R^2 = 0,99$	$y=13,78e^{-1,02x}$

Los valores de tensión superficial y la profundidad se incrementan simultáneamente, aunque los valores no poseen un camino lineal, debido a que esta variable se modifica por la presencia en el agua de mar de varios componentes. Su línea de tendencia exponencial no describe su comportamiento, la ecuación de correlación presenta valores de $R^2 = \pm 0,65$.

Al comparar los figuras representativas de cada uno de los métodos aplicado, se aprecia que la concentración de HC y la tensión superficial, se comportan inversamente, pues los mayores valores de concentración se corresponden con los de menor tensión superficiales en las menores profundidades, lo que demuestra que entre la superficie y los 20 cm se encuentran mayormente concentrados los HC, lo que implica menores valores de tensión superficial.

Una vez analizadas las relaciones existentes entre ambos métodos empleados, estamos en condiciones de poder expresar el comportamiento de la contaminación de HC en los puntos monitoreados en la Bahía de Santiago de Cuba, en el período comprendido entre los meses febrero a abril del presente año, llegando a la conclusión de que a menores valores de profundidad se encuentran los mayores valores de concentración de HC y menores de tensión superficial.



Punto 2: Arrojó los mayores valores de concentración de HC (16,457 mol/L), en la superficie, con un valor de tensión superficial (67,275 mN/m). Al comparar las curvas del espectro y los valores de tensión superficial, coinciden con las de fuel oil y la mezcla de patrones, por lo que se estima que en su mayoría estos sean los HC presentes en este punto.

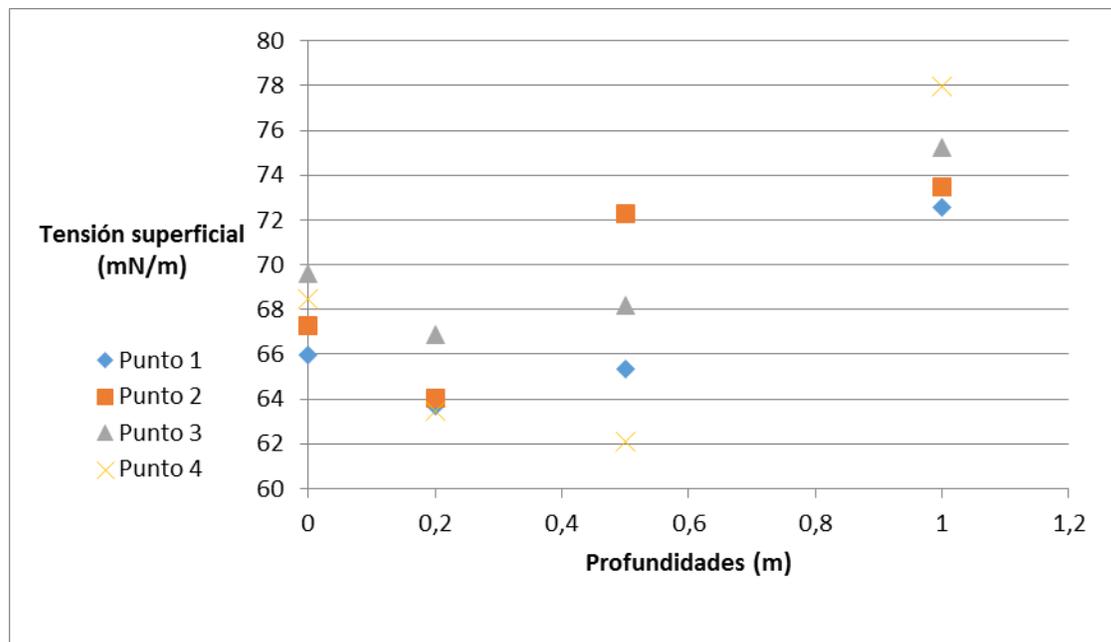


Figura 10. Comportamiento de la tensión superficial promedio de cada punto con respecto a las profundidades.

Punto 3: Arrojó los mayores valores de concentración de HC (16,3872 mol/L), en la superficie, con un valor de tensión superficial (69,595 mN/m). Al comparar las curvas del espectro y los valores de tensión superficial, coinciden con las de mezcla de patrones, diesel y fuel oil, por lo que se estima que en su mayoría estos sean los HC presentes en este punto.

Punto 1: Arrojó los mayores valores de concentración de HC (14,4893 mol/L), en la superficie, con un valor de tensión superficial (65,99 mN/m). Al comparar las curvas del espectro y los valores de tensión superficial, coinciden con las de fuel oil, diesel, aceite de motor y la mezcla de patrones, por lo que se estima que en su mayoría estos sean los HC presentes en este punto.

Punto 4: Arrojó los mayores valores de concentración de HC (12,6013 mol/L), en la superficie, con un valor de tensión superficial (68,47 mN/m). Al comparar las curvas del espectro y los valores de tensión superficial, coinciden con las de fuel oil, diesel y la mezcla de patrones, por lo que se estima que en su mayoría estos sean los HC presentes en este punto.

CONCLUSIONES

Al emplear el método espectrofotométrico para la determinación de la concentración de HC en el derrame de petróleo y sus productos en la superficie marina, en particular, se evidencia que la dispersión de los componentes hidrocarbonados ocurre cumplimentando una dependencia exponencial, independientemente de los componentes que se encuentren presentes.

La determinación de la tensión superficial continúa siendo un parámetro importante para la determinación de la dispersión de combustible en la superficie marina, pero presenta aplicación puntual y puede controlarse por



repetición de ensayos. Por tal razón, los múltiples factores presentes en el procedimiento elegido no posibilitan establecer las correlaciones correspondientes.

El puerto Guillermon Moncada y la Central Termoeléctrica Antonio Maceo (RENTE), resultaron ser los puntos más contaminados, reportando los mayores valores de concentración de hidrocarburos y menores de tensión superficial, aportando herramientas para los tomadores de decisiones para minimizar esta contaminación.

Los resultados obtenidos, sirven de base para la realización del monitoreo en aquellas áreas de la zona de estudio donde ocurran derrames de hidrocarburos.

REFERENCIAS

1. Nápoles Álvarez, J., Ábalos Rodríguez, A., Pérez Pompa, N., Maraño Reyes, A., Díaz Franco, E. **2007**, Impacto ambiental de la industria petrolífera de Santiago de Cuba. Caracterización, *Tecnología Química*, 27 (2), 83-91.
2. Prieto Díaz, V., Martínez de Villa Pérez, A. **1999**, La contaminación de las aguas por hidrocarburos: un enfoque para su estudio, *Revista Cubana de Higiene y Epidemiología*, 37 (1), 13-20.
3. Castro Varela, G., Informe final diseño de monitoreos frente a derrames de hidrocarburos, SAG, Ministerio de Agricultura, Gobierno de Chile, Proyectos y Asesorías Ambientales, **2007**, Quillota, Chile, pp. 1-148.
4. Fernández-Labrada, M.A., Rodríguez-Heredia, D., García-Ulacia, I., Santana-Gómez, M. de los Á., Córdova-Rodríguez, V. **2015**, Comportamiento de la contaminación orgánica de la bahía de Santiago de Cuba, *Ciencia en su PC*, 1 (1), 29-42.
5. Rodríguez-Heredia, D., Santana-Gómez, M. de los Á., Creagh-Limia, B.R. **2016**, Contaminación por grasas y aceites en zonas de baño de la bahía de Santiago de Cuba. parte # 1: Determinación química. *Ciencia en su PC*, 1 (1), 77-88.
6. Valdés, M.M. **2014**, Monitoreo de la calidad ambiental del ecosistema de la bahía de Santiago de Cuba. Resultado 02. Actualización de las Fuentes Terrestres de Contaminación de la Bahía Santiago de Cuba. Santiago de Cuba.
7. Fingas, M. Oil spill science and technology, chapter 10, An overview of in-situ burning, ScienceDirect, Gulf Professional Publishing, Elsevier Inc., 2nd ed., **2017**, pp. 483-676.
8. Evans, D.D., Mullholland, G.W., Baum, H.R., Walton, W.D., McGrattan, K.B. **2001**, In situ burning of oil spills, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 106 (1), 231-278.
9. Dollhopf, R.H., Fitzpatrick, F.A., Kimble, J.W., Capone, D.M., Graan, T.P., Zelt, R.B., Johnson, R. **2014**, Response to Heavy, Non-Floating Oil Spilled in a Great Lakes River Environment: A Multiple-Lines-Of-Evidence Approach for Submerged Oil Assessment and Recovery, *International Oil Spill Conference Proceedings*, 2014 (1), 434-448.
10. Anonymous authors. Efectos de la contaminación por hidrocarburos en el medio marino, chapter 13, International Tanker Owners Pollution Federation Limited, ITOPF, **2011**, London, U.K., pp. 1-11.
11. Azubuike, C.C., Chikere, C.B., Okpokwasili G.C. **2016**, Bioremediation techniques—classification based on site of application: principles, advantages, limitations and prospects, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 32(11), 180, 1-18. doi:10.1007/s11274-016-2137-x.
12. Li, P., Cai, Q., Lin, W., Chen, B., Zhang, B. **2016**, Offshore oil spill response practices and emerging challenges, *Marine Pollution Bulletin*, 110(1), 6-27.
13. Graham, L.J., Hale, C., Maung-Douglass, E., Sempier, S., Wilson, M. **2016**, Chemical dispersants and their role in oil spill response. *Oil Spill Science*, <http://masgc.org/oilscience/oil-spill-science-dispersant-bkgnd.pdf>. Access date: 08/15/2019.
14. Nixon, Z., Zengel, S., Baker, M., Steinhoff, M., Fricano, G., Rouhani, S., Michel, J. **2016**, Shoreline oiling from the deepwater horizon oil spill, *Marine Pollution Bulletin*, 107, 170-178.
15. Cora-Medina, M.O., Colás-Arocha, J., Díaz-Díaz, M.A., Navarro-Frómata, A.E. **2011**, Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en emisiones estacionarias de la industria petrolera cubana, *Revista Cubana de Química*, 23(2), 10-15.
16. Cai, Z., Gong, Y., Liu, W., Fu, J., O'Reilly, S.E., Hao, X., Zhao, D., **2016**. A surface tension based method for measuring oil dispersant concentration in seawater, *Marine Pollution Bulletin*, 109 (1), 49-54.
17. Falcón, N.C. **2007**, Análisis del sistema de transporte en la interfase Ciudad - Bahía de Santiago de Cuba con criterio de MIZC. Santiago de Cuba, Cuba : Tesis presentada en opción al título académico de Máster en Manejo Integrado de Zonas Costeras.
18. NC ISO, 5667-3. Oficina Nacional de Normalización, Calidad del agua muestreo, Guía para la preservación y manipulación de muestras, parte 3. **1994**.
19. Lozano-Zarto, H., Garay-Tinoco, J., Ramírez, G., Betancourt, J., Marín, B., Cadavid, B., Panizzo, L., Lesmes, L., Sánchez, J.E., Franco-Herrera, A. Manual de técnicas analíticas para la determinación de parámetros fisicoquímicos y contaminantes marinos: aguas, sedimentos y organismos. Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras, José Benito Vives de Andrés -INVEMAR, Santa Marta, Colombia, Cargraphics S.A., **2003**, Ciudad de México, México, pp. 11-148.
20. Anonymous authors. Manual para la vigilancia del aceite y de los hidrocarburos del petróleo disueltos o dispersos en el agua de mar y en las playas. Procedimientos para el Componente Petróleo del Sistema de Vigilancia de la Contaminación del Mar, MARPOLMON-P, Comisión Oceanográfica Intergubernamental, Ed. UNESCO, **1984**, pp. 1-38.
21. Todd, D.G., Chessin, R.L., Colman, J., Toxicological profile, for total petroleum hydrocarbons (TPH), EPA Method, U.S. Department of Health and Human Services, **1999**, pp. 1-315.
22. Salager, J.L., Antón, R. **2005**, Métodos de medición de la tensión superficial o interfacial. Universidad de los Andes. Facultad de Ing. química. FIRP S205-B Modulo de enseñanza en fenómenos interfaciales en español. Mérida-Venezuela.
23. Vargaftik, N.B., Volkov, B.N., Voljak, L.D. **1983**, International tables of the surface tension of water, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 12(3), 817-820.