

*Universidad Nacional de la Patagonia
San Juan Bosco
Facultad de Cs. Naturales y Cs. de la
Salud*



Relaciones diagnósticas para la identificación de fuentes de derrames de petróleo en el mar. Caso de estudio: Golfo San Jorge

Autor: Ing. Aguilar, Tamara

Director: Dra. Ríos, Stella Maris



*Especialización en Ciencias
Químicas con mención en
Diagnóstico Ambiental*

Año 2022

Tabla de contenido

I.	RESUMEN.....	4
1.	INTRODUCCIÓN.....	5
2.	PROCESOS Y PROCEDIMIENTOS.....	10
	2.1 Composición y características del petróleo y sus subproductos	10
	2.2 Transporte del petróleo y sus derivados	13
	2.3 Terminales	17
	2.4 Operaciones de carga, descarga y limpieza	18
	2.5 Posibles actividades que originan derrames	21
3.	PROCESOS DE METEORIZACIÓN Y DISTRIBUCIÓN AMBIENTAL DE PRINCIPALES CONTAMINANTES	25
	3.1 Descripción de los procesos de meteorización	25
	3.2 Contaminantes en los distintos compartimentos ambientales.....	30
4.	EFFECTOS	32
	4.1 Tipos de efectos.....	32
	4.2 Riesgos para la salud humana.....	34
	4.3 Riesgos para la biota.....	35
	4.4 Consecuencias de los derrames	36
5.	METODOLOGÍAS ANALÍTICAS.....	38
	5.1 Diseño de un plan de muestreo	39
	5.2 Técnicas de muestreo	40
	5.3 Análisis de laboratorio.....	45
6.	HUELLAS DACTILARES.....	47
	6.1 Biomarcadores.....	48
	6.1.1 Tipos de biomarcadores y nomenclatura	49
	6.1.2 Iones característicos.....	54
	6.2 Metodologías de análisis	56
	6.2.1 Normas y protocolos.....	56
	6.2.2 Técnicas analíticas.....	62
	6.3 Relaciones diagnósticas de biomarcadores.....	65
	6.4 Aplicación de métodos estadísticos multivariados	67
7.	ANÁLISIS DE CASOS	69
	7.1 Casos internacionales	69
	7.1.1 Implementación de una base de datos computarizada de identificación de derrames de petróleo en Egipto	69
	7.1.2 Análisis forense del derrame de petróleo de Hebei Spirit.....	70
	7.1.3 Identificación Forense de Derrames de Petróleo: un estudio sobre la influencia de la intemperie en la identificación de sus fuentes	72

7.1.4	Identificación del origen de derrames de petróleo en Canadá, aplicación de los biomarcadores de petróleo	74
7.1.5	Distribución de biomarcadores alifáticos en suelos impactados por petróleo crudo: un indicador de contaminación ambiental	75
7.1.6	Huella dactilar y meteorización del derrame de petróleo de Dalian, China.....	77
7.1.7	Derrame en el Golfo de México - Deepwater Horizon (DH)	78
7.2	Casos regionales	79
7.2.1	Geoquímica orgánica de biomarcadores en petróleos de las Cuencas del Golfo San Jorge y Austral	79
7.2.2	Comparaciones basadas en biomarcadores de crudos extraídos de la Formación Springhill (Cuenca Austral) y de la Formación Bajo Barreal (Cuenca Golfo San Jorge), Argentina.....	80
7.2.3	Estabilidad ambiental de biomarcadores del petróleo en suelo y agua de mar	81
8.	LEGISLACIÓN	82
8.1	Marco Internacional.....	82
8.2	Marco Nacional	84
9.	FORMAS DE TRATAMIENTO	89
9.1	Vigilancia y seguimiento	89
9.2	Limpieza de hidrocarburos	91
9.2.1	Uso de dispersantes para el tratamiento de derrames de hidrocarburo	91
9.3	Contención.....	93
9.3.1	Uso de barreras	93
9.4	Recuperación	94
9.4.1	Uso de skimmers	94
9.4.2	Uso de materiales adsorbentes/absorbentes en la respuesta a derrames de hidrocarburo	95
9.4.3	Remoción manual	95
9.5	Tratamiento de costas y biota contaminadas	95
10.	CONCLUSIONES	98
10.1	Conclusiones generales.....	98
10.2	Conclusiones personales.....	99
11.	BIBLIOGRAFÍA	101

I. RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es visualizar la problemática que gira en torno a la identificación de fuentes de derrames de petróleo que ocurren con frecuencia en el mar y dar a conocer las herramientas y metodologías que existen para abordarla. Para ello, la introducción comienza explicando la importancia del recurso hidrocarburífero no sólo a nivel nacional sino también mundial para el desarrollo de distintas actividades y cómo las distintas etapas de exploración, explotación y transporte de este recurso pueden afectar los compartimentos de nuestro ambiente. Se presentan datos de los derrames más relevantes de petróleo en el mar que han ocurrido a lo largo de los años.

En el capítulo 2 se mencionan las operaciones que desarrollan los buques para realizar el transporte de petróleo y sus derivados siendo estas, unas de las principales fuentes por las cuales ingresa el petróleo en el mar. Además, se plantea la dificultad de encontrar las fuentes causantes cuando aparecen derrames “misteriosos”, es decir, de fuentes desconocidas.

Por otra parte, en el capítulo 3 se mencionan los mecanismos de meteorización que sufre el petróleo y/o derivados una vez que ingresan al ambiente y cómo el derrame es afectado según su composición y condiciones ambientales presentes.

Los riesgos para la salud humana y la biota en general como consecuencia de los derrames se desarrollan en el capítulo 4.

En el capítulo 5 de metodologías analíticas, se abordan las técnicas de muestreo que existen para la toma de muestras de derrames en el ambiente marino y se explica la importancia del análisis de dichas muestras en laboratorios.

El capítulo 6 denominado huellas dactilares plantea la importancia en el uso de biomarcadores para la identificación de fuentes de derrames de petróleo debido a sus características y se mencionan las metodologías y técnicas que existen para llevar a cabo un análisis exhaustivo de los iones característicos de dichos biomarcadores. Además, en este capítulo se hace hincapié en la aplicación de técnicas estadísticas multivariadas para la evaluación de muestras de fuentes sospechosas y muestras del derrame.

En el capítulo 7 se realiza un abordaje de casos reales, a nivel internacional y regional, que muestran la utilidad de la aplicación de las relaciones diagnósticas de biomarcadores al esclarecimiento de diversas situaciones ambientales.

La legislación aplicable para los casos de derrames de petróleo en el mar se detalla en el capítulo 8 y abarca los marcos regulatorios a nivel internacional y nacional.

El capítulo 9 menciona las técnicas de vigilancia y seguimiento que se emplean ante la ocurrencia de un derrame además de las distintas metodologías de limpieza.

Por último, se exponen las conclusiones que surgen de lo analizado a lo largo del trabajo de las diversas fuentes estudiadas como así también conclusiones personales y bibliografía.

1. INTRODUCCIÓN

Los combustibles fósiles como el gas, el petróleo y sus derivados han adquirido gran relevancia a nivel mundial debido a su contribución al desarrollo económico de muchas regiones, siendo estos, las fuentes de energía primaria más importantes en la historia. Son recursos naturales no renovables esenciales para el mantenimiento de la civilización industrializada y son predominantes en su uso, contribuyendo, además a la elaboración de una gran cantidad de productos de uso cotidiano.

Particularmente, en Argentina, la matriz energética está dominada por los combustibles fósiles: 54% de gas natural, 33% de petróleo y 1% de carbón. Es decir que, aproximadamente el 88% de la energía consumida en el país está basada en los combustibles fósiles. (Propato y Verón, 2015; IAPG, 2009)

Según datos oficiales de la Secretaría de Energía se han identificado 19 cuencas sedimentarias de las cuales 5 de ellas son productivas de hidrocarburos: Noroeste, Cuyana, Neuquina, Golfo San Jorge y Austral. La Cuenca del Golfo San Jorge se encuentra ubicada en la Patagonia central, entre los 44° y los 47° de latitud Sur y entre los 66° y 71° de longitud Oeste. Políticamente, se ubica en territorios que pertenecen a las provincias de Chubut y Santa Cruz. Cubre una superficie de aproximadamente 170.000 km², de los cuales una tercera parte corresponde al sector de costa afuera según el informe “*Síntesis de la evolución de reservas de hidrocarburos del período 2009-2018*” de la Secretaría de Energía de la Nación y contiene el 60%, aproximadamente, de las reservas comprobadas de petróleo de la totalidad de las cuencas productoras en territorio argentino. (Secretaría de Gobierno de Energía, Período 2009-2018)

Teniendo en cuenta estos datos, es que resulta indiscutible la importancia del desarrollo de la industria petrolera y petroquímica. Aun así, debe considerarse que cualquier actividad, por más controlada que parezca, puede generar fugas, pérdidas, etc., intencionales o no, afectando de manera negativa al ambiente en el cual se está operando. Uno de los mayores problemas ambientales, causado por el petróleo, son los derrames, en suelo o en cuerpos de agua superficiales y/o subterráneos. En particular, los derrames de petróleo en el mar conllevan un riesgo considerable debido a los numerosos factores y condiciones a los que están expuestos en el ecosistema marino. Cabe mencionar, por ejemplo, las condiciones meteorológicas (particularmente el viento), corrientes marítimas, etc., de modo que la extensión del área afectada, generalmente, aumenta drásticamente en poco tiempo y con ella, la magnitud del problema. En este tipo de accidente, la fuente o fuentes de contaminación, frecuentemente, no son fácilmente identificables por diversos motivos. (Owens *et al*, 2016; Lozada *et al*, 2013)

La Convención de las Naciones Unidas sobre el Derecho del Mar entiende por contaminación del medio marino a: “la introducción por el hombre, directa o indirectamente, de sustancias o de energía en el medio marino, incluidos los estuarios, que produzca o pueda producir efectos nocivos tales como daños a los recursos vivos y a la vida marina, peligros para la salud humana, obstaculización de las actividades marítimas, incluidos la pesca y otros usos legítimos del mar, deterioro de la calidad del agua del mar para su utilización y menoscabo de los lugares de esparcimiento. A su vez, el art. 192 de la citada convención establece que los estados tienen la obligación de proteger y preservar el medio marino.” (García G., 2022)

Los derrames de petróleo en el mar cuentan, lamentablemente, con antecedentes históricos como los descritos en la Tabla 1. Sin embargo, los desastres que se detallan y otros, han contribuido al conocimiento científico de la problemática, aportando el desarrollo de metodologías y formas operativas de mitigación acordes a los avances tecnológicos de cada época. (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (a), 2022)

Año	Causante	Lugar	Cantidad derramada (toneladas)
1967	Torrey Canyon	Islas Sorlingas	119.000
1978	Amoco Cádiz	Canal de la Mancha	223.000
1989	Exxon Valdez	Bahía del Príncipe William	37.000
1993	Braer	Islas Shetland	85.000
1999	Erika	Golfo de Vizcaya	20.000
2002	Prestige	Norte de España	63.000
2007	Hebei Spirit	Hong Kong	10.900
2010	Deepwater Horizon (plataforma)	Golfo de México	500.000

Tabla 1. Algunos de los principales derrames de petróleo en el mar. Adaptado de (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (a), 2022; Fingas, 2013)

Uno de los derrames más antiguos documentado ocurrió el 18 de marzo de 1967, cuando el buque petrolero Torrey Canyon encalló cerca de las Islas Sorlingas frente al sur de la costa de Inglaterra. El buque transportaba 119.000 toneladas de petróleo crudo, generando un derrame que impactó en las costas inglesas y francesas. El 16 de marzo de 1978, el buque petrolero Amoco Cádiz, encalló en las costas aledañas que rodean al Canal de la Mancha produciendo el derrame de 223.000 toneladas de petróleo crudo. Tal vez, uno de los derrames más conocidos fue el del buque Exxon Valdez que encalló en los arrecifes de coral de la bahía del Príncipe William en Alaska el 24 de marzo de 1989. Producto de este incidente se derramaron 37.000 toneladas de crudo que se dispersaron rápidamente debido a las condiciones ambientales imperantes. Si bien se aplicaron dispersantes de manera limitada y, además, se probó la quema *in situ* durante las primeras etapas del derrame, la respuesta en el mar se concentró en la contención y la recuperación. A pesar de la utilización de un gran número de embarcaciones, barreras flotantes y skimmers (dispositivo para recolección mecánica de hidrocarburo en agua), se recuperó de la superficie del mar, menos del 10% del volumen original. Posteriormente, el petróleo afectó las costas, principalmente rocas y cantos rodados, en diversos sectores a lo largo de 1.800 km aproximadamente de la bahía del Príncipe William y a lo largo de la costa sur de Alaska hasta el oeste de la isla Kodiak. En 1993, el buque petrolero Braer estuvo sometido a una tormenta generando que se rompa en tres pedazos volcando al mar 85.000 toneladas de crudo que se encontraban en sus depósitos. Otro incidente documentado ocurrió el 12 de diciembre de 1999, cuando el buque cisterna Erika que transportaba 31.000 toneladas de combustible pesado se partió en dos como consecuencia de una fuerte tormenta en el Golfo de Vizcaya, a 96 km de la costa de Bretaña y se derramaron unas 20.000 toneladas de este combustible. Los intentos de recuperación en este evento tuvieron poco éxito debido al mal tiempo y a la fragmentación generalizada de la mancha, a pesar de la rápida movilización de buques de auxilio a cargo de las operaciones de respuesta en el mar y de acuerdo con el Plan Nacional de Contingencia francés. El 13 de noviembre de 2002, el buque petrolero Prestige cargado con 77.000 toneladas de fuel-oil sufrió daños frente a las costas del norte de España derramando 63.000 toneladas de producto. Tras varios

días de maniobras para alejarlo de la costa, finalmente se terminó hundiendo a 250 km de esta. Este derrame fue de gran magnitud, no sólo por la cantidad de contaminantes derramados sino por su extensión espacial. Debido a la naturaleza altamente persistente de su carga, el petróleo derramado se desplazó debido a los vientos y las corrientes marítimas, viajando grandes distancias. El petróleo llegó a las costas de Galicia, predominantemente rocosas, las cuales fueron extensamente contaminadas. La remoción del combustible continuó durante las semanas siguientes, trasladando gradualmente el hidrocarburo al Golfo de Vizcaya y afectando la costa norte de España y la costa atlántica de Francia, hasta el norte de Bretaña. También en las costas francesas e inglesas del Canal de la Mancha se experimentó cierta contaminación leve e intermitente proveniente de este accidente. En 2007, el buque Hebei Spirit fue golpeado por una barcaza-grúa mientras estaba anclado produciendo roturas en 3 tanques del petrolero, y tres tipos diferentes de crudos fueron derramados con un total aproximado de 10.900 toneladas. Otro derrame accidental de petróleo en el mar y el más grande a la fecha ocurrió el 22 de abril de 2010 cuando la plataforma de perforación costa afuera, Deepwater Horizon, sufrió una explosión y posteriormente se hundió en el Golfo de México, liberando aproximadamente 500.000 toneladas de petróleo al medio marino. Se utilizaron dispersantes en una escala sin precedentes, los cuales se inyectaron en la fuente del derrame a 1,5 km por debajo de la superficie del mar. La quema *in situ* también se utilizó en un esfuerzo por minimizar los impactos en la costa y los recursos sensibles y se estima que ha eliminado aproximadamente el 5% del volumen total derramado. (Fingas, 2013; EL PAIS, 2022)

A nivel regional, se puede citar el derrame producido en 1974, por el buque petrolero VLCC Metula, el cual derramó más de 50.000 toneladas de petróleo crudo de Arabia Saudita y 2.000 toneladas de petróleo para buques en la parte oriental del Estrecho de Magallanes, en el sur de Chile. El petróleo se extendió sobre 200 km de costa y no se realizó limpieza. Un informe de 2015 muestra que las capas asfálticas costeras detectadas en 1975-76, 1981 y 1995 se han degradado aún más por procesos físicos, pero los restos de asfalto mineralizado aún son evidentes. (Gundlach, 2017)

Los derrames de petróleo mencionados y producidos por los buques petroleros son de gran magnitud e impacto por lo que podría pensarse que son la principal fuente de contaminación por petróleo en el medio marino sumado al alto perfil en los medios de comunicación. Si bien es cierto, debe reconocerse que existe, además, contaminación producida por una gran cantidad de fuentes (conocidas y/o desconocidas), las cuales contribuyen a la contaminación marina, en forma accidental o deliberada, con pequeños volúmenes volcados pero que persisten en el tiempo (ej. derrames durante las maniobras de carga y descarga, volcado de aguas de lavado de sentinas, etc.). (Comunicación verbal de Prefectura Naval Argentina, 2020)

Con relación a la cuenca del Golfo San Jorge, el 27 de diciembre de 2007 se produjo el mayor evento documentado de derrame de hidrocarburos en el mar, desde que se diera inicio, en 1907, a la actividad petrolera. El derrame de hidrocarburo se produjo en Caleta Córdova durante la maniobra de carga de un buque en una monoboya. 300 m³ de petróleo contaminaron la caleta de pescadores distante 20 km del centro de Comodoro Rivadavia. Al momento del derrame, los vientos eran predominantes del Este lo que produjo una marea extraordinaria de 6,09 m. Esto hizo que el hidrocarburo alcanzara la parte más alta de la playa, en donde las mareas comunes no llegan. Las tareas llevadas a cabo para el saneamiento y la limpieza de la playa se basaron en una

secuencia de actividades en las que siempre se priorizó la contención del hidrocarburo derramado, a fin de mantenerlo en el lugar que impactó y evitar su expansión hacia áreas vecinas. La efectiva remediación del fuerte impacto visual de la playa Caleta Córdova, se debió al trabajo mancomunado de las operadoras petroleras que actúan en el Golfo San Jorge, a la Municipalidad, a la colaboración de instituciones con sede en Comodoro Rivadavia, tales como el Ejército, la Gendarmería, la Prefectura Naval Argentina, la Armada Argentina, la Universidad y las ONGs, que actuaron rápida y desinteresadamente. (Iantanos *et al*, 2008; El Observador del Sur, 2020)

Según datos de la Prefectura Naval Argentina, el 33% de los aportes principales de petróleo al medio marino se debe a las operaciones de los buques y el 12% a accidentes de tanques. Respecto al 55% restante se componen de un 37% debido a descargas industriales y urbanas, 9% atmósfera, 7% fuentes naturales y un 2% a aportes de las actividades de exploración y producción. (Comunicación verbal de Prefectura Naval Argentina, 2020)

Cuando se produce un derrame en el mar, el movimiento del agua favorece la formación de emulsiones, bolas de alquitrán, etc. El petróleo, en estas condiciones, se somete a una variedad de procesos de meteorización, entre ellos se puede mencionar, la foto-oxidación, degradación biológica, evaporación, disolución, sedimentación, etc., los cuales pueden causar cambios significativos en su composición química haciendo dificultosa la identificación de la fuente en el caso de la aparición de un derrame desconocido. (Owens *et al*, 2016; Fingas, 2013)

Cabe destacar, como se mencionaba anteriormente, que las fuentes contaminantes, o sea, las productoras del derrame en el mar son más frecuentemente desconocidas siendo necesario tratar de proceder a su identificación a los fines de delimitar las responsabilidades correspondientes. En este caso, se necesita hacer uso de las técnicas de la investigación forense, las cuales abarcan desde estudios en campo (ej. fotos satelitales) y el modelado de trayectorias, entre otros, hasta la posible identificación química en base a la huella dactilar de los hidrocarburos derramados. (Owens *et al*, 2016). Algunas de estas técnicas, son las llamadas relaciones diagnósticas que sirven para realizar inferencias en relación, sobre todo, al grado de meteorización del petróleo derramado. Podrían servir como relaciones identificatorias de la fuente sólo en el caso de que se evalúen en forma relativamente inmediata luego de producido el derrame, ya que cambian y se alejan de la fuente original a medida que pasa el tiempo debido a los procesos involucrados. Otros indicadores resultan más eficientes porque apuntan a considerar a la fracción aromática policíclica que tarda más en degradarse. Suelen poder considerarse, las relaciones entre fenantrenos alquilados y dibenzotiofenos, por sólo nombrar algunas. Pero, en las etapas más avanzadas de la meteorización solo aquellas relaciones diagnósticas que utilizan biomarcadores proporcionan huellas dactilares identificatorias de las fuentes. Los biomarcadores (indicadores biológicos) son compuestos estables presentes en todos los petróleos. Su presencia se debe al origen de la materia orgánica que lo generó. Son altamente resistentes a la meteorización, y por esta razón pueden utilizarse para rastrear la fuente o fuentes de contaminación. (Moustafa y Morsi, 2012)

Por todo lo dicho anteriormente es que el presente trabajo pretende reconocer, en principio, cuáles son las acciones antrópicas que permiten que el petróleo entre en contacto con el ecosistema marino, entender cuáles con las características y mecanismos

de meteorización que rigen el comportamiento del hidrocarburo en el mar y sus efectos eco toxicológicos. Se estudiarán las técnicas forenses basadas en indicadores diagnóstico para el estudio de fuentes contaminantes en el mar, cuando el origen de estos es desconocido. Particularmente, se centrará en el estudio de los biomarcadores y las formas y procedimientos necesarios para asegurar un análisis pertinente de la información analítica con que se puede contar en estos casos. Se pretende que este trabajo sirva de base para la resolución de problemáticas similares de interés regional.

Finalmente, se hará una breve reseña del marco regulatorio aplicable, tanto a nivel internacional como nacional, se detallarán las técnicas analíticas que se utilizan y las metodologías de validación de datos aplicables. Además, se mencionarán las formas de contención y tratamiento. Esta parte del trabajo servirá a los fines de profundizar el conocimiento de los aspectos técnicos y legales de la problemática.

2. PROCESOS Y PROCEDIMIENTOS

En nuestra región, los derrames se producen en los lugares donde se desarrollan actividades de la industria petrolera, incluido su transporte marítimo, tal como es el caso de las Cuencas del Golfo San Jorge y Austral que producen un gran porcentaje del producto crudo a nivel nacional. Según datos recopilados por la Secretaría de Energía, en la Figura 1 se muestra un gráfico realizado para el período 2020-2021 donde se visualizan los porcentajes que aporta cada cuenca en relación con la producción de petróleo total de Argentina:

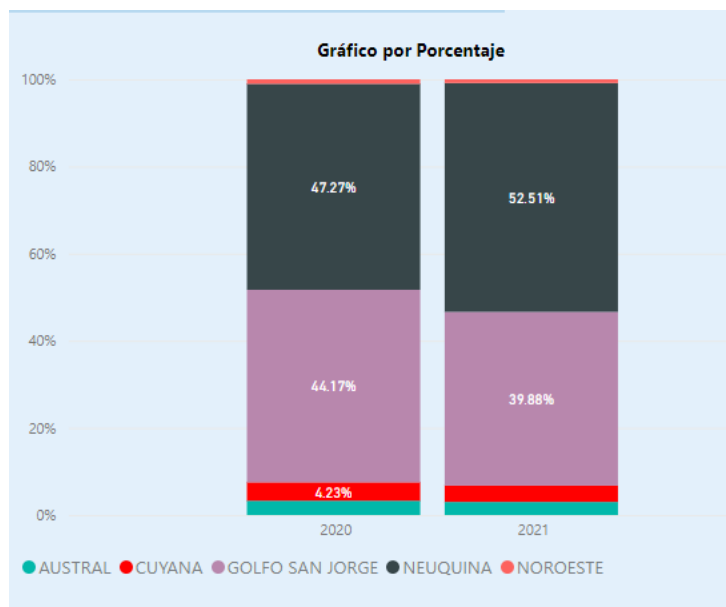


Figura 1. Porcentajes de producción de petróleo promedio diaria por cuenca por año. Período 2020-2021 (Secretaría de Energía de la Nación, 2022)

Las cuencas Golfo San Jorge y Austral aportaron, en promedio entre los años 2020-2021, aproximadamente el 45% del petróleo crudo considerando que la producción total nacional promedio diaria de petróleo fue de 308 mil m³ para dicho período. (Secretaría de Energía de la Nación, 2022)

El petróleo tal como se extrae no puede ser utilizado para su consumo inmediato, sino que previo a ello debe someterse a distintos procesamientos para generar subproductos que puedan ser aprovechables. En el caso de las Cuencas del Golfo San Jorge y Austral, el petróleo extraído debe ser transportado hacia las destilerías para llevar a cabo las tareas de su procesamiento. Igualmente, una vez obtenidos los subproductos hay que tener en cuenta que uno de los transportes considerado para su distribución hacia los destinos de consumo es el marítimo, tal como es el caso de la región patagónica. Entre estos subproductos se destacan, propano, butano, distintos tipos de naftas, kerosene, gasoil, diesel, fuel-oil, lubricantes, grasas y asfaltos utilizados en la pavimentación de caminos, entre otros. (IAPG(a), 2011; IAPG(b), 2011)

2.1 Composición y características del petróleo y sus subproductos

Principalmente, el petróleo está conformado por una mezcla compleja de diferentes fracciones de hidrocarburos de distintos pesos moleculares en forma de cadenas y/o anillos y derivados de azufre, nitrógeno y metales en forma de compuestos organometálicos y sales inorgánicas. (Fingas, 2013)

El petróleo crudo varía en su composición, ya que depende del tipo de yacimiento de donde provenga, pero en promedio, podemos considerar que contiene entre 83 y 86% de carbono y entre 11 y 13% de hidrógeno. (IAPG(a), 2011)

En la Figura 2 se muestran las principales fracciones de hidrocarburos presentes en los petróleos (Fingas, 2013):

- Alifáticos: compuestos principalmente de alcanos e isoprenoides, cicloparafinas y hopanos en menor proporción.
- Aromáticos: incluyen al menos un anillo de benceno de seis carbonos con dobles enlaces que otorgan estabilidad y por lo tanto son muy persistentes y tóxicos para el ambiente. Según la cantidad de anillos se clasifican en monoaromáticos o poliaromáticos.
- Resinas: tienen una significativa carga molecular debido a la unión con compuestos como azufre, nitrógeno u oxígeno. Los compuestos polares más pequeños se denominan resinas conformados por monómeros de piridinas, quinolinas, carbazoles, tiofenos, sulfóxidos, aminas.
- Asfaltenos: son compuestos polares con moléculas de elevado peso molecular, son muy utilizados para la construcción de caminos.

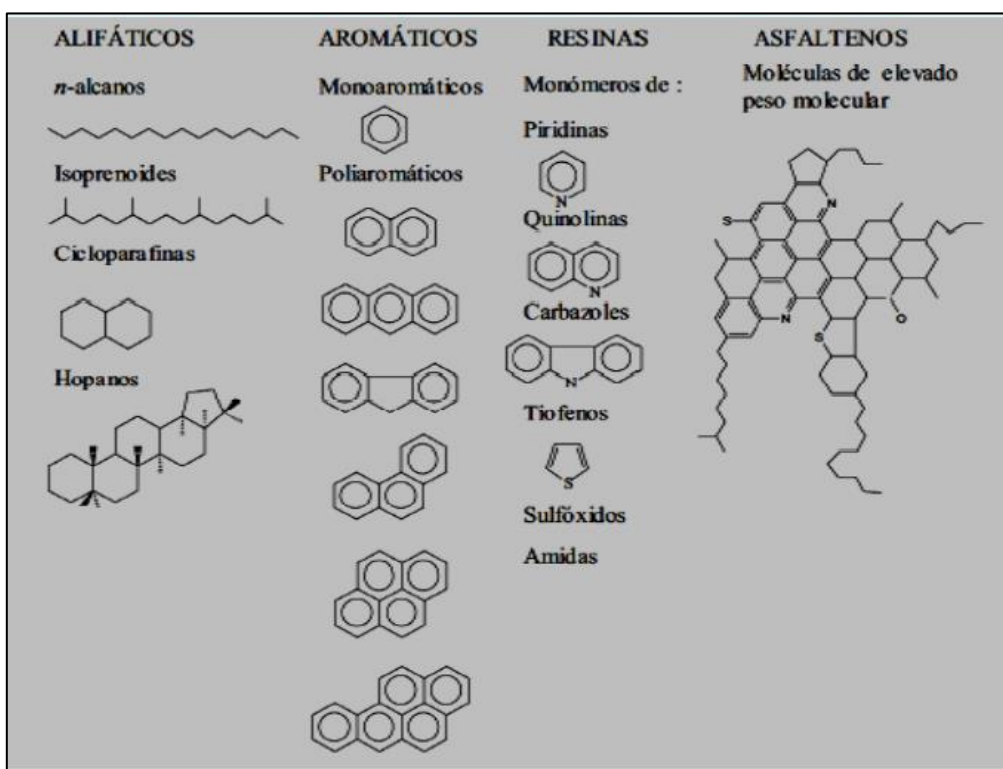


Figura 2. Fracciones de hidrocarburos presentes en el petróleo. (Cátedra: Gestión de Residuos y Efluentes-Especialidad en Ciencias Químicas con mención en Diagnóstico Ambiental, 2019)

Las propiedades más importantes para considerar del petróleo a la hora de un derrame son la viscosidad y densidad de este. Cuanto mayor sea el porcentaje de componentes livianos (ej. saturados de baja masa molar) y cuanto menor sea la proporción de asfaltenos menor será la viscosidad.

En cuanto a la densidad, en la industria petrolera se utiliza para definir petróleos crudos livianos o pesados, generalmente expresada en °API que es una unidad de densidad adoptada por el Instituto Americano del Petróleo. En la Tabla 2 se muestra el tipo de petróleo y densidad según los grados API.

Tipo de petróleo	Densidad (g/ml)	Grado API
Extrapesado	>1,0	<10
Pesado	0,92 a 1,0	<22
Mediano	0,87 a 0,92	<31
Liviano	0,83 a 0,87	<30
Superliviano	<0,83	>39

Tabla 2. Tipos de petróleos según °API. (IAPG(a), 2011)

En el caso del petróleo Escalante (petróleo característico de la cuenca Golfo San Jorge), es una clase de petróleo de 24 °API (petróleo mediano) y es bajo en el contenido de azufre. Con respecto al petróleo Tierra del Fuego (petróleo característico de la cuenca Austral) es un crudo más liviano que el anterior (petróleo superliviano) ya que posee una densidad mayor a 31,1 °API. (IAPG(a), 2011; ISI Oilfield Chemicals, 2022)

El petróleo tal como se extrae no puede ser utilizado, sino que se debe separar en mezclas más simples de hidrocarburos con diferentes propiedades físicas y químicas, cada una con usos específicos mediante un proceso de destilación fraccionada. Mediante este proceso se generan compuestos que serán usados como materia prima o combustibles: metano, etano y gases licuados del petróleo (propano y butano), gas oil liviano y pesado; naftas común, súper y ultra; fuel-oil, kerosene, y naftas para aviación. De las fracciones más pesadas se obtienen dos derivados muy importantes: los lubricantes (aceites y grasas) y el asfalto (utilizado para pavimentación de caminos). (Pujana, 2019)

A continuación, se presentan algunos componentes del petróleo con su denominación química, estado de agregación a presión y temperatura ambiente, punto de ebullición y los productos obtenidos en las destilerías. Cabe aclarar que la Tabla 3 sólo recopila los hidrocarburos estructuralmente más simples a presión atmosférica.

Denominación química		Estado normal	Punto aproximado de ebullición		Productos empleo primario
Metano	CH ₄	Gaseoso	-161°C	(-258°F)	Gas natural combustible / Productos petroquímicos
Etano	C ₂ H ₆	Gaseoso	-88°C	(-127°F)	
Propano	C ₃ H ₈	Gaseoso	-42°C	(-51°F)	GLP / Productos petroquímicos
Butano	C ₄ H ₁₀	Gaseoso	0°C	(31°F)	
Pentano	C ₅ H ₁₂	Líquido	36°C	(97°F)	Naftas de alto grado
Hexano	C ₆ H ₁₄	Líquido	69°C	(156°F)	
Heptano	C ₇ H ₁₆	Líquido	98°C	(209°F)	Gasolina natural (substancia base para combustibles para motores de combustión interna, turbinas)
Octano	C ₈ H ₁₈	Líquido	125°C	(258°F)	
Nonano	C ₉ H ₂₀	Líquido	150°C	(303°F)	
Decano	C ₁₀ H ₂₂	Líquido	174°C	(345°F)	
Undecano-N, Hendecano	C _n H _{2n}	Líquido	195°C	(383°F)	
Dodecano-N, Diexilo	C _n H _{2n}	Líquido	215°C	(419°F)	
Tetradecano-N	C _n H _{2n}	Líquido	252°C	(487°F)	Aceites lubricantes
Eicosano-N	C _n H _{2n}	Sólido	---	---	Parafinas

Tabla 3. Componentes del petróleo a presión atmosférica. (IAPG, 2009)

2.2 Transporte del petróleo y sus derivados

Las operaciones de transporte involucran el movimiento del petróleo desde el lugar de producción hacia las destilerías donde es procesado y desde las destilerías hacia los lugares donde los subproductos, obtenidos luego del procesamiento, se requieran. Existen dos medios de transporte primarios para el movimiento del petróleo crudo y sus subproductos: buques tanque y conductos. En este trabajo nos centraremos en los buques tanque destinados al transporte a granel de cargas líquidas y dentro de esta denominación se incluyen a los buques petroleros que se destinan al transporte de petróleo a granel en sus espacios de carga.

A nivel mundial, los buques petroleros son los mayores navíos de transporte que existen en la actualidad. Son enormes depósitos flotantes que pueden llegar a medir 350 m de largo o más y alcanzar las 500.000 toneladas de peso muerto.

Debido a la optimización de recursos en el transporte de cargas líquidas a granel, es que el casco del buque se utiliza como recipiente para el traslado. La principal característica de este diseño es la división del espacio interior en cisternas individuales, lo que permite separar los diferentes tipos de petróleo crudo o sus derivados. Históricamente, los buques petroleros eran de casco simple, pero a causa de algunos accidentes (sobre todo después del caso del petrolero estadounidense Exxon Valdés en la costa de Alaska) es que en la actualidad los diseños de los barcos son de doble casco. El espacio entre los cascos interior y exterior permite, de alguna manera, disminuir la probabilidad de que un derrame por grietas o fisuras, por ejemplo, llegue al mar, aunque no lo elimina por completo. (IAPG(a), 2011)

Para contribuir al mayor entendimiento de los procesos y/o procedimientos involucrados, a continuación, se presenta un esquema general, en perfil, planta y frente, de un típico buque petrolero:

Esquema de un buque petrolero

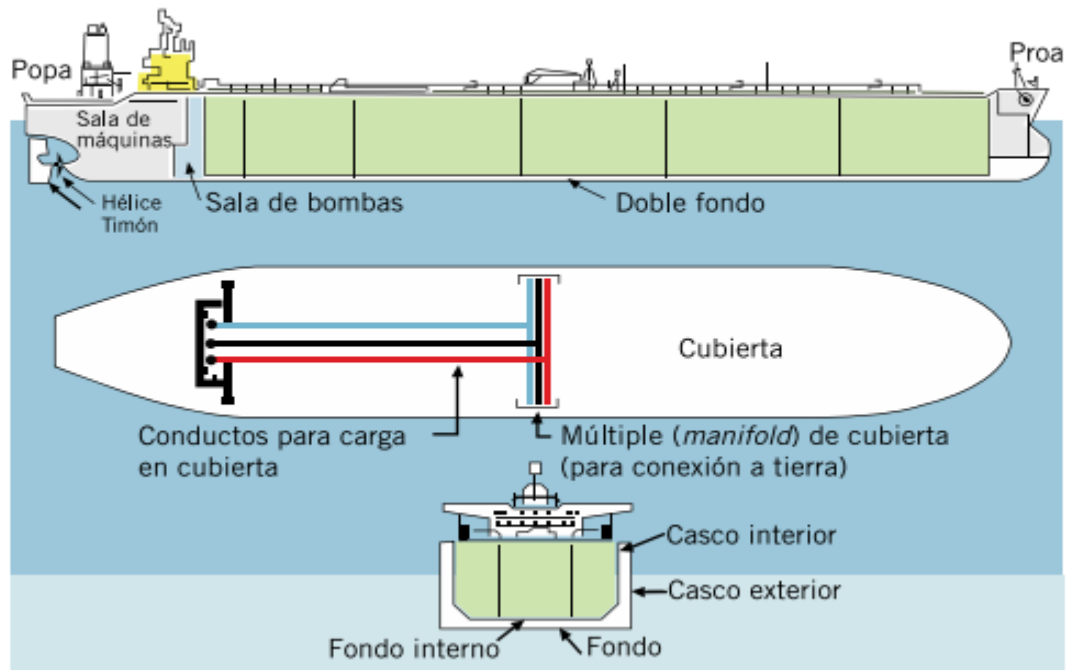


Figura 3. Esquema de un buque petrolero. (IAPG(a), 2011)

Como puede observarse, en la cubierta expuesta se encuentra una serie de líneas, relacionadas o no, con la carga:

- Línea de carga/descarga: Tuberías que cruzan toda la cubierta y que comunican a la sala de bombas y manifold con los tanques de carga.
- Manifold de carga: Ubicado en el centro de la cubierta y corresponde a la zona de válvulas que tienen conexión con todas las líneas de carga/descarga de los tanques para la distribución o extracción de la carga.
- Línea de lavado de tanques: La limpieza de los tanques se realizará con petróleo crudo o agua, según el tipo de buque y el producto transportado. Estas tuberías se reparten a las máquinas lavadoras de los tanques de carga. (Rerequeo Candia, 2009)

Los tanques de carga son los espacios donde se transporta el hidrocarburo y debido a la viscosidad de la carga transportada es que cuentan con calefacción para una mejor circulación de la carga. Además, del doble casco para mayor seguridad de los buques petroleros se han instalado tanques de lastre protectores que están situados alrededor de los tanques de carga como protección.

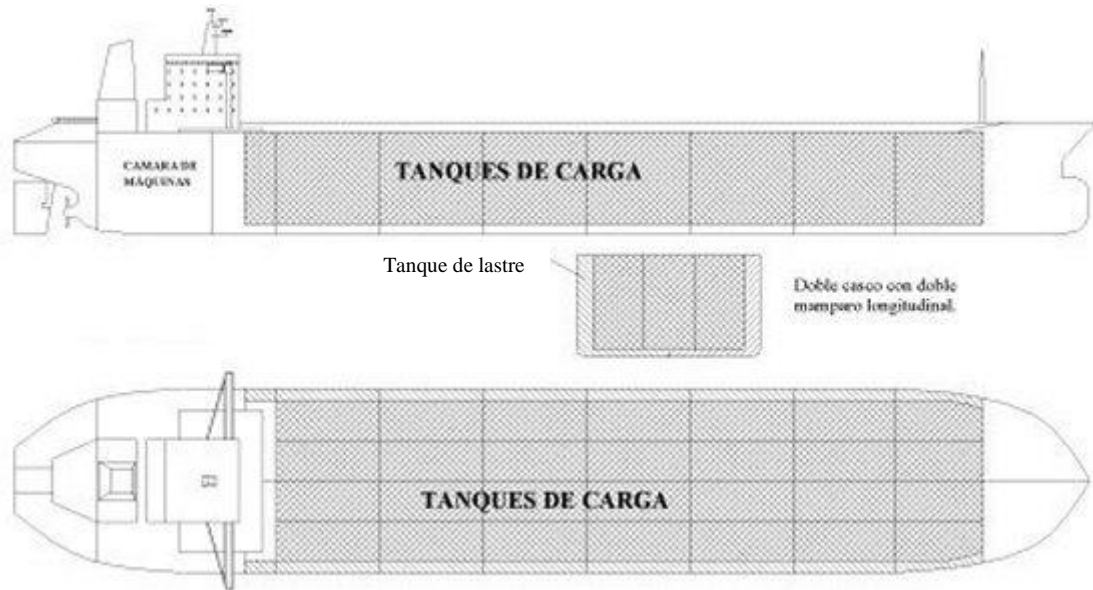


Figura 4. Visualización de los tanques de carga y de lastre de un buque. (Vidal, 2022)

Los buques pueden tener también, en la cubierta, la o las grúas que manipularán las mangueras de conexión que provee la terminal.

En la Figura 5 se muestran, además de los oleoductos y poliductos, las rutas marítimas por donde circulan los buques transportando combustibles desde los puntos de extracción hacia las refinerías y desde estas últimas hacia los sitios de consumo.



Figura 5. Red de oleoductos, poliductos y rutas marítimas para transporte primario de crudo y derivados, República Argentina, parte continental americana. (IAPG(a), 2011)

En la región patagónica se encuentran las boyas de carga/descarga en las terminales de Caleta Córdova (Chubut), Caleta Olivia (Santa Cruz), Punta Loyola (Santa Cruz) y bahía de San Sebastián, Río Cullen y Ushuaia (Tierra del Fuego). (Petrotecnia, 2004)

Es posible monitorear el trayecto de los buques a través de un servidor nacional AIS (Sistemas de Identificación Automática) de determinación del tráfico marítimo y fluvial en tiempo real de la República Argentina. Esta información proviene de los sistemas AIS instalados en los centros de control del tráfico, ubicados en las estaciones costeras de la Prefectura Naval Argentina. (Servicio Nacional AIS de la Prefectura Naval Argentina, 2021)

Este sistema permite ver gráficamente datos relacionados con la condición física y de navegación de los buques que están obligados a llevar el sistema AIS conforme las normas específicas de la Organización Marítima Internacional (OMI). En las siguientes imágenes pueden observarse la interfaz del servidor:



Figura 6. Servicio Nacional AIS donde se puede observar la posición de un buque o su recorrido y velocidad si están circulando. (Servicio Nacional AIS de la Prefectura Naval Argentina, 2021)

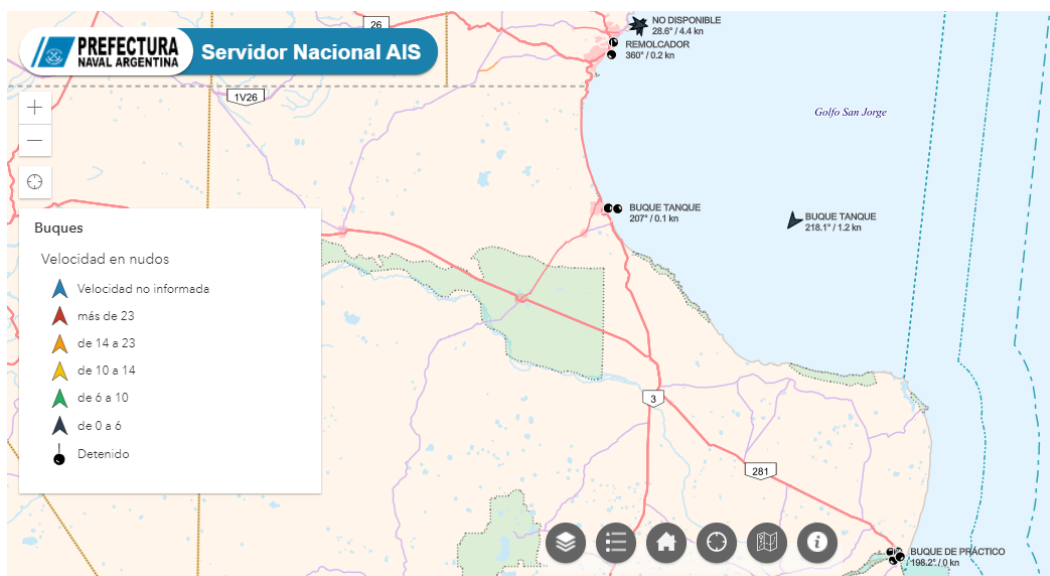


Figura 7. Imagen ampliada de los buques presentes en la zona de Comodoro Rivadavia, Caleta Olivia y Puerto Deseado (Imagen registrada el día 18/7/2021 a las 21 hs aprox.). (Servicio Nacional AIS de la Prefectura Naval Argentina, 2021)

2.3 Terminales

Las terminales son los sitios donde los buques petroleros cargan y descargan su contenido. Las operaciones de carga y descarga se inician mucho antes de arribar a la terminal, ya que existe una planificación de la estiba y un intercambio de información entre el buque y la terminal, que cubre todos los aspectos técnicos y de seguridad, que entrarán en juego una vez que el buque esté amarrado. Entre los aspectos a considerar se encuentra, la estabilidad de la nave, secuencia de los productos a cargar o descargar, líneas a usar, las cantidades que se manipularán, condiciones meteorológicas, etc. (Rerequeo Candia, 2009)

En el caso de las terminales de Caleta Olivia y Caleta Córdova, el petróleo que reciben de los productores de la cuenca del Golfo San Jorge es almacenado y preparado para ser bombeado desde las monoboyas de acero emplazadas en las proximidades de la costa a los buques. Dichas monoboyas funcionan como punto de acoplamiento entre la terminal y el buque; es decir, el crudo llega hasta la boya y desde allí se lo desplaza hacia el buque, que se amarra a la misma a través de unas mangueras flotantes y flexibles que permiten la transferencia del hidrocarburo hacia el buque petrolero.

Sobre el casco de la boya se encuentra una plataforma cuyos rodamientos permiten girar, reaccionando a los esfuerzos transmitidos por el buque que se encuentra expuesto a la acción combinada del viento, olas y corrientes marinas. A continuación, se presenta una imagen donde se visualiza una monoboya en primer plano en conexión con un buque tanque:



Imagen 1. Conexión de una monoboya con un buque tanque. (Buques petroleros. Operativa de carga y descarga de crudo, 2022)

El sistema se complementa finalmente con todos los equipos de señalización y sistemas de seguridad entre los cuales se destacan:

- Sistema de prevención de golpes de ariete
- Mangueras marinas doble carcasa y cupla de alivio
- Sistemas de telemetría
- Equipos para el control de derrames

La concesión de servicio establece que el petróleo almacenado en las instalaciones se encuentra en custodia de la terminal hasta el momento en que atraviese la brida de conexión al buque tanque. (Terminales Marítimas Patagónicas, 2022)

A continuación, se presenta un diagrama del equipamiento marítimo de una terminal característica:

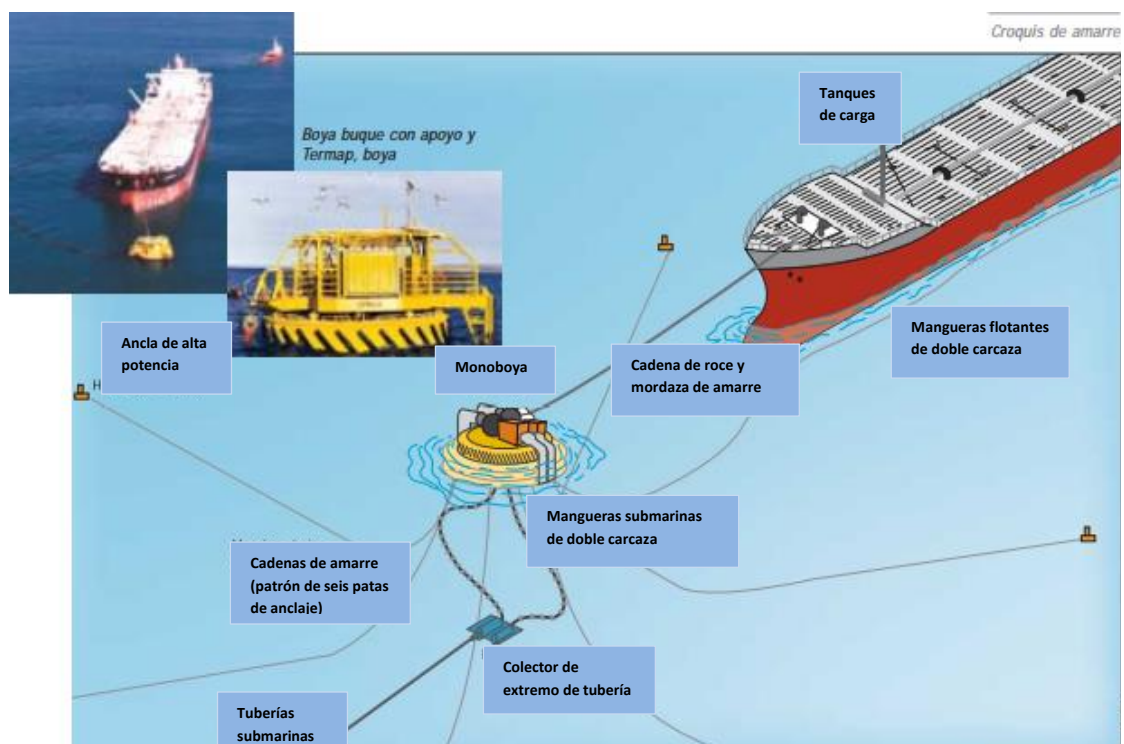


Figura 8. Diagrama del equipamiento marítimo de una terminal característica. Adaptado de (Petrotecnica, 2004)

2.4 Operaciones de carga, descarga y limpieza

Como se mencionó anteriormente, para llevar a cabo las operaciones de carga y descarga es crucial la elaboración de un plan de operaciones, el cual debe ser aprobado por el personal pertinente tanto del buque como de la terminal. Antes de realizar cualquier maniobra, deben estar establecidos perfectamente los responsables de llevar adelante cada tarea como así también el personal que estará constantemente supervisando.

En las operaciones de carga, lo primero que se llevará a cabo será la conexión de la manguera tierra-buque, para ello será necesario extraer las bridas ciegas tanto de la manguera como del manifold (ver Figura 3) del buque verificando que no exista hidrocarburo a presión en la línea.

Una vez realizada esta tarea, se procede a revisar y realizar la lista de chequeo supervisando todas las cuestiones de seguridad pertinentes.

Seguidamente se debe verificar que todas las válvulas, por donde pudiera ocurrir algún tipo de derrame, como por ejemplo las válvulas de descarga al mar o la válvula del manifold estén cerradas. A continuación, y con la coordinación adecuada entre el personal se abren las válvulas, del manifold en el caso del buque y la de descarga en el caso de la terminal para proceder a la transferencia. El caudal a transferir debe ser acordado previamente. (Vidal, 2022)

Mientras se está realizando la carga, se debe verificar constantemente que no estén ocurriendo filtraciones ni descargas al mar.

El gas desplazado por la carga que ingresa al tanque es venteado a la atmósfera para asegurar que la cubierta de carga quede libre de estos gases.

Si surgiera alguna complicación durante las tareas llevadas adelante se debe informar rápidamente al personal adecuado para tomar las medidas necesarias con el fin de normalizar las tareas.

Durante la tarea, se deberá llevar a cabo constantemente la comparación de los volúmenes cargados entre el buque y la terminal. Cualquier diferencia relevante debería ser informada ya que esto se podría traducir en filtraciones de la manguera, por ejemplo.

Antes de iniciar las operaciones de llenado de los tanques, se debe verificar las conexiones y comunicar a la terminal el momento adecuado para la reducción del caudal de la carga. Luego, se procede al cierre de las válvulas de la terminal y posteriormente las del buque. Si quedara algún remanente en las líneas, el mismo debería ser retirado por gravedad en lo posible. Finalmente, se hace el cierre con bridas ciegas y se realiza el sondaje de los tanques cargados.

Con respecto a la descarga, los procedimientos son similares a los de la carga en cuanto a las consideraciones para las conexiones y de seguridad a través de listas de chequeo con la diferencia de que en este caso se pondrá en funcionamiento la sala de bombas del buque y el sistema de gas inerte, el cual es una medida de seguridad para evitar incendios y/o explosiones debido a la inflamabilidad de los productos transportados, que estará en funcionamiento en todo momento. (Vidal, 2022)

Una vez finalizadas las tareas de descarga se procede al lavado de tanques de los remanentes de carga que pudieran haber quedado. El tipo de producto a utilizar para el lavado dependerá del tipo de producto transportado. Los efluentes generados deben ser drenados hacia los tanques designados.

Debido a algunos inconvenientes que se presentan con el uso de agua para el lavado de los tanques como, por ejemplo, la corrosión de la estructura interna del tanque es que se ha optado por un reemplazo del agua por el mismo crudo transportado. Una alta presión de lavado, combinado con los componentes solventes del crudo ha solucionado varios de los inconvenientes debido a la corrosión.

Actualmente, en los buques de nueva construcción (doble casco) se emplea el método siguiente: el buque parte de la terminal de descarga en situación de lastre separado, esto quiere decir que los tanques de lastre que están separados de los servicios de carga y combustible de consumo se llenan con agua de lastre (agua de mar) con el objetivo de que el buque no se traslade vacío. Para comprender las operaciones de lastre remitirse a la Figura 9 de Operaciones de lastre.

En una fase determinada de la travesía se realiza la limpieza de tanques con crudo. Las máquinas para lavado con crudo, que van fijadas en el interior de los tanques de carga, deberán de cubrir con su acción el total de la superficie interna de los tanques. La mezcla de crudo y residuos se bombea a los tanques de decantación que, en este caso concreto, hacen de tanques de almacenamiento de residuos. La mezcla resultante se completa con crudo en la terminal de carga, (es decir en el viaje de carga, los tanques de decantación *Slop van* van con carga también) y se descarga en la refinería. Este proceso de llenar el tanque de decantación con carga y mezclarla con los residuos se llama *Load on Top* (cargar encima). La refinería absorbe sin problemas la pequeña contaminación arrastrada. (Vidal, 2022)

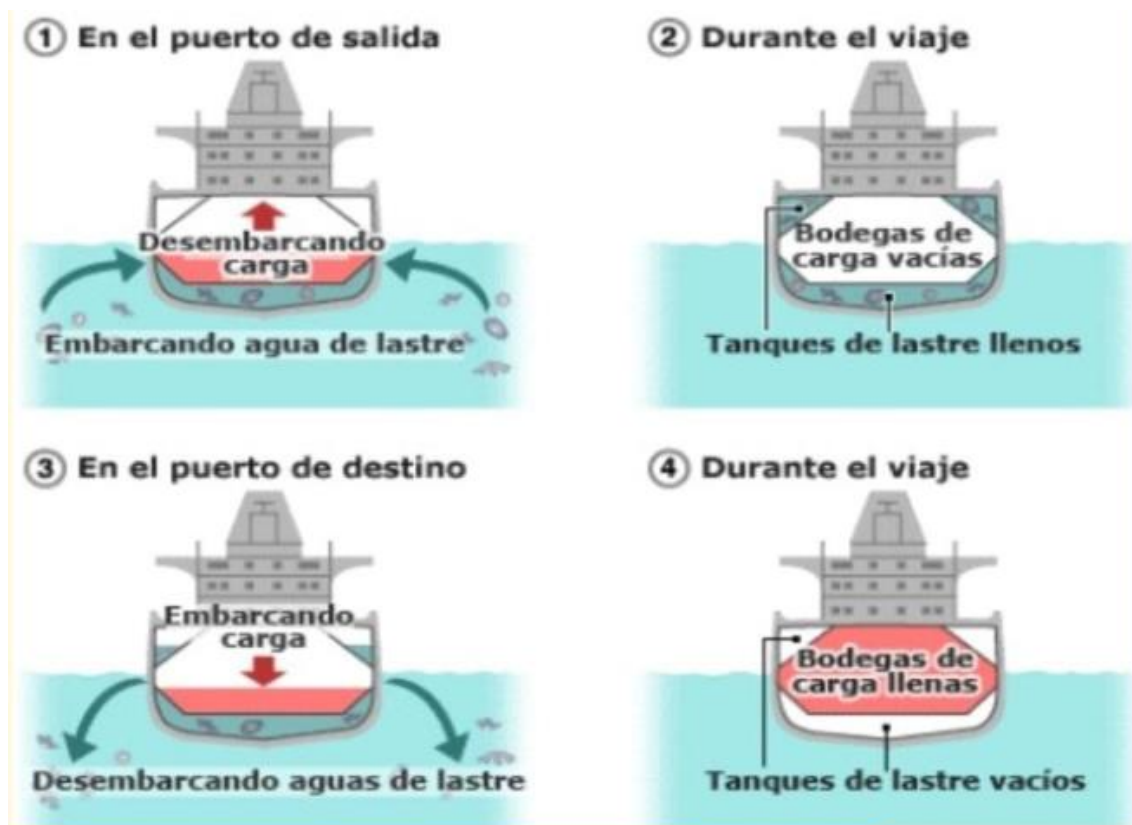


Figura 9. Operaciones de lastre. (Buques petroleros. Operativa de carga y descarga de crudo, 2022)

Por lo mencionado, hay que considerar, como posibles aportes al medio marino, a las aguas de sentina que son efluentes residuales generados por el lavado de los tanques de los buques como así también filtraciones, restos de combustibles, etc. La sentina es el compartimento inferior de un buque donde se juntan todos los desperdicios de los barcos. Según la Organización Marítima Internacional, las aguas de sentina pueden verterse al mar sólo si su contenido de petróleo residual es menor a 15 ppm sino deben ser tratadas en tierra. (Ludo Ingeniería, 2022; INTERPOL, 2007)

2.5 Posibles actividades que originan derrames

Constantemente el personal debe estar supervisando que no existan filtraciones que pueden surgir al comienzo o durante el desarrollo de las operaciones de carga y/o descarga. Estos pueden ocurrir, por ejemplo, por filtraciones en las válvulas, dilataciones en tuberías, válvulas o mangueras o por roturas por algún golpe de presión. Otro ejemplo de derrames puede ocurrir durante las operaciones de carga si es que las válvulas de corte no son cerradas a tiempo o si quedan mal cerradas.

Si el buque se encuentra en la terminal, en caso de derrame, se deberían llevar a cabo las siguientes acciones:

- Se comunica el incidente para parar las bombas, cerrar las válvulas o aislar las líneas involucradas.
- Se avisa al capitán y primer piloto del buque para proceder a tratar el derrame.
- Se prepara el equipo de combate contra incendios.
- Se notifica al personal de la terminal para llevar adelante la implementación de un plan de emergencia/contingencia. (Rerequeo Candia, 2009)

En la Figura 10 se muestran los principales factores que pueden derivar a una contaminación por buques petroleros:

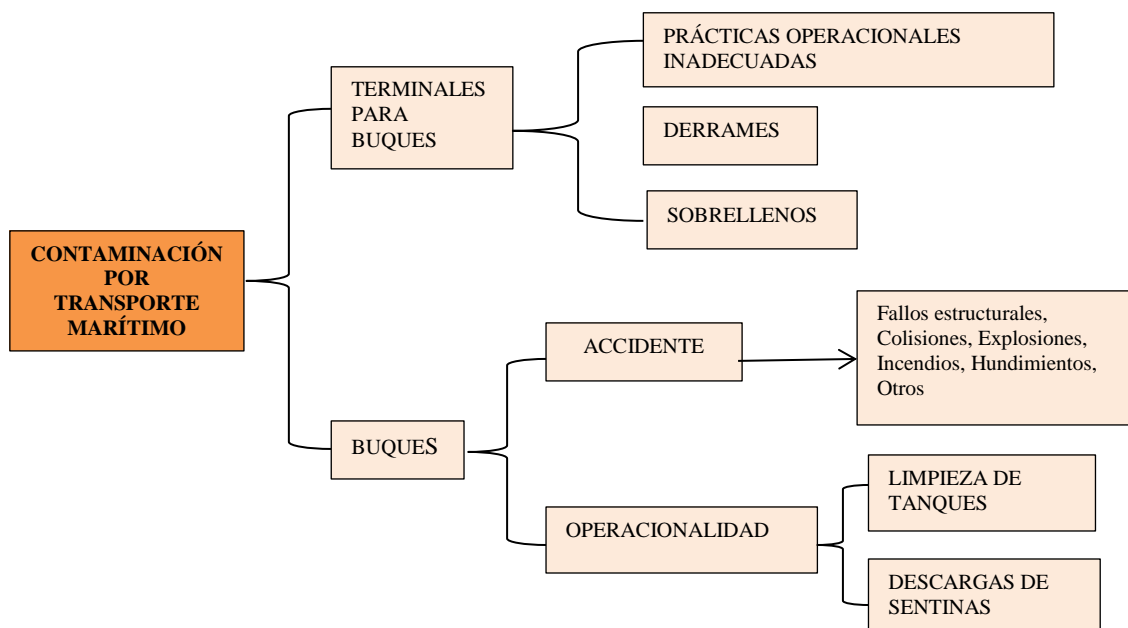


Figura 10. Factores que influyen en una contaminación por transporte marítimo. Adaptado de (Vidal, 2022)

Como se puede observar, la contaminación originada por el transporte marítimo puede deberse a las terminales para buques (es decir, terminales de carga/descarga) y/o a los buques. En el primero de los casos, los factores que influyen en una contaminación por derrames pueden deberse a prácticas operacionales inadecuadas durante las maniobras de carga y descarga en las terminales, derrames por filtraciones en las válvulas, rotura de tuberías por aumento de presión, dilataciones en tuberías, mangueras o brazos metálicos. Otras causas pueden ser los sobrelLENOS asociados a posibles rebalses por no cerrar la válvula de corte a tiempo o por quedar mal cerrada. Respecto a

los buques, los factores influyentes en una contaminación se deben a accidentes o a maniobras operativas deficientes. El primero de ellos, está asociado a fallos estructurales del buque, colisiones, explosiones, incendios con posibles hundimientos de la estructura total o parcial. Con relación a las maniobras operativas, la contaminación puede deberse a una deficiente ejecución en la limpieza de tanques o descargas de sentinas (aguas residuales) en condiciones inadecuadas.

Según el gobierno español, se estima que entre el 30 y 50% de los derrames de petróleo son directa o indirectamente causados por errores humanos (fallos en la navegación o el pilotaje), y entre un 20 y 40% son causados por fallos estructurales (fisuras del casco, corrosión), incendios, explosiones o mal funcionamiento del equipo. (Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico del Gobierno de España, 2022)

Teniendo en cuenta, algunos de los principales accidentes marítimos documentados a nivel internacional, en la Tabla 4 se resumen los factores que han originado los derrames y la posterior contaminación del mar y/o de las costas con petróleo. Cabe mencionar que frecuentemente no existe un único factor sino una conjunción de ellos, como el factor humano, problemas estructurales de los buques y las condiciones meteorológicas adversas.

Factor	Motivo	Caso
Colisión	Mientras realizaba maniobras en el muelle, el buque golpeó en su parte posterior debido al fuerte oleaje liberando petróleo crudo y fuel-oil pesado.	Jakob Maersk, Portugal, 1975 (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (a), 2022)
	El buque fue golpeado por una barcaza-grúa mientras estaba anclado debido a las condiciones climáticas adversas. La colisión produjo “pittings” (pinchazos o roturas) en 3 tanques del petrolero que contenían 3 crudos distintos.	Buque petrolero Hebei Spirit, 2007 en Hong Kong (Un Hyuk <i>et al</i> , 2012)
	Colisión entre un buque a granel y un buque pesquero ocasionaron un derrame de fuel-oil intermedio.	Golden Trader, Dinamarca, 2011 (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (a), 2022)
Fallo estructural	El buque petrolero embarrancó en un arrecife. El violento impacto fisuró y abrió 6 de sus tanques deteriorando a los demás y derramando una gran cantidad de petróleo crudo.	Torrey Canyon, Reino Unido, 1967 (Ing. Marítima Venezuela, 2022)
	El petrolero encalló frente a la costa tras un fallo del timón derramando petróleo crudo y fuel-oil pesado.	Amoco Cadiz, Francia, 1978 (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (a), 2022)
	El petrolero sufrió daños en el casco y producto de esto desarrolló una escora severa. Al cabo de unas horas el buque se partió en dos y se hundió liberando fuel-oil pesado.	Prestige, España/Francia, 2002 (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (a), 2022)
	El buque se partió en dos debido al sometimiento de las constantes tensiones por el fuerte oleaje al que estaba expuesto produciendo el derrame petróleo crudo.	Tasman Spirit, Pakistán, 2003 (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (a), 2022)
	El granelero encalló en la costa de Madagascar y a los pocos días sufrió un grave deterioro estructural provocando el derrame de fuel-oil pesado, diesel y lubricantes.	Gulsar Ana, Madagascar, 2009 (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (a), 2022)

Factor humano	El barco petrolero encalló en un arrecife debido a la desviación de la ruta planificada, para evitar bloques de hielo, y producto de esto se produjo la liberación de la carga transportada.	Exxon Valdez, Alaska, Estados Unidos, 1989 (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (a), 2022)
Explosión y factor humano	Explosión y hundimiento de una plataforma de perforación.	Derrame de Deepwater Horizon en el Golfo de México, 2010 (Mulabagal <i>et al</i> , 2013)
Explosión	El portador de crudo sufrió una explosión causada por una chispa eléctrica durante las tareas de limpieza del tanque provocando el derrame de petróleo crudo.	Haven, Italia, 1991 (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (a), 2022)
	Explosión de dos oleoductos en el puerto generándose un derrame de gran magnitud en el mar.	Dalian China, 2010 (Wang <i>et al</i> , 2013)
Exposición a condiciones climáticas adversas	Luego de un fallo del motor, el buque encalló y como producto del viento y mar embravecido se produjo la rotura del buque liberando petróleo crudo y combustible líquido pesado.	Derrame de Braer, Reino Unido, 1993 (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (a), 2022)
	Debido a una fuerte tormenta la cisterna Erika se partió en 2 provocando su hundimiento y derramando fuel-oil pesado.	Erika, Oeste de Francia, 1999 (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (a), 2022)
	El portacontenedores quedó atrapado por un tifón y encalló. Se rompieron los tanques de combustible (fuel-oil pesado), los tanques de lastre y las bodegas de carga. Se intentó reflotarlo sin éxito por lo que se declaró naufragado.	Agios Dimitrios 1, China, 2009 (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (a), 2022)

Tabla 4. Factores que dieron origen a derrames de relevancia. Fuente: elaboración propia

En líneas generales en nuestro país, y de acuerdo con la información disponible sobre accidentes marítimos, se puede hacer una clasificación de las causas que originan derrames en el mar. En la Figura 11 se muestra en porcentaje las principales causas de los derrames según el tonelaje. En el caso de derrames de hasta 700 toneladas, las mayores causas de derrames son las colisiones y operaciones de carga y descarga, y en el caso de derrames de más de 700 toneladas, además de las colisiones se producen por varaduras (encallamientos).

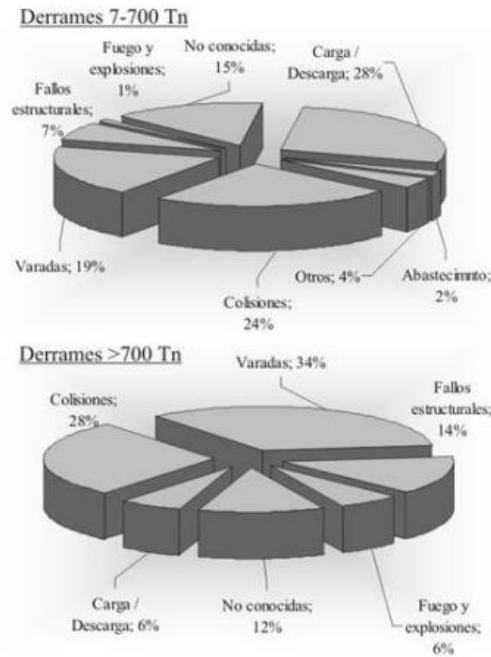


Figura 11. Origen de los derrames según la cantidad vertida. (de Larrucea, 2009)

La Prefectura Naval Argentina a través del estudio de diferentes casos ha podido determinar, en porcentaje, los distintos productos de petróleo presentes en los derrames, como puede observarse en la Figura 12. El fuel-oil y el crudo representan aproximadamente el 69 % de los aportes al medio marino.

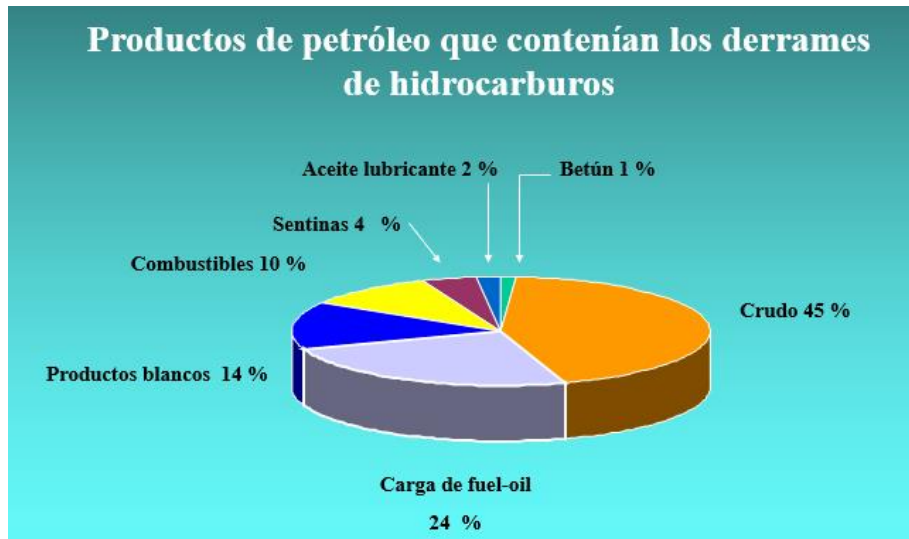


Figura 12. Productos de petróleo presentes en los derrames. (Comunicación verbal de Prefectura Naval Argentina, 2020)

3. PROCESOS DE METEORIZACIÓN Y DISTRIBUCIÓN AMBIENTAL DE PRINCIPALES CONTAMINANTES

Cuando ocurre un derrame de petróleo en el mar, el mismo sufre una serie de cambios físicos, químicos y biológicos, algunos de los cuales llevan a su desaparición total de la superficie del mar, mientras que otros hacen que persista. Estos cambios son debido a los procesos de meteorización y para ello es necesario definirlos ya que afectarán el comportamiento de un derrame de petróleo en el mar y determinarán el tipo de respuesta acerca de cómo se debe proceder con la limpieza/ recolección como así también los posibles efectos sobre los compartimentos del ambiente (agua de mar, sedimento, biota, etc.). (Fingas, 2013) Los tipos de procesos que ocurren dependerán de la cantidad y de las características físicas y químicas del producto derramado como así también de las condiciones ambientales (condiciones climáticas y marinas) predominantes al momento de ocurrido el derrame.

3.1 Descripción de los procesos de meteorización

Entre los procesos de meteorización que pueden modificar la naturaleza, composición y comportamiento de un derrame se encuentran la evaporación, emulsificación, dispersión natural, disolución, fotooxidación, sedimentación, interacción con minerales finos, biodegradación y la formación de bolas de alquitrán. (Stout y Wang, 2016; Zhang *et al*, 2015)

A continuación, se presenta un gráfico donde se visualizan los procesos a los que puede estar sometida una mancha de hidrocarburo en el mar y seguido de esto se explicará brevemente en qué consiste cada uno de estos procesos.

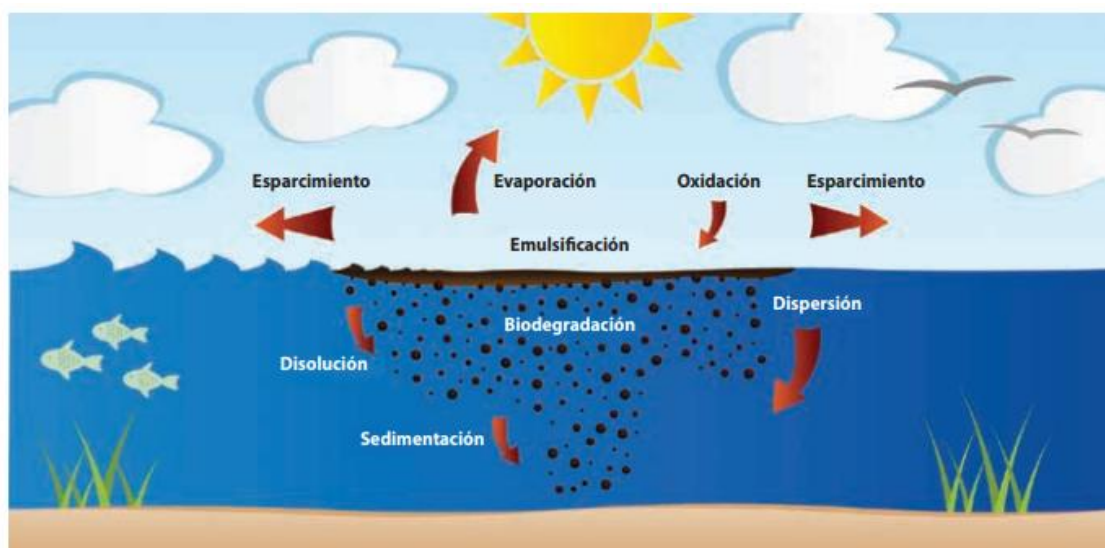


Figura 13. Actuación de procesos de meteorización sobre los hidrocarburos en el mar. (ITOPF- Promoting Effective Spill Response (b), 2022)

- Evaporación: Es uno de los primeros procesos en ocurrir y el de mayor relevancia en términos de meteorización para petróleos livianos o subproductos. Una vez efectuado este proceso tendremos el remanente que queda del derrame, en este caso, en el mar. A continuación, se presenta un esquema de las tasas de evaporación de distintos combustibles:

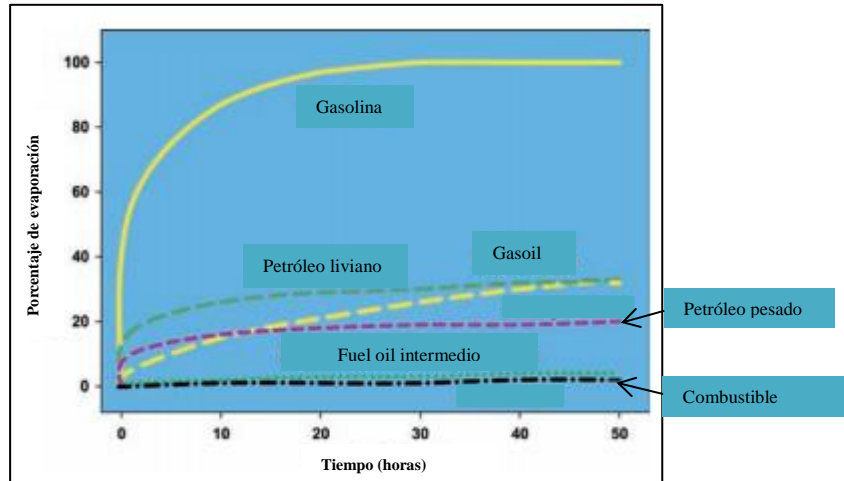


Figura 14. Tasas de evaporación de combustibles típicos a 15°C. Adaptado de (Fingas, 2013)

Como se puede observar en la Figura 14, la velocidad de evaporación es mayor para productos livianos (con puntos de ebullición inferior a 200-270 °C), como es el caso de la gasolina (nafta) ya que se demuestra que al cabo de un promedio de 24 hs se evapora prácticamente en su totalidad. En cambio, esta velocidad de evaporación es menor para el caso del producto Bunker C, que es el fuel-oil y es un combustible muy pesado y viscoso.

Otro análisis que podemos obtener del gráfico es que en las primeras horas la velocidad de evaporación es muy alta y luego se va ralentizando considerablemente a medida que avanza el tiempo. Se estima que en los primeros dos días ocurre, aproximadamente, el 80% de la evaporación.

Hay que tener en cuenta que este proceso afecta las características del producto derramado. Por ejemplo, si el 40% de un petróleo se evapora, su viscosidad podría aumentar considerablemente como así también su densidad afectando a los procesos de meteorización posteriores y a las técnicas de limpieza. (Fingas, 2013) Otro factor que afecta a la velocidad de la evaporación es la velocidad del viento y la temperatura del ambiente (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (b), 2022; Stout y Wang, 2016; De Freitas, 2009)

- Esparcimiento: El proceso de difusión o esparcimiento es mucho mayor para hidrocarburos fluidos de baja viscosidad como la gasolina o diesel, por ejemplo. Además de la tendencia natural de extenderse, las manchas también suelen moverse con las corrientes marinas y el viento.
- Emulsificación: Este es el proceso mediante el cual un líquido se dispersa en otro en forma de pequeñas gotas haciendo que el volumen de contaminante aumente en un factor de hasta cinco veces. (Fingas, 2013; ITOPF-Promoting Effective Spill Response (b), 2022) Si el producto resultante tiene una cierta estabilidad se denomina emulsión, de lo contrario, se tratará de una absorción de agua. La formación de emulsiones comienza con la energía del mar forzando la entrada de pequeñas gotas de agua en el petróleo dependiendo de la viscosidad del producto derramado. Las emulsiones a menudo forman una corteza de asfaltenos oxidados que inhibe la disolución, evaporación, fotooxidación y biodegradación de hidrocarburos en la fase oleosa a granel. (Stout y Wang, 2016) La formación de emulsiones de agua en hidrocarburos reduce la velocidad de otros procesos de meteorización, como por ejemplo la evaporación, y es el

principal motivo de persistencia de petróleos crudos livianos e intermedios sobre la superficie del mar y en la costa. (De Freitas, 2009)

- **Dispersión Natural:** Este proceso ocurre cuando se forman gotas finas de petróleo en la columna de agua por acción de las olas o turbulencia del mar. Es decir, que depende de las propiedades del petróleo y de la energía marina presente al momento del derrame, los petróleos livianos suelen tener mayor dispersión natural frente a petróleos denominados como pesados en presencia de rompientes. La problemática de esta dispersión de producto derramado es que, al cabo de un tiempo, las gotas de petróleo pueden elevarse y formar otra superficie o asociarse a sedimentos para luego precipitar. (Fingas, 2013) El aumento del área superficial que presentan los hidrocarburos dispersos también estimula otros procesos como la biodegradación, disolución y sedimentación. (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (b), 2022)
- **Disolución:** A través de la disolución, la masa de los componentes más solubles del petróleo (como ser compuestos de bajo peso molecular, aromáticos y algunos compuestos polares) se pierde debajo de la mancha de agua. La importancia radica en que los compuestos aromáticos (como son el benceno y tolueno) solubles son particularmente tóxicos para el ecosistema marino. Sin embargo, estos compuestos también son los más volátiles y se pierden muy rápidamente por evaporación, normalmente de 10 a 1.000 veces más rápido de lo que se disuelven. Como consecuencia, las concentraciones de hidrocarburos disueltos en agua de mar rara vez superan 1 ppm y la disolución no aporta una contribución importante a la eliminación del hidrocarburo de la superficie marina. (Fingas, 2013; ITOPF-Promoting Effective Spill Response (b), 2022; De Freitas, 2009)
- **Fotooxidación y formación de bolas de alquitrán:** Los hidrocarburos pueden reaccionar con oxígeno, lo que puede dar lugar a la formación de productos solubles o alquitranes persistentes. La luz solar estimula la oxidación, y aunque se produce durante la presencia completa del derrame, su efecto general sobre la disipación tiene poca importancia en comparación con otros procesos de meteorización. Incluso bajo luz solar intensa, las películas finas de hidrocarburo sólo se descomponen lenta y normalmente a un ritmo inferior al 0,1% diario. Las capas gruesas de hidrocarburos muy viscosos o emulsiones de agua en hidrocarburos tienden a oxidarse en residuos persistentes en lugar de degradarse, puesto que se forman compuestos con mayores pesos moleculares que crean una capa superficial de protección.
Esto puede observarse en bolas de alquitrán varadas en costas, que normalmente están compuestas de una corteza exterior sólida de hidrocarburo oxidado y de partículas sedimentarias que rodean un interior blando y menos meteorizado. (Fingas, 2013; ITOPF-Promoting Effective Spill Response (b), 2022)
- **Sedimentación e interacción con partículas minerales:** Las gotas dispersas de hidrocarburos pueden interactuar con partículas sedimentarias y materia orgánica suspendida en la columna de agua adquiriendo la densidad necesaria para hundirse lentamente en el fondo marino. Este hidrocarburo puede ser ingerido por organismos presentes en el plancton e incorporados a gránulos fecales que posteriormente se depositan en el fondo por lo que es uno de los procesos clave a largo plazo que dan lugar a la acumulación de hidrocarburo derramado en el entorno marino. Sin embargo, raras veces se observa un hundimiento masivo de hidrocarburo excepto en aguas poco profundas, cerca de

la orilla, principalmente como resultado de la interacción con la costa. (Fingas, 2013; ITOPF-Promoting Effective Spill Response (b), 2022; De Freitas, 2009)

- Biodegradación: Muchas especies de bacterias, hongos y levaduras metabolizan hidrocarburos del petróleo como fuente de alimento, aunque cada especie sólo puede utilizar una cantidad limitada de compuestos por lo que la degradación no es total.

Los hidrocarburos metabolizados generalmente se convierten a compuestos oxidados que pueden degradarse aún más, ser más solubles o acumularse en el derrame y muchas veces la toxicidad de estos productos resultantes es mayor que la de los compuestos originales.

Hay una diferencia fundamental entre mineralización y biodegradación. La primera de ellas consiste en una degradación total del petróleo en dióxido de carbono y agua, en cambio, en la segunda se generan compuestos intermedios y a menudo no hay una degradación completa como en el caso de la mineralización.

La tasa de biodegradación va a depender del tipo de producto derramado, de la temperatura y de la disponibilidad de oxígeno. En el agua, los niveles de oxígeno pueden ser muy bajos por lo que es un limitante en la biodegradación. Otro factor importante, es la disponibilidad de nutrientes como nitrógeno y fósforo, donde es más probable que se encuentren en las costas o tierra. No es un proceso que se genere a corto plazo y según el tipo de producto derramado puede demorarse en un período de semanas a años para su biodegradación total. (Fingas, 2013; De Freitas, 2009)

En la Figura 15 se muestran los procesos mencionados anteriormente en función del orden de importancia en términos de sus efectos en el balance de masa total y del tiempo. Es decir, que del análisis de esta información y entendiendo la dinámica e interrelación entre estos procesos se podría estimar si un derrame persiste o no sobre el ambiente.

Con relación a la figura, se puede observar que los procesos de evaporación son los más relevantes en las primeras horas de un derrame, esto ocurrirá en mayor proporción, sobre todo de los compuestos livianos.

Según la bibliografía, los procesos de evaporación en mayor medida y de disolución en menor medida son los procesos más importantes de intemperización y esto es lo que observamos en la imagen. Es decir, los componentes más livianos se evaporarán rápidamente y otros de los componentes se disolverán dependiendo de su solubilidad.

Otro de los procesos que ocurren inmediatamente luego del derrame, es el esparcimiento, aunque esto dependerá de las condiciones ambientales y marítimas del momento y de las características del hidrocarburo. Los procesos de evaporación y disolución se verán incrementados por el esparcimiento debido a que la superficie de exposición al agua y al aire se incrementa.

En la figura se muestra que los procesos de emulsificación, en primer lugar, se producen por la formación de un mousse de agua en petróleo (lila) hasta que se estabiliza. Después de un tiempo (días) y asociado a condiciones meteorológicas y marítimas se pueden generar emulsiones de gotitas de petróleo en agua (violeta) donde

la mezcla se vuelve a desestabilizar ayudando a que el petróleo se degrade más rápidamente.

Por último, los procesos de oxidación, biodegradación y sedimentación ocurren luego de transcurrido una semana, aproximadamente, desde el inicio del derrame y se extiende hasta varios años después dependiendo de las características de este.

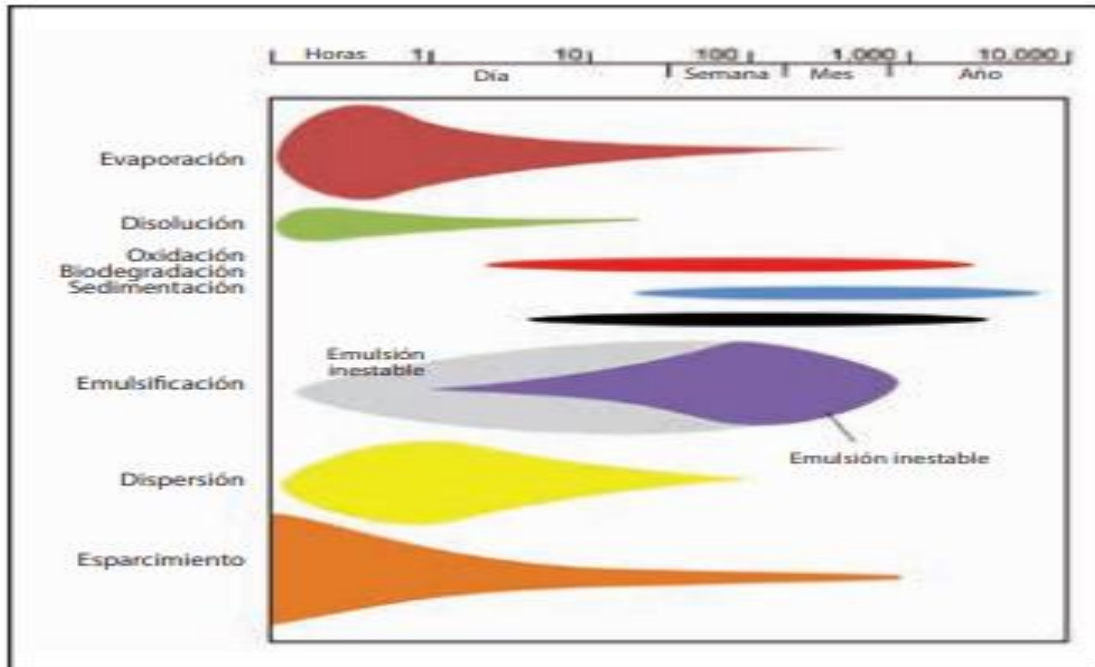


Figura 15. Procesos de meteorización en función del tiempo. (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (b), 2022)

Considerando los procesos de meteorización en algunos de los casos de derrames de petróleo documentados podemos mencionar el de Deepwater Horizon, en el cual una fracción del petróleo derramado nunca salió a la superficie para someterse a los procesos de evaporación, sino que fue arrastrado al mar profundo donde predominó la disolución. (Stout y Wang, 2016) Incluso, hasta la actualidad el crudo se ha ido depositando en una variedad de formas como emulsiones, manchas superficiales y bolas de alquitrán, sobre la costa de Alabama. (Mulabagal *et al*, 2013)

En el caso del derrame de petróleo de Hebei Spirit se determinó que la evaporación fue un proceso de meteorización dominante inmediatamente después del derrame. (Un Hyuk *et al*, 2012)

En el derrame ocurrido en Reino Unido por el buque Braer no se produjo una mancha sobre la superficie, sino que debido a la naturaleza del petróleo y la energía combinada del viento y las olas dispersó al petróleo en toda una columna de agua produciéndose una adsorción por las partículas de sedimento causando su hundimiento. (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (b), 2022)

3.2 Contaminantes en los distintos compartimentos ambientales

En la Tabla 5 se presentan los principales contaminantes que pueden entrar en contacto con los distintos compartimentos en el ambiente, teniendo en cuenta los procesos de meteorización a los cuales se somete un derrame de petróleo en el mar. Los contaminantes se mencionan de acuerdo a sus posibles estados de agregación:

Compartimento	Estado de agregación de los contaminantes		
	Sólidos	Líquidos	Gaseosos
Aire	Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) debido a que poseen una solubilidad y volatilidad bajas son contaminantes persistentes en partículas en suspensión como son los pirenos, antracenos, benzopirenos.	Hidrocarburos monoaromáticos como el benceno, tolueno.	Compuestos del petróleo cuyo punto de ebullición está por debajo de 270 °C o tienen presiones de vapor superiores a 0,1 mm Hg que tienden a evaporarse rápidamente por lo que en el compartimento aire podríamos encontrar alcanos menores a n-C15 (metano, etano, propano, butano) y compuestos aromáticos de uno o dos anillos que varían desde benceno, tolueno, xileno (BTEX) hasta alquilnaftalenos.
Agua	Compuestos de elevados pesos moleculares que dan origen a la formación de mousses o bolas de alquitrán creando así una corteza que dificulta la degradación.	Componentes del petróleo que a temperatura y presión ambientales son líquidos y/o con relativa solubilidad en agua como el benceno, las fracciones polares.	Por los procesos de emulsificación se pueden retardar las tasas de evaporación al incorporar pequeñas gotas de agua en el derrame permitiendo retener compuestos que son volátiles.
Sedimento	Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) debido a que poseen una solubilidad y volatilidad bajas son contaminantes persistentes en el sedimento o partículas de suelo. Presencia de asfaltenos de elevado peso molecular y resinas.	Componentes del petróleo que a temperatura y presión ambientales son líquidos tienden a permanecer en la superficie y/o a disolverse en el agua. Baja probabilidad de ocurrencia en sedimento.	Hay una baja probabilidad de encontrar componentes gaseosos del petróleo en el sedimento.
Biota	Resinas y asfaltenos debido a que los procesos de meteorización son muy lentos por lo cual poseen elevados tiempos de vida media. Esto se potencia si se adhieren a partículas de sedimento, lo cual favorece la interacción con la biota bentónica.	Componentes del petróleo que debido a sus características hidrofóbicas se asocian generalmente a partículas de sedimento, materia orgánica soluble o en suspensión y terminan formando parte de los tejidos de los organismos marinos como el fenantreno, antraceno, benzo(a)pireno, entre otros.	Hidrocarburos aromáticos volátiles y con relativa solubilidad en agua: benceno, tolueno, xileno (BTEX) que pueden interactuar con la biota.

Tabla 5. Distribución de los principales contaminantes en los distintos compartimentos del ambiente. (Viñas *et al*, 2012; Lozada *et al*, 2013; Stout y Wang, 2016)

4. EFECTOS

Como ya vimos en capítulos anteriores, el transporte de petróleo crudo y/o de sus derivados genera un riesgo de contaminación al ambiente marino por su ingreso al mar como consecuencia de maniobras operacionales inadecuadas o debido a distintos tipos de accidentes. (Lozada *et al*, 2013)

Cuando el petróleo ingresa a los ambientes marinos, se extiende y se reparte en varios compartimentos, como el agua de mar, el sedimento y biota, entre otros. Dependiendo de las propiedades físicas y químicas (particularmente viscosidad, densidad y composición química) de los petróleos crudos y/o sus derivados, de las condiciones meteorológicas y marinas al momento de ocurrida una liberación, y de los procesos de intemperización (descritos en el capítulo anterior) a los que estén sometidos es que estos derrames persistirán más en determinados compartimentos que en otros, muchas veces, incluso luego de realizados los procesos de limpieza. (Un Hyuk *et al*, 2012; Stout y Wang, 2016; Fingas, 2013)

En general, esto afectará a las actividades recreativas y comerciales como la pesca o el turismo causando un serio impacto económico y un fuerte impacto visual. Además, y sumado a los efectos de impregnación del derrame, están los efectos tóxicos por lo cual el impacto se agravará sobre el ecosistema marino y la vida humana afectando la diversidad y la variabilidad de los sistemas biológicos y su susceptibilidad a la contaminación. (Iantanos *et al*, 2008)

4.1 Tipos de efectos

Los efectos de los hidrocarburos del petróleo sobre el medio ambiente marino pueden ser de 2 tipos: agudo o crónico teniendo en cuenta el período de exposición y carga de contaminante.

El efecto de tipo agudo se debe a la exposición a una alta concentración de los compuestos tóxicos durante un corto período de tiempo, por ejemplo, luego de un derrame. Los organismos con mayor riesgo de sufrir las consecuencias de este tipo de toxicidad son las aves y los mamíferos marinos, quienes están en constante relación con la superficie del mar, que es donde se encuentran mayormente localizados los hidrocarburos. El contacto del recubrimiento de las plumas de las aves y el pelaje de los mamíferos con el petróleo ocasiona la pérdida de su capacidad de aislamiento, provocando muerte por hipotermia. Parte de estos compuestos pueden dispersarse en la columna de agua quedando confinado en aguas poco profundas y ocasionando narcosis y mortalidad de la fauna marina. Según un informe elaborado por CENPAT, se menciona que “Además, existe riesgo de asfixia, ahogo e intoxicación por la ingestión de los hidrocarburos. Por otra parte, cuando el petróleo impacta en la costa, las algas e invertebrados bentónicos resultan muy afectados y pueden sufrir mortalidad masiva.” (Lozada *et al*, 2013; ITOPF-Promoting Effective Spill Response (c), 2022)

Los distintos compuestos presentes en el petróleo crudo también pueden representar un riesgo para la población luego de un derrame. Por ejemplo, los hidrocarburos monoaromáticos y alifáticos de cadena corta son compuestos volátiles, por lo que representan un riesgo de exposición inmediata por sus efectos tóxicos

agudos, especialmente en condiciones de tormenta o de fuerte oleaje. Pueden causar depresión del sistema nervioso central, irritación de las mucosas y la piel, y efectos sobre el sistema respiratorio incluyendo ataques de asma. Un artículo sobre las consecuencias toxicológicas en la salud humana del derrame del Golfo de México menciona que los tiempos de vida media de los hidrocarburos monoaromáticos y alifáticos son cortos y no se bioacumulan por lo que los riesgos sobre la salud de la población son generalmente bajos. (Goldstein *et al*, 2011) El petróleo, también, puede liberar sulfuro de hidrógeno, el cual presenta efectos neurotóxicos a corto y largo plazo. (Lozada *et al*, 2013; ITOPF-Promoting Effective Spill Response (c), 2022; Owens *et al*, 2016)

En cambio, la toxicidad crónica, ocurre debido a la exposición a bajas dosis de los contaminantes durante períodos prolongados, por ejemplo, luego de ocurridos los procesos de intemperización. Sus efectos incluyen el retraso de la madurez sexual, la pérdida de la capacidad reproductiva, o el desarrollo de enfermedades como cáncer, disrupciones endócrinas, malformaciones y anormalidades en el desarrollo de los organismos que habitan el ecosistema contaminado. (Lozada *et al*, 2013; ITOPF-Promoting Effective Spill Response (c), 2022)

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) planteó valores de referencia luego del derrame del Golfo de México en relación a los riesgos que ocasiona la exposición a compuestos contaminantes en el medio ambiente marino para la salud humana. Existen distintos y posibles escenarios de exposición de la población a los contaminantes en los ambientes costeros. El primero de ellos, puede deberse al contacto directo con el agua y/o sedimento debido a actividades clasificadas como de alta exposición, como son la recolección manual de mariscos o actividades recreativas en la playa, o de baja exposición, como por ejemplo los deportes náuticos. Las vías de exposición principales consisten en el contacto dérmico y la ingestión incidental, aunque existen otras vías posibles como por ejemplo la inhalación de partículas o de compuestos volátiles. Un segundo escenario de exposición a efectos toxicológicos de un derrame de petróleo es debido a la acumulación de los contaminantes a través de la cadena trófica por la ingesta de peces y moluscos conteniendo compuestos tóxicos bioacumulables como, por ejemplo, hidrocarburos poliaromáticos (HAP) que son muy persistentes y pueden bioacumularse en altas concentraciones. Estos compuestos pueden causar cáncer y efectos reproductivos y sobre el desarrollo. Además, el petróleo suele contener trazas de metales pesados como el cadmio, mercurio y plomo, que igualmente tienden a acumularse en organismos acuáticos representando así un riesgo a la población debido a su ingestión. Por último, un tercer escenario de exposición está dado por el personal y los voluntarios involucrados en las actividades de limpieza ante un derrame de importancia por el contacto directo. (Lozada *et al*, 2013)

Por otra parte, los dispersantes utilizados en la limpieza luego de ocurrido un derrame contienen detergentes, surfactantes y destilados del petróleo, los cuales pueden tener efectos irritantes en el sistema respiratorio. Otros efectos a corto y mediano plazo causados por el derrame están relacionados con la interrupción de las actividades y el estrés psicológico de la población, en particular debido al efecto negativo sobre el modo de subsistencia de la población afectada, por ejemplo, en el caso del derrame de Caleta Córdova que afectó las actividades de los recolectores artesanales. (Lozada *et al*, 2013)

4.2 Riesgos para la salud humana

Los principales peligros para la salud derivados de un derrame de petróleo incluyen: inflamabilidad, presencia de vapores explosivos, gas de sulfuro de hidrógeno (más pesado que el aire) en crudos ácidos, exclusión de oxígeno, distintos grados de toxicidad y la naturaleza resbaladiza del petróleo derramado lo cual puede producir accidentes. Los primeros cuatro de estos peligros son generalmente amenazas de muy corta duración, especialmente para derrames ocurridos en ambientes abiertos como el marino.

Las vías de exposición de los seres humanos a los componentes tóxicos son: inhalación de vapores, contacto dérmico directo, absorción a través de la piel o los ojos o ingestión. Al igual que con otros peligros, el riesgo de una exposición tóxica es mayor inmediatamente después de un derrame, particularmente para productos que contienen compuestos aromáticos volátiles como es el caso del benceno. (Owens *et al*, 2016)

A continuación, se presenta en la Tabla 6, algunos de los principales síntomas agudos por la exposición a un derrame de petróleo y/o derivados:

Tipos de exposición	Síntomas agudos
Inhalación	Vértigo, somnolencia, vómitos, tos, dolor de cabeza, pérdida del conocimiento, confusión.
Contacto con piel	Dermatitis de contacto y erupciones cutáneas debido a una breve exposición. Absorción, enrojecimiento y quemaduras cutáneas debido a un mayor período de exposición.
Contacto con ojos	Enrojecimiento, dolor, quemaduras profundas graves.
Ingestión	Dolor abdominal, sensación de quemazón, diarrea, náuseas, shock o colapso.

Tabla 6. Síntomas agudos por tipo de exposición. Adaptado de (Varela Castro, 2007; Murray, 2011)

Hay que tener en cuenta que no todos los HAP presentan el mismo grado de toxicidad por sus diferencias de estructuras, debido a sus características hidrofóbicas se asocian generalmente a partículas de sedimento o a los tejidos orgánicos de los organismos. Los HAP de bajo peso molecular exhiben un potencial carcinogénico bajo, aunque es importante considerarlos debido a su toxicidad aguda. Por otra parte, los HAP de mayor peso molecular (por ejemplo, los que contienen entre 3 y 7 anillos de benceno) resultan activamente carcinogénicos debido a la formación de metabolitos reactivos que se fijan en el ADN causando mutaciones genéticas. Sin embargo, hay que tener en cuenta que estos últimos compuestos poseen una alta viscosidad y baja capacidad de dispersión por lo que se incorporan con menos facilidad a los tejidos y de esta manera estarían menos biodisponibles en comparación con otros compuestos. (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (c), 2022)

La EPA ha identificado 16 compuestos de HAP considerados como contaminantes prioritarios (como fenantreno, pireno, criseno, entre otros) estableciendo así valores de referencia en función de la suma de estos 16 HAP. (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (c), 2022; Viñas *et al*, 2012)

Los niños son particularmente vulnerables a los efectos toxicológicos debido a sus características fisiológicas (tasas metabólicas más altas y un sistema nervioso central en desarrollo) y conductuales distintivas que los colocan en mayor riesgo que otras personas. Por ejemplo, ciertos parámetros fisiológicos, como una frecuencia

respiratoria más rápida, los pone en riesgo de inhalar mayores cantidades de sustancias peligrosas y a una rápida absorción a través de su piel pudiendo generar un profundo impacto negativo sobre el desarrollo. (Murray, 2011)

Otro estudio demuestra que los impactos negativos sobre la salud de las personas continúan aún a largo plazo. En dicho estudio se analizó la relación de la exposición a hidrocarburos totales, material particulado, aromáticos policíclicos y compuestos orgánicos volátiles en los trabajadores que desarrollaron tareas de respuesta y limpieza del derrame de petróleo del Golfo de México en el año 2010 con el riesgo de enfermedades coronarias. Según los resultados hubo 312 primeros ataques cardíacos (infarto de miocardio autoinformado y diagnosticado por un médico, o enfermedad coronaria mortal) comprobada durante el período de estudio, 2010-2016 por lo que la hipótesis considerada es que las exposiciones ocurridas durante el derrame de petróleo de Deepwater Horizon aumentaron el riesgo de enfermedad coronaria. (Strelitz *et al*, 2019)

Hay resultados que demostraron que, durante el primer y segundo día después del derrame de Braer ocurrido en Reino Unido en 1993, la población informó principalmente dolores de cabeza, irritación de la garganta y picazón en los ojos. (Aguilera *et al*, 2010)

En el caso del derrame del buque Erika, hay resultados que indicaron que el 7,5% de los trabajadores expuestos a las tareas de limpieza experimentó algún tipo de herida y el 53% algún problema de salud (30% de dolor lumbar, 22% de migraña, 16% de dermatitis). Además, informaron en menor grado irritación ocular (9%), problemas respiratorios (7%) y náuseas (6%). En este derrame, se determinaron los 16 HAP seleccionados por la EPA de EE. UU en muestras de arena, agua y la superficie de las rocas contemplando así siete posibles escenarios de exposición. (Aguilera *et al*, 2010)

En la catástrofe del petrolero Prestige, las regiones costeras densamente pobladas de España, así como las costas francesas vecinas, con intensa actividad de extracción de recursos marinos y turismo, fueron afectados. Se realizaron varios estudios después de este accidente con el fin de evaluar los posibles efectos sobre la salud humana. Los trabajadores encargados en la limpieza de aves presentaron trastornos neurovegetativos y lumbalgia y además se evaluó la prevalencia de enfermedades respiratorias inferiores incluso después del accidente. (Aguilera *et al*, 2010)

4.3 Riesgos para la biota

La exposición de peces, moluscos, bivalvos y crustáceos a concentraciones bajas de los componentes más tóxicos de los hidrocarburos puede provocar el deterioro de diversas funciones fisiológicas como, por ejemplo, afectación en la respiración, movimiento y reproducción además de aumentar la probabilidad de que se produzcan mutaciones genéticas en huevos y larvas. (Estrucplan, 2022; ITOPF-Promoting Effective Spill Response (c), 2022; Whitehead, 2013)

Debido a las condiciones marinas, como puede ser un fuerte oleaje, en las zonas de los arrecifes, los corales pueden quedar expuestos naturalmente a las partículas dispersas del petróleo. En corales contaminados con hidrocarburo pueden ocurrir

niveles subletales tales como, la interferencia con los procesos reproductivos, comportamiento anormal y crecimiento reducido y retenido.

Las aves son particularmente vulnerables a la contaminación por hidrocarburos. La causa más común de muerte es por ahogo, hambre o reducción de las propiedades aislantes y termorreguladoras por daños del plumaje (hipotermia). Además, el contacto directo de un pájaro con componentes de petróleo puede producir quemaduras y absorción de elementos químicos tóxicos a través de su piel. Los principales efectos internos como resultados de la ingestión de petróleo son, aspiración pulmonar o absorción de componentes tóxicos. Aunque visualmente son menos claros que los efectos externos, resultan igualmente peligrosos para la vida de las aves y a menudo son más difíciles de tratar. Estas alteraciones incluyen daños en el riñón, variaciones en las funciones hepáticas, pulmonías por aspiración, obstrucción de las vías respiratorias e irritación del intestino. También se produce anemia debido a la oxidación de la hemoglobina que produce el crudo ingerido. (Estrucplan, 2022)

Por otra parte, debido al impacto del petróleo en las costas, los mejillones y otros moluscos que se adhieren a rocas u objetos pierden su capacidad de adhesión y caen al fondo, perdiendo su capacidad de alimentarse. (Estrucplan, 2022; Whitehead, 2013)

Las comunidades fotosintéticas que viven al fondo de un cuerpo de agua también pueden ser afectadas por un derrame de petróleo debido a que la densidad de los hidrocarburos imposibilita la absorción de energía solar reduciendo así la fuente de alimento y el aporte de oxígeno. (Greenpeace, 2022)

4.4 Consecuencias de los derrames

Los efectos ecotoxicológicos de los grandes derrames de petróleo (7-700 y > 700 ton.) han sido ampliamente considerados y detallados en diversos estudios de derrames relevantes como por ejemplo, Exxon Valdez, Prestige, Braer por mencionar algunos, aunque no sucede lo mismo con los derrames pequeños más comunes y recurrentes teniendo en cuenta que estos representan aproximadamente el 80% de todos los derrames registrados aunque muchas veces estos pequeños derrames pueden pasar desapercibidos y no se informan. Por esto, y considerando que estos últimos pueden tener consecuencias igual de importantes es que se realizó un estudio titulado *Efectos ecotoxicológicos inmediatos de los derrames de hidrocarburos de corta duración en la biota marina* cuyo objeto fue la evaluación de los efectos de los pequeños derrames mediante dos liberaciones controladas al mar, independientes de 5 m³, de petróleo crudo en los años 2008 y 2009 en un área de la Zona Económica Exclusiva de los Países Bajos del Mar del Norte. Haciendo uso de ensayos biológicos y de análisis bacteriano y químico estándar pudieron detectar una alta biodisponibilidad y toxicidad del petróleo disuelto y disperso de manera inmediata al derrame (dentro de las 24 hs) e incluso hasta 8 m por debajo de la mancha. Se observó una disminución selectiva del plancton marino, igualmente de relevante que para los grandes derrames. Con estos resultados se pudo demostrar que incluso los derrames considerados como pequeños (< 7 ton.) tienen efectos biológicos adversos inmediatos y es probable que su naturaleza recurrente afecte el funcionamiento del ecosistema marino. (Brussaard *et al*, 2016)

A nivel local, considerando el derrame ocurrido en el año 2007 en Caleta Córdova se conoce que hubo una gran afectación, tanto de la salud humana como de la biota en general debido a la gran cantidad de aves empetroladas, incluso los vecinos manifestaron que comenzaron a registrarse enfermedades crónicas entre los pobladores. Esto último lo adjudicaban a los diluyentes que fueron utilizados para la limpieza de la mancha de petróleo siendo los más afectados, los niños con afecciones en la piel y vías respiratorias. (Scandizzo, 2017)

5. METODOLOGÍAS ANALÍTICAS

Cuando hablamos de derrames en el mar podemos mencionar dos categorías: los derrames de fuentes conocidas y los derrames “misteriosos”, es decir, aquellos de los cuales no conocemos su fuente. Para cualquiera de los dos casos, es fundamental realizar una adecuada toma de muestras para su posterior análisis en laboratorios debidamente habilitados.

Como ya se explicó en el capítulo 3, cuando los hidrocarburos y sus derivados se derraman en el ambiente, se someten rápidamente a alteraciones físicas y químicas por la exposición al viento, la luz solar, las olas y otras fuerzas naturales por lo que se pueden ver alteradas sus características. La mayor tasa de cambio durante este proceso de meteorización, en la mayoría de los casos, ocurre dentro de las primeras horas hasta el primer día después de un derrame. Por esta razón, es ideal que, ante la ocurrencia de un derrame, la toma de muestras, tanto del derrame como la de las posibles fuentes como pueden ser buques sospechosos que se encuentren en la zona del derrame o que hayan circulado por el lugar previamente, sea realizada con celeridad para determinar su origen. Por lo tanto, de ser posible, se necesita que la frecuencia de toma de muestras sea lo más cercana al evento de derrame. Para seleccionar estas “posibles fuentes o fuentes sospechosas” puede ser de utilidad, además de las imágenes satelitales, los medios informáticos de visualización, por ejemplo, de la ubicación de los buques que hayan circulado por el sitio, información que está en conocimiento, en nuestro país por medio del Servicio AIS de la Prefectura Naval Argentina mencionado en el inciso 2.2. (Owens *et al*, 2016; Daling *et al*, 2016; INTERPOL, 2007)

Es importante tener en cuenta que una vez que los derrames de petróleo entran en contacto con el ambiente marino, se distribuyen en distintos compartimentos dependiendo de las características del producto derramado, del lugar donde se produce el derrame y de las condiciones climáticas. A continuación, se presenta la Figura 16 en la cual se observa la evolución del derrame de petróleo del Exxon Valdez en 1989. Se puede apreciar que el 50% del petróleo fue biodegradado/fotodegradado mientras que el 36% del total se distribuyó entre el aire, costa, se dispersó en el agua y en sedimento. Sólo el 14% fue recuperado. De aquí surge la necesidad de conocer la evolución de los derrames y la importancia de programas que puedan simular dicha evolución.

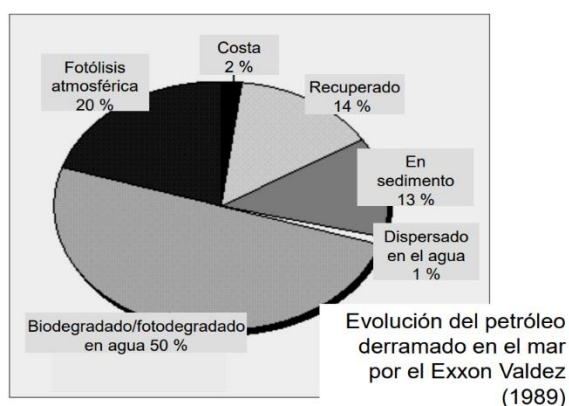


Figura 16. Evolución del derrame de petróleo del Exxon Valdez, 1989. Adaptado de (Bailey *et al*, 2002)

5.1 Diseño de un plan de muestreo

Las actividades de muestreo pueden aumentar considerablemente durante accidentes significativos involucrando a diversas autoridades e instituciones lo cual puede generar situaciones confusas, por lo tanto, es crucial coordinar las actividades para evitar la duplicación de trabajo, así como para evitar perder oportunidades de muestreo importantes. Tal coordinación también podría ayudar a aliviar la preocupación pública y la propagación de rumores que a menudo ocurren durante los principales derrames debido a la posible peligrosidad implicada. (Daling *et al*, 2016)

Un diseño de muestreo adecuado durante un derrame de petróleo debe realizarse para una variedad de propósitos, incluyendo los siguientes:

- Seguridad laboral: cuando sea necesario, el derrame debe ser analizado para establecer si existen riesgos para la salud del personal de respuesta a derrames de petróleo. La sustancia puede ser inflamable, o puede contener contaminantes tóxicos y representar así un peligro para la salud si se inhalan o se exponen a la piel.
- Responsabilidad penal del contaminador: en caso de derrames "misteriosos", el contaminador responsable debe, si es posible, ser identificado y responder por el derrame. Esto se puede hacer comparando el análisis químico de muestras del derrame con muestras recolectadas de fuentes sospechosas.
- Responsabilidad económica del contaminador: los resultados del muestreo a menudo se han utilizado como base para reclamos de indemnización contra el contaminador. Estos reclamos pueden referirse a los costos asociados con medidas de respuesta y limpieza, o daños a la propiedad, pesquerías, áreas recreativas, etc. (Daling *et al*, 2016)

Un ejemplo de diseño de plan de muestreo para un derrame marino "misterioso", o sea aquel del cual no se conoce fehacientemente su fuente, podría incluir los siguientes elementos:

- Los investigadores primero identifican y luego descartan sistemáticamente fuentes potenciales, incluyendo tráfico de embarcaciones que pasaron en las proximidades, fuentes sumergidas tales como filtraciones naturales, subsuelo, tuberías y pozos, y/o naufragios. Es importante obtener muestras de cada uno de los tanques de un buque sospechoso, ya que es posible que ninguno de los hidrocarburos proporcione una coincidencia con el producto derramado, pero sí una mezcla de varios. En cuanto a la cantidad de muestras que deben tomarse de los buques variará en función del tipo de buque, por lo que se debe poder contar con los planos de los buques implicados, como así también del registro de hidrocarburos y los diagramas de tuberías de los tanques internos con el objetivo de muestrear los buques en su totalidad. Otra consideración importante en cuanto a la toma de muestras en buques es que, en los tanques de sentinas, de decantación o en los separadores es aconsejable tomar una serie de muestras a diferentes niveles del tanque para obtener una muestra representativa debido a que la composición de los hidrocarburos puede variar considerablemente. (INTERPOL, 2007)
- Todo el personal involucrado en el muestreo debe estar capacitado para garantizar que el muestreo sea realizado correctamente. Esto también es algo que

seguramente será cuestionado durante cualquier posible procedimiento legal posterior a un derrame de petróleo. Por lo tanto, es fundamental contar con personal especialmente autorizado para asegurar un muestreo exhaustivo de las fuentes sospechosas a bordo. (Daling *et al*, 2016)

- El muestreo tomado en el mar debe incluir muestras de las mayores concentraciones (manchas más voluminosas) de hidrocarburos debido a que, por lo general, estas deberían estar menos meteorizadas. Además, se debería tomar muestras de diferentes puntos del derrame para obtener una colección de muestras representativas y muestras del agua de mar limpia, es decir, fuera de la zona de la mancha. También se recomienda recoger muestras del petróleo encallado en las áreas afectadas e incluso de la fauna afectada. En cuanto a la cantidad de muestras que se deben tomar, esto debe ser establecido mediante procedimiento o lo que la Autoridad de Aplicación determine, aunque lo recomendable es que en cada punto el muestreo se haga por triplicado.
- Las muestras se analizan para determinar el tipo de producto y su grado de meteorización y para comparar los resultados de las huellas dactilares de los hidrocarburos con las obtenidas del análisis de las muestras sospechosas de ser la fuente. Esta información es vital para determinar si la fuente era un combustible viscoso o una carga de un barco, o si podría provenir de una fuente subterránea como una tubería, naufragio o filtración. Un análisis del grado de meteorización puede proporcionar información acerca de la edad o el tiempo relativo que el petróleo estuvo flotando en el agua. Esta información puede ser utilizada, junto con otros parámetros para calcular la trayectoria inversa (desde el punto de observación del derrame hasta su fuente) y poder estimar las áreas de ubicación del origen de la contaminación, o sea su fuente. (Owens *et al*, 2016)

5.2 Técnicas de muestreo

Para el muestreo, hay varias técnicas posibles, a continuación, se mencionan algunas de ellas:

- Bolsa corneta de polietileno: Si el clima o la situación del derrame permiten que el muestreador pueda acceder al derrame de manera segura desde un bote de muestreo más pequeño (por ejemplo, un bote abierto de hombre al agua o un bote auxiliar), el derrame se puede muestrear usando una corneta de polietileno, como se muestra en la Imagen 2.



Imagen 2. Muestreo de un derrame con corneta de polietileno. En la imagen de la derecha se observa la transferencia de la muestra con un embudo para eliminar el agua libre de la emulsión. (Daling *et al*, 2016)

- Uso de un balde de muestreo con línea: Si no es posible bajar a la superficie del mar con un pequeño bote de muestreo, se pueden tomar muestras, como se muestra en la Imagen 3, desde un barco utilizando un recipiente limpio como por ejemplo un balde de polietileno con una línea.

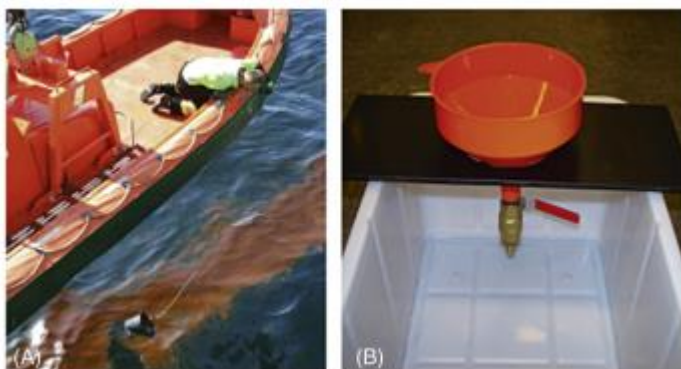


Imagen 3. Muestreo de derrame superficial utilizando un balde con una línea (con un pequeño orificio en el fondo para drenar el agua libre). A la izquierda se observa un embudo separador. (Daling *et al*, 2016)

Para el caso del petróleo muy viscoso, bolas de petróleo y bolas de alquitrán en la superficie del mar no se recomienda utilizar las técnicas mencionadas anteriormente. A continuación, se sugieren algunas alternativas:

- Uso de una bandeja o botella de muestra: En la Imagen 4, se puede ver cómo obtener una muestra con una bandeja de aluminio o una botella de muestra para extraer bolas de petróleo, bolas de alquitrán y petróleos viscosos espesos.

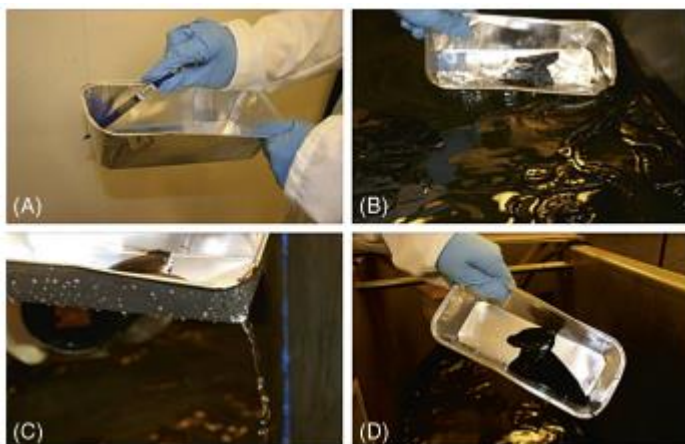


Imagen 4. Uso de una bandeja de aluminio para toma de muestras de petróleos altamente viscosos. (Daling *et al*, 2016)

Para el caso, en que el petróleo derramado se haya esparcido para formar una película delgada (metálica, arcoíris o “brillo plateado”) en la superficie del mar, se recomiendan técnicas de muestreo especializadas para obtener muestras de calidad, como se observa en la Imagen 5. Deben utilizarse redes especiales, ya sea de Teflon® o Trefzel® de material polimérico de tetrafluoroetileno de etileno (ETFE), denominado más comúnmente red de Teflón. En general, es preferible acercarse a la superficie para el muestreo (con bote, por ejemplo) pero si esto no es posible existe la opción de utilizar una caña de pescar.

No se deben usar almohadillas absorbentes de polipropileno (PP) tradicionales, ya que los compuestos orgánicos en dicho material pueden interferir con los procesos analíticos posteriores en el laboratorio.



Imagen 5. Uso de red de Teflón con un broche y una línea para la toma de muestras de una película delgada de petróleo derramado. (Daling *et al*, 2016)

El muestreo también puede realizarse desde plataformas aéreas como se mencionan a continuación:

- Lanzamiento de boyas de muestreo desde aeronaves: Algunos países (por ejemplo, Suecia) tienen un sistema para dejar caer boyas de muestreo en un derrame de petróleo desde un avión, ver Imagen 6. Este sistema consiste en una boya flotante con paracaídas y un sistema de posicionamiento AIS (Sistema de Identificación Automática). La boya está recubierta con una red de teflón que adsorbe el petróleo de la superficie.



Imagen 6. Lanzamiento de boyas de muestreo en un derrame de petróleo desde un avión. (Daling *et al*, 2016)

- Uso de un dispositivo de muestreo de helicóptero: En la imagen 7 se observa un dispositivo de muestreo danés que se puede lanzar con una línea desde un helicóptero. Consiste en tres botellas conectadas por el cuello a un bloque de polietileno. Debido a la flotabilidad de las tres botellas vacías, inicialmente el aparato flota horizontalmente sobre la superficie del agua, permitiendo que el agua y la capa superficial del petróleo de la película fluyan hacia la botella de muestreo. Después del llenado, las botellas se hunden, por lo que las aberturas se dirigen hacia arriba, de modo que el agua ya no puede entrar ni salir de las botellas. En condiciones adversas (ejemplo, mar embravecido o películas delgadas), se puede conectar una red de teflón al muestreador.

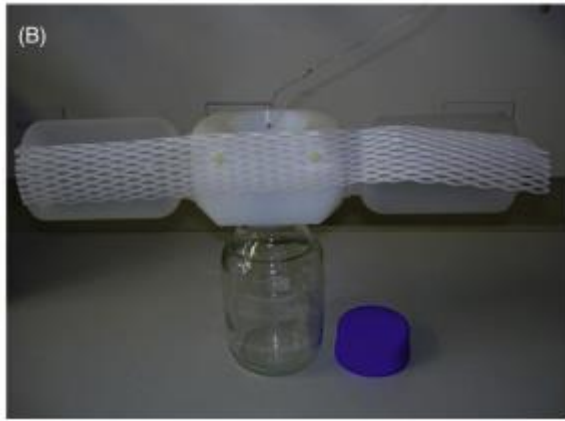


Imagen 7. Dispositivo de muestreo danés. (Daling *et al*, 2016)

Para el muestreo a bordo de embarcaciones, posibles fuentes sospechosas, sólo se debe utilizar personal especialmente autorizado y capacitado para obtener muestras, como ya mencionamos anteriormente. Las muestras deben tomarse a bordo de los barcos teniendo en cuenta las normas de seguridad vigentes. Para el éxito de una investigación de derrames de petróleo es de suma importancia que se rastreen todas las fuentes sospechosas del derrame en la medida de lo posible y que se tomen muestras de referencia. A veces, durante el muestreo a bordo de un buque, es necesario obtener la asistencia de un miembro de la tripulación bajo la supervisión adecuada por ejemplo para tanques o espacios en áreas peligrosas. Incluso, hay casos en donde se recomienda que el muestreo sea realizado preferiblemente por la propia tripulación del barco, pero debe ser estrictamente supervisada por el personal responsable con el fin de evitar manipulaciones. Algunas de las técnicas mencionadas en la bibliografía son:

- Muestreo a través de la tubería de salida en el fondo del tanque: Una muestra del fondo de un tanque puede ser la forma más segura de obtener una muestra representativa y puede ser obtenida a través de una corriente lateral de la tubería de salida en el fondo del tanque.
- Muestreo en tanques a través de sondas: También puede ser posible tomar muestras usando un colector y un tubo de vidrio de 10 ml. El colector se utiliza con una cinta métrica de acero equipada con un gancho de carabina y un cable de tierra que siempre debe estar conectado al casco del barco.

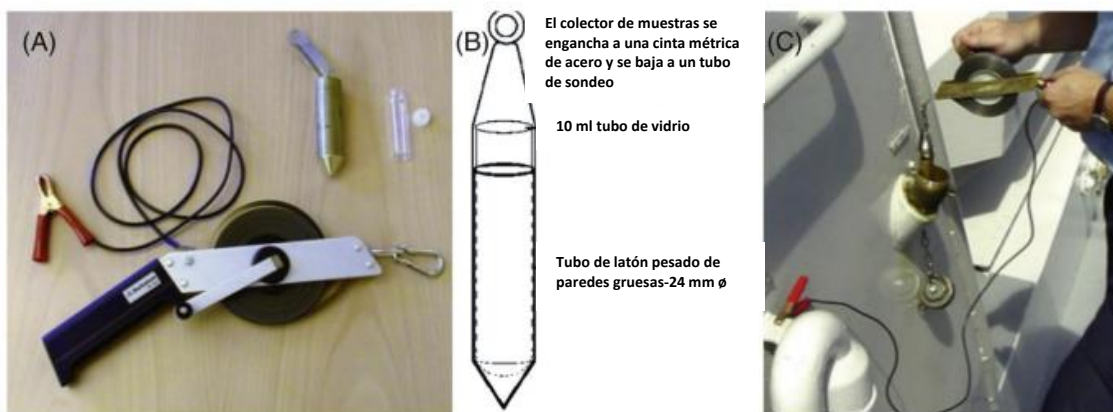


Imagen 8. (A) Equipo para tomar muestras a través de tubos de sondeo. (B) Muestreo con el tubo de vidrio. (C) Muestreo a través del tubo de sondeo y la línea de puesta a tierra enganchada al casco de barco. Adaptado de (Daling *et al*, 2016)

En la Imagen 9, se muestra una forma más segura de obtener una muestra representativa de la carga dentro de un tanque y es utilizando un muestreador especialmente diseñado (volumen de 100 ml) de latón con válvulas unidireccionales en la parte inferior y superior, que se abren cuando se baja el muestreador al tanque y se cierran automáticamente cuando éste se levanta. De esta forma se puede obtener muestras en varias profundidades de los tanques. Esto es importante si existe la sospecha de que el contenido del tanque no es homogéneo.

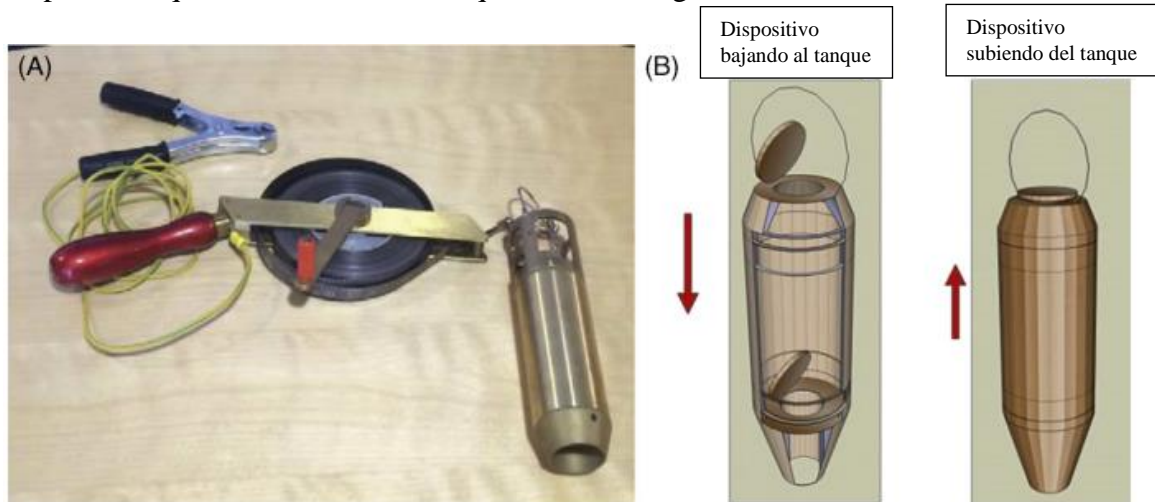


Imagen 9. Equipamiento para toma de muestras. Adaptado de (Daling *et al*, 2016)

Una vez definidas las fuentes a muestrear es fundamental velar por la integridad de las pruebas, en relación con el procedimiento en la toma de muestras como así también definir la cantidad, el personal calificado como mencionábamos anteriormente, registrar los datos en la cadena de custodia y seleccionar un laboratorio acreditado. (INTERPOL, 2007)

Para mantener la integridad de la muestra y permitir su posterior análisis, resulta necesario cumplir protocolos de manejo y almacenamiento correctos como así también registrar mediante fotos o videos todo el proceso de la toma de muestras además de documentar cronológicamente toda la información en una cadena de custodia. En primer lugar, el almacenamiento de muestras es una etapa que forma parte integral del muestreo ya que la muestra a analizar se coloca inmediata o directamente en el envase de almacenamiento para minimizar la contaminación cruzada y degradación. Para esto se puede contar con botellas de vidrio limpias o esterilizadas con tapa de teflón. En simultáneo con esta etapa se debe realizar el etiquetado por lo que es necesario rotularlas con una etiqueta en la que debe figurar, como mínimo, número o nombre del caso, número de la muestra, fecha y hora de la toma de muestra, descripción del lugar donde se tomó la muestra (ejemplo tanque), nombre de la persona responsable de tomar la muestra y del testigo para evitar confusión además del llenado correspondiente de la cadena de custodia. Este paso es fundamental debido a que, dependiendo de la magnitud del derrame y de la cantidad de fuentes sospechosas se podría llegar a contar con una cantidad considerable de muestras, además de que podría ser un punto de cuestionamiento legal si no está bien ejecutado o no se ha llevado a cabo tal cual lo mencionado en el plan de muestreo. Se recomienda, además, realizar un inventario paralelo de las muestras por ejemplo en formato de hoja de cálculo. (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (d), 2022; Daling *et al*, 2016)

Por último, las botellas de vidrio deben ser embaladas cuidadosamente para su transporte para evitar rotura, pérdida o degradación de las muestras. Es importante, tener en cuenta que no deben utilizarse recipientes de plástico para evitar contaminaciones externas y que parte de los hidrocarburos se adhieran al mismo recipiente. (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (d), 2022; Daling *et al*, 2016)

En caso de que las muestras no puedan ser entregadas de inmediato a un laboratorio para su análisis pueden ser almacenadas por un breve período de tiempo en un lugar oscuro y fresco preferentemente a una temperatura de entre 2 y 7 °C. (INTERPOL, 2007)



Imagen 10. La obtención de las muestras de un buque es extremadamente técnica y potencialmente peligrosa por lo que únicamente debe ser realizada por personal especializado. (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (d), 2022)

5.3 Análisis de laboratorio

El paso siguiente, es el análisis de las muestras que debe llevarse a cabo en un laboratorio especializado y certificado, en conformidad con normas vigentes para el análisis de las muestras como es el caso de las normas ASTM, por ejemplo, la denominada D5739-06 (ASTM International, 2022). El laboratorio utilizará diversas técnicas analíticas (este tema se desarrollará en el siguiente ítem) para identificar los hidrocarburos y así, a través de la comparación de los resultados de los análisis de las muestras del derrame con las muestras de las posibles fuentes sospechosas, llegar a estimar el origen del derrame. Cabe aclarar, que los análisis de los resultados no es tarea sencilla ya que como mencionamos anteriormente los hidrocarburos sufren distintos procesos de intemperización por lo que es necesario tener en cuenta esto para realizar una interpretación adecuada de los resultados, la cual deberá estar plasmada en un informe final del laboratorio. (INTERPOL, 2007)

La selección del laboratorio idóneo que se encargará de llevar a cabo el análisis de las muestras debe ser acordada por todas las partes involucradas. Como requisitos a considerar para la selección de este, puede considerarse el prestigio y/o reconocimiento a nivel nacional e internacional, si cuenta con los equipos necesarios para el análisis de las muestras, como por ejemplo GC/FID (cromatografía de gases con detector de ionización de llama) o GC/MS (cromatografía de gases asociado a un espectrómetro de masas), procedimientos y controles de calidad y elaboración de un informe final.

Es fundamental que para mantener una alta calidad del muestreo y análisis de los resultados se incorporen dos elementos clave:

- Control de calidad para garantizar que se apliquen procesos y procedimientos para comprobar que los distintos aspectos del muestreo y análisis se realicen de manera correcta mediante una auditoría de procesos.
- Control de calidad para garantizar que el muestreo y análisis se ajusten a los objetivos previamente planificados. (INTERPOL, 2007)

Estos procedimientos son servicios de apoyo que aseguran que el tipo, la cantidad y la calidad de los datos sean adecuados para cumplir con los objetivos del diseño del muestreo y sean defendibles científica y legalmente. (Owens *et al*, 2016; IPIECA (a), 2020)

Algunos laboratorios nacionales y regionales habilitados, teniendo en cuenta las consideraciones mencionadas anteriormente, para llevar a cabo análisis de este tipo son:

- Laboratorio del Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI). *Página web:* <https://www.inti.gob.ar/areas/servicios-industriales/quimica-y-ambiente/quimica>
- Laboratorio Regional de Investigación Forense-Poder Judicial de la Provincia de Santa Cruz. *Página web:* <https://www.jussantacruz.gob.ar/index.php/102-laboratorio-inicio/572-laboratorio-regional-de-investigacion-forense>
- Laboratorio de la Prefectura Naval Argentina. *Página web:* <https://www.argentina.gob.ar/prefecturanaval>
- Laboratorio Centralizado de Química Orgánica y Cromatografía (LACQOC). *Página web:* <https://cenpat.conicet.gov.ar/laboratorio-centralizado-de-quimica-organica-y-cromatografia-lacqoc/>

6. HUELLAS DACTILARES

La toma de huellas dactilares comenzó a partir de la década de 1970 debido a una mayor conciencia ambiental y a regulaciones más estrictas. El avance de las metodologías analíticas, análisis de datos e instrumentos de interpretación de datos permitieron que el desarrollo de las huellas tenga un auge importante constituyéndose así una herramienta fundamental para diversos usos, por ejemplo, identificación de fuentes de origen de derrames en el mar.

El papel de las huellas dactilares variará dependiendo de las circunstancias y características del derrame. En el caso de un derrame de fuente conocida, la toma de huellas dactilares será útil para establecer el alcance espacio-temporal de su impacto en el ambiente. En cambio, para el objetivo de este trabajo que son los casos de derrames “misteriosos”, las huellas dactilares se pueden usar para comparar la “huella” de un petróleo derramado mediante la recolección de muestras de petróleo (manchas, mousses, brillos, etc.) con las de múltiples fuentes candidatas. Una coincidencia de huellas entre el derrame “misterioso” y una posible fuente debería ser complementado con otras líneas de evidencia como teledetección o modelado de trayectoria para dar mayor confiabilidad al análisis de datos y los resultados obtenidos para determinar las correspondientes responsabilidades.

Hay que considerar que las investigaciones de derrames “misteriosos” generalmente ocurren a corto plazo (días o semanas) por lo que hay que tener en cuenta los efectos de la meteorización vistos en el capítulo 3.

La aplicación de huellas dactilares en derrames de petróleo implica una comprensión de los factores que contribuyen a las características del petróleo y por ende a su huella. En la siguiente figura se muestran los grandes cuatro factores que afectan a las huellas dactilares en un derrame, algunos de ellos influyen en su huella antes de su liberación al ambiente (génesis del petróleo y procesos de refinación) y otros, después (meteorización y mezcla).

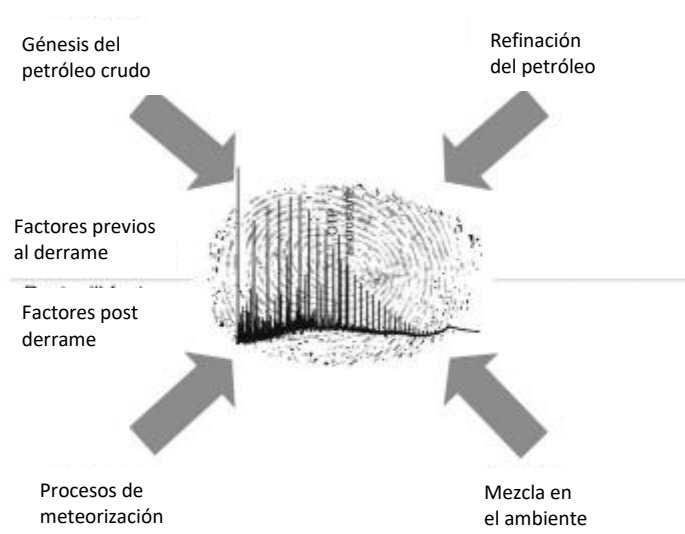


Figura 17. Diagrama que representa los factores que afectan a las huellas dactilares en investigaciones de derrames de petróleo. Adaptado de (Stout y Wang, 2016)

Las metodologías analíticas para la toma de huellas dactilares de un derrame han evolucionado considerablemente en conjunto con las utilizadas por los geoquímicos en aplicaciones de exploración y producción. Actualmente, uno de los métodos más desarrollados consiste en la cromatografía de gases de columna capilar en conjunto con una espectrometría de masas de baja resolución (GC/MS) lo que permite medir compuestos específicos que se encuentran a bajas concentraciones en los hidrocarburos como son los HAP y biomarcadores. Particularmente en este trabajo nos centraremos en estos últimos. (Stout y Wang, 2016)

6.1 Biomarcadores

Cada petróleo exhibe una huella dactilar única ya que su composición varía ampliamente dependiendo de las fuentes de origen, del régimen térmico durante su generación, de la migración y las condiciones del yacimiento. La mayoría de los constituyentes del petróleo sufren cambios en su estructura química a través del tiempo como resultado de varios factores, entre los que se encuentran, la biodegradación y meteorización, sin embargo, hay algunos compuestos que son más resistentes a la degradación en el medio ambiente, comúnmente, conocidos como biomarcadores. Estos compuestos se encuentran en el petróleo, en concentraciones muy bajas, en un rango menor a 1% (100 mg/kg) y asociados con muchos otros compuestos orgánicos, lo que dificulta su separación e identificación. Sin embargo, el interés por estos analitos ha llevado al desarrollo de diversas técnicas analíticas que permiten su detección tales como GC/MS como mencionamos anteriormente. (Wang *et al*, 2006; Moustafa y Morsi, 2012)

Los biomarcadores son compuestos orgánicos, cuyas estructuras están íntimamente relacionadas con las estructuras de las sustancias precursoras que a su vez provienen del material fuente del petróleo fósil. Los cambios estructurales de estos compuestos son mínimos y pueden deberse más que nada a cambios estereoquímicos, es decir no cambia su composición química sino la forma espacial de distribución de átomos. Según las diferentes condiciones geológicas y edades de formación de los crudos tendremos grupos de biomarcadores específicos generando así una huella única para cada crudo.

Los biomarcadores comprenden familias químicas muy distintas e incluyen desde estructuras simples, como las n-parafinas o los isoprenoides acíclicos, hasta compuestos más complejos, como los esteranos, terpanos y porfirinas. Entre éstos últimos, los terpanos y los esteranos han sido los de mayor aplicación en términos de identificación de fuentes de derrames de petróleo. Estos compuestos no existen como tales en la naturaleza, pero están estrechamente relacionados con sus precursores, los terpenoides y los esteroides, respectivamente. (García *et al*, 1999)

Debido a la gran resistencia a la biodegradación que presentan los biomarcadores, es que su análisis puede ser útil para una gran variedad de objetivos, entre ellos, determinar la identidad de la roca madre de un crudo, el origen biológico de la materia orgánica, las condiciones medioambientales, el grado de biodegradación microbiana y/o la madurez térmica, tanto de la roca como del petróleo. También, se pueden utilizar para determinar la migración del petróleo desde una roca generadora hasta el yacimiento para la correlación de petróleo, aspecto muy útil en el campo de la exploración del petróleo.

Por otra parte, los biomarcadores generan información de gran importancia para las investigaciones forenses ambientales en términos de determinar la fuente de un petróleo derramado, diferenciar y correlacionar los petróleos y monitorear el proceso de degradación y el estado de meteorización de los petróleos y/o derivados en una amplia variedad de condiciones. (Moustafa y Morsi, 2012; Tomás y Acuña, 2020; Tomás y Acuña, 2022)

Por otra parte, como mencionamos en capítulos anteriores, las aguas de sentina podrían ser posibles fuentes de derrames. Si bien el agua de sentina no debería estar compuesta por productos petrolíferos, debemos tenerlas en cuenta ya que con frecuencia podrían contener una mezcla de productos derivados del petróleo que se encuentran a bordo de un buque determinado por lo que los biomarcadores también pueden utilizarse para caracterizar los residuos oleosos y sus vertidos asociados. (Stout y Wang, 2016)

6.1.1 Tipos de biomarcadores y nomenclatura

Si bien son un grupo muy amplio, los biomarcadores de mayor interés pertenecen a los siguientes tipos de compuestos:

- N-alcanos o alcanos lineales son muy abundantes y se caracterizan por una estructura lineal en cadenas largas en las que predominan las de número impar de átomos de carbono. Los n-alcanos se encuentran en las ceras de plantas, tanto terrestres como marinas.
- Alcanos ramificados, producidos por cianobacterias.
- Terpanos que son abundantes en sedimentos, y están formados de dos o más unidades de cinco carbonos de isopreno [2-metil-1,3-butadieno, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH}_2$]. La unidad de isopreno mantiene su estructura de isopentilo en un terpeno, generalmente con modificación de los dobles enlaces de isopreno. Compuestos formados por subunidades de isopreno se denominan *terpenoides* o *isoprenoides*. Los terpenoides se pueden clasificar según el número de unidades de isopreno de las que se derivan biogénicamente, aunque se hayan añadido o perdido algunos carbonos. En cuanto a los terpenoides saturados de petróleo, generalmente se clasifican en familias según el número aproximado de subunidades de isopreno que contienen y están compuestos por una amplia variedad de acíclicos y estructuras cíclicas. A continuación, se presentan algunos de ellos:

Sesquiterpanos (C15): contienen 3 unidades de isopreno

Diterpanos (C20): contienen 4 unidades de isopreno

Triterpanos y esteranos (C30): contienen 6 unidades de isopreno

Tetraterpanos (C40): contienen 8 unidades de isopreno (Wang *et al.*, 2006; De Freitas, 2009)

En las siguientes figuras se observan algunas estructuras moleculares de compuestos terpenoides acíclicos y cíclicos representativos en petróleo, respectivamente.

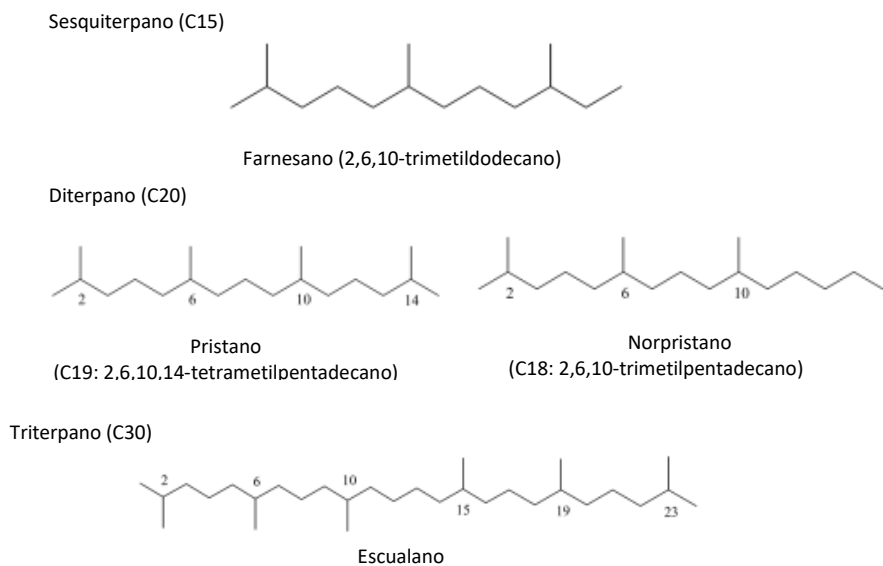


Figura 18. Estructuras moleculares de compuestos terpenoides acíclicos representativo en petróleo Adaptado de (Wang *et al*, 2006)

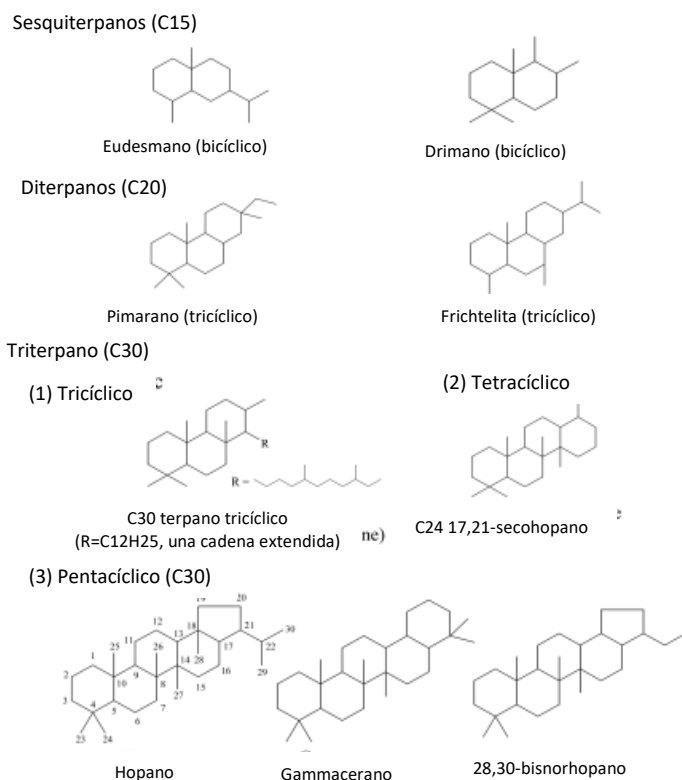


Figura 19. Estructuras moleculares de compuestos terpenoides cíclicos representativo en petróleo Adaptado de (Wang *et al*, 2006)

En la siguiente tabla se enumeran algunos biomarcadores importantes de terpanos, esteranos y compuestos de esteranos aromáticos, utilizados con frecuencia para la identificación de fuentes de derrames de petróleo:

Compuesto	Código	Fórmula empírica	Iones característicos
Terpanos			
C20 Terpano tricíclico	TR20	C ₂₀ H ₃₆	191
C29 Terpano tricíclico (a y b)	TR 29 A y B	C ₂₉ H ₅₄	191
Ts: 18 α (H),21 β (H)-22,29,30-trisnorhopano	Ts	C ₂₇ H ₄₆	191
Tm: 17 α (H),21 β (H)-22,29,30-trisnorhopano	Tm	C ₂₇ H ₄₆	191
C30 Terpano tricíclico 1 y 2	TR 30 A y B	C ₃₀ H ₅₂	191
17 α (H),21 β (H)-hopano	H30	C ₃₀ H ₅₂	191
Gammacerano	GAM	C ₃₀ H ₅₂	191, 412
17 β (H),21 β (H)-hopano	Estándar interno		191
Esteranos			
C20 5 α (H),14 α (H),17 α (H)-esterano	S20	C ₂₀ H ₃₄	217, 218
C27 20S – 13 β (H),17 α (H)-diasterano	DIA27S	C ₂₇ H ₄₈	217, 218, 259
C27 20S – 5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano	C27S	C ₂₇ H ₄₈	217, 218
C30 Esteranos	C30S	C ₃₀ H ₅₄	217, 218
Esteranos monoaromáticos	-	-	253
Esteranos triaromáticos	-	-	231

Tabla 7. Biomarcadores importantes de terpanos, esteranos y esteranos aromáticos. Adaptado de (Wang *et al*, 2006)

Por su naturaleza tridimensional, las estructuras químicas de los terpenoides son más complicadas que la de los alcanos e isoalcanos normales. Para la nomenclatura de los biomarcadores se utilizan las reglas básicas de la Unión Internacional de Pureza y química aplicada (IUPAC). Por ejemplo, el fitano acíclico (C20) se denomina como 2,6,10,14-tetrametilhexadecano.

El sistema de etiquetado para triterpanos pentacíclicos y los esteranos regulares se muestran en la Figura 20 y se describen a continuación:

- Cada átomo de carbono y los anillos en las moléculas biomarcadoras se etiquetan sistemáticamente. Los anillos se especifican desde la izquierda a la derecha como anillo A, anillo B, C, D, etc.
- Una “C” mayúscula seguido por un número de subíndice se refiere al número de átomos de carbono en un compuesto particular (por ejemplo, C30 hopano y C27 esterano significa que contienen 30 y 27 átomos de carbono, respectivamente).
- Una “C” mayúscula seguida de un guión y números se refiere a una posición particular dentro del compuesto (por ejemplo, C-17 y C-21 significa que el 17 α , 21 β -hopano son los átomos de carbono en las posiciones 17 y 21).
- Se utilizan prefijos para indicar los cambios al esqueleto de carbono del biomarcador normal, que incluye el prefijo nor-, seco- y neo-, y otros. En la tabla siguiente se resume la nomenclatura utilizada para modificar la especificación estructural de biomarcadores cíclicos. El prefijo nor- se utiliza para indicar la pérdida de carbonos de un esqueleto de carbono. Por ejemplo, el 25-norhopano es idéntico al hopano, excepto que se ha perdido un grupo metilo en la posición C-25 de su punto de unión en la posición C-10. Si se pierden dos o tres carbonos, se utiliza el prefijo bisnor o trisnor- respectivamente. Del mismo modo, se utiliza el prefijo homo- para indicar la adición de carbonos a un esqueleto de carbono. El prefijo seco- se usa para indicar la división de un

enlace, con los localizadores para ambos extremos del enlace roto dado, por ejemplo 17,21-secohopano. (Wang *et al*, 2006)

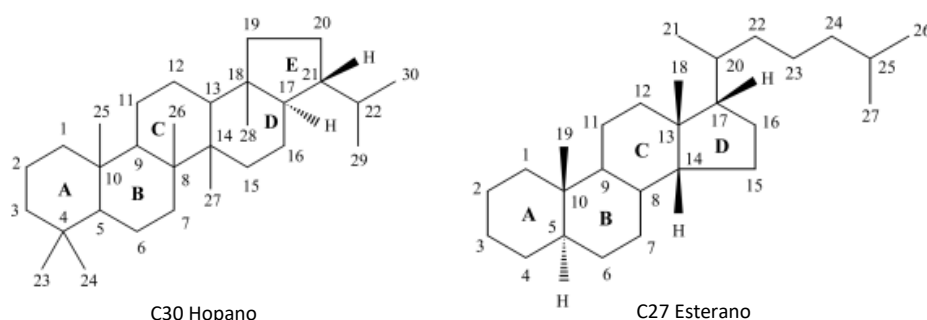


Figura 20. Sistema de etiquetado de átomos de carbono en hopano C30 (izquierda) y esterano C27 (derecha). Adaptado de (Wang *et al*, 2006)

Modificador	Descripción	Ejemplo de biomarcador
homo-	Un carbono adicional en la estructura molecular original.	C31 17 α (H),21 β (H)-30-homohopano
di-, tri-, tetra-, penta-	De 2 a 5 carbonos adicionales en la estructura molecular original.	C32 17 α , 21 β -30,31-homohopano C33 17 α , 21 β -30,31,32-homohopano
seco-	Enlace C-C dividido	C24 17,21-secohopano (tetracíclico)
nor-	Un carbono menos en la estructura molecular original.	25-norhopano
bisnor-	Dos carbonos menos en la estructura molecular original.	28,30-bisnorhopano
trisor-	Tres carbonos menos en la estructura molecular original.	25,28,30-trisorhopano
neo-	Grupo metilo desplazado de posición C-18 a C-17 en hopanos	C29 Ts: 30-norneohopano
α	Carbono asimétrico en anillo con "H" hacia abajo	17 α (H),21 β (H)-hopano
β	Carbono asimétrico en anillo con "H" hacia arriba	17 β (H),21 β (H)-hopano
R	Carbono asimétrico en el resto de biomarcadores acíclicos que obedecen la convención en un sentido de las agujas del reloj.	C27 20R colestano
S		C27 20S colestano

Tabla 8. Modificadores comunes y otra nomenclatura relacionada a biomarcadores cíclicos. Adaptado de (Wang *et al*, 2006)

- Estereoisómeros α y β : Los estereoisómeros son isómeros cuyos átomos están unidos en la misma secuencia, pero difieren entre sí en la orientación de sus átomos en el espacio. Los átomos de hidrógeno que están debajo del plano de la molécula se llaman hidrógenos α , y el enlace es dibujado con una línea discontinua y los átomos de hidrógeno ubicados por encima del plano de la molécula se denominan hidrógenos β . En muchos anillos comunes en los sistemas, los átomos de hidrógeno α que se encuentran en las uniones de los anillos generalmente se omiten de los dibujos para mayor claridad. Se considera que los hopanos existen como tres estereoisómeros: 17 α (H), 21 β (H)-hopano, 17 β (H), 21 β (H)-hopano y 17 β (H), 21 α (H)-hopano.

- Estereoisómeros R y S: Para los biomarcadores, el uso de la nomenclatura R y S generalmente se restringe a los átomos de carbono que no forman parte de un anillo. Los esteranos incluyendo colestanos ($C_{27}H_{48}$), ergostanos ($C_{28}H_{50}$), y los estigmastanos ($C_{29}H_{52}$) pueden tener configuración R y S en el átomo de carbono acíclico (posición de la cadena) C-20, lo que da como resultado dos series homólogas con 20R (20R $\alpha\alpha\alpha$ y 20R $\alpha\beta\beta$) y configuraciones 20S (20S $\alpha\alpha\alpha$ y 20S $\alpha\beta\beta$). Los hopanos con 30 carbonos o menos muestran centros asimétricos en C-21 y todos los carbonos de la unión del anillo, incluidos C-5, C-8, C-9, C-10, C-13, C-14, C-17 y C-18. Los homohopanos comunes (C31 a C35) tienen una cadena lateral extendida con un centro asimétrico adicional en C-22, dando como resultado dos homólogos con configuraciones 22R y 22S. Estos dos homohopanos homólogos (22R y 22S) se pueden separar bien mediante GC/MS como picos dobles bien resueltos, prominente en los cromatogramas. (Wang *et al*, 2006)

La composición de los biomarcadores en los petróleos varía ampliamente, dependiendo del tipo de petróleo, su origen, el régimen térmico durante la generación de petróleo, la migración geológica y las condiciones del yacimiento. Los crudos pueden tener:

- grandes diferencias en los patrones de distribución del n-alcano y alcanos cíclicos así como perfiles UCM (Unresolved Complex Mixture - mezcla compleja no resuelta);
- proporciones relativas significativamente diferentes de isoprenoides a alcanos normales
- grandes diferencias en los patrones de distribución y concentraciones de homólogos y biomarcadores de HAP alquilados. Varios biomarcadores pueden ocurrir en diferentes rangos de carbono de los crudos como se muestra en la Figura 21. En general, los cromatogramas de terpano GC/MS (m/z 191) se caracterizan por la distribución de terpano en un amplio rango de C19 a C35 con C29 $\alpha\beta$ - y C30 $\alpha\beta$ -hopanos pentacíclicos y los terpanes tricíclicos C23 y C24 suelen ser los más abundantes. En cuanto a los esteranos (en m/z 217 y 218), la dominancia de C27, C28 y C29 y sus homólogos 20S/20R, particularmente los epímeros de $\alpha\beta\beta$ -esteranos, entre los esteranos C20 a C30 es a menudo evidente. (Wang *et al*, 2006)

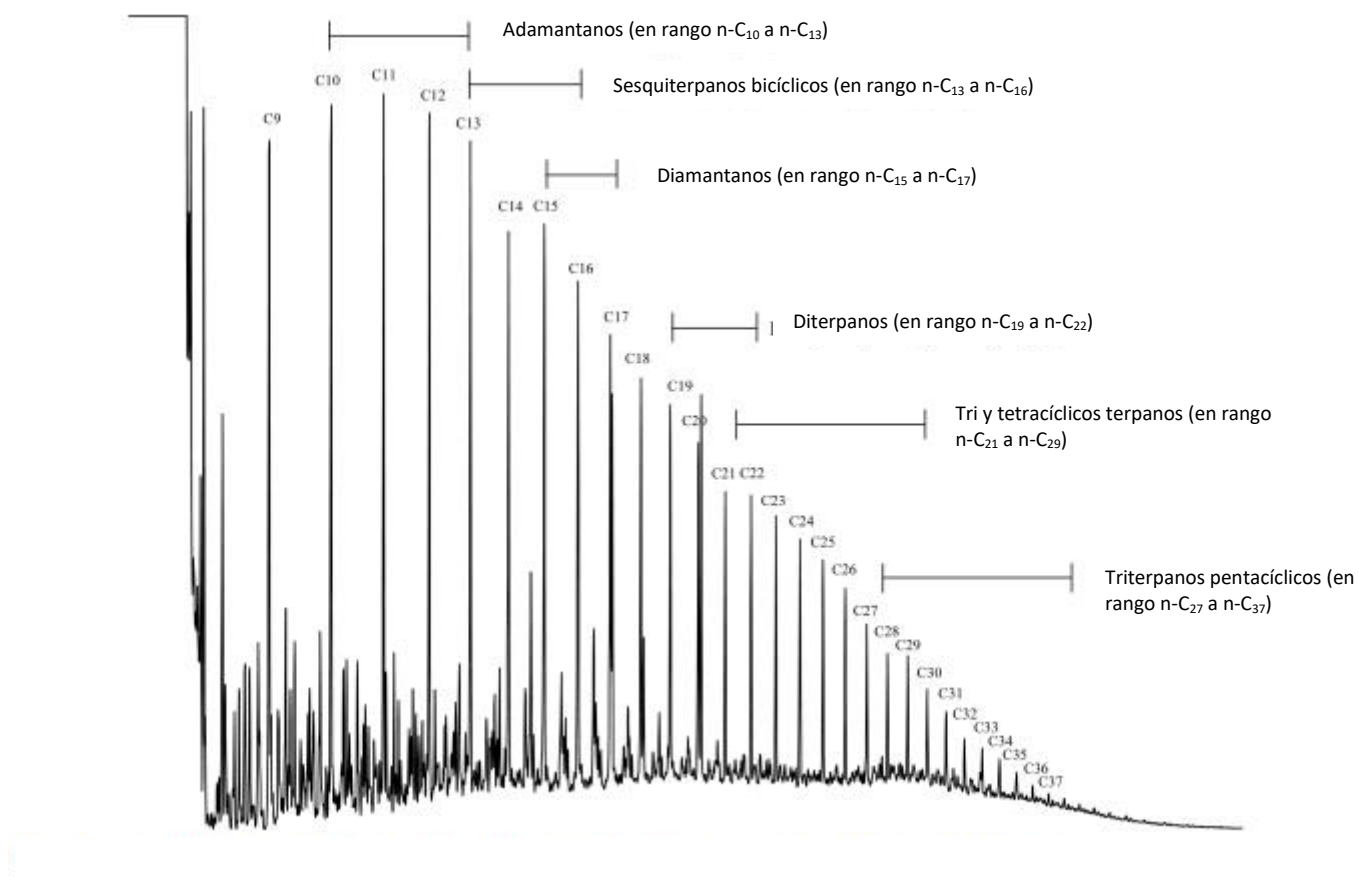


Figura 21. Distribución del rango del número de carbonos de clases de biomarcadores cíclicos comunes en petróleo crudo y sus derivados. Adaptado de (Wang *et al.*, 2006)

6.1.2 Iones característicos

La caracterización de algunos de los principales grupos de biomarcadores se logra utilizando algunos de los siguientes iones característicos de MS:

Biomarcador	Iones característicos
alquil-ciclohexanos	83
metil-alquil-ciclohexanos	97
isoalcanos e isoprenoides	113, 127, 183
sesquiterpanos	123
adamantanos	135, 136, 149, 163, 177 y 191
diamantanos	187, 188, 201, 215 y 229
terpanos tri-, tetra-, penta-cíclicos	191
25-norhopanos	177
28,30-bisnorhopanos	163, 191
esteranos	217, 218
5 α (H)-esteranos	149, 217, 218
5 β (H)-esteranos	151, 217, 218
X diasteranos	217, 218, 259
metil-esteranos	217, 218, 231, 232
esteranos monoaromáticos	253
esteranos triaromáticos	231

Tabla 9. Iones característicos de biomarcadores. (Moustafa y Morsi, 2012)

El fragmento iónico m/z 191 suele ser el pico base de los espectros de masas de los terpanos cíclicos obtenido por impacto electrónico en el modo de barrido. En cambio, para los esteranos, el ion característico m/z 217 es el de mayor abundancia en la fragmentación de estos compuestos. En la siguiente figura se observa la estructura base de un terpano pentacíclico y un esterano con sus fragmentaciones características respectivas en 191 y 217.

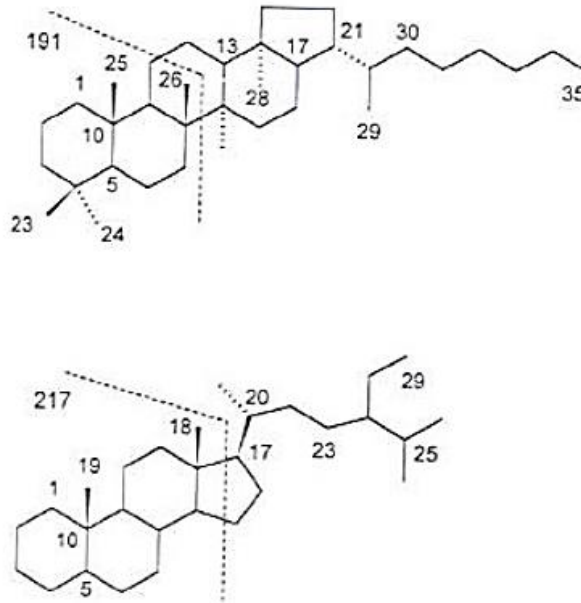


Figura 22. Estructura base de los terpanos pentacíclicos y esteranos. (García *et al*, 1999)

Un PCIS es un perfil de corriente iónica seleccionada que permite conocer el número de carbonos de cada isómero y la distribución de estos en una familia de biomarcadores. En la siguiente figura se muestra un PCIS de los iones m/z 191, típico de terpanos, y un PCIS, típico de esteranos, obtenido por monitoreo de los iones de m/z 217.

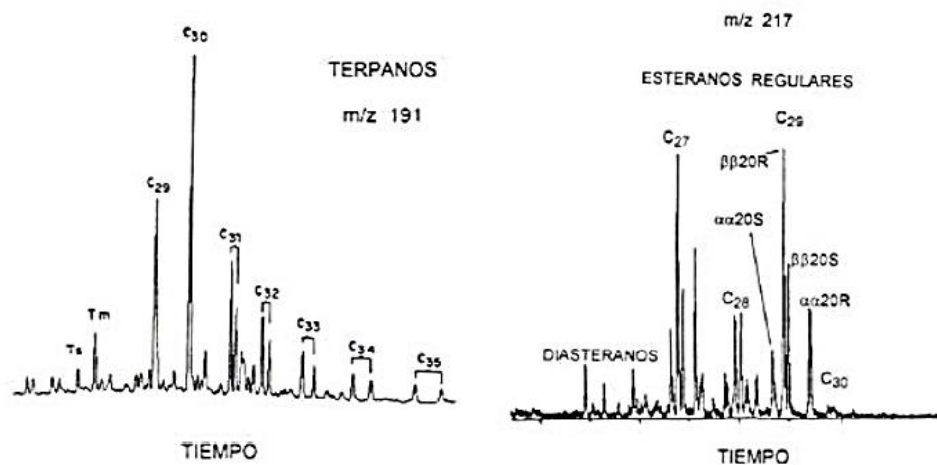


Figura 23. PCIS de m/z 191 típico de terpanos y m/z 217 típico de esteranos. (García *et al*, 1999)

6.2 Metodologías de análisis

6.2.1 Normas y protocolos

- *Norma ASTM*

A lo largo de los años (desde 1970), las metodologías se han ido perfeccionando y desarrollando protocolos y normas para las investigaciones de huellas dactilares de derrames de petróleo. La introducción del componente de huellas mediante GC/MS fue en el protocolo de Nordtest en 1995 seguida de la introducción de la Norma ASTM D5739 “Identificación de fuentes de derrames de petróleo mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas de baja resolución de impacto electrónico de iones positivos”. (ASTM International, 2022)

La Norma ASTM 5739 es un documento que muestra la utilidad de las técnicas GC/MS para el análisis y comparación de derrames de petróleo con sus posibles fuentes sospechosas a través de biomarcadores. Además, presenta una guía sobre los cambios que podrían sufrir a causa de la meteorización. Particularmente, esta Norma es aplicable para derrames de petróleo que presentan una degradación moderada a severa y que presenten rangos de destilación comparables. No es útil para compuestos livianos como la gasolina.

El objetivo es realizar una comparación de forma cualitativa a través de la visualización de fragmentogramas de iones específicos extraídos. A continuación, se muestran algunos iones característicos propuestos por la Norma:

Tipo de compuesto	Ion	Intervalo de tiempo aproximado (min)
Esteranos	217-218	40 a 60
Triterpanos	191	40 a 60
Alcanos	85-113	4 a 60
Alcanos e isoprenoides acíclicos	183	4 a 60
Esteranos tri aromáticos	231	39 a 45

Tabla 10. Iones de biomarcadores propuestos por la Norma ASTM 5739-06. Adaptado de (ASTM International, 2022)

Dicha comparación visual directa se realizará por cada cromatograma de ión de cada fuente de petróleo sospechosa con el del petróleo derramado colocando un cromatograma sobre el otro para realizar una comparación de pico a pico. Dado que el eje “y” se normalizará automáticamente, el cromatograma de petróleos idénticos tendrá parcelas idénticas (aunque no necesariamente misma escala) y por lo tanto se superpondrán entre sí completamente.

La Norma propone examinar los cromatogramas desde los más estables hacia los menos estables en cuanto a la intemperización, como se muestra en la siguiente figura:

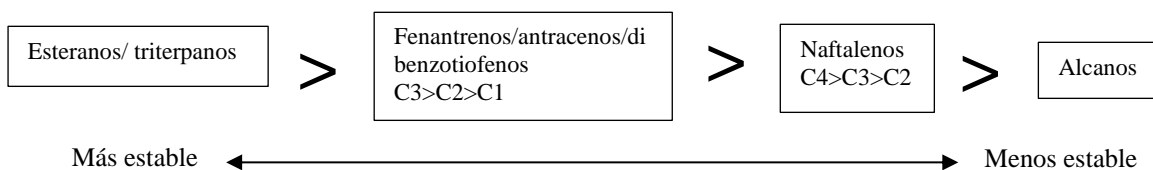


Figura 24. Estabilidad a la intemperie de distintas clases de compuestos. Adaptado de (ASTM International, 2022)

En complemento con la comparación visual, las muestras de derrames de petróleo pueden ser evaluadas por el grado de meteorización que hayan sufrido examinando los cambios relativos en las distribuciones de las series homólogas determinando así una medida de la severidad de la meteorización debido a que las muestras son afectadas de formas predecibles. Para ello se debe integrar cada uno de los cromatogramas en su conjunto tanto para las muestras del derrame como de las fuentes sospechosas.

Los datos generados por esta práctica ayudarán al analista a informar los resultados como similares, no concluyentes o disímiles siempre respaldado con la documentación complementaria. (ASTM International, 2022)

- Metodología Nordtest

Varios países europeos e incluso algunas empresas fuera de Europa han adoptado la metodología Nordtest (1991) para el análisis y la identificación de derrames de petróleo que consiste en un procedimiento gradual.

Posteriormente, en el año 2000 nació el proyecto denominado “*Revisión de la Metodología Nordtest para la Identificación de Derrames de Petróleo*” con la participación de laboratorios forenses para proponer mejoras.

En la Fase 1 (2000-2001) de este proyecto se incluyó la revisión y evaluación de la literatura actualizada sobre identificación de derrames de petróleo y geoquímica del petróleo, y una actualización del método Nordtest (1991) con la introducción de técnicas mejoradas para la preparación y limpieza de muestras, el análisis cromatográfico y las herramientas de evaluación de datos. Además, se incluyeron criterios más objetivos para la evaluación mediante la introducción de relaciones de diagnóstico cuantitativas de biomarcadores. (Stout y Wang, 2016)

En la Fase 2 del proyecto (2001-2002), la metodología Nordtest actualizada se evaluó a través de un ejercicio organizado por un instituto de investigación independiente de Noruega, y con la participación de 12 laboratorios de 10 países donde se analizaron siete muestras de petróleo (dos muestras de "derrame" meteorizadas artificialmente y cinco posibles fuentes) con los protocolos analíticos recomendados de la metodología revisada. Este caso fue difícil, porque las dos muestras de derrame y tres de las fuentes sospechosas eran cualitativamente similares y, por lo tanto, estaban bastante correlacionadas entre sí ya que eran del mismo campo petrolero en el Mar del Norte, pero de diferentes pozos de producción. Con este ejercicio se demostró el potencial de la metodología actualizada como una herramienta sólida para la

identificación de derrames de petróleo debido a su capacidad para distinguir entre petróleos cualitativamente similares de un derrame y posibles muestras de fuentes candidatas. (Stout y Wang, 2016; Dailing *et al*, 2002)

En 2002, Nordtest propuso la metodología revisada como una nueva norma para la identificación de derrames de petróleo al Comité Europeo de Normalización (CEN), que estableció un grupo de trabajo para evaluar la propuesta y, finalmente, preparar una nueva norma.

La nueva norma CEN describe una metodología para, en primer lugar, identificar la naturaleza específica de los hidrocarburos derramados en ambientes marinos, estuarinos y acuáticos y, en segundo lugar, comparar la composición química de los hidrocarburos derramados o las muestras de hidrocarburos con la de las fuentes sospechosas. Específicamente, se describen métodos analíticos detallados junto con las especificaciones de procesamiento de datos para identificar la naturaleza específica de los derrames de petróleo en el agua y establecer su relación con las fuentes sospechosas.

Esta metodología está restringida al petróleo y productos derivados del petróleo que contienen una proporción significativa de componentes de hidrocarburos con un punto de ebullición superior a 200 °C. Algunos ejemplos son: petróleo crudo, condensados de mayor punto de ebullición, aceites diesel, combustibles residuales o combustibles pesados, lubricantes y mezclas de muestras de sentinas y lodos. (Stout y Wang, 2016; Hansen *et al*, 2007)

Conceptualmente, se pueden lograr dos resultados en la investigación forense de derrames de petróleo: "idéntico" y "no idéntico". Para que dos muestras sean idénticas se debe cumplir que no haya diferencias significativas en los cromatogramas de GC/FID y GC/MS o que cualquier diferencia observada se derive de cambios introducidos en las muestras recogidas después del derrame (por ejemplo, debido a intemperie, contaminación, mezcla o degradación). Debido a que esto depende en gran medida de la habilidad y la experiencia del analista, y los laboratorios que rara vez analizan muestras de petróleo pueden experimentar dificultades para llegar a conclusiones forenses sólidas es que la nueva metodología CEN ha introducido el uso de las relaciones diagnósticas como una herramienta más objetiva para la comparación. Para seleccionar dichas relaciones se deben tener en cuenta la meteorización y degradación de los compuestos de petróleo objetivo y su cantidad y composición variables en aceites de diferentes tipos y origen petrogénico.

El uso de estas proporciones para la comparación de muestras de petróleo se basa en datos de GC/MS de 29 relaciones de diagnóstico generadas a partir de un conjunto de compuestos aromáticos policíclicos alquilados (PAC) y biomarcadores de petróleo. Mientras que la mayoría de las proporciones pueden usarse cuando se trata de petróleos crudos, petróleos de búnker y muestras de sentina, solo un número limitado de proporciones puede ser apropiado para combustibles más livianos (por ejemplo, queroseno, parafina, diesel) porque algunos de los compuestos de mayor punto de ebullición pueden no estar presentes en los productos refinados livianos. (Hansen *et al*, 2007)

La metodología para la identificación de derrames de petróleo se divide en tres niveles de procedimientos analíticos y tratamientos de datos según la decisión o diagrama de flujo que se muestra en la siguiente Figura 25. (Dailing *et al*, 2002)

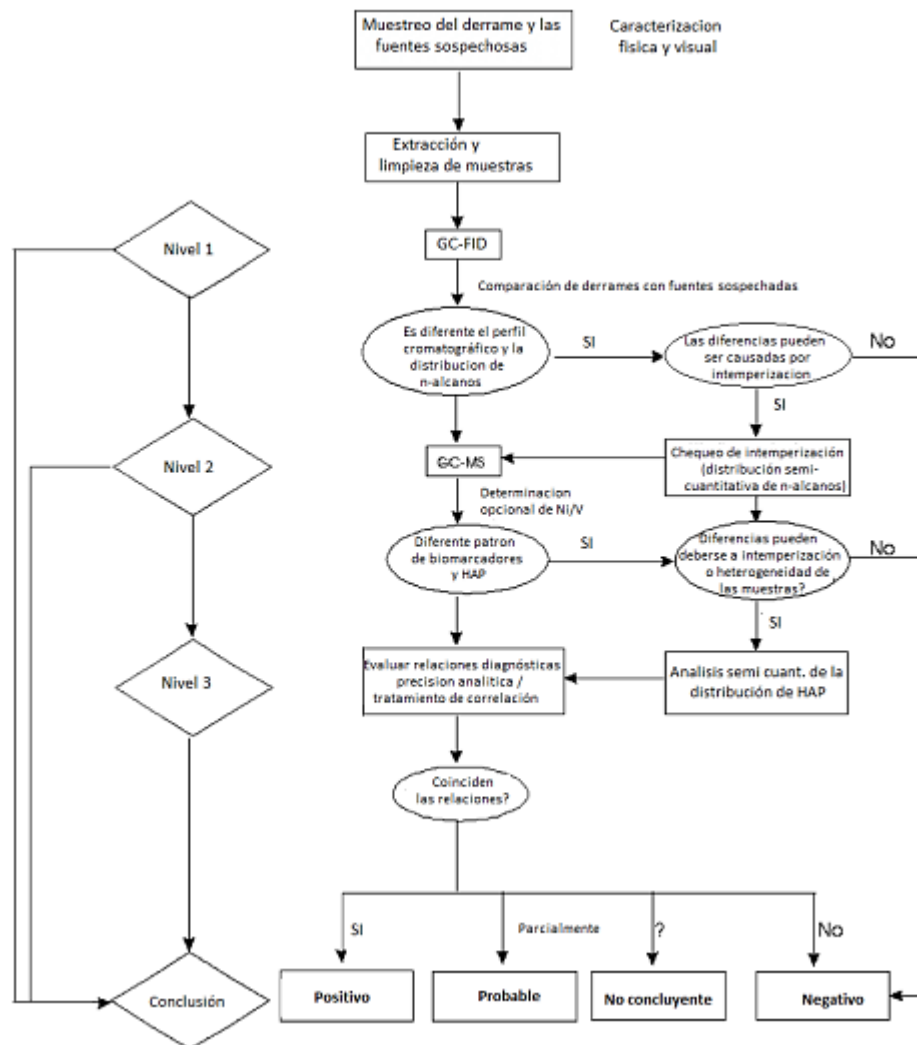


Figura 25. Cuadro de niveles para identificación de fuentes de derrames de petróleo. (Pujana, 2019)

Este diagrama de flujo operativo guía al lector a través de los pasos individuales de los procedimientos escalonados vinculando cada paso del procedimiento con la operación realizada (análisis/evaluación) en el paso anterior y su decisión resultante hasta que se pueda llegar a una conclusión con respecto a la identidad. En el diagrama de flujo, los cuadros se refieren a las operaciones que se deben realizar, y los óvalos se refieren a las evaluaciones y/o conclusiones a las que se deben arribar. (Hansen *et al*, 2007)

La identificación de derrames se basa en el análisis GC/FID de las muestras involucradas (Nivel 1), y luego la toma de huellas dactilares GC/MS de muestras de derrames y fuentes candidatas (Nivel 2). Sólo aquellas relaciones de diagnóstico que se pueden medir con precisión y son resistentes al efecto de la intemperie deben ser evaluadas para comparar y correlacionar las fuentes candidatas con el derrame. La evaluación final puede ser coincidencia positiva, coincidencia probable, no concluyente o no coincidencia. (Pujana, 2019)

- Nivel 1 - Detección de GC/FID: Una vez que todas las muestras están preparadas (es decir, tanto las muestras del derrame de petróleo como las de fuentes sospechosas) se caracterizan inicialmente por GC/FID que dará una "imagen" descriptiva de los hidrocarburos de petróleo dominantes en la muestra de petróleo por ejemplo, el rango de ebullición general y la prominencia de los n-alcenos resueltos individuales e isoprenoides mayores como se muestra en la Figura 26, además dichos cromatogramas darán información sobre el grado de meteorización de la muestra. Los cromatogramas GC/FID también permiten el cálculo de las relaciones diagnósticas derivadas de isoprenoides acíclicos (diterpanos) como las relaciones n-C17/pristano, n-C18/fitano y pristano/fitano, que pueden ser indicativas de la biodegradación del petróleo derramado. Sin embargo, las proporciones de isoprenoides acíclicos, son fácilmente influenciadas por la meteorización y, por lo tanto, no deben incluirse en ninguna evaluación sin un control exhaustivo. En este nivel se realizará una primera selección de cromatogramas que se consideren que son "coincidentes". (Stout y Wang, 2016; Dailing *et al*, 2002)

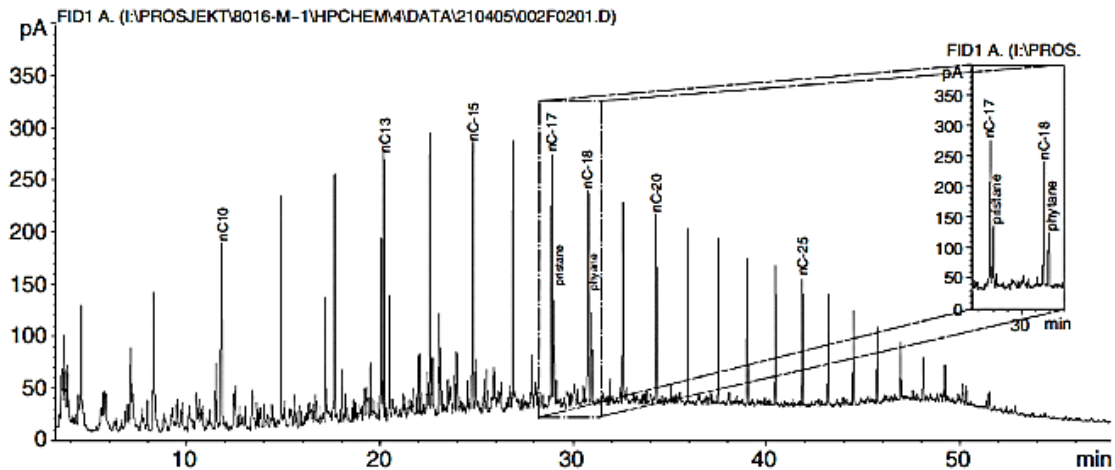


Figura 26. Cromatograma GC/FID de un fuel-oil levemente meteorizado que muestra la dominancia de los n-alcenos junto con los isoprenoides acíclicos, pristano y fitano. (Hansen *et al*, 2007)

- Nivel 2 - Huellas dactilares GC/MS: En este nivel, las muestras de derrame seleccionadas y las muestras de fuentes candidatas que no han sido eliminadas por el cribado GC/FID (Nivel 1) se analizan mediante huellas dactilares GC/MS, generalmente realizadas en modo de selección de iones (GC/MS-SIM). El análisis GC/MS en este nivel se utiliza para caracterizar analitos de biomarcadores de petróleo, a partir de los cuales se pueden generar relaciones diagnósticas. Un ejemplo de este tipo de investigación de derrames de petróleo se representa en la Figura 27, que muestra los cromatogramas GC/FID y las distribuciones de triterpano parcial (m/z 191) en un derrame de petróleo "misterioso" encontrado en un área de operación en alta mar y en dos muestras de plataformas de producción de petróleo crudo cercanas. Debido a que los crudos producidos en el área son similares, la semejanza general es evidente en las huellas dactilares GC/FID. Por ejemplo, mientras que el petróleo derramado obviamente se ha visto afectado por la evaporación, cada petróleo está dominado por n-alcenos. Si bien no hay diferencias evidentes basadas en los cromatogramas GC/FID, un análisis más minucioso revela que la abundancia

relativa de gammacerano, un triterpano pentacíclico con origen bacteriano, varía entre los petróleos. Teniendo en cuenta este análisis más exhaustivo es que esta variación ayudó a descartar la plataforma B como posible fuente del petróleo derramado. Con este criterio, todas las demás fuentes de petróleo crudo candidatas se eliminaron de manera similar sobre alguna base sutil y se confirmó que la plataforma A era la fuente probable del derrame de petróleo "misterioso". (Stout y Wang, 2016; Dailing *et al*, 2002)

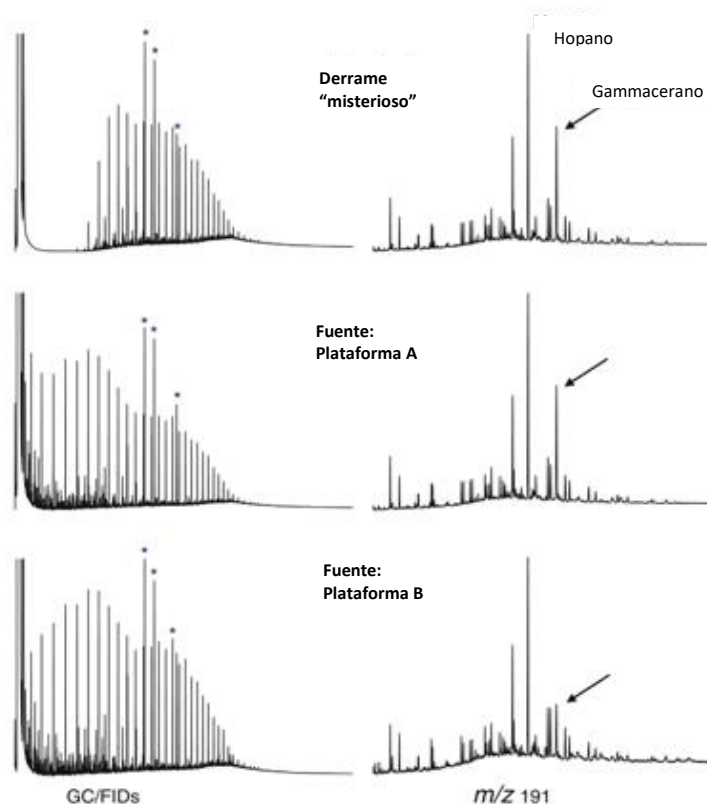


Figura 27. Cromatogramas GC/FID y GC/MS del ion m/z 191 parciales para un derrame de petróleo "misterioso" y de dos plataformas de producción cercanas. Adaptado de (Stout y Wang, 2016)

- Nivel 3 - Tratamiento de los resultados: Si dos muestras de petróleo son idénticas, su composición química es, por definición, la misma, más allá de los cambios como consecuencia de la intemperie, contaminación, mezcla y/o degradación. En consecuencia, las proporciones medidas entre cualquier par de compuestos también deben coincidir, hasta un cierto nivel de confianza estadística relacionada con el análisis, en muestras idénticas. Sin embargo, es importante tener en cuenta que las proporciones de biomarcadores no son ni inclusivas ni apropiadas para todos los casos de identificación de derrames de petróleo. Por lo tanto, es muy importante mantener la flexibilidad en la selección de las relaciones diagnósticas que se utilizarán en un caso de derrame específico.

De acuerdo con el diagrama de flujo del cuadro de niveles de la Figura 25, la identificación de un derrame de petróleo utilizando esta nueva metodología CEN debe concluirse con cuatro posibles respuestas: coincidencia positiva, coincidencia probable, inconclusa o no coincidencia como se había mencionado.

Una *coincidencia positiva* establece que la fuente y el derrame son idénticos. Una inspección visual de los cromatogramas (GC/FID) y los cromatogramas de iones (GC/MS) muestra sólo diferencias que pueden ser explicadas por la

meteorización/degradación, y todas las diferencias observadas entre las relaciones diagnósticas están por debajo del límite de la desviación estándar.

Una *no coincidencia* se aplica cuando las diferencias entre cromatogramas y relaciones de diagnóstico no pueden explicarse por meteorización/degradación, y cuando varios pares de proporciones están fuera del límite de la desviación estándar. Si sólo se observan diferencias muy pequeñas entonces la conclusión será una *coincidencia probable*.

Si la cantidad total de petróleo en una muestra es muy baja y, en consecuencia, hay una mayor varianza analítica de los picos de diagnóstico, podría dar lugar a diferencias entre las relaciones diagnósticas que son más altas que el límite de desviación estándar recomendado dando lugar así a una prueba *no concluyente*. (Pujana, 2019; Stout y Wang, 2016; Hansen *et al*, 2007; Dailing *et al*, 2002)

En 2019, se realizó una validación de biomarcadores para la revisión de la norma CEN debido a que el método internacional para el análisis comparativo de petróleos era deficiente para el análisis de los subproductos más livianos que no contienen una parte significativa de compuestos (Comité Europeo de Normalización (CEN), 2012). Se realizó un trabajo con el objetivo de validar algunos compuestos nuevos que se han sugerido para su inclusión en el método como son los diamantoides y los sesquiterpanos bicíclicos con el objetivo de mejorar el análisis comparativo de los aceites diésel. (Dahlén *et al*, 2019)

6.2.2 Técnicas analíticas

La compleja estructura de los biomarcadores y la posible presencia en bajas concentraciones generan la necesidad de un análisis preciso. El desarrollo de metodologías analíticas y la combinación de ellas son de gran importancia para separar, monitorear y detectar las concentraciones absolutas y la estructura de los biomarcadores del petróleo por lo que el uso de técnicas "híbridas" aumenta el poder analítico de los métodos. Entre las técnicas más utilizadas para el análisis de biomarcadores se encuentran la cromatografía de gases asociado a un detector de ionización de llama (GC/FID) y la cromatografía de gases asociado a una espectrometría de masas (GC/MS) que serán explicadas a continuación. (Wang *et al*, 2006)

La cromatografía es la separación de una mezcla de compuestos en sus componentes individuales, principalmente de acuerdo con sus volatilidades. Existen numerosas cromatografías, pero la cromatografía de gases (GC) es la más importante, puede identificar (cualificar) y medir la cantidad (cuantificar) varios componentes de una muestra. La columna GC es el corazón del sistema; la estructura de la fase estacionaria y el material empacado influye en gran medida en la separación de los compuestos y afecta el tiempo de separación (tiempo de retención). El resultado de un análisis por GC es un cromatograma en el que cada pico representa un compuesto como se observa en la siguiente figura. (Moustafa y Morsi, 2012)

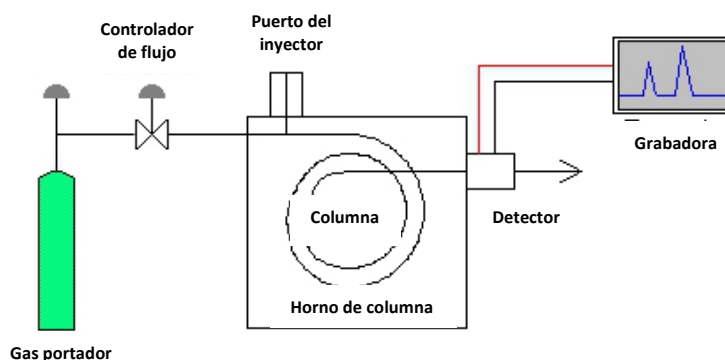


Figura 28. Diagrama esquemático de un cromatógrafo de gases. Adaptado de (Moustafa y Morsi, 2012)

Un detector de ionización de llama (FID) es un sensor que responde a los iones liberados de la combustión de moléculas que se eluyen de una columna de GC a medida que se queman en una llama de hidrógeno. Las moléculas más livianas pasan a través de la columna más rápidamente que las pesadas. Cuanta más alta sea la concentración de un compuesto específico, más intensa será la señal del detector de ionización de llama que después del procesamiento informático aparece como un pico en el cromatograma obtenido.

Algunas muestras de hidrocarburos pueden identificarse mediante un estudio comparativo de cromatogramas GC/FID para muestras de la fuente y del derrame, ya que cada tipo de petróleo presenta su propio patrón de distribución o huella dactilar. En otros casos, la técnica GC/FID podría ser suficiente para confirmar que dos muestras no coincidan especialmente para hidrocarburos relativamente frescos como vimos en el procedimiento gradual. (Moustafa y Morsi, 2012)

Cuando los resultados no sean concluyentes y sólo se obtenga una posible coincidencia o si existe la necesidad de cuantificar compuestos particulares, la ampliación del estudio podría requerir la mayor resolución que la técnica GC/MS ofrece.

La espectrometría de masas (MS) tiene un uso muy común en laboratorios analíticos que estudian una gran variedad de compuestos y proporciona una herramienta satisfactoria para obtener huellas dactilares. Los instrumentos típicos de MS constan de tres módulos; una fuente que puede convertir el constituyente separado en iones, un analizador de masas que clasifica y separa los iones por sus masas aplicando campos electromagnéticos de acuerdo con la relación masa-carga (m/z donde z es el número de cargas elementales) y un detector que calcula la abundancia de cada ion presente por un método cuantitativo para generar señales. (Quijano y Castro, 2015; Stashenko y Martinez, 2010)

El cuadrupolo es el separador de masas más común en uso actualmente. Los sistemas GC/MS de cuadrupolo de mesa a pesar de ser de baja resolución tienen suficiente sensibilidad y selectividad para la mayoría de los propósitos de análisis de biomarcadores.

El modo de detección SIM permite monitorear únicamente la variación en intensidad de los iones característicos para los diferentes biomarcadores, en lugar de adquirir un espectro de masas completo en cada barrido, por lo que la sensibilidad del

espectrómetro se incrementa en varios órdenes de magnitud. Este modo de detección se conoce como monitoreo selectivo de iones (SIM, por sus siglas en inglés) y la gráfica resultante relaciona la intensidad de un ion particular en función del tiempo de retención (PCIS) obteniendo señales cromatográficas con una menor cantidad de ruido. (García *et al*, 1999; Stashenko y Martinez, 2010; Wang *et al*, 2006)

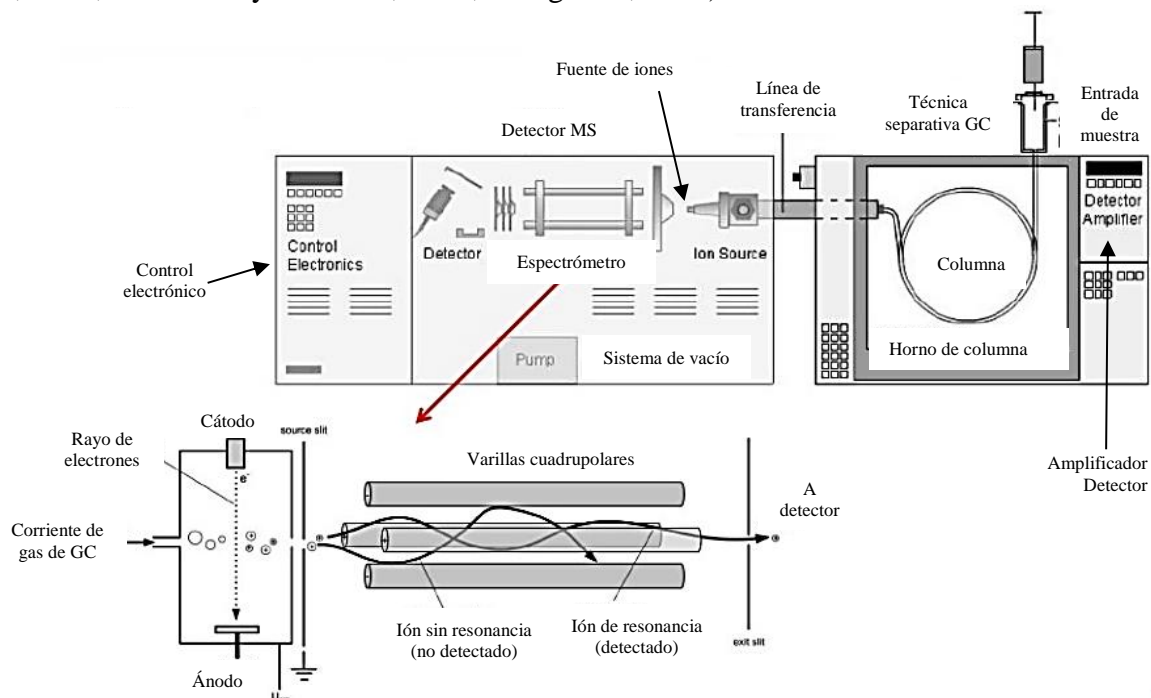


Figura 29. Diagrama esquemático del espectrómetro de masas. (Cátedra: Química Ambiental Forense. Especialización en Ciencias Químicas con mención en Diagnóstico Ambiental, 2020)

En la Figura 30, puede observarse el cromatograma GC registrado con un detector FID de un petróleo crudo, en el que las mayores señales corresponden a hidrocarburos con número de átomos de carbono crecientes (nC_{17} , Pristano, nC_{27} , etc). Mientras que en el GC/MS puede ofrecer un mayor detalle de señales específicas como las de m/z 191 (terpanos) y m/z 217 (esteranos).

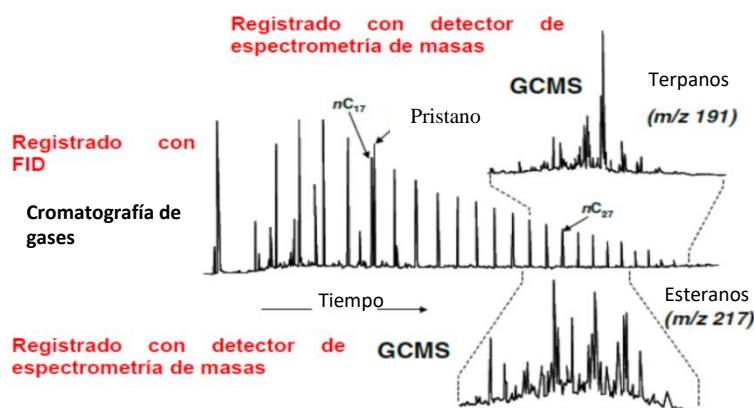


Figura 30. Diferencia en los resultados según las técnicas utilizadas. (Cátedra: Química Ambiental Forense. Especialización en Ciencias Químicas con mención en Diagnóstico Ambiental, 2020)

La interpretación de los resultados de las técnicas analíticas requiere un conocimiento profundo de la metodología utilizada y experiencia en la revisión de los

resultados del análisis. Una de las cuestiones a considerar incluye los procesos de meteorización a los que se sometieron los hidrocarburos antes de realizarse el muestreo, así como la presencia de otras fuentes de compuestos de hidrocarburos que suelen estar presentes habitualmente en estas muestras.

Los resultados y las conclusiones de los análisis de los hidrocarburos deben interpretarse en el contexto de las observaciones realizadas *in situ* después del derrame. Al informar los resultados de un programa de monitorización, es importante presentar los detalles de los protocolos de muestreo y análisis aplicados. La interpretación de los resultados debe ir acompañada de los datos sin procesar recopilados, incluyendo, por ejemplo, los cromatogramas elaborados.

En la mayoría de los casos, que no haya coincidencia de distribución de biomarcadores es una fuerte evidencia de la falta de correlación entre el derrame muestra y la fuente sospechosa. La coincidencia en la distribución de biomarcadores puede ser una indicación de la correlación de la muestra del derrame y la fuente sospechosa. (Moustafa y Morsi, 2012; Cantillo, 2017; Correa, 2012)

6.3 Relaciones diagnósticas de biomarcadores

A partir de las señales cromatográficas obtenidas se pueden calcular relaciones diagnósticas que se utilizan para rastrear la posible fuente, ellas constituyen una de las herramientas del análisis ambiental forense.

Las correlaciones de las relaciones diagnósticas petróleo-petróleo se basan en el concepto de que la composición de biomarcadores en muestras de derrames no difiere de las de las fuentes. La mayoría de los biomarcadores en muestras de derrames y en muestras fuente, en particular aquellas series homólogas de biomarcadores con estructura similar muestran pocos o ningún cambio en sus relaciones diagnósticas. Un beneficio importante de comparar dichas relaciones de los hidrocarburos derramados y los presuntos hidrocarburos originales es que se minimizan los efectos de la concentración y además el uso de razones (en lugar de valores absolutos) tiende a inducir un efecto de auto-normalización en los datos ya que las variaciones debidas a las condiciones de funcionamiento del instrumento, operadores o los efectos de la matriz se reducen al mínimo. (Tomás y Acuña, 2020; Moustafa y Morsi, 2012; Stout y Wang, 2016; Wang *et al*, 2006; Cantillo, 2017; Correa, 2012; Quijano y Castro, 2015)

Las relaciones de diagnóstico se pueden calcular a partir de datos cuantitativos (es decir, concentraciones de compuestos) o semicuantitativos. (es decir, áreas o alturas de los picos). En la siguiente tabla se muestran algunas relaciones de diagnóstico utilizadas con frecuencia para la identificación, correlación y diferenciación en los derrames de petróleo.

Clases de biomarcadores	Relaciones diagnósticas	Código
Isoprenoides acíclicos	Pristano/Fitano	Pr/Ph
	Pristano/n C-17	Pr/C17
	Fitano n/C-18	Ph/C18
Terpanos	Terpanos tricíclicos C21/C23 y C23/C24	TR21/TR23 y TR23/TR24
	C23 terpano tricíclico/C30 α β hopano	TR23/H30
	C24 terpano tricíclico /C30 α β hopano	TR24/H30
	C29 α β -25-norhopano/C30 α β hopano	NOR25H/H30
	C29 α β -30-norhopano/C30 α β hopano	H29/H30
	oleanano/C30 α β hopano	OL/H30
	Gammacerano/C30 α β hopano	GAM/H30
Esteranos	Distribución relativa de esteranos regulares C27-C28-C29	C27:C28:C29 esteranos
	C27 α β /C29 α β esteranos (m/z 218)	C27 β β (S+R)/C29 β β (S+R)
	C28 α β /C29 α β esteranos (m/z 218)	C28 β β (S+R)/C29 β β (S+R)
	C28 β β (S+R)/C29 β β (S+R)	C27 α α /C27 β β
		C28 α α /C28 β β
		C29 α α /C29 β β
C27, C28, y C29 20S/(20S + 20R) esteranos	C27 (20S)/C27 (20R) C28 (20S)/C28 (20R) C29 (20S)/C29 (20R)	

Tabla 11. Ejemplo de algunas relaciones diagnósticas de biomarcadores utilizadas con frecuencia para los estudios forenses ambientales. Adaptado de (Moustafa y Morsi, 2012)

A continuación, se presentan algunos ejemplos de parámetros utilizados en huellas dactilares de biomarcadores:

- Relación pristano/fitano: Tanto el pristano (2,6,10,14- tetrametil pentadecano) como el fitano (2,6,10,14- tetrametil hexadecano) se derivan de la cadena lateral de fitol de la clorofila, ya sea en condiciones reductoras (fitano) u oxidantes (pristano). La relación pristano/fitano (Pr/Ph) es uno de los parámetros de correlación más utilizados como indicador del entorno deposicional.
- Relación isoprenoides/n-alcenos: Al aumentar la madurez, los n-alcenos se generan más rápido que los isoprenoides en contraste con la biodegradación. En particular, las proporciones de isoprenoides/n-alcenos (Pr/n-C17 y Ph/n-C18) proporcionan información valiosa sobre las condiciones de biodegradación, maduración y diagenéticas. Los hidrocarburos isoprenoides son generalmente más resistentes a la biodegradación que los alcenos normales. Por lo tanto, la relación entre el pristano y su vecino n-alceno C17 se proporciona como una indicación aproximada del estado relativo de biodegradación y disminuye a medida que avanza la intemperie.
- Distribución de esteranos (m/z 217): Como ya mencionamos anteriormente, la distribución de esteranos se estudia mejor en GC/MS monitoreando el ion m/z 217 que es un fragmento característico en dicha serie. Las cantidades relativas de esteranos C27-C29 se pueden utilizar para dar indicación de las diferencias de fuente. Por ejemplo, el predominio de los esteranos C28, C29 y C30 indican un origen de los petróleos derivados principalmente de fuentes orgánicas terrestres y marinas mixtas, mientras que las concentraciones relativamente más altas de esteranos C27 indican una mayor entrada de fuente orgánica marina.

- Distribución de triterpanos (m/z 191): Junto con los esteranos, los triterpanos pertenecen a los hidrocarburos de petróleo más importantes que conservan la estructura característica de los compuestos biológicos originales. Los hopanos tricíclicos, tetracíclicos y otros compuestos contribuyen al cromatograma de masa de huellas dactilares del terpano (m/z 191) que se usan comúnmente para relacionar petróleos y rocas fuente. El fragmentograma de masa m/z 191 se puede utilizar para detectar triterpanos en la fracción de hidrocarburos saturados. Los terpanos tricíclicos se asocian normalmente con la fuente marina y se han utilizado como indicador cualitativo de madurez.

Se cree que los homohopanos (C31 a C34) se derivan del bacteriopoli-hopanol de la membrana celular procariota. El homohopano C35 puede estar relacionado con una amplia actividad bacteriana en el ambiente deposicional. Los homohopanos bajos de C35 son un indicador de condiciones marinas altamente reductoras durante la deposición, mientras que las altas concentraciones de homohopano C35 generalmente se observan en condiciones de oxidación durante la deposición.

El gammacerano se asocia con ambientes marinos y lacustres de salinidad creciente por lo que es utilizado como un indicador de hipersalinidad.

Se encontró que la proporción de Ts (trisnorhopane) a Tm (trisnorhopane) aumenta a medida que aumenta la porción de esquisto en facies calcáreas.

Las relaciones de hopanos C29/C30 son generalmente altas (>1) en crudos generados a partir de carbonatos ricos en materia orgánica.

La relación esteranos/17 α (H)-hopanos refleja la entrada de organismos eucariotas (algas y plantas superiores) vs procariotas (bacterias) a la roca fuente. (Moustafa y Morsi, 2012)

6.4 Aplicación de métodos estadísticos multivariados

El análisis de datos es un paso fundamental en la toma de huellas dactilares. Para la evaluación de datos en casos reales se han utilizado una amplia variedad de técnicas estadísticas, particularmente cuando el petróleo derramado y la fuente sospechosa están estrechamente relacionados, el uso de métodos estadísticos multivariados es de utilidad.

Entre las distintas herramientas estadísticas multivariadas que existen, el análisis por componentes principales (PCA), es el más utilizado. El objetivo es reducir la dimensionalidad de un conjunto de datos en la que hay un gran número de variables interrelacionadas (es decir, correlacionadas). Esta reducción de la dimensión se consigue mediante la transformación de los datos a un nuevo conjunto de variables no correlacionadas y ortogonales entre sí llamadas componentes principales o PC. Cada una de estas PC explica un porcentaje de la varianza total de los datos (PC1 > PC2 > PC3..., etc.). (Johnson *et al*, 2015)

Las PC se ordenan de manera que cada una a su vez representa un porcentaje de variación progresivamente menor dentro del conjunto de datos. Si casi toda la variabilidad entre muestras puede explicarse por un pequeño número de PC, entonces las relaciones entre muestras multivariadas pueden evaluarse mediante una gráfica de dos o tres dimensiones: una gráfica de puntajes de componentes principales. Por ejemplo, la siguiente figura muestra el puntaje de dos PC para un conjunto de datos de PCB (Poly chlorinated biphenyls – Bifenilos Policlorados). Dos componentes principales representan más del 92% de la varianza en el conjunto de datos, y el gráfico

de puntajes divide claramente las muestras en dos grupos: Aroclor 1248 y Aroclor 1254. (Johnson *et al*, 2015)

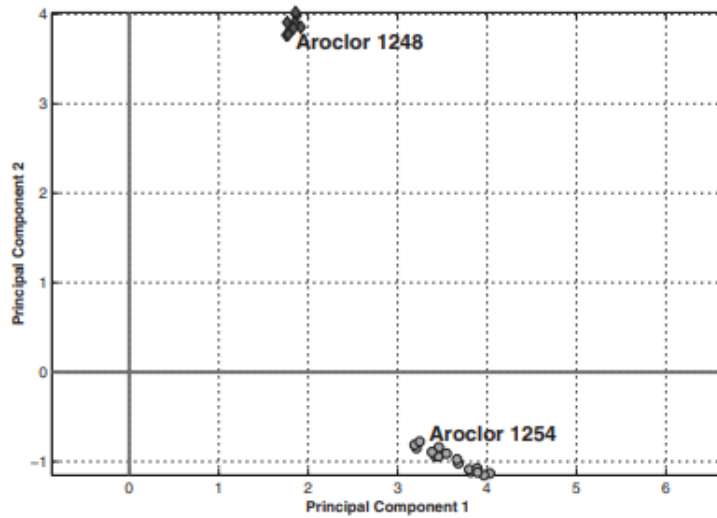


Figura 31. Gráfica de dos componentes principales de un conjunto de datos de PCB. (Johnson *et al*, 2015)

Existen numerosos paquetes de software comercial para aplicaciones para los análisis estadísticos multivariados que están disponibles en el mercado, lo que permite aplicar una variedad de métodos estadísticos multivariados en un conjunto de datos complejos. Igualmente, debe tenerse en cuenta que estos métodos pueden ser utilizados por el químico como una “caja negra” sin conocimiento previo del preprocesamiento de datos, interpretación de los resultados, y cómo este último depende del preprocesamiento y selección de variables, esto puede conducir a modelos con baja resolución y por ende mala interpretación de los resultados.

Por lo tanto, los métodos multivariados tienen que ser utilizados e interpretados con cuidado, pero si se hacen algunas consideraciones generales durante el modelado, estos métodos pueden mejorar considerablemente el análisis de datos complejos de huellas dactilares de biomarcadores de petróleo. (Wang *et al*, 2006; Moustafa y Morsi, 2012)

7. ANÁLISIS DE CASOS

7.1 Casos internacionales

7.1.1 Implementación de una base de datos computarizada de identificación de derrames de petróleo en Egipto

Debido a que, la protección del medio ambiente es un tema importante de creciente preocupación pública e investigación, en Egipto se han hecho esfuerzos especiales para desarrollar la detección temprana de derrames de petróleo, mediante la toma de huellas dactilares a través de los biomarcadores, los cuales juegan un papel muy importante en la identificación de la fuente en las investigaciones forenses ambientales.

A tal fin, se seleccionaron y analizaron distintos patrones de biomarcadores y un conjunto de parámetros en la mayoría de los petróleos crudos egipcios, basados en la literatura, y se almacenaron en una base de datos computarizada de identificación de derrames de petróleo para apoyar a los analistas en la evaluación de resultados de GC y GC/MS. De esta forma, los cromatogramas de masas se reproducen rápidamente para comparar una muestra de contaminante desconocido con cualquier muestra almacenada en la base de datos. El sistema es rápido y ahorra muchos recursos de laboratorio además de ser confiable y cómodo. En la Figura 32 se puede ver un ejemplo de comparación de dos crudos mediante la información de la base de datos. (Moustafa y Morsi, 2012)

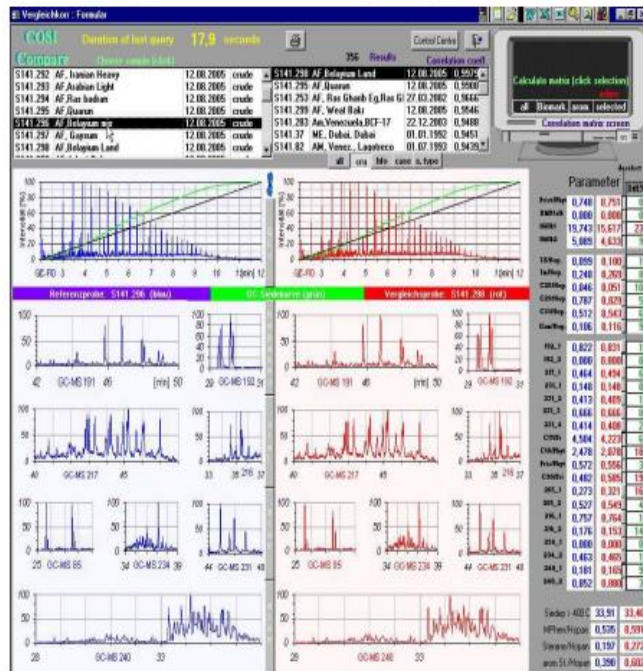


Figura 32. Modelo representativo de combinación computarizada de identificación de derrames de petróleo (Moustafa y Morsi, 2012)

Para evaluar el alcance de la Base de Datos, en una de las aplicaciones se correlacionaron muestras de petróleo de diferentes campos petroleros con sus probables formaciones originarias. Las muestras de petróleo crudo se tomaron de tres campos en el desierto del noroeste (Meleiha, Misaada y Qarun) y de tres formaciones que varían en edad (Baharia, Kharita y Khtataba).

Algunos de los parámetros estudiados fueron: % de saturados, relación saturados/aromáticos, $C_{21}+C_{22}/C_{28}+C_{29}$, pristano/fitano, pristano/n-C17 y pristano+n-C17/fitano+n-C18.

Mediante el análisis de los cromatogramas GC/FID de las muestras de petróleo crudo se concluyó que el crudo de Meleiha está formado por hidrocarburos maduros principalmente de origen no marino, a diferencia de los crudos de los yacimientos petrolíferos de Misaada y Qarun que reflejaron un origen marino ya que el cromatograma mostró una abundancia máxima de n-C15 a n-C25. Esta información fue complementada con el análisis de biomarcadores y relaciones diagnósticas. Por ejemplo las distribuciones de biomarcadores de terpanos derivados de los cromatogramas de masa m/z 191 mostraron una baja prevalencia de esteranos C27 y una abundancia ligeramente alta de C28 y C29, lo que indicaría que el petróleo de Meleiha se genera a partir de esquistos marinos y carbonatos enriquecidos en algas marinas con una contribución importante de fuentes orgánicas terrestres depositadas en condiciones de alta salinidad. (Moustafa y Morsi, 2012)

7.1.2 Análisis forense del derrame de petróleo de Hebei Spirit

El 7 de diciembre de 2007, en Hong Kong se registró un derrame ocasionado por el buque petrolero Hebei Spirit, cargado con 209.000 toneladas de petróleo crudo, debido a que fue golpeado por una grúa barcaza mientras estaba anclado, en la costa oeste de la República de Corea. Como consecuencia de esto, se derramaron aproximadamente 10.900 toneladas de petróleo crudo en el mar. La colisión produjo averías en tres tanques del buque petrolero derramando tres tipos diferentes de crudos: el crudo Upper Zakum de los Emiratos Árabes Unidos (UZC), el crudo de exportación de Kuwait (KEC) y el crudo pesado iraní (IHC) contaminando más de 375 km de costa. (Un Hyuk *et al*, 2012)

Pese a las operaciones de respuesta de emergencia para la recuperación del petróleo, las costas fueron muy impactadas por la presencia de petróleos persistentes. Se llevó a cabo un monitoreo intensivo espacio-temporal de contaminación por hidrocarburos en agua, sedimentos y biota, además de la información obtenida por la inspección visual del petróleo, que facilitó la toma de decisiones entre las partes interesadas en las operaciones de respuesta y mitigación.

Uno de los componentes clave en el análisis forense ambiental fue la huella dactilar, es decir, la generación y comparación de las características químicas de diagnóstico entre muestras de la carga del buque y muestras del derrame a través de un enfoque convencional que incluyó GC/MS para diferenciar las fuentes potenciales de hidrocarburos y determinar la extensión de meteorización del petróleo derramado. Para lograr estos objetivos, se determinaron cuantitativamente los hidrocarburos totales de petróleo (TPH), los hidrocarburos saturados (SHC), incluidos los alcanos y los isoprenoides seleccionados, los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y los biomarcadores (hopanos y esteranos). Además, se desarrollaron y utilizaron una variedad de relaciones diagnósticas que proporcionaron una estimación de la extensión de meteorización de los petróleos derramados para ensayos de ecotoxicidad y biorremediación.

Entre diciembre de 2007 y agosto de 2008 se recolectaron 28 muestras de petróleo de nueve estaciones de muestreo. Para el análisis de las muestras se utilizó el procedimiento gradual consistente en niveles GC/FID, GC/MS y relaciones diagnósticas.

Como conclusión inicial se vio que los cromatogramas de los tres crudos del Hebei Spirit mostraban un patrón GC/FID muy similar. Su distribución normal de alcanos mostró un patrón similar, variando de n-C8 a n-C35 siendo n-C11 a n-C15 el más abundante. Sin embargo, los isoprenoides como el pristano y el fitano en el IHC mostraron picos relativamente más altos que los de UZC y KEC como se observa en la siguiente figura:

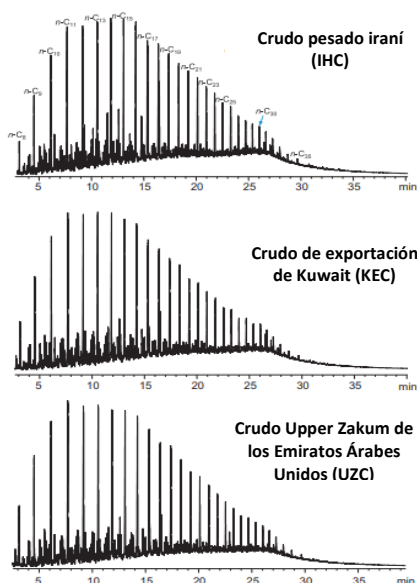


Figura 33. Cromatogramas de GC/FID de tres tipos de petróleo derramado del buque petrolero Hebei Spirit. Adaptado de (Un Hyuk *et al*, 2012)

Para continuar con el análisis de las muestras se utilizaron distintas relaciones diagnósticas, por ejemplo, de hopanos, cuyas relaciones Ts/Tm (18 α (H)-22,29,30-trisnorhopano a 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano) y H29/H30 (17 α (H), 21 β (H)-30-norhopano a 17 α (H), 22 β (H)-hopano) proporcionaron un valor distintivo en la identificación de fuentes. Del mismo modo se utilizaron relaciones de los biomarcadores esteranos C28 $\beta\beta$ /(C27 $\beta\beta$ + C29 $\beta\beta$) y C29 $\beta\beta$ /(C27 + C28 $\beta\beta$).

Del gráfico obtenido de relaciones diagnósticas se distinguió a UZC de otras fuentes, debido a que su valor Ts/Tm fue relativamente alto. Entre IHC y KEC se observó claramente una mezcla en C28 $\beta\beta$ /(C27 $\beta\beta$ + C29 $\beta\beta$) frente a C29 $\beta\beta$ /(C27 + C28 $\beta\beta$). Se concluyó que aparentemente, los resultados de estas relaciones diagnósticas fueron independientes de los efectos de la meteorización por lo que resultaron muy útiles para el análisis. (Un Hyuk *et al*, 2012)

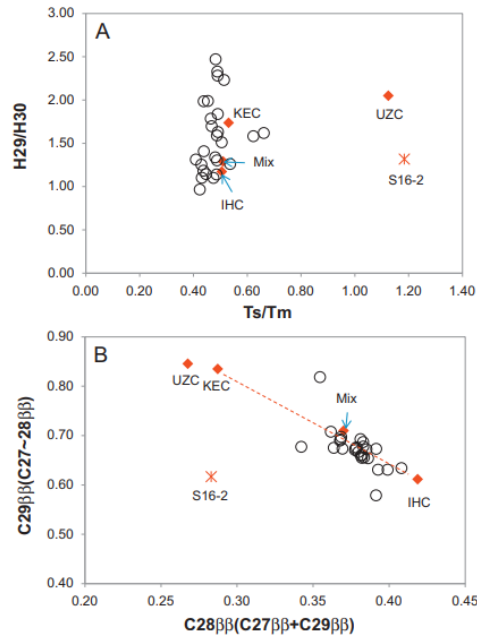


Figura 34. Gráficos de doble relación utilizando proporciones diagnósticas de biomarcadores hopanos y esteranos. (Un Hyuk *et al*, 2012)

7.1.3 Identificación Forense de Derrames de Petróleo: un estudio sobre la influencia de la intemperie en la identificación de sus fuentes

En este estudio, se analizaron muestras de diferentes crudos brasileños y subproductos derivados de uso frecuente en Brasil, los cuales estuvieron expuestos al ambiente durante 90 días, en la ciudad costera de Arraial do Cabo, Río de Janeiro, región sujeta a altas temperaturas. El objetivo del estudio fue determinar si los cambios en su composición química podrían conducir a resultados erróneos o no concluyentes en la determinación de su origen con el avance de la meteorización. (Lobao *et al*, 2020)

Para ello se utilizaron los protocolos estandarizados que se basan en un enfoque secuencial y utilizan las técnicas analíticas reconocidas internacionalmente (Normas CEN y ASTM). Los datos obtenidos a partir de estos métodos analíticos se utilizaron para comparar las muestras recogidas en el lugar del incidente con las muestras de referencia de fuentes sospechosas.

Los derrames fueron simulados mediante el uso de unidades experimentales que consistieron en un depósito de vidrio transparente con agua de mar y cada petróleo o subproducto (aceites) a analizar. Durante los 90 días, las unidades experimentales fueron muestreadas al inicio del experimento y a los 7, 15, 30, 45, 60, 75 y 90 días, generando así un conjunto de 8 datos diferentes para cada producto estudiado. (Lobao *et al*, 2020)

Las muestras obtenidas fueron tratadas mediante extracción líquido-líquido y luego se analizaron utilizando un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama Shimadzu GC-17A, posteriormente una parte de este extracto se fraccionó en cromatografía líquida para la separación de compuestos saturados y su posterior análisis de biomarcadores de petróleo. La fracción obtenida fue inyectada en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas cuadruplo simple Perkin Elmer-Clarus 600 y se monitorearon los siguientes iones 177, 191, 205, 217, 218, 231 y 259 con el objetivo de determinar los perfiles de las diversas familias de biomarcadores de petróleo.

Del análisis de muestras se obtuvo que la distribución de n-alcenos, isoprenoides y UCM de hidrocarburos presentaban cambios significativos lo que indicaba un aumento de la meteorización durante los 90 días del experimento. Los cambios más relevantes en los perfiles cromatográficos de n-alcenos ocurrieron en los primeros siete días, con una pérdida significativa de n-alcenos inferior a n-C₁₅ en prácticamente todos los petróleos estudiados.

Las diversas relaciones de diagnóstico, desarrolladas a partir de los picos identificados por el método, presentaron una estabilidad significativa en sus resultados a lo largo del tiempo, lo que indica que, a pesar de la meteorización, las proporciones relativas entre los biomarcadores considerados se mantuvieron durante el experimento. Como se puede observar en la Figura 35, que presenta los perfiles del ion m/z 191, característico de las familias de terpanos tricíclicos, tetracíclicos y pentacíclicos, no hubo variación significativa en los perfiles de biomarcadores durante el experimento. Esta característica indica que, a pesar de la importante meteorización que se pudo observar a lo largo del tiempo, los perfiles de los biomarcadores no sufrieron cambios que condujeron a interpretaciones erróneas de sus perfiles cromatográficos.

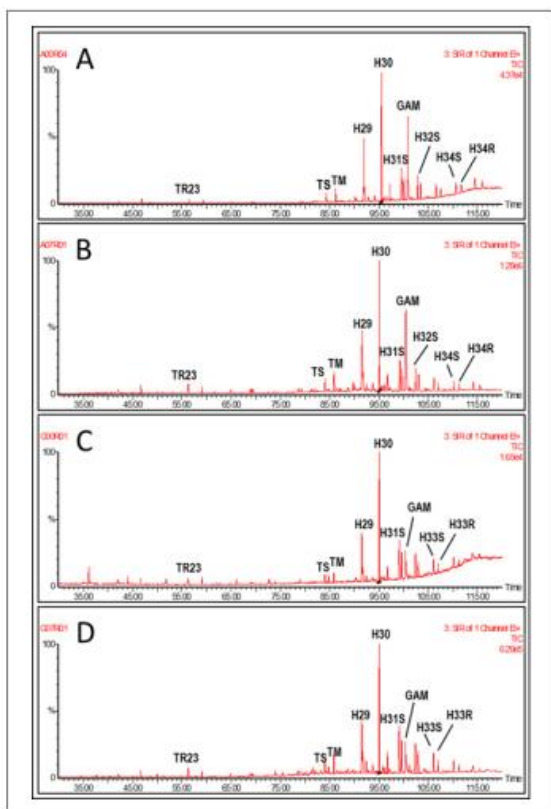


Figura 35. Comparación de perfiles cromatográficos del ion m/z 191. (Lobao *et al*, 2020)

El experimento incluyó un análisis por componentes principales (PCA) de todas las muestras y sus respectivas relaciones de diagnóstico. Los resultados mostraron que, a pesar de la exposición de las muestras a la intemperie, no hubo dispersión significativa, ni superposición entre los diferentes productos estudiados. El PCA explicó el 68,87% de la varianza total al considerar las primeras dos componentes principales. A partir de este análisis, cuanto más cerca estén dos muestras entre sí, mayor será la similitud entre ellas como se representa en la Figura 36. De ello se deduce que todas las muestras podrían diferenciarse entre sí a lo largo de la duración del experimento sin superposición de resultados, confirmando que, incluso en una región de clima tropical,

como Arraial do Cabo, Río de Janeiro, el clima no altera los perfiles de biomarcadores hasta el punto de perjudicar la identificación de su origen. (Lobao *et al*, 2020)

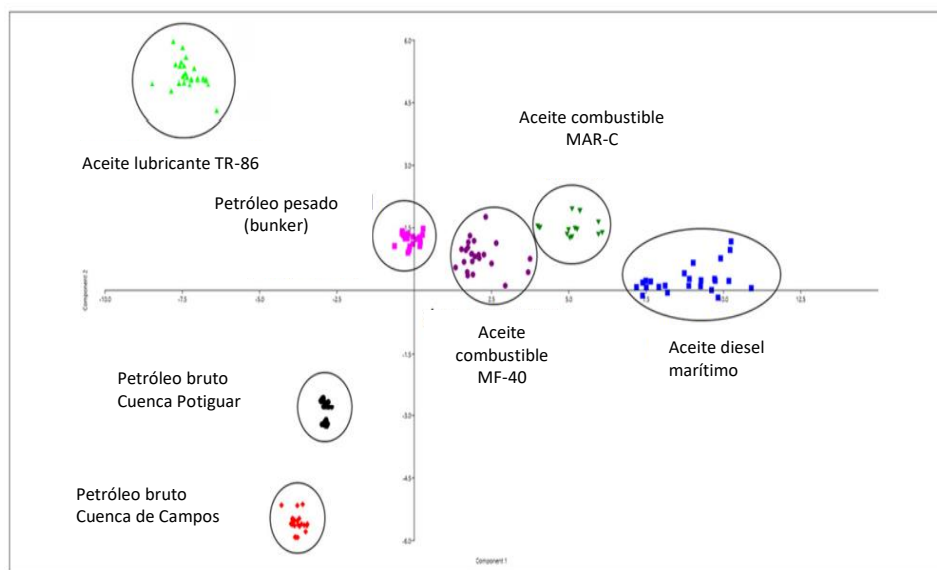


Figura 36. Correlación entre muestras utilizando PCA. Adaptado de (Lobao *et al*, 2020)

7.1.4 Identificación del origen de derrames de petróleo en Canadá, aplicación de los biomarcadores de petróleo

En 2008, el Laboratorio de Investigación petrolera de Canadá recibió dos muestras de agua (Derrame #1 y Derrame #2) contaminadas con petróleo y recolectadas de un sitio en el cual se había producido un derrame. Las mismas fueron extraídas de un sitio de abastecimiento de gasolina, el cual ya había sufrido derrames anteriores: uno en 1998, uno en 2002 y otro en 2008. Se cuantificaron los biomarcadores y un conjunto de compuestos de HAP parentales y alquilados y se compararon sus perfiles de distribución. (Yang *et al*, 2012)

Los biomarcadores comúnmente utilizados en investigaciones forenses de derrames de petróleo incluyen triterpanos pentacíclicos (por ejemplo, hopanos), esteranos regulares y reorganizados, y esteranos mono y triaromáticos. Sin embargo, suelen estar ausentes o en abundancias muy bajas en productos más livianos, como la gasolina, los combustibles para aviones y los diésel de gama media debido a que los procesos de refinación eliminan la mayoría de los biomarcadores de alto peso molecular, mientras que los compuestos más pequeños de los sesquiterpanos bicíclicos (BS) y los diamantoides siguen presentes en los derivados. Por lo cual, debido a que los derrames de productos refinados, en particular los combustibles livianos como la gasolina y el diésel, ocurren con frecuencia durante su producción, transporte, almacenamiento y uso y teniendo en cuenta que los biomarcadores como los sesquiterpanos bicíclicos y los diamantoides son componentes ubicuos de los petróleos crudos y sedimentos, y también se encuentran ampliamente en destilados de petróleo intermedios y muchos subproductos de petróleo es que estos se seleccionaron para la toma de huellas dactilares e identificación del origen de los derrames.

Los análisis se llevaron a cabo simultáneamente en un Agilent 6890 GC interconectado a un detector selectivo de masas (MSD) Agilent 5973 operado con un mecanismo de impacto de electrones (70 eV) en el modo de monitoreo de iones (SIM) seleccionado.

Los dos derrames exhibieron perfiles cromatográficos con un rango de distribución de carbono angosto, altas concentraciones de n-alcenos en el rango de C10 a C30, altas concentraciones de HAP alquilados y muy bajas concentraciones de biomarcadores tricíclicos a pentacíclicos. Se determinó que las muestras Derrame #1 y Derrame #2 estaban contaminadas principalmente por una mezcla de combustible tipo diesel y gasolina para automóviles como así también una pequeña cantidad de aceite lubricante. (Yang *et al*, 2012)

Los cromatogramas GC de ambas muestras fueron muy similares (rango de carbono similar, distribución de hidrocarburos y perfiles UCM), sugiriendo así que ambas muestras provenían de la misma fuente.

Otra conclusión obtenida es que además de los biomarcadores tradicionales de C29 y C30 $\beta\beta$ -hopano, los sesquiterpanos bicíclicos y diamantoides proporcionan una herramienta para estimar los componentes de los hidrocarburos livianos derramados.

Se realizó una simulación en laboratorio mezclando una gasolina y un diésel liviano para poder comparar su cromatograma con el de las muestras. Como resultado se pudo confirmar que los subproductos derramados comprendían aproximadamente un 50 % de gasolina y un 50 % de diésel liviano, así como trazas de aceite lubricante (ver similitud de cromatogramas en la figura siguiente). (Yang *et al*, 2012)

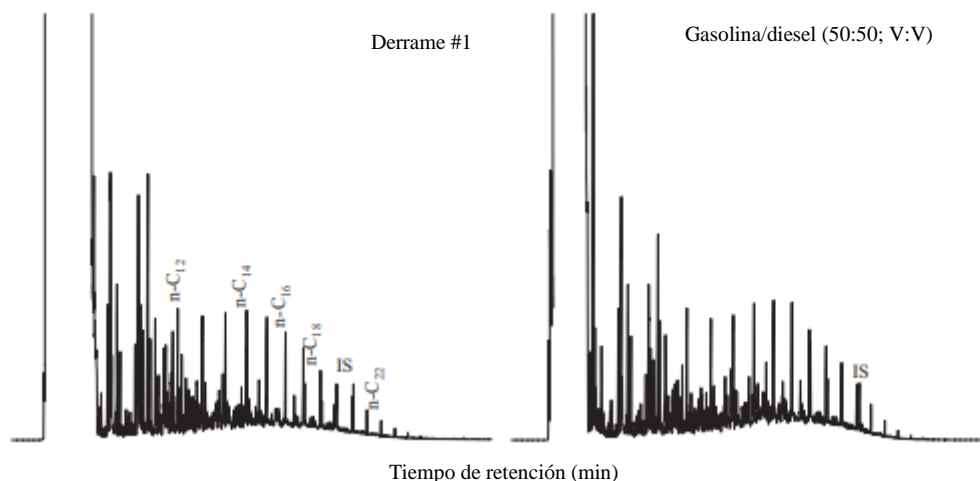


Figura 37. Comparación de cromatogramas GC/FID. Adaptado de (Yang *et al*, 2012)

7.1.5 Distribución de biomarcadores alifáticos en suelos impactados por petróleo crudo: un indicador de contaminación ambiental

La región del Delta del Níger es una de las principales regiones de producción de hidrocarburos del mundo, además de ser un sitio de refinерías de petróleo y algunas otras industrias manufactureras. Se cree que la región está muy contaminada con petróleo crudo por la cantidad de incidentes registrados de derrames de petróleo. Tales derrames a menudo derivan de fallas en el equipo, explosiones de pozos petroleros,

filtraciones, accidentes de petroleros y daños intencionales a instalaciones operativas.

Este estudio tuvo como objetivo caracterizar extractos de muestras de suelo contaminadas con petróleo crudo en función de su fuente utilizando los parámetros de madurez térmica de los hidrocarburos alifáticos.

El área estudiada es una región costera del Níger en Nigeria y se recolectaron un total de 12 muestras representativas en noviembre de 2012. La fracción de hidrocarburos alifáticos se analizó mediante GC/MS en modo SIM, con cromatografía de gases Thermo Scientific Trace GC Ultra acoplada a un espectrómetro de masas Thermo Scientific Trace DSQ II utilizando una columna capilar de sílice fundida DB-5MS. Se identificaron terpanos y esteranos utilizando fragmentos m/z 191 y 217, respectivamente. (Oluwabamise *et al*, 2016)

Los cromatogramas de masas m/z 191 (terpanos) y 217 (esteranos) de muestras representativas de suelo se muestran en la siguiente figura:

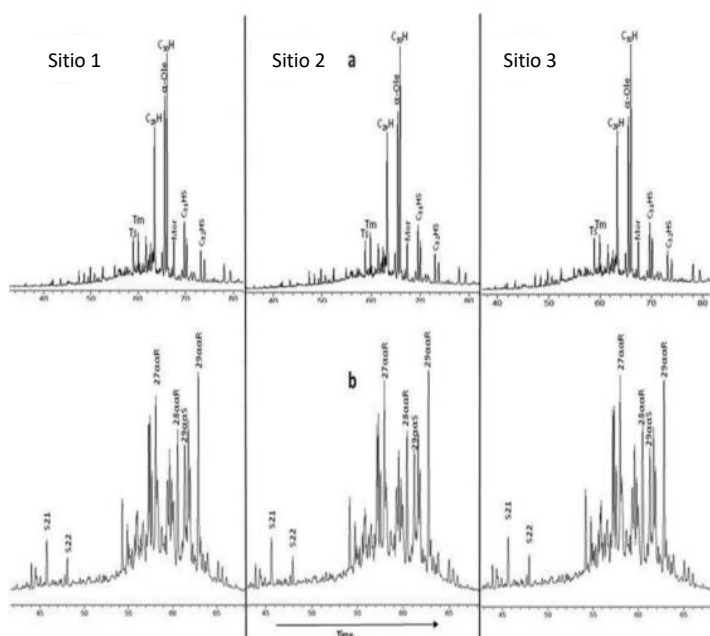


Figura 38. Cromatogramas de masa a) m/z 191 (terpanos) y b) m/z 217 (esteranos) de muestras de suelo representativas de tres sitios. (Oluwabamise *et al*, 2016)

De los parámetros calculados se obtuvieron altas abundancias de oleanano en los extractos de las muestras de suelo que se atribuyó a considerar que la principal fuente de contaminación era el petróleo terciario del delta del Níger. La abundancia de esteranos C27-C29 en los extractos del suelo indica contaminación por petróleos derivados de origen mixto (terrestre y marino) pero con aportes significativos de materiales terrestres, típicos del petróleo del delta del Níger. Las relaciones $Ts/(Ts+Tm)$ en los extractos de suelo oscilaron entre 0,45 y 0,63, valores similares a los informados en los petróleos de la misma región.

Además, se vio que la abundancia de n-alcenos en los extractos del suelo muestra que el efecto de la degradación del medio ambiente ha sido mínimo. Las relaciones diagnósticas calculadas a partir de las distribuciones de n-alcenos, terpanos y esteranos en los extractos de suelos indican que el petróleo crudo del Delta del Níger es la fuente de la contaminación. Este estudio muestra que las proporciones de n-alcenos y los biomarcadores alifáticos pueden servir como un indicador de fuente de

contaminación y ayudar a evaluar el nivel de degradación de los petróleos en los suelos afectados. (Oluwabamise *et al*, 2016)

7.1.6 Huella dactilar y meteorización del derrame de petróleo de Dalian, China

El 16 de julio de 2010, en el noreste de la ciudad portuaria de Dalian, una ciudad costera en la provincia de Liaoning en el noreste de China, explotaron dos oleoductos liberando petróleo, que desembocó en el puerto cercano y en el Mar Amarillo. La cantidad total de petróleo derramado se estimó aproximadamente en 1.500 toneladas en una superficie de 165 km². (Wang *et al*, 2013)

El derrame de petróleo de Dalian proporcionó una excelente oportunidad para monitorear la variación en la composición química del petróleo residual derramado con el tiempo y caracterizar los procesos de meteorización en la costa de la bahía de Dalian en condiciones naturales.

Para el estudio, se recolectaron una serie de residuos de petróleo en la zona costera del Jinshitan a los 10 días (DL-1), 30 días (DL-2), 60 días (DL-3), 90 días (DL-4) y 120 días (DL-5) después de que ocurrió el derrame de petróleo. Además, se recogió una muestra de petróleo crudo fresco (DL-0) del tanque de petróleo. (Wang *et al*, 2013)

Se cuantificaron hidrocarburos saturados incluyendo alcanos e isoprenoides y compuestos biomarcadores. Además, se desarrolló una variedad de relaciones diagnósticas para la identificación de la fuente de derrame que se calcularon utilizando los cromatogramas correspondientes a m/z 191 y 217.

Los residuos de petróleo recogidos entre 90 y 120 días después del derrame mostraron un patrón de disminución de cantidades significativas de alcanos normales con pristano y fitano como picos dominantes. Las relaciones diagnósticas desarrolladas a partir de n-alcanos e isoprenoides seleccionados indicaron que no son válidas para la identificación de fuentes de petróleo debido a que están muy afectadas por la meteorización.

En cambio, las siguientes relaciones: T_s/T_m , $C_{31}22S/(22S+22R)$, $C_{32}22S/(22S+22R)$, $C_{33}22S/(22S+22R)$, $C_{30}\beta\alpha/C_{30}\alpha\beta$, $C_{29}\alpha\beta/C_{30}\alpha\beta$, Gam/C_{30} , C_{27}/C_{29} , $C_{29}20S/(20S + 20R)$, $C_{29}\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ resultaron casi constantes en los residuos de petróleo, y fueron los más adecuados para la identificación y correlación de la fuente debido a que son más resistentes a la degradación que los alcanos e isoprenoides ya que conservaron sus composiciones moleculares durante 120 días del proceso de meteorización en un entorno marino natural. Por lo tanto, tales relaciones de diagnóstico de terpanos y esteranos podrían utilizarse para rastrear el origen y las fuentes de contaminación por hidrocarburos en el medio marino. (Wang *et al*, 2013)

7.1.7 Derrame en el Golfo de México - Deepwater Horizon (DH)

Uno de los mayores derrames de crudo en la historia del petróleo ocurrió en el Golfo de México (GOM) cuando la plataforma de perforación Deepwater Horizon (DH) explotó y se hundió en el sitio. Esta catástrofe liberó un estimado de 500.000 toneladas de petróleo crudo en las aguas de GOM entre el 20 de abril y el 15 de julio de 2010. Desde junio de 2010 hasta este estudio, el crudo se había ido depositando en una variedad de formas, como emulsiones, manchas superficiales y bolas de alquitrán, sobre la costa de Alabama. En este trabajo, se empleó un GC/MS, en el modo de monitoreo de iones seleccionado (SIM), las muestras fueron procesadas utilizando un procedimiento de limpieza rápida y se analizaron biomarcadores como hopanos y esteranos. (Mulabagal *et al*, 2013)

Para cuantificar hopanos en las muestras de DH, que consistieron en: mousse emulsionado, bolas de alquitrán y fragmentos de alquitrán recolectados de las playas de Alabama entre septiembre de 2011 y febrero de 2012, se utilizaron los iones característicos m/z 191 y m/z 217 para esteranos. Además de las muestras anteriores, también se analizaron muestras de EDH (Evaporated Deepwater Horizon) y tres muestras de petróleo crudo de referencia estándar: crudo árabe (AC), crudo Bazra (BC) y crudo pesado Venezuela (VHC).

Se calcularon las siguientes relaciones diagnósticas de hopano: T_s/T_m , $C_{29\alpha\beta}/C_{30\alpha\beta}$, $C_{31}(22S)/C_{31}(22S+22R)$, $C_{32}(22S)/C_{32}(22S+22R)$, $C_{33}(22S)/C_{33}(22S+22R)$, $C_{34}(22S)/C_{34}(22S+22R)$ y $C_{35}(22S)/C_{35}(22S+2R)$. Dichas relaciones diagnósticas se calcularon para todas las muestras de campo y se compararon con los valores estimados para la fuente de petróleo crudo DH y los resultados se resumen en la tabla siguiente.

Muestras	Relaciones diagnósticas de hopanos						
	T_s/T_m	$T_s/(T_s + T_m)$	C_{29}/C_{30}	$C_{31}S/(S+R)$	$C_{32}S/(S+R)$	$C_{33}S/(S+R)$	$C_{34}S/(S+R)$
DH oil	0.91 ± 0.06	0.47 ± 0.02	0.38 ± 0.02	0.61 ± 0.01	0.65 ± 0.01	0.60 ± 0.02	0.67 ± 0.04
EDH oil	0.91 ± 0.04	0.47 ± 0.01	0.37 ± 0.02	0.63 ± 0.02	0.62 ± 0.01	0.63 ± 0.01	0.63 ± 0.01
Mousse	0.92 ± 0.05	0.48 ± 0.01	0.37 ± 0.01	0.63 ± 0.01	0.65 ± 0.01	0.61 ± 0.01	0.63 ± 0.01
TB1	0.92 ± 0.06	0.48 ± 0.02	0.38 ± 0.01	0.63 ± 0.03	0.64 ± 0.02	0.63 ± 0.03	0.65 ± 0.03
TB2	0.93 ± 0.03	0.49 ± 0.01	0.37 ± 0.01	0.64 ± 0.01	0.64 ± 0.01	0.61 ± 0.02	0.59 ± 0.01
TB3	0.95 ± 0.03	0.49 ± 0.01	0.38 ± 0.01	0.64 ± 0.03	0.63 ± 0.01	0.60 ± 0.03	0.62 ± 0.01
TB4	0.94 ± 0.03	0.48 ± 0.02	0.37 ± 0.02	0.62 ± 0.01	0.63 ± 0.01	0.65 ± 0.01	0.63 ± 0.02
TB5	0.93 ± 0.06	0.48 ± 0.02	0.37 ± 0.02	0.61 ± 0.01	0.64 ± 0.02	0.63 ± 0.02	0.63 ± 0.01
TB6	0.93 ± 0.03	0.48 ± 0.01	0.37 ± 0.02	0.62 ± 0.00	0.63 ± 0.02	0.63 ± 0.03	0.65 ± 0.02
TB7	0.93 ± 0.03	0.49 ± 0.01	0.37 ± 0.02	0.62 ± 0.00	0.63 ± 0.00	0.63 ± 0.01	0.66 ± 0.01
AC	0.82 ± 0.01	0.45 ± 0.01	1.04 ± 0.05	0.62 ± 0.02	0.64 ± 0.01	0.59 ± 0.01	0.62 ± 0.03
BC	0.19 ± 0.01	0.16 ± 0.01	1.19 ± 0.00	0.60 ± 0.00	0.65 ± 0.02	0.55 ± 0.06	0.61 ± 0.01
VHC	0.35 ± 0.03	0.26 ± 0.01	0.63 ± 0.02	0.60 ± 0.00	0.63 ± 0.00	0.60 ± 0.03	0.58 ± 0.04

Tabla 12. Relaciones diagnósticas de hopanos en muestras del derrame (DH oil y EDH oil) de petróleo crudo (AC, BC y VHC), mousse (Mousse) y bolas de alquitrán (TB). (Mulabagal *et al*, 2013)

Los autores concluyen que, en base a los datos de hopanos y esteranos de las bolas de alquitrán y los correspondientes a la fuente de DH presentados en este estudio, y basado en el hecho de que no hay registro de bolas de alquitrán en la región de estudio antes del derrame de petróleo DH, se podría concluir con seguridad que prácticamente todas las bolas de alquitrán que se encontraron en las playas de Alabama provenían del derrame de petróleo de Deepwater Horizon. (Mulabagal *et al*, 2013)

7.2 Casos regionales

A nivel regional se mencionan aplicaciones de biomarcadores para la resolución de problemas de interés en geoquímica:

7.2.1 Geoquímica orgánica de biomarcadores en petróleos de las Cuencas del Golfo San Jorge y Austral

El objetivo del trabajo fue comparar las características paleoambientales de los petróleos de la Cuenca Austral y Golfo San Jorge utilizando biomarcadores. Para esto, se analizaron muestras de crudo que fueron obtenidas de distintos oleoductos pertenecientes a la producción de ambas cuencas. Las fracciones obtenidas fueron inyectadas en un GC/MS el cual se configuró para analizar iones característicos de interés: m/z 178, 184, 192 y 198 de la fracción aromática y m/z 191 y 217 de la fracción alifática.

Para analizar la presencia o no de biomarcadores y su concentración, se calcularon relaciones de diagnóstico (Pristano/Fitano (P/F), Ts/Tm, entre otros) donde uno o más biomarcadores de un grupo en particular se divide con uno o más biomarcadores de otro grupo o del mismo. El objetivo de estas relaciones es contrastar muestras ya que las mismas se mantendrían constantes independientemente de la variación de las concentraciones de los biomarcadores. Para el trabajo en cuestión, se estudiaron los compuestos P, F y n-alcenos a partir de los extractos de petróleo, los hopanos y esteranos a partir de los extractos de las fracciones alifáticas, y los compuestos de tipo aromáticos a partir de los análisis cromatográficos de los extractos aromáticos.

Algunas de los resultados obtenidos fue que la relación P/F y la que se obtiene de ellos con sus alcanos normales (n-C17 y n-C18) proporciona relevante información ya que permite inferir sobre el tipo de materia orgánica asociada a un crudo, aunque se debe complementar con análisis de otras relaciones ya que la misma puede verse afectada por el nivel de madurez térmica del kerógeno, diferentes fuentes de materia orgánica o coelución de otros isoprenoides con el mismo tiempo de retención.

En los siguientes fragmentogramas m/z 191 puede observarse que los correspondientes a las figuras 39 A y 39 B son similares entre sí al igual que los de las figuras 39 C y 39 D. Esto se explica debido a que son muestras de la misma cuenca. Como puede observarse en las figuras 39 A y 39 B predominan los picos 7 y 8 que pertenecen a los hopanos y en las figuras 39 C y 39 D predominan los picos 1 y 2 que corresponden a terpanos tricíclicos. (Tomás y Acuña, 2020)

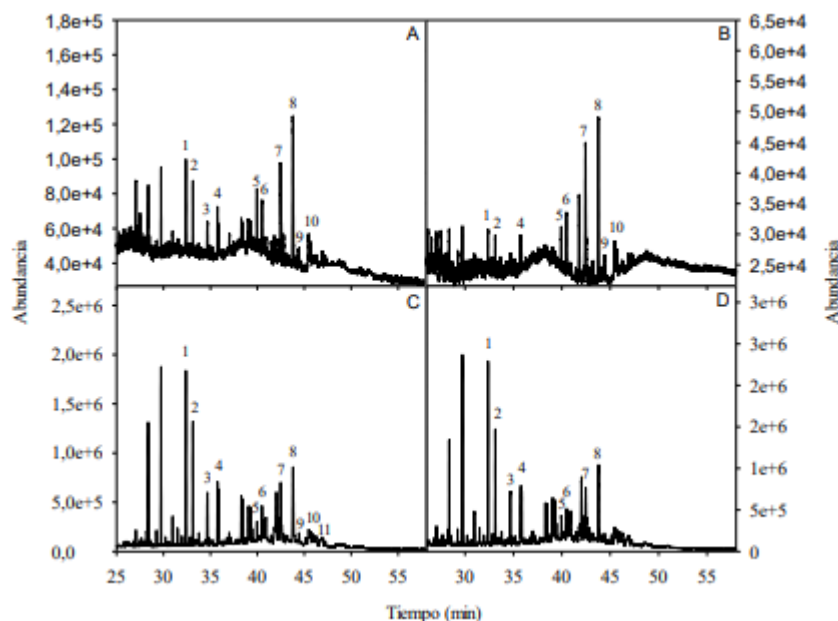


Figura 39. Fragmentogramas m/z 191. (Tomás y Acuña, 2020)

7.2.2 Comparaciones basadas en biomarcadores de crudos extraídos de la Formación Springhill (Cuenca Austral) y de la Formación Bajo Barreal (Cuenca Golfo San Jorge), Argentina

Al igual que el trabajo anterior, el objetivo de este estudio fue comparar crudos extraídos de las cuencas Austral y Golfo San Jorge usando biomarcadores para establecer tipo de materia orgánica de origen, condiciones de depósito que controlaron la acumulación y preservación de la materia orgánica, la litología de sus rocas madres respectivas y el grado de biodegradación. Para esto se analizaron cinco muestras de crudo (tres de la Cuenca Austral y dos de la Cuenca Golfo San Jorge).

Se utilizó una técnica GC/MS para el análisis de las muestras. Los iones utilizados fueron m/z 178 (fenantreno) y 184 (dibenzotiofeno) en las fracciones aromáticas, y m/z 191 (terpanos) y 217 (esteranos) en los extractos alifáticos. Comparando los cromatogramas de las muestras de ambas cuencas se pudieron determinar características del origen del crudo de cada cuenca como así también determinar qué tipo de biomarcadores presentaba cada uno.

En los estudios geoquímicos también suelen analizarse moléculas con un origen inespecífico conocidas como marcadores aromáticos que complementan la información suministrada por los biomarcadores. Entre ellas, la relación de diagnóstico del dibenzotiofeno (DBT) con el fenantreno (Ph) representada en función de P/F es usada para sugerir la litología de la roca generadora. (Tomás y Acuña, 2021)

7.2.3 Estabilidad ambiental de biomarcadores del petróleo en suelo y agua de mar

En este estudio se analizó la estabilidad ambiental de los biomarcadores de un crudo sometido a intemperización artificial en agua de mar y suelo por un período de tiempo de nueve meses.

Las muestras obtenidas fueron analizadas mediante una técnica GC/MS. El escaneo de masas se realizó para obtener el cromatograma de iones totales (TIC) con el fin de determinar la distribución de n-parafinas y los isoprenoides acíclicos pristano y fitano. El monitoreo de iones seleccionados (modo SIM Scan) se usó para analizar los iones m/z 191 (terpanos) y 217 (esteranos). De esta manera se obtuvieron los fragmentogramas de interés correspondientes a cada muestra, haciendo uso del software “MSD ChemStation Data Analysis Application”.

Para la identificación de las señales y la selección de las relaciones de diagnóstico a evaluar se siguió lo planteado en la norma europea CEN/TR 15522-2. Todos los crudos se analizaron por triplicado tanto en agua de mar como en suelo en cada uno de los períodos de tiempo definidos para la experiencia, para eliminar el efecto de la variabilidad analítica y la heterogeneidad de las muestras. La desviación estándar relativa (RSD) se empleó como indicador para evaluar la estabilidad de las relaciones de diagnóstico.

La metodología implicada fue de tipo semicuantitativa, lo que permitió inducir un efecto de auto normalización sobre los datos y se calcularon 12 relaciones de diagnóstico derivadas de hopanos y esteranos comúnmente utilizados para la identificación de fuentes de contaminación por hidrocarburos, con el fin de evaluar su recalcitrancia frente a los procesos de meteorización. Para demostrar la estabilidad ambiental de los biomarcadores frente a las condiciones de meteorización se analizaron las relaciones de diagnóstico en función del tiempo a través de la desviación estándar relativa (DSR). (Tomás y Acuña, 2022)

8. LEGISLACIÓN

8.1 Marco Internacional

El transporte de petróleo y sus derivados a través del medio marino es una actividad que se regula a nivel mundial mediante un marco normativo que emerge de un organismo especializado de las Naciones Unidas denominado *Organización Marítima Internacional (OMI)*, el cual es responsable de la seguridad y protección de la navegación y de prevenir la contaminación del mar por los buques. (OMI, 2022)

A su vez, dicho marco normativo se complementa con diversos Convenios Internacionales que generan un marco técnico-jurídico enfocado a dar respuesta y tratamiento a los diversos impactos que surgen de las actividades propias de los buques.

Existen diversos convenios internacionales que rigen las descargas ilícitas de los hidrocarburos de los buques (García G. , 2022), entre ellos podemos mencionar:

- Convenio Internacional relativo a la intervención en Alta Mar en caso de accidentes que causen una contaminación por hidrocarburos (1969) aprobado en Argentina mediante Ley N° 23.456/86.
- Convenio Internacional para prevenir la contaminación por los buques (MARPOL 73/78) aprobado en Argentina mediante Ley N° 24.089/92.
- Convenio Internacional sobre Cooperación, preparación y lucha contra la contaminación por hidrocarburos (1990) aprobado en Argentina mediante Ley N° 24.292/94.
- Convención de las Naciones Unidas sobre el Derecho del Mar (CONVEMAR-1994) aprobado en Argentina mediante Ley N° 24.543/95.

Producto de estas descargas de hidrocarburos que pueden suceder durante el transporte a través de buques podemos tener impactos negativos como es la contaminación del medio marino y que se define como la “introducción por el hombre, directa o indirectamente, de sustancias o de energía en el medio marino, incluidos los estuarios, que produzca o pueda producir efectos nocivos tales como daños a los recursos vivos y a la vida marina, peligros para la salud humana, obstaculización de las actividades marítimas, incluidos la pesca y otros usos legítimos del mar, deterioro de la calidad del agua del mar para su utilización y menoscabo de los lugares de esparcimiento” según la *Convención de las Naciones Unidas sobre el Derecho del Mar*. A su vez, el art. 192 de la citada Convención establece que los Estados tienen la obligación de proteger y preservar el medio marino. (García G. , 2022)

A los efectos de poder hablar de este proceso de contaminación, se deben considerar ciertos conceptos, como el de descarga. El *Convenio MARPOL 73/78* indica que las descargas tienen relación con las sustancias perjudiciales o con efluentes que contengan tales sustancias, cualquier derrame procedente de un buque por cualquier causa, y comprende todo tipo de escape, evacuación, rebose, fuga, achique, emisión o vaciamiento. Además, en este Convenio se definen los límites de descarga de los buques restringiendo a que el contenido en hidrocarburos no exceda las 15 ppm. Si se observan rastros visibles de hidrocarburos, se considera que el contenido se eleva a 50 ppm por lo que supera ampliamente el valor mencionado anteriormente y se considera que hay

pruebas suficientes para suponer una transgresión. (García G. , 2022; INTERPOL, 2007)

Según dicho Convenio, es el capitán o cualquier otra persona a cargo en el buque las que serán las responsables de notificar sin demora al Estado ribereño más próximo a cualquier descarga o probable descarga de hidrocarburos que no sean las autorizadas.

En general, los Convenios Internacionales presentan medidas técnicas y de seguridad en referencia a la construcción de buques tanques, y a lineamientos operativos, generando un conjunto de medidas para los procesos de preparación y prevención ante posibles situaciones de siniestros o sucesos que pueden impactar en forma directa en el medio ambiente. Por ejemplo el *Convenio Internacional relativo a la Intervención en Alta Mar en caso de Accidentes que acusen una contaminación por hidrocarburos*, indica que las partes podrán tomar las medidas necesarias para prevenir, mitigar o eliminar todo peligro grave e inminente contra su litoral o intereses conexos, debido a la contaminación o amenaza de contaminación de las aguas del mar por hidrocarburos, resultante de un accidente marítimo u otros actos relacionados con ese accidente, a los que sean razonablemente atribuibles consecuencias desastrosas de gran magnitud.

En la *Convención de las Naciones Unidas*, se expresan los deberes del estado de pabellón del buque (es decir, el país de registro del buque) tendientes a asegurar las medidas necesarias para la prevención, reducción y control de la contaminación marina por las actividades en alta mar; la obligación de los Estados de proteger y preservar el medio marino, destacando un plano de cooperación mundial y regional de manera de generar las notificaciones de daños inminentes o reales por hechos de contaminación y planes de emergencia; la vigilancia de los riesgos de contaminación ambiental y de sus efectos. A su vez establece parámetros respecto de la contaminación por vertimientos y lineamientos a seguir en caso de una contaminación causada por buques, indicando que los Estados ribereños podrán, en el ejercicio de su soberanía en el mar territorial, dictar leyes y reglamentos para prevenir, reducir y controlar la contaminación del medio marino causada por buques extranjeros. (García G. , 2022; INTERPOL, 2007)

Tras el siniestro del Buque Petrolero Torrey Canyon, surge bajo los lineamientos de la Organización Marítima Internacional, un régimen de indemnización de daños ocasionados por derrames procedentes de buques petroleros que se plasma en el *Convenio Internacional sobre Responsabilidad Civil por Daños causados por la Contaminación de las Aguas del Mar por Hidrocarburos modificado en 1992* donde rige la responsabilidad de los propietarios de buques por daños debidos a la contaminación por hidrocarburos estipulando el principio de la responsabilidad objetiva de los propietarios de buques, creando un sistema de seguros de responsabilidad obligatoria. En este marco surge también el *Convenio Internacional sobre la constitución de un Fondo Internacional de Indemnización de daños causados por la Contaminación de Hidrocarburos modificado en 1992* que se conforma con el fin de facilitar la indemnización a los damnificados que no obtienen indemnización íntegra en virtud del Convenio mencionado anteriormente.

Además, el *Convenio Internacional sobre Cooperación, Preparación y Lucha contra la Contaminación por Hidrocarburos* de 1990 expresa que cada parte exigirá que todos los buques que circulen en aguas marítimas cuenten con un Plan de

Emergencia en caso de Contaminación por Hidrocarburos. Lo mismo se establece en el *Convenio MARPOL 73/78*, en su Anexo I, en el cual se menciona que todo buque petrolero de arqueo bruto (volumen o capacidad utilizable de los buques) igual o superior a 150 y todo buque no petrolero cuyo arqueo bruto sea igual o superior a 400 llevarán a bordo un «plan de emergencia» en caso de contaminación por hidrocarburos.

Por otra parte, y a los efectos de proteger las áreas sensibles del mar, en dichos convenios internacionales cuentan con criterios para establecer e identificar áreas que son definidas como cualquier extensión de mar en la que, por razones técnicas reconocidas en relación con sus condiciones oceanográficas y ecológicas y el carácter particular de su tráfico marítimo, se hace necesario adoptar procedimientos especiales obligatorios para prevenir la contaminación del mar por hidrocarburos. (García G. , 2022; INTERPOL, 2007; OMI, 2022)

Como se puede apreciar, en el ámbito normativo internacional existe una multiplicidad de convenios que enmarcan la problemática con relación a la contaminación generada por los buques en general, aunque puede presentar una dificultad a la hora de analizar un caso debido a la interpretación de cada convenio como así también su interrelación.

8.2 Marco Nacional

El desarrollo de la navegación impuso la necesidad de elaborar instrumentos internacionales (como vimos anteriormente) para facilitar el transporte por agua y acrecentar su seguridad, contribuyendo a ello la necesidad de brindar protección a vidas y bienes por el riesgo específico del medio.

Respecto a Argentina, la aplicación del complejo normativo deriva principalmente de los convenios y recomendaciones brindadas por la *Organización Marítima Internacional*.

La Ley Nacional N° 22.190/80 establece el régimen de prevención y vigilancia de la contaminación de las aguas u otros elementos del medio ambiente por agentes contaminantes provenientes de los buques y artefactos navales, prohibiendo a los mismos la descarga de hidrocarburos y/o sus mezclas fuera del régimen que autorice la reglamentación y en general incurrir en cualquier acción u omisión no contemplada reglamentariamente, capaz de contaminar las aguas de jurisdicción nacional, siendo la prohibición extensiva a los buques de bandera nacional en alta mar. En el marco normativo se establece que la Prefectura Naval Argentina (PNA) es su Autoridad de Aplicación y esta función la ejerce en todas las aguas navegables de la Nación que sirven al tránsito y comercio interjurisdiccional. En igual sentido, sus decretos reglamentarios N° 1.886/83 y N° 230/87.

Como Autoridad, la PNA somete a aprobación del Poder Ejecutivo Nacional los distintos reglamentos que derivan de las leyes y de los convenios internacionales, promueve su actualización y enmiendas y dicta las restantes disposiciones y ordenanzas que constituyen en conjunto el complejo normativo conocido genéricamente como ordenamiento administrativo de la navegación o Reglamentación Marítima.

Entre estas publicaciones cabe destacar el "Régimen de la Navegación Marítima, Fluvial y Lacustre" -REGINAVE-, compendio de disposiciones relativas a los buques, la navegación y las tripulaciones; las "Ordenanzas", normas que dicta el Prefecto Nacional Naval en ejercicio de la policía de seguridad de la navegación; el Boletín Informativo para la Marina Mercante y el Boletín Informativo Marítimo Internacional, destinados ambos a difundir noticias de interés y las innovaciones de la reglamentación nacional e internacional. (Prefectura Naval Argentina, 2022)

Por otra parte, en Argentina contamos con la Ley Nacional N° 24.051/91 y su Decreto Reglamentario 831/93 en el que se define al residuo peligroso como todo residuo que pueda causar daño, directa o indirectamente, a seres vivos o contaminar el suelo, el agua, la atmósfera o el ambiente en general. Como se analizó en el capítulo 4, los hidrocarburos y las mezclas de estos producen diversos daños en los distintos ecosistemas con los que entran en contacto una vez descargados en el mar.

En el Régimen de la Navegación Marítima, Fluvial y Lacustre, se establece el concepto de descarga de hidrocarburos como cualquier derrame, fuga, escape, bombeo, escurrimiento, emisión, vaciamiento o vuelco de hidrocarburos a las aguas. La expresión involucra tanto a los hidrocarburos como a las mezclas que los contengan.

Siguiendo los lineamientos de los Convenios Internacionales en cuanto a medidas de prevención y seguridad, la República Argentina mediante el Decreto N° 151/2004 estableció que se emitirá un certificado en el que conste que los propietarios de buques matriculados en la República Argentina, destinados al transporte de hidrocarburos a granel como carga, con capacidad para transportar más de 2.000 toneladas, posean un seguro u otra garantía financiera, conforme la forma y disposiciones del art. 7 del *Convenio de Responsabilidad Civil nacida de Daños debido a Contaminación por Hidrocarburos*.

Además, la normativa argentina, a través de la ordenanza 8/98 emitida por la autoridad marítima (PNA) y su rectificación mediante Disposición 1379/19, establece un Plan Nacional de Contingencia, el cual genera directrices para la confección de planes de emergencia de empresas a cargo de instalaciones de manipulación de hidrocarburos, otras sustancias nocivas y sustancias potencialmente peligrosas; planes de emergencia de empresas a cargo de monoboyas, oleoductos costeros y subacuáticos; planes de emergencia de empresas propietarias o armadoras de buques tanques; y planes de emergencia de a bordo en caso de contaminación por hidrocarburos u otras sustancias nocivas y sustancias potencialmente peligrosas.

Este plan ha sido concebido para ajustarse a las exigencias previstas en los Convenios Internacionales, así como a las directivas para la confección de este tipo de planes, oportunamente publicadas por la *Organización Marítima Internacional* teniendo en cuenta nuestro contexto nacional. El propósito del plan es definir un sistema nacional de preparación y lucha contra la contaminación por hidrocarburos y otras sustancias nocivas y sustancias potencialmente peligrosas provenientes de la actividad de buques, artefactos navales, plataformas de exploración y explotación, puertos, instalaciones portuarias de manipulación de hidrocarburos y otras sustancias nocivas y sustancias potencialmente peligrosas, terminales petroleras y quimiqueras, monoboyas y oleoductos costeros, de manera que exista una reacción rápida y eficaz, como así también una coordinación de esfuerzos y medios por parte de los organismos públicos y

empresas privadas, cuando deban afrontarse emergencias originadas por derrames de dichos elementos.

En el Plan de Contingencia se establece que las operaciones de control de derrames deben ser llevadas a cabo por la empresa responsable del incidente o quien ésta designe para su ejecución, por lo que cuando se produzca una situación que implique la posibilidad o materialización de un incidente contaminante, el nivel actuante del Plan (Nacional, Zonal o Local) requerirá al armador o propietario del buque o al agente marítimo que lo represente, que manifieste bajo acta si efectuará la limpieza con equipo y personal propio o de una empresa contratada al efecto o si, por el contrario, no lo hará, caso en que la PNA asumirá la ejecución de la limpieza, facturando los gastos como establece el Artículo 15 de la Ley N° 22.190.

Cuando se detecte un derrame de origen desconocido o no se pudiere identificar al responsable en forma inmediata, la PNA se hará cargo de las operaciones de control de derrame. De producirse posteriormente la identificación del responsable, la Prefectura Naval Argentina repetirá ante él a efectos de lograr el recupero de los gastos. (Comunicación verbal de Prefectura Naval Argentina, 2020)

Cuando se produzca un suceso en el que exista riesgo inminente o probabilidad de descarga de contaminante a las aguas o suceda una contingencia con descarga efectiva de contaminantes, de origen conocido o desconocido, y que el hecho afecte a la jurisdicción de una Prefectura, Subprefectura y sus Destinos subordinados y que los medios humanos y materiales disponibles en el lugar sean suficientes para controlar la situación planteada, se activará el PLAN LOCAL.

Si por la magnitud del derrame, ya sea por volumen de contaminante o connotaciones de cualquier índole, se encuentre afectada más de una jurisdicción local, o los medios humanos y materiales de la Dependencia no sean suficientes para controlar la situación, encontrándose además la Prefectura de Zona en capacidad técnico-operativa para afrontar el incidente, se activará el PLAN ZONAL.

Cuando por la magnitud del volumen derramado de hidrocarburo, por el impacto en la sociedad, se vea sobrepasada la capacidad del nivel ZONAL para controlar la crisis, se pondrá en ejecución el PLAN NACIONAL.

El Plan prevé la constitución de tres (3) etapas:

- Etapa de evaluación: Esta etapa constituye el punto de partida en la ejecución del Plan, iniciándose cuando en la Dependencia se toma conocimiento de un hecho de la navegación, que podría ocasionar un derrame o a causa del cual se ha producido un incidente contaminante. Para la etapa de evaluación se seguirán los lineamientos que a modo de ejemplo se detallan a continuación:
 - a) Posibilidad de realizar observaciones de la mancha sin realizar ningún tipo de maniobra para combatirla, por no ser ello necesario.
 - b) Si existen zonas sensibles que puedan ser afectadas por el contaminante.
 - c) Si existe la posibilidad de atacar el contaminante derramado con productos químicos específicos.

- d) Si las condiciones hidrometeorológicas permiten realizar maniobras de contención, desvío o protección de zonas sensibles con barreras de contención.
 - e) Cuando exista la posibilidad de que el contaminante llegue a la costa, qué política de limpieza de costas se aplicará en caso de producirse la contaminación.
 - f) Sabiendo las características del contaminante derramado, qué consecuencias sobre el ecosistema se pueden prever.
 - g) En caso de un siniestro, en el que se vea comprometida la posibilidad de un derrame, qué procedimientos precautorios se tomarán para minimizar las consecuencias en el caso de producirse dicho derrame.
- Etapa de alerta: de acción simultánea para todos los niveles de respuesta. La implementación de la alerta, en una Dependencia (nivel LOCAL) implicará automáticamente la comunicación y alerta en el nivel Zonal y Nacional. La etapa alerta será puesta en vigencia cuando:
 - a) Exista probabilidad de descarga de contaminante a las aguas en virtud de una falla a bordo o de un acaecimiento de la navegación (varadura, incendio, colisión, etc.).
 - b) Producido el hecho contaminante, el control de las operaciones no sobrepasen la capacidad de respuesta de la empresa responsable, siendo supervisadas sus operaciones de neutralización del derrame por un Supervisor de Operaciones en escena de la Dependencia Jurisdiccional.
 - c) La evolución del derrame solamente demande maniobras de vigilancia del mismo.
 - Etapa de ejecución: de acción sucesiva y gradual para cada uno de los niveles de respuesta. La etapa de ejecución se implementará en las siguientes circunstancias:
 - a) Cuando producido un hecho contaminante, la capacidad de respuesta de la empresa que lleva a cabo las operaciones de control y/o limpieza se vea superada y/o el supervisor de Operaciones en Escena del nivel correspondiente determinen que las mismas no están siendo llevadas a cabo en forma adecuada.
 - b) Cuando producido un hecho contaminante, el que lo ocasionó no disponga de equipamiento y personal capacitado, no haciéndose cargo de la limpieza ni contrate a terceros para tal fin.
 - c) Cuando exista una descarga efectiva de contaminante en aguas jurisdiccionales, que por su magnitud o posibles connotaciones haga necesario activar el plan.
 - d) Cuando se detecte contaminación en el medio ambiente acuático, pero se desconozca el origen de esta.

El Jefe de la Dependencia jurisdiccional o el Prefecto de Zona queda facultado para solicitar al Director de Operaciones el personal técnico necesario para realizar la evaluación de la situación, y si lo considera conveniente, la puesta en vigencia de la Etapa de ejecución del Plan Nacional.

Tal como mencionamos, en los convenios internacionales se definen las áreas sensibles con el objetivo de considerarlas en el caso de una descarga al mar. La

Autoridad Marítima Argentina establece Zonas de Protección Especial en el Litoral Argentino, sobre la base del art. 41 de la Constitución Nacional de la República Argentina; la Convención sobre el Derecho de Mar que establece tomar las medidas necesarias para proteger y preservar los ecosistemas raros o vulnerables, así como el hábitat de las especies y otras formas de vida marina amenazadas o en peligro.

En el litoral de la provincia de Chubut se designan las siguientes Zonas de Protección Especial: Golfo San José, Golfo Nuevo, Punta Tombo, Cabo Dos Bahías-Bahía Bustamante, Punta del Marqués. Para el caso de Santa Cruz dichas zonas sensibles son: Puerto Deseado y Cabo Vírgenes, y para Tierra del Fuego son: Bahía San Sebastián-Río Grande y Bahía Ushuaia. (Prefectura Naval Argentina, 2022)

Ante una transgresión de cualquier tipo, cabe destacar que en la Ley N° 22.190/80 se establecen distintos tipos de infracciones como apercibimientos, suspensiones, inhabilitaciones, multas, etc. (Prefectura Naval Argentina, 2022; Sistema Argentino de Información Jurídica, 2022)

9. FORMAS DE TRATAMIENTO

Al producirse un derrame, lo primero que se realiza es la activación del Plan de Contingencias. Si la fuente de generación del derrame es conocida, el organismo de control bajo su supervisión le exigirá que aplique su propio Plan o incluso podrá intervenir si considera que las maniobras no se están desarrollando como corresponde. Si ante la aparición de una mancha, la fuente es desconocida, el organismo de control activará su propio Plan de Contingencias que según el tamaño de la mancha tendrá una incidencia de carácter local, zonal o nacional y de eso dependerá la asignación de los recursos, del personal y del tiempo que sean necesarios. (Comunicación verbal de Prefectura Naval Argentina, 2020)

Si bien es importante centrarse en la prevención de derrames de petróleo, hay que estudiar exhaustivamente los métodos de control y limpieza ante la ocurrencia de un derrame para que junto con los planes de contingencia puedan reducir significativamente el impacto ambiental y la gravedad de los derrames dando una respuesta rápida y eficaz. El propósito de los planes de contingencia es coordinar todos los aspectos de la respuesta a un derrame de hidrocarburos cuyo objetivo es detener el flujo del derrame, su contención y posterior limpieza.

La mayoría de las compañías petroleras o empresas que manejan petróleo no tienen personal dedicado a la limpieza de derrames de hidrocarburos por lo que es usual que las empresas se unan para formar cooperativas con el objetivo de desarrollar programas de respuesta efectivos. (Comunicación verbal de Prefectura Naval Argentina, 2020)

9.1 Vigilancia y seguimiento

Si la mancha aparece en alta mar se monitoreará de forma aérea para recopilar información que se utilizará posteriormente para detectar, identificar, evaluar y supervisar un escenario de un derrame en curso. La vigilancia no sólo requiere de observación, sino también de registro, documentación y divulgación de la información recopilada de forma que se pueda compartir con los grupos de interés necesarios dentro de la respuesta.

Parte de esta información será fundamental para determinar la superficie y estimar el espesor en función del color o tono de la mancha para finalmente poder calcular el volumen. Otro factor para determinar es la dirección de la mancha que a su vez dependerá de la velocidad del viento y de las corrientes marítimas.

A continuación, se presentan algunos ejemplos de herramientas de vigilancia que se pueden utilizar ante la aparición de una mancha de petróleo. Si bien existen sensores *in situ* en detección de contaminantes como son las boyas fijas flotantes, sólo las imágenes satelitales pueden proporcionar una visión global de la zona afectada, siendo una herramienta muy útil para dar una respuesta integrada al manejo de una eventual emergencia.

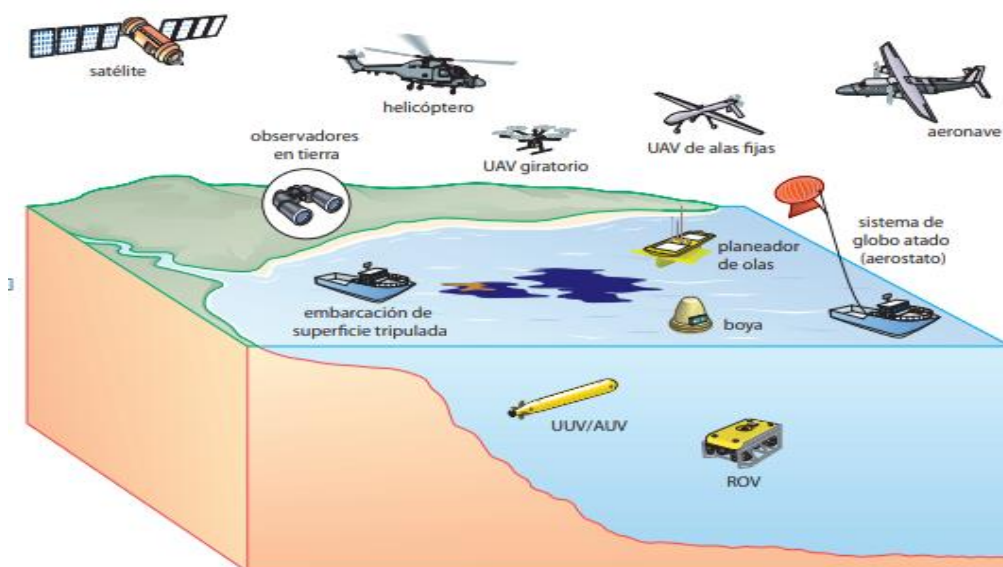


Figura 40. Ejemplos de herramientas de vigilancia que se pueden utilizar en una operación de respuesta. UUV: vehículos submarinos no tripulados, AUV: vehículos submarinos autónomos; ROV: vehículos operados a distancia; UAV: vehículos aéreos no tripulados; planeador de olas: vehículo de superficie autónomo (IPIECA (d), 2016)

Existen numerosos satélites, tanto ópticos como de radar, que se utilizan para la detección y monitoreo de derrames de petróleo. Las imágenes SAR (Radar de Apertura Sintética) tienen aspectos importantes que las diferencian de las imágenes ópticas y presentan mejor eficiencia para la detección de derrames de petróleo. El hecho de que trabajen en la región de las microondas del espectro electromagnético hace que la cobertura de nubes no sea un problema para la visualización de la superficie terrestre. (IPIECA (d), 2016; Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación, 2022)

Cabe mencionar, además, que existen software que son útiles para el modelado de derrames de contaminantes en distintos medios (suelo, aire, agua, etc.). Particularmente para el caso de los derrames de petróleo en el mar, uno de ellos es el denominado GNOME (General NOAA Oil Modeling Environment) que es un sistema de simulación ambiental interactivo diseñado por la Oficina de Administración Nacional y Atmosférica (NOAA) del Departamento de Comercio de Estados Unidos para una rápida modelización de trayectorias de contaminantes (petróleo y sus subproductos) en el medio marino (<http://response.restoration.noaa.gov/>). Los datos necesarios para realizar un modelado en GNOME se dividen en datos relacionados con el ambiente como los mapas costeros, batimetría, modelos de circulación marina, observaciones oceanográficas y meteorológicas y datos del derrame como su ubicación geográfica y de las fuentes posibles, además del tipo y volumen de sustancia derramada. Como resultado se pueden obtener: gráficos, videos y archivos de datos visualizables en un sistema de información geográfica (SIG) que reproducen la evolución del derrame. Como es un sistema de simulación, permite evaluar en qué medida alguna de las posibles fuentes podría haber sido responsable del derrame. Inclusive permite el cálculo de la trayectoria inversa. Sin embargo, como en todos los casos, la confiabilidad de las simulaciones depende en gran medida de los datos que alimentan el modelado. Existen trabajos académicos donde se ha demostrado la eficacia de la utilización de este tipo de herramientas para realizar un modelado como por ejemplo “Herramientas eficientes para el pronóstico operacional marino y seguimiento de derrames de hidrocarburo” del año 2013 (Ibarra-Mojica *et al*, 2018) donde se pudo simular el destino del derrame de

petróleo Prestige evidenciando así la sensibilidad del software al sistema dinámico. (NOAA-Office of Response and Restoration, 2022)

Otra herramienta particularmente útil para las primeras etapas de un derrame son los mapas de sensibilidad de la costa ya que pueden mostrar la ubicación de recursos ambientalmente sensibles con una importancia ecológica, socioeconómica o cultural particular (zonas protegidas) como así también los tipos de costas o las playas que admitan la circulación de equipos pesados que pudieran llegar a requerirse en el proceso de limpieza. (IPIECA (b), 2020)

9.2 Limpieza de hidrocarburos

Cuando ocurre un derrame pueden suceder dos situaciones:

- La mancha se dirige mar adentro. Si es compacta y proviene de una fuente puntual sólo se monitorea esperando que actúen los procesos de degradación a la intemperie (meteorización) y que no impacte en la costa.
- La mancha se dirige al continente. Se debe destacar, para este caso, que existen métodos para recolectar la mancha en el agua, aunque esto presenta dificultades por lo que se opta por determinar una zona de impacto denominada “zona de sacrificio” cuyo objetivo es el impacto de la mancha de manera controlada sobre un sitio. En la determinación de estas zonas se debe considerar aquellos lugares definidos como “protegidos” por poseer recursos que serían difíciles de recuperar ante el impacto. La forma de dirigir una mancha es a través de embarcaciones y barreras de contención como ya veremos más adelante. (Comunicación verbal de Prefectura Naval Argentina, 2020)

Las operaciones de limpieza suelen constar de 3 fases (en función de la situación se desarrollará el avance de las etapas):

- Etapa 1-Fase de emergencia: Recolección de hidrocarburos flotantes cerca de la costa y de hidrocarburos acumulados en tierra.
- Etapa 2- Fase de proyecto: Retirada de hidrocarburos varados y de material de la costa contaminado por hidrocarburos.
- Etapa 3-Fase de limpieza exhaustiva: Limpieza final de la contaminación ligera y retirada de manchas de hidrocarburos, si fuera necesario.

Los derrames ocurridos en el mar se contienen típicamente usando barreras y se recuperan utilizando aparatos para la recogida mecánica de hidrocarburo en agua denominados skimmers. Ocasionalmente se utilizan agentes para el tratamiento de derrames como son los dispersantes o absorbentes teniendo en cuenta varias consideraciones para un uso adecuado de los mismos. (Fingas, 2013)

9.2.1 Uso de dispersantes para el tratamiento de derrames de hidrocarburo

Una de las respuestas a derrames de hidrocarburos flotantes es a través del uso de dispersantes ya que están diseñados para mejorar la dispersión natural en combinación con el movimiento de las olas. Los dispersantes son una mezcla de surfactantes (agentes tensioactivos) en un disolvente. El disolvente tiene dos funciones: actuar como un “diluyente”, reduciendo la viscosidad del surfactante para que pueda ser rociado, y fomentar la penetración del surfactante en la mancha de petróleo con el

objetivo de reducir la tensión superficial de la interfaz petróleo/agua que facilita el desprendimiento de gotas de la mancha, tal como se muestra en la Figura 41.

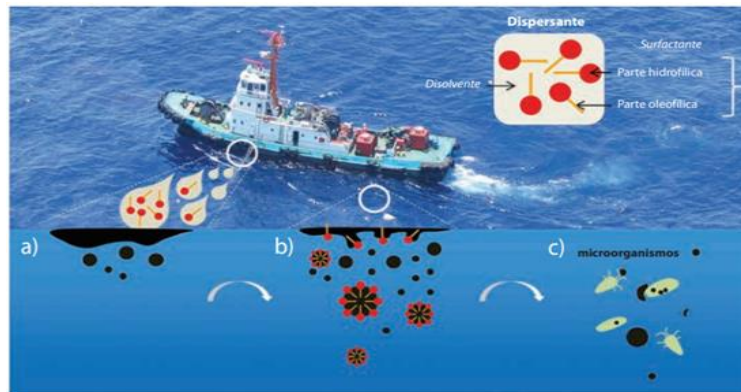


Figura 41. Proceso de dispersión química. a) Se rocían dispersantes que contienen surfactantes y disolventes; b) Las moléculas de surfactante migran hasta la interfaz hidrocarburos/agua y reducen la tensión superficial, lo que permite disgregar pequeñas gotas de hidrocarburos de la mancha; c) Las gotas se dispersan por la agitación de las turbulencias y finalmente se degradan por el efecto natural de microorganismos como bacterias y mohos. (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (e), 2022)

Para estimar la eficacia de la dispersión se debe evaluar algún cambio de aspecto de la mancha desde el aire, como, por ejemplo, cambios en el aspecto de los hidrocarburos, reducción en la extensión de la mancha. (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (e), 2022; Fingas, 2013)

En la Figura 42, se presenta la relación entre la viscosidad de 10 derrames de hidrocarburos con la temperatura del mar. Además, en la misma figura se diferencian las zonas de eficacia improbable, reducida y probable en cuanto a la utilización de dispersantes. Como puede observarse, los hidrocarburos muy viscosos, incluidos el fuel-oil del ERIKA (Francia, 1999) y el PRESTIGE (España, 2002) generalmente no son dispersables a diferencia de los derrames de SEA EMPRESS (Gales, 1996) y el EXXON VALDEZ (Alaska, 1989).

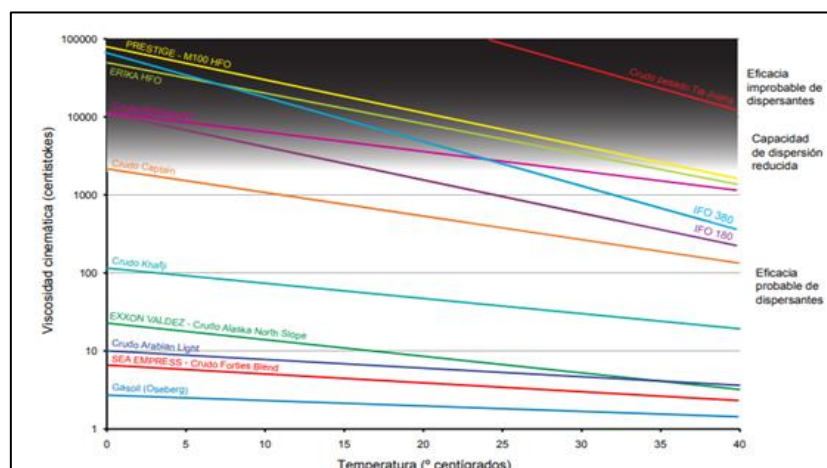


Figura 42. Relación entre la viscosidad de los hidrocarburos y temperatura del mar (no se tiene en cuenta los aumentos de viscosidad debido a la emulsificación). (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (e), 2022)

9.3 Contención

Los componentes principales de un sistema de contención y recuperación son los siguientes:

- Una barrera para encontrar y contener los hidrocarburos.
- Un dispositivo de recuperación, más comúnmente un skimmer, para retirar el hidrocarburo.
- Una bomba para transferir el hidrocarburo recolectado y la mezcla de agua al dispositivo de almacenamiento temporal. (IPIECA (c), 2015)

9.3.1 Uso de barreras

Las barreras son ampliamente utilizadas como respuesta ante derrames y su eficacia depende del rápido esparcimiento de los hidrocarburos flotantes y los efectos de las corrientes, mareas, viento y olas. Las funciones de las barreras son las siguientes:

- Concentración y contención de los hidrocarburos: rodear los hidrocarburos para evitar su esparcimiento sobre la superficie del agua y aumentar su grosor para facilitar su recolección.
- Desviación: desviar los hidrocarburos hasta un punto de recolección adecuado de la costa para su posterior retiro.
- Protección: desviar los hidrocarburos de los emplazamientos biológicamente sensibles o económicamente importantes. (Fingas, 2013)

Las barreras deben ser suficientemente flexibles para acompañar el movimiento de las olas, aunque suficientemente rígidas para retener la máxima cantidad posible de hidrocarburos. Existen varios diseños de barreras de contención por lo que es adecuado analizar las características de la costa, marítimas, meteorológicas y del derrame en sí antes de seleccionar el equipamiento más adecuado. A continuación, se presentan algunos ejemplos de configuraciones de contención mediante la utilización de embarcaciones y barrera en las Imágenes 11 y 12:



Imagen 11. Barrera inflable desplegada en una configuración en U entre dos embarcaciones para contener petróleo crudo. (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (f), 2022)



Imagen 12. Uso de una barrera de cortina con una configuración en V mediante dos remolcadores con una embarcación de recolección independiente en el vértice. (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (f), 2022)

9.4 Recuperación

Después que el hidrocarburo ha sido contenido mediante una barrera de contención la siguiente operación es la recuperación, aprovechando el aumento de espesor de la capa y así minimizar las pérdidas. Es preferible que la contención y la recolección sean fases simultáneas en una tarea de limpieza. Existen tres formas de recuperar hidrocarburos mediante, relectores mecánicos, absorbentes y remoción manual. (Plan Local de Contingencias para enfrentar derrames de hidrocarburos-Ecuador, 2013)

9.4.1 Uso de skimmers

Una de las técnicas principales para responder ante los derrames de hidrocarburos en el medio marino consiste en la recolección mecánica de los hidrocarburos mediante el uso de barreras que concentran los hidrocarburos derramados para luego recolectarlos con un skimmer y bombearlos hasta un almacenamiento. Los skimmers se clasifican según la zona donde se utilizan, por ejemplo, en la costa, en alta mar, en aguas poco profundas o en ríos, y por la viscosidad del hidrocarburo o derivado que pretenden recuperar. (Fingas, 2013; ITOPF-Promoting Effective Spill Response (g), 2022)

Los skimmers para uso en agua incluyen ciertos tipos de medidas de flotación o soporte, mientras que diseños más complicados pueden estar autopropulsados y disponer de varios elementos de recolección.

Al seleccionar los skimmers es necesario tener en cuenta diversos factores como la viscosidad y propiedades de adhesión de los hidrocarburos (incluyendo los cambios debido a la meteorización) junto con el estado del mar, condiciones meteorológicas, áreas consideradas como sensibles y presencia de residuos.

Los mecanismos del skimmer con los cuales se retiran hidrocarburos del agua incluyen sistemas oleofílicos que se basan en la adhesión de los hidrocarburos a una superficie móvil, sistemas de aspiración, sistemas tipo vertedero que se basan en la gravedad y sistemas que elevan físicamente los hidrocarburos con recogedores mecánicos, correas o cucharas. (Fingas, 2013; IPIECA (c), 2015)

A continuación, en la Imagen 13, se presenta un diseño tipo oleofílico que usualmente se utiliza en aguas tranquilas:

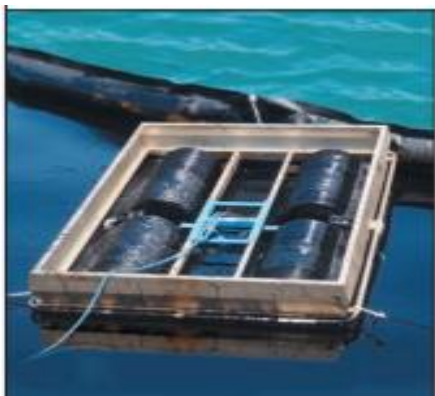


Imagen 13. Un skimmer oleofílico usa bandas, cepillos, discos, cilindros o cuerdas que tienen propiedades oleofílicas (afines al petróleo). La superficie oleofílica recoge el hidrocarburo que se extrae, a continuación, por medio de raspadores y se bombea al dispositivo de almacenamiento. En condiciones óptimas, hasta un 95% del líquido recuperado es hidrocarburo. Se utiliza en aguas tranquilas y no es conveniente utilizarlo para hidrocarburos pesados. (IPIECA (c), 2015)

9.4.2 Uso de materiales adsorbentes/absorbentes en la respuesta a derrames de hidrocarburo

Los materiales adsorbentes/absorbentes permiten retirar hidrocarburos en situaciones que no resultan útiles otras técnicas, aunque deben emplearse con moderación para minimizar problemas secundarios como por ejemplo una mayor generación de residuos que requieran de una disposición final adecuada aumentando así los costos finales de la limpieza.

Los adsorbentes de hidrocarburos se componen de una amplia gama de productos orgánicos como paja o aserrín, inorgánicos como piedra pómez y sintéticos como la espuma de polietileno o poliuretano diseñados para retirar hidrocarburos, siendo esta última la de mejor rendimiento en cuanto a la absorción. En general, la mayor eficacia de los adsorbentes se obtiene en las etapas finales de la limpieza de costas y para retirar pequeñas acumulaciones de hidrocarburos. El uso de esta técnica no es apropiado para mar abierto debido a que es muy difícil de distribuir el material sobre el hidrocarburo ni para residuos altamente viscosos o hidrocarburos que se hayan meteorizado y emulsionado. (Plan Local de Contingencias para enfrentar derrames de hidrocarburos-Ecuador, 2013; ITOPF-Promoting Effective Spill Response (h), 2022)

9.4.3 Remoción manual

En algunas ocasiones la remoción manual es la única forma de recuperar del hidrocarburo, cuando se encuentra en sitios donde no se es posible usar otros equipos. Por lo general la limpieza a mano se la realiza con personal por medio de palas, rastrillos etc., depositando los residuos en bolsas plásticas. (Plan Local de Contingencias para enfrentar derrames de hidrocarburos-Ecuador, 2013)

Un factor para considerar en la limpieza de costas es la generación de residuos por lo que resulta fundamental su planificación de manera anticipada acerca de su gestión considerando la legislación pertinente.

9.5 Tratamiento de costas y biota contaminadas

El comportamiento y destino del petróleo en las costas depende de muchos factores como son: tipo y cantidad de petróleo, el grado de meteorización anterior y posterior a su impacto en la costa, la temperatura, estado de la marea, el material de composición de la playa y el tipo y sensibilidad de la biota en la playa.

El alcance de la mancha de petróleo sobre la costa depende frecuentemente de la etapa de la marea en el momento del impacto y del régimen de las olas. Es fundamental considerar las características de las costas (estructura básica y tamaño del material de composición) para seleccionar los métodos de limpieza más adecuados. Los tipos de costas típicos pueden ser: de lecho rocoso, playas mixtas de arena y grava, playa de arena, marismas de arena, entre otros. Estos varían mucho en términos de sensibilidad a los derrames de petróleo.

Hay variados métodos de limpieza sencillos para eliminar el petróleo en las costas, aunque se debe considerar que estos, suelen ser costosos y demandan mucho tiempo de ejecución. Para seleccionar la técnica de limpieza óptima para una costa se

debe tener en cuenta, el tipo de sustrato, profundidad o afectación del petróleo en los sedimentos, cantidad y tipo de petróleo como así también su forma y condición, la capacidad de la costa para soportar el tráfico de personas y maquinarias, sensibilidad ambiental, humana y cultural de la costa; y las condiciones del océano y del clima prevalecientes.

El objetivo principal de las operaciones de limpieza es mitigar los efectos del petróleo varado además de acelerar la recuperación natural de las zonas afectadas. Otro criterio que hay que considerar es el tiempo que hay que destinar con cada técnica. Se podría decir que, en la mayoría de los casos, el tiempo es lo que ayuda a definir el método de limpieza a implementar.

Algunos de los métodos más recomendados para la limpieza en la costa son: recuperación natural, extracción manual, inundación o lavado a presión, uso de aspiradoras, remoción mecánica, aireación, uso de absorbentes o agentes químicos de limpieza.

Es muy importante realizar una evaluación integral antes de seleccionar el método de limpieza ya que los impactos causados por los hidrocarburos podrían verse agravados por la aplicación de técnicas inadecuadas o por una mala organización.



Imagen 14. Uso de maquinaria de ingeniería civil para retirar hidrocarburos de un área portuaria. En esta situación en particular, la temperatura del agua se encontraba por debajo del punto de fluidez de los hidrocarburos, por lo tanto, estos se encontraban en estado semisólido dificultando el uso de skimmers. (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (i), 2022)



Imagen 15. El uso de maquinaria en costas contaminadas por hidrocarburos puede dar lugar a contaminación adicional. En la imagen, puede observarse que la circulación de tractores sobre un área afectada con hidrocarburos ha afectado su introducción en la playa. (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (i), 2022)



Imagen 16. Retirada manual de hidrocarburos y algas marinas contaminadas en una pala excavadora telescópica. Este método permite seleccionar el material contaminado por hidrocarburos con respecto al material limpio, lo que minimiza la cantidad de residuos. (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (i), 2022)



Imagen 17. Área contaminada con hidrocarburo varado que se retira manualmente mediante palas para disponerlos en bolsas. (ITOPF-Promoting Effective Spill Response (i), 2022)

Los impactos más frecuentes en la biota marina como consecuencia de los hidrocarburos son:

- Asfixia con efectos en las funciones fisiológicas.
- Toxicidad química que genere efectos letales y subletales o provoque el deterioro de funciones celulares.
- Cambios ecológicos, principalmente la pérdida de organismos clave de una comunidad y la conquista de hábitats por parte de especies oportunistas.
- Efectos indirectos, como por ejemplo la pérdida de hábitat o refugio y la eliminación resultante de especies con importancia ecológica.

El medio marino tiene una gran capacidad de recuperación natural frente a perturbaciones intensas provocadas por fenómenos naturales. Los organismos más vulnerables son aquellos presentes en la superficie del mar o en la costa como, por ejemplo, los corales.

En general en las aves, y en particular en los pingüinos responden con buenos resultados a las técnicas de limpieza. Por el contrario, puede que otras especies no sobrevivan después de la limpieza o podrían encontrar dificultades en su reproducción.

Por último y como mencionamos anteriormente, al momento de seleccionar un método de limpieza es fundamental considerar los residuos que se generarán por la aplicación de diversas técnicas. Puede decirse que uno de los componentes más costosos y que requieren más tiempo suele ser el tratamiento de los residuos recolectados. (Fingas, 2013; ITOPF-Promoting Effective Spill Response (i), 2022)

10. CONCLUSIONES

10.1 Conclusiones generales

Los accidentes de derrames de petróleo en el mar con más relevancia mediática son aquellos donde se han derramado grandes cantidades de petróleo debido a que su impacto visual es significativo. Sin embargo, hay que tener en cuenta que muchas veces hay pequeños ingresos o derrames en el mar que, si bien no son importantes, en términos de cantidad, van generando una contaminación continua en el tiempo.

En este trabajo se investigaron distintas herramientas para la identificación de las fuentes de los derrames de petróleo en el mar para poder determinar, junto a otras formas de probatorias, la responsabilidad ambiental implicada.

De acuerdo con lo recopilado, se pudo observar que una gran parte de los derrames de petróleo en el mar no intencionales se han producido por colisiones de buques con distintas estructuras (naturales o no) o por fallas en las operaciones que se llevan a cabo en las terminales marítimas por lo que es importante considerar a los buques como posibles fuentes. El 52% de los derrames generados entre 7 y 700 ton se han producido por operaciones de carga y descarga y por colisiones de los buques. Para los derrames mayores a 700 ton las causas se atribuyen principalmente a colisiones y buques varados representando así al 62% del total registrado.

Los estudios realizados a lo largo de los años han mostrado las consecuencias en los seres humanos y la biota en general, por la exposición a los componentes tóxicos de los derrames generando efectos agudos y crónicos. En la biota, se pueden destacar los efectos producidos por el “empetrolado” de aves y animales marinos y en las poblaciones bentónicas. En los humanos, los efectos se potencian sobre todo en los niños que por sus condiciones fisiológicas y conductuales son los más vulnerables. Entre las vías de exposición más afectadas se encuentran la ingestión, el contacto dérmico y la inhalación de los compuestos más livianos.

Ante la ocurrencia de un derrame, es crucial actuar con rapidez y eficiencia, no sólo por los impactos que estos derrames generan sino porque se expone a los procesos de meteorización que actúan en sinergia junto con las condiciones climáticas y marítimas del momento de modo que la extensión del área afectada aumenta drásticamente. Entre los procesos de intemperización más relevantes se encuentran la disolución, esparcimiento y evaporación de los compuestos más livianos que actúan en cuestión de horas, principalmente de los compuestos más livianos. Los procesos restantes como la disolución, emulsificación, dispersión, etc. se verán favorecidos en presencia de viento por ejemplo o en condiciones de oleaje intenso. Todos estos procesos llevan a una degradación del petróleo que dificulta en gran medida su correlación con su correspondiente fuente.

En cuanto a las técnicas de muestreo existen varias que se pueden llevar a cabo dependiendo de las condiciones climáticas, marítimas y de la situación del derrame, por ejemplo, del tipo de compuesto derramado o si es un derrame al que se puede acceder fácilmente o no. Algo para destacar en la toma de muestras es que debe ser realizado por personal calificado y capacitado. Además, la toma de muestras es un proceso crítico debido a que debe llevarse con celeridad para que el derrame sea afectado lo menos

posible con los procesos de meteorización. Dependiendo de la extensión del derrame deberá tomarse varias muestras de este como así también de las posibles fuentes sospechosas, por ejemplo, buques que hayan circulado por el sitio del accidente. Para esto pueden ser de utilidad las imágenes satelitales o herramientas como el servicio AIS de la Prefectura Naval Argentina.

En cuanto al análisis de muestras en laboratorios habilitados, se aprovecha que cada petróleo posee una huella dactilar única. La mayoría de los estudios de huellas dactilares se basan en las técnicas GC/MS por su poder de selectividad generando así cromatogramas de iones específicos para poder definir relaciones diagnósticas, muy útiles en la determinación de identificación de fuentes de derrames de petróleo.

El procedimiento gradual, es decir, el que consiste en una serie de pasos por niveles permite al analista ir avanzando o no, según los resultados de los análisis de las muestras obtenidos. Se comienza con un GC/FID donde se comparan los cromatogramas visualmente permitiendo así correlacionar petróleos. En caso de que se logre esto, el análisis finaliza en este paso. En caso negativo se avanza al siguiente paso, el cual consiste en un análisis GC/MS de las muestras que no se hayan descartado del paso 1 donde se obtienen fragmentogramas de iones específicos de biomarcadores para generar las relaciones diagnósticas. En la mayoría de los casos, para derrames de petróleo en el mar se ha observado que las relaciones de los biomarcadores a partir de terpanos con una relación m/z 191 y esteranos con m/z 217 son de las más utilizados.

Las conclusiones obtenidas del análisis de muestras deben considerar los procesos de meteorización para evitar lecturas erróneas, aunque no deben ser definitivas, sino que se deben complementar con otras evidencias, por ejemplo, utilización de software como el GNOME que permite la simulación de derrames utilizando una serie de factores. Además, las relaciones diagnósticas no son apropiadas para todos los casos de derrames de petróleo por lo que hay que ser flexibles a la hora de su selección.

Para los casos en los que se cuenta con una gran cantidad de muestras a analizar se plantea la aplicación de técnicas estadísticas multivariadas como el análisis por componentes principales para reducir la dimensionalidad. A partir de este análisis se puede inferir que cuanto más cerca se encuentren dos muestras entre sí, en un gráfico de componentes principales, mayor será la similitud entre ellas por lo que resulta una poderosa herramienta para la identificación de fuentes de derrames de petróleo.

10.2 Conclusiones personales

Existen múltiples convenios internacionales para la protección marítima y en nuestro país contamos con leyes nacionales que avalan dichos convenios siendo la Autoridad de Aplicación, la Prefectura Naval Argentina (PNA). Como se resalta en este trabajo, es necesario una coordinación y ejecución inmediata de trabajos que minimicen el riesgo implicado en las situaciones de derrame. Experiencias como la de Caleta Córdova, deben servir para identificar a los actores que participaron efectiva y eficientemente en la contingencia. Se considera que, si bien la Prefectura Naval Argentina es la Autoridad de Aplicación, sería provechoso además que las autoridades provinciales y/o municipales, las empresas petroleras, la universidad y las ONG medioambientales locales pudieran acordar reuniones periódicas con el objetivo de

tratar la problemática de manera integral planificando modos de acción conjunto, capacitándose unos con otros de acuerdo a los distintos saberes que cada uno posee y organizando simulacros. Todo esto mejoraría el accionar en los momentos iniciales que son los más críticos.

Por otra parte, sería conveniente considerar los servicios del Laboratorio de Sistemas de Información Geográfica y Teledetección de la UNPSJB que podrían servir como apoyo en la elaboración de mapas de sensibilidad de zonas protegidas o de bases de datos que sean útiles.

Los casos de los cuales se ha tenido registro a nivel regional sobre el uso de biomarcadores han sido aplicados a la geoquímica. Sin embargo, como se observaron en los casos internacionales el uso de biomarcadores se puede extender a la identificación de fuentes de derrames de petróleo en nuestra región.

Por último, se considera que es fundamental contar con charlas constantes y promover la educación en estas problemáticas extendiendo la capacitación a los posibles afectados, fundamentalmente a los ciudadanos no sólo explicando los riesgos a la exposición sino también el rol de los posibles entes de control que deben involucrarse y servir de apoyo.

Cabe aclarar, nuevamente, que ante la ocurrencia de un derrame el tiempo es crucial y crítico por lo que se requiere contar con personal altamente entrenado para saber cómo actuar, en los distintos roles implicados, ante la ocurrencia de estos hechos.

11. BIBLIOGRAFÍA

- Aguilera, F., *et al.* (2010). Review on the effects of exposure to spilled oils on human health. *Journal of applied toxicology*, 291-301.
- ASTM International. (26 de Septiembre de 2022). Obtenido de Standard Practice for Oil Spill Source Identification by Gas Chromatography and Positive Ion Electron Impact Low Resolution Mass Spectrometry: <https://www.astm.org/d5739-06r20.html>
- Bailey, R., *et al.* (2002). *Chemistry of the environment*. 2º Edición: Academic Press.
- Brussaard, C., *et al.* (2016). Immediate ecotoxicological effects of short-lived oil spills on marine biota. *Nature Communications*, 1-11.
- Buques petroleros. Operativa de carga y descarga de crudo. (26 de Septiembre de 2022). Obtenido de <https://prezi.com/omhw3cijnchfx/buques-petroleros-operativa-de-carga-y-descarga-de-crudo/>
- Cantillo, A. (2017). *Trabajo Final: La huella digital de diversos petróleos involucrados en derrames costeros*. San Pedro, Montes de Oca: Universidad de Costa Rica.
- Cátedra: Gestión de Residuos y Efluentes-Especialidad en Ciencias Químicas con mención en Diagnóstico Ambiental. (Agosto de 2019). Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco.
- Cátedra: Química Ambiental Forense. Especialización en Ciencias Químicas con mención en Diagnóstico Ambiental. (Marzo de 2020). Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco.
- Comunicación verbal de Prefectura Naval Argentina. (18 de Agosto de 2020). Derrames de hidrocarburos en el mar. (T. Aguilar, Entrevistador) Comodoro Rivadavia.
- Correa, C. (2012). Marcadores biológicos: extracción y usos. *Universidad EAFIT*, 97-108.
- Dahlén, J., *et al.* (2019). Validation of Biomarkers for the 2019 Revision of the CEN/TR 15522-2:2012 Method.
- Dailing, P., *et al.* (2002). Improved and Standardized Methodology for Oil Spill Fingerprinting. *Environmental Forensics*, 263-278.
- Daling, P., *et al.* (2016). Sampling procedures for securing evidence for waterborne oil spill identifications. En *Standard Handbook of Oil Spill Environmental Forensics* (págs. 25-59). Elsevier-Editado por Stout, Scott A.; Wang, Zhendi.
- De Freitas, K. (2009). *Trabajo especial de posgrado: Aplicación de los biomarcadores e hidrocarburos aromáticos en breas de playas, como indicadores de contaminación por petróleo en regiones costeras de Venezuela*. Universidad Central-Caracas Venezuela.
- de Larrucea, J. (2009). *Seguridad Marítima en Buques Tanques Petroleros*. Universidad politécnica Cataluña (Barcelona).
- El Observador del Sur*. (20 de Septiembre de 2020). Obtenido de <https://elobservadordelSUR.com/caleta-cordova/solicitan-que-no-se-cierre-la-causa-penal-un-derrame-caleta-cordova-n19062>
- EL PAIS. (26 de Septiembre de 2022). Obtenido de El petrolero 'Braer' se rompe en tres pedazos y vierte el escaso petróleo que le quedaba dentro: https://elpais.com/diario/1993/01/13/sociedad/726879601_850215.html
- Estrucplan. (26 de Septiembre de 2022). Obtenido de Derrames de hidrocarburos en el mar: <https://estrucplan.com.ar/derrames-de-hidrocarburos-en-el-mar/>
- Fingas, M. (2013). Introduction to oil spills and their clean up. *Encyclopedia of Environmental Management*, 1-17.
- García, G. (26 de Septiembre de 2022). *La contaminación proveniente de los buques y su regulación normativa*. Obtenido de <https://aldiaargentina.microjuris.com/2017/05/23/la-contaminacion-proveniente-de-los-buques-y-su-regulacion-normativa/>
- García, J., *et al.* (1999). Esteranos y terpanos como marcadores biológicos en la prospección petrolera. *Revista de la Sociedad Química de México*, 1-6.
- Goldstein, B., *et al.* (2011). The Gulf Oil Spill. *The New England Journal of Medicine*, 1334-1348.
- Greenpeace. (26 de Septiembre de 2022). Obtenido de Efectos generales del petróleo sobre el medio ambiente: <http://archivo-es.greenpeace.org/espana/es/reports/efectos-generales-del-petr-leo/>
- Gundlach, E. (2017). International Oil Spill Conference Proceedings . *The great patagonian oil spill (Metula)*, 41 years later, 1-21.
- Hansen, A., *et al.* (2007). Emerging CEN Methodology for Oil Spill Identification. En *Oil spill environmental forensics: fingerprinting and source identification* (págs. 229-256). Elsevier/Academic Press-Editado por Wang, Zhendi; Stout, Scott A.
- Iantanos, N., *et al.* (2008). Ingeniería Sanitaria y Ambiental. *Derrame de hidrocarburos en la playa de Caleta Córdova, ciudad de Comodoro Rivadavia, Argentina: su evolución*, 113-117.
- IAPG. (2009). *El abecé del petróleo y del gas: en el mundo y en la Argentina*. Buenos Aires: Martín Kaindl-3º edición.

- IAPG(a). (2011). *Aspectos técnicos estratégicos y económicos de la refinación del petróleo*. Buenos Aires: Martín Kaindl-1° edición.
- IAPG(b). (2011). *Aspectos técnicos, económicos y estratégicos de la exploración y producción de hidrocarburos*. Buenos Aires: Martín Kaindl-1° edición.
- Ibarra-Mojica, D., et al. (2018). Application of free software (GNOME) for simulation of oil spill trajectories in a sector of Magdalena river (Colombia) . *Chemical Engineering Transactions*, 1171-1176.
- Ing. Marítima Venezuela. (26 de Septiembre de 2022). *Desastre del buque Torrey Canyon*. Obtenido de <https://ingmaritima.blogspot.com/2016/05/desastre-del-buque-torrey-canyon.html>
- INTERPOL. (2007). *Manual de vertidos de hidrocarburos para investigadores*.
- IPIECA (a). (2020). *Oil spill monitoring and sampling*. International Petroleum Industry Environmental Conservation Association.
- IPIECA (b). (2020). *Preparación y respuesta ante vertidos de petróleo*. International Petroleum Industry Environmental Conservation Association.
- IPIECA (c). (2015). *Recuperación y contención en el mar*. International Petroleum Industry Environmental Conservation Association.
- IPIECA (d). (2016). *Vigilancia en el agua de derrames de hidrocarburos en el mar*. International Petroleum Industry Environmental Conservation Association.
- ISI Oilfield Chemicals. (28 de Septiembre de 2022). Obtenido de Tipos de petróleo que hay en la Argentina: <https://isioilchem.com/oil-and-gas/tipos-petroleo-argentina/>
- ITOPF-Promoting Effective Spill Response (a). (26 de Septiembre de 2022). Obtenido de Case Studies: <https://www.itopf.org/in-action/case-studies/>
- ITOPF-Promoting Effective Spill Response (b). (26 de Septiembre de 2022). Obtenido de TIP 02: Fate of marine oil spills: <https://www.itopf.org/knowledge-resources/documents-guides/tip-02-fate-of-marine-oil-spills/>
- ITOPF-Promoting Effective Spill Response (c). (26 de Septiembre de 2022). Obtenido de TIP 11: Effects of oil pollution on fisheries and mariculture: <https://www.itopf.org/es/knowledge-resources/documents-guides/tip-11-effects-of-oil-pollution-on-fisheries-and-mariculture/>
- ITOPF-Promoting Effective Spill Response (d). (26 de Septiembre de 2022). Obtenido de TIP 14: Sampling and monitoring of marine oil spills: <https://www.itopf.org/es/knowledge-resources/documents-guides/tip-14-sampling-and-monitoring-of-marine-oil-spills/>
- ITOPF-Promoting Effective Spill Response (e). (26 de Septiembre de 2022). Obtenido de TIP 04: Use of dispersants to treat oil spills: <https://www.itopf.org/es/knowledge-resources/documents-guides/tip-04-use-of-dispersants-to-treat-oil-spills/>
- ITOPF-Promoting Effective Spill Response (f). (26 de Septiembre de 2022). Obtenido de TIP 03: Use of booms in oil pollution response: <https://www.itopf.org/es/knowledge-resources/documents-guides/tip-03-use-of-booms-in-oil-pollution-response/>
- ITOPF-Promoting Effective Spill Response (g). (26 de Septiembre de 2022). Obtenido de TIP 05: Use of skimmers in oil pollution response: <https://www.itopf.org/es/knowledge-resources/documents-guides/tip-05-use-of-skimmers-in-oil-pollution-response/>
- ITOPF-Promoting Effective Spill Response (h). (26 de Septiembre de 2022). Obtenido de TIP 08: Use of sorbent materials in oil spill response: <https://www.itopf.org/es/knowledge-resources/documents-guides/tip-08-use-of-sorbent-materials-in-oil-spill-response/>
- ITOPF-Promoting Effective Spill Response (i). (26 de Septiembre de 2022). Obtenido de TIP 07: Clean-up of oil from shorelines: <https://www.itopf.org/es/knowledge-resources/documents-guides/tip-07-clean-up-of-oil-from-shorelines/>
- Johnson, G., et al. (2015). *Principal components analysis and receptor models in environmental forensics*.
- Lobao, M., et al. (2020). Forensic fingerprinting of oil spills: a study on the influence of weathering on source identification. *Revista Pesquera Naval, Río de Janeiro*, 34-40.
- Lozada, M., et al. (2013). *La biorremediación de ambientes costeros contaminados con hidrocarburos*. Provincia de Chubut: Centro Nacional Patagónico.
- Ludo Ingeniería. (26 de Septiembre de 2022). Obtenido de La contaminación por hidrocarburos en buques: <https://ludoing.com.ar/2021/03/27/la-problematica-de-la-contaminacion-por-hidrocarburos-en-buques/>
- Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación. (26 de Septiembre de 2022). *Monitoreo costero para detección de derrames de hidrocarburos*. Obtenido de Comisión Nacional de Actividades Especiales: <https://www.argentina.gob.ar/ciencia/conae/aplicaciones-de-la-informacion-satelital/monitoreo-costero>

- Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico del Gobierno de España. (26 de Septiembre de 2022). Obtenido de El tráfico marítimo: https://www.miteco.gob.es/es/costas/temas/proteccion-medio-marino/plan-ribera/contaminacion-marina-accidental/trafico_maritimo.aspx
- Moustafa, Y., y Morsi, R. (2012). Biomarkers. *Cromatography and its applications*, 165-186.
- Mulabagal, V., et al. (2013). Chemical fingerprinting of petroleum biomarkers in Deepwater Horizon oil spill samples collected from Alabama shoreline. *Marine Pollution Bulletin*, 147-154.
- Murray, J. (2011). The effects of the gulf oil spill on children. *Journal for Specialists in Pediatric Nursing*, 70-74.
- NOAA-Office of Response and Restoration. (26 de Septiembre de 2022). *GNOME User's Manual and Tour*. Obtenido de <https://response.restoration.noaa.gov/oil-and-chemical-spills/oil-spills/resources/gnome-users-manual-and-tour.html>
- Oluwabamise, L., et al. (2016). Aliphatic biomarkers distribution in crude oil impacted soils: An environmental pollution indicator. *Environmental Forensics*, 27-35.
- OMI. (26 de Septiembre de 2022). Obtenido de Organización Marítima Internacional: <https://imo.org/es>
- Owens, E., et al. (2016). Spill site characterization in environmental forensic investigations. En *Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics* (págs. 1-24). Elsevier-Editado por Stout, Scott A.; Wang, Zhendi.
- Petrotecnia. (2004). Las terminales de hidrocarburos. *Petrotecnia*, 26-37.
- Plan Local de Contingencias para enfrentar derrames de hidrocarburos-Ecuador. (2013) Salica del Ecuador: Revisión 3.
- Prefectura Naval Argentina. (26 de Septiembre de 2022). Obtenido de Reglamentación marítima: <https://www.argentina.gob.ar/prefecturanaval/reglamentacion/navegacion>
- Propato, T., y Verón, S. (2015). La matriz energética argentina y su impacto ambiental. *Ciencia Hoy*, 31-36.
- Pujana, L. (2019). *Procesos y principales contaminantes en operaciones de transporte y tratamiento de petróleo crudo en la provincia de Chubut*. UNPSJB: Trabajo Final de Especialidad en Ciencias Químicas con mención en Diagnóstico Ambiental.
- Quijano, M., y Castro, J. (2015). Estratigrafía molecular: los biomarcadores como indicadores de cambios climáticos y ambientales en la historia del Sistema Tierra. *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, 180-193.
- Rerequeo Candia, M. (2009). *Tesis: Procedimientos generales de las operaciones de carga y descarga de un buque tanque petrolero*. Valdivia, Chile: Universidad Austral de Chile.
- Scandizzo, H. (2017). Petróleo y medioambiente, el caso de Argentina. *Fundación Patagonia tercer milenio*.
- Secretaría de Energía de la Nación. (26 de Septiembre de 2022). Obtenido de Producción de petróleo promedio diaria por cuenca y yacimiento: <https://www.argentina.gob.ar/economia/energia/planeamiento-energetico/panel-de-indicadores/produccion-petroleo-prom-diaria-cuenca>
- Secretaria de Gobierno de Energía. (Período 2009-2018). *Síntesis de la evolución de reservas de hidrocarburos*. Argentina: Secretaría de Gobierno de Energía.
- Servicio Nacional AIS de la Prefectura Naval Argentina. (18 de Julio de 2021). Obtenido de <https://ais.prefecturanaval.gob.ar/#>
- Sistema Argentino de Información Jurídica. (26 de Septiembre de 2022). Obtenido de <http://www.saij.gob.ar/>
- Stashenko, E., y Martinez, J. (2010). GC-MS: Más de un analizador de masas ¿para qué? *Scientia Cromatographica*, 25-48.
- Stout, S., y Wang, Z. (2016). Chemical fingerprinting methods and factors affecting petroleum fingerprints in the environment. En *Standard Handbook of Oil Spill Environmental Forensics* (págs. 61-129). Elsevier-Editado por Stout, Scott A.; Wang, Zhendi.
- Strelitz, J., et al. (2019). *Exposure to total hydrocarbons during cleanup of the Deepwater Horizon Oil Spill and Risk of Heart Attack Across 5 Years of Follow-up*. 917-927: *Am J Epidemiol*.
- Terminales Marítimas Patagónicas. (26 de Septiembre de 2022). Obtenido de <http://www.termap.com.ar/termapWeb/paginas/Servicios/Almacenaje.html>
- Tomás, G. J., y Acuña, A. J. (2020). Geoquímica orgánica de biomarcadores en petróleos de las Cuencas del Golfo San Jorge y Austral. *Informes Científicos Técnicos UNPA*, 53-65.
- Tomás, G., y Acuña, A. (2021). Comparaciones basadas en biomarcadores de crudos extraídos de la Formación Springhill (Cuenca Austral) y de la Formación Bajo Barreal (Cuenca Golfo San Jorge), Argentina. *Estudios Geológicos*, 1-14.

- Tomás, G., y Acuña, A. (2022). Estabilidad ambiental de biomarcadores del petróleo en suelo y agua de mar. *Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas*, 1-9.
- Un Hyuk, Y., et al. (2012). Oil Spill Environmental Forensics: the Hebei Spirit Oil Spill Case. *Environmental Science and Technology*, 6431-6437.
- Varela Castro, G. (2007). *Informe Final: Diseño Monitoreo frente derrames de hidrocarburos*. Quillota, Chile: Gobierno de Chile-Proyectos y asesorías ambientales.
- Vidal, C. (26 de Septiembre de 2022). *Revista Naval: Los buques petroleros*. Obtenido de https://www.revistanaval.com/archivo-2001-2003/petroleros_i.htm
- Viñas, L., et al. (2012). *Estrategia Marina, Descriptor 8: contaminantes*. Madrid, España: Ministerio de agricultura, alimentación y medio ambiente.
- Wang, C., et al. (2013). Fingerprint and weathering characteristics of crude oils after Dalian oil spill, China. *Marine Pollution Bulletin*, 64-68.
- Wang, Z., et al. (2006). Forensic Fingerprinting of Biomarkers for Oil Spill Characterization and Source Identification. *Environmental Forensics*, 105-146.
- Whitehead, A. (2013). Interactions between oil spill pollutants and natural stressors can compound ecotoxicological effects. *Integrative and comparative biology*, 635-647.
- Yang, C., et al. (2012). Application of Light Petroleum Biomarkers for Forensic Characterization and Source Identification of Spilled Light Refined Oils. *Environmental Forensics*, 298-311.
- Zhang, H., et al. (2015). Weathering Characteristics of Crude Oils from Dalian Oil Spill Accident, China. *International Oil Spill Response Technical Seminar*, 238-244.