

El petróleo en el suelo, pasa a considerarse como un contaminante, se convierte en un riesgo para la salud humana y el ecosistema. En algunos casos, la contaminación no solo provoca problemas de toxicidad, sino que además puede ocasionar grandes riesgos de accidentes (explosiones) debido a las acumulaciones de gases en el suelo.

La industria petrolera en su conjunto ha tenido un gran impacto negativo en materia ambiental, ya que las estructuras utilizadas en esta, poseen riesgos inherentes de fugas de petróleo, diesel y gasolina por roturas de los ductos y tanques.

### **El petróleo composición química**

El petróleo es una mezcla muy compleja que contiene principalmente hidrocarburos (moléculas con átomos de carbono e hidrogeno) y compuestos con heteroátomos tales como azufre, nitrógeno, u oxígeno y bajas concentraciones de constituyentes metálicos.

La complejidad del petróleo y sus derivados se incrementa con el número de carbonos. La gasolina tiene un bajo número de componentes así como el diesel un número algo mayor.

Los constituyentes de los hidrocarburos pueden ser agrupados en hidrocarburos saturados, insaturados, y aromáticos.

Hay diversas subclases de importancia en estas.

### **Clasificación de los hidrocarburos del petróleo:**

Hidrocarburos saturados

- Alifáticos: lineales o ramificados, con la fórmula general:  $C_nH_{2n+2}$
- Alicíclicos: compuestos cíclicos con la formula general:  $C_nH_{2n}$ : Son hidrocarburos saturados que contiene uno o más anillos los cuales pueden también contener cadenas saturadas unidas. Son también llamados cicloalcanos. La industria del petróleo los denomina comunmente naftalenos o cicloparafinas.
- Hidrocarburos Insaturados
- Esta clase de compuestos tiene al menos dos átomos de carbono en la molécula unidos por un enlace doble o triple ( $C=C$  para alquenos, y  $C\equiv C$  para alquinos). Estos compuestos no se encuentran en el petróleo crudo y son producidos principalmente en el proceso de craking en la producción.
- Alquenos / Olefinas: estos compuestos pueden ser cadenas lineales, ramificados o compuestos cíclicos. La fórmula general es:  $C_nH_{2n}$
- Alquinos / Acetilenos: estos compuestos se presentan en cadenas lineales y estructuras ramificadas. La fórmula general es:  $C_nH_{2n-2}$
- Aromáticos
- Los compuestos aromáticos son una clase especial de hidrocarburos insaturados. La estructura de estos compuestos se basa en la estructura del anillo del Benceno el cual contiene 6 átomos de carbonos. La molécula de benceno puede tener uno o mas átomos de hidrógeno sustituidos por radicales alquilo, resultando en alquil bencenos; o puede haber dos o mas anillos aromáticos unidos dando como resultado hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's). Todos los crudos y derivados del petróleo (excepto algunos solventes producidos del petróleo) contienen compuestos aromáticos.
- Benceno: este es un anillo aromático simple con la fórmula  $C_6H_6$
- Alquilbenceno: estos compuestos tienen la base del anillo aromático con un radical alquilo unido.
- Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs): estos compuestos están formados por dos o mas anillos aromáticos unidos entre si.
- Los compuestos aromáticos, son contaminantes ambientales comunes en sitios en los que han ocurrido derrames de petróleo. Los monoaromáticos, como el benceno, el tolueno, y los xilenos (BTEX), tienen una importante solubilidad en agua, y se movilizan en el ambiente. Los BTEX son considerados analitos volátiles para los métodos de la EPA. Varios PAH's que fueron encontrados en el petróleo y algunos derivados, pueden ser contaminantes persistentes, particularmente en la matriz del suelo y sedimentos. Los PAH's son analitos target en los métodos de la EPA.

- Otros compuestos. El petróleo contiene trazas de compuestos orgánicos que no se consideran hidrocarburos, principalmente que contienen oxígeno, nitrógeno y azufre. Hay también pequeñas cantidades de compuestos organometálicos y sales inorgánicas. Estos compuestos son concentrados en las fracciones pesadas de destilación y en los residuos durante el refinado. Se hace referencia a ellos frecuentemente como asfaltenos.

Dependiendo del método usado para la determinación de Hidrocarburos Totales del Petróleo (HTP), algunos de los compuestos que contienen oxígeno, nitrógeno y azufre pueden ser incluidos en la cuantificación de HTP aunque por definición, estos compuestos no son hidrocarburos.

Dada la complejidad del sistema puede resultar muy difícil identificar todos los componentes del petróleo y sus derivados:

### **Determinación de los Hidrocarburos Totales del Petróleo (HTP)**

Debido a que la sociedad moderna utiliza en extensión muchos productos de petróleo, la contaminación esta potencialmente distribuida en todo el medio ambiente. Como son tantos los compuestos que forman el petróleo no es práctico medirlos individualmente a cada uno de ellos y resulta mas útil medir la cantidad total de hidrocarburos que se encuentran en una muestra particular de suelo, agua o aire.

A este grupo así medido de compuestos que forman parte del petróleo se los denomina hidrocarburos totales del petróleo (HTP).

La definición de HTP depende del método analítico usado para su determinación, ya que la medida de HTP es la concentración total de los hidrocarburos extraídos y medidos por un método particular.

Entonces diremos que los HTP corresponden a una medida de los compuestos que se solubilizan en determinados solventes y son detectados por ciertos métodos analíticos (infrarrojo, gravimétrico o cromatográfico), aunque otros muchos compuestos diferentes a los hidrocarburos del petróleo por ejemplo ceras de las plantas, materias húmicas del suelo, grasas animales, etc, también puedan ser medidos como HTP.

Por lo tanto la misma muestra analizada por diferentes métodos para HTP producirá diferentes concentraciones debido a diferencias en el tipo de solvente, método de extracción, método de detección, y estándar de cuantificación.

Diremos para finalizar que los hidrocarburos del petróleo se definen por el método analítico que es usado para su determinación.

### **Métodos analíticos para la determinación de hidrocarburos**

Los métodos mas comunes para HTP son:

- (1) Método 418.1 o 418.1 Modificado,
- (2) Método 413.1 para grasas y aceites
- (3) Método 9070 y 9071 para hidrocarburos aceites y grasas en suelos, barros y lodos.
- (4) Método 8015 M para Orgánicos del Rango Diesel (DRO)
- (5) Método 8015 M para Orgánicos del Rango de las Gasolinas (GRO)
- (6) TNRCC 1005 y 1006.

El Método 418.1 consiste de una extracción con solvente seguido de un tratamiento en una columna con sílica gel y espectroscopia de infrarrojo; los Metodos 9070 y 9071 que aplican a sólidos, la medición es gravimétrica, el método modificado 8015 para DRO y GRO se realiza mediante extracciones con solventes, seguida de cromatografía gaseosa (GC). El Método TNRCC METHOD 1005 también es una extracción en este caso con n -Pentano seguido de una cromatografía gaseosa (GC) se complementa con el método TNRCC METHOD 1006 que implica una separación por extracción en fase sólida (SPE), seguido de dos cromatografías gaseosas para identificar fracciones de alifáticos y aromáticos.

Todos los metodos comparten los siguientes pasos.

- a) Colección, preservación de muestras
- b) Extracción y separación del analito de interés de la matriz de la muestra.

- c) Concentración y aumento de los analitos de interés.
- d) Remoción de compuestos de interferencia.
- e) Medición y cuantificación de los analitos.

Cada etapa puede afectar el resultado final, y es fundamental la comprensión de cada una para interpretar correctamente la información obtenida.

a) Colección y preservación de muestras

La capacidad para coleccionar y preservar muestras que sean representativas del sitio es un paso críticamente importante y es un desafío debido a la heterogeneidad de las diferentes matrices en las muestras.

Se encuentran dificultades adicionales con los hidrocarburos del petróleo debido al amplio rango en la volatilidad, solubilidad, biodegradación, y absorción potencial de los constituyentes individuales.

b) Extracción del analito de la matriz de la muestra

Para la mayoría de los análisis, es necesario separar el analito de interés de la matriz de la muestra (es decir, suelo, sedimentos, agua). La extracción del analito puede ser realizada utilizando uno o mas de los siguientes métodos:

- Extracción del analito con un solvente;
- Mediante calentamiento de la muestra (usado en el análisis de compuestos volátiles);
- Purgando la muestra con un gas inerte (usado en los análisis de compuestos volátiles).

Los laboratorios ambientales, también desarrollan pruebas para determinar si los analitos son retenidos por la matriz del suelo o el agua.

Los solventes tienen diferentes eficiencias de extracción. Así al extraer un analito de una muestra utilizando dos solventes diferentes pueden dar resultados diferentes. La elección del solvente esta determinada por muchos factores tales como costo, calidad espectral, regulaciones del método, eficiencia de extracción, toxicidad, y disponibilidad.

El cloruro de metileno ha sido el solvente utilizado en muchos análisis de semivolátiles debido a su alta eficiencia de extracción, y bajo costo.

Los solventes clorofluorocarbonados, tales como el triclorotrifluoropentano (Freon 113) han sido usados antiguamente para análisis de grasas y aceites debido a su calidad espectral (no absorbe radiación en la región de lectura del espectro infrarrojo comprendido en los 2930  $\text{cm}^{-1}$ ) y su baja toxicidad en humano pero la EPA restringió el uso de los clorofluorocarbonados, debido a su efecto perjudicial sobre la capa de ozono. El tetracloroetano, y el tetracloruro de carbono fueron los reemplazantes durante algunos años, pero debido a su potencial cancerígeno, su uso fue prohibido en todo el mundo.

En cuanto a la exposición del solvente de extracción con la matriz, dos métodos son los más habituales, extracción líquido-líquido y la extracción por sonicación (método SW- 846 3550 de la EPA).

Otra alternativa es la extracción Soxhlet que tiene la particularidad de exponer la matriz un gran numero de veces a solvente fresco.

c) Concentración del extracto de la muestra

En algunos casos los extractos son filtrados, secados y concentrados antes de ser analizados.

d) Remoción de compuestos de interferencia

Las etapas de remoción de interferencias de la muestra puede ser un paso importante en los métodos gravimétricos y los que están basados en infrarrojo (IR), debido a que estos métodos son muy sensibles a las interferencias de sustancias orgánicas que no son del petróleo.

Algunos compuestos polares, tales como grasas de plantas y animales, proteínas, y pequeñas moléculas biológicas pueden ser inadecuadamente identificados como constituyentes del petróleo. Las técnicas de limpieza (Clean up) del extracto se utilizan para removerlos.

Los objetivos de las etapas de limpieza del extracto (Clean Up), típicamente incluyen uno o más de los siguientes puntos:

- Remoción de los compuestos que no son del petróleo.
- Aislamiento de fracciones particulares del petróleo.
- Concentración del analito de interés.

En una situación ideal, son removidos solamente los compuestos de interferencia pero en realidad, algunos constituyentes polares del petróleo pueden también ser removidos.

Existen dos técnicas que son utilizadas para eliminar las interferencias de los extractos del petróleo. En una técnica, los compuestos de interferencias son removidos pasando el extracto a través de una columna de vidrio llena con un material adsorbente. Mientras que en una segunda, se mezcla el extracto con el adsorbente suelto, que luego se remueve por filtración.

e) Cuantificación.

Una vez concluida la preparación de la muestra, se realiza la cuantificación, existiendo diversos métodos para la detección y cuantificación de los hidrocarburos del petróleo:

- Cuantificación de los hidrocarburos totales del petróleo (HTP);
- Cuantificación de un grupo de compuestos de hidrocarburos del petróleo;
- Cuantificación de los componentes individuales.

Las mediciones de los hidrocarburos totales del petróleo (HTP) son efectuadas para determinar la cantidad total de hidrocarburos presentes en la muestra. Hay una amplia variedad de métodos para HTP. Como ya vimos en la práctica los HTP se definen por el método usado para analizarlos y no hay un método particular que dé una precisa y exacta medición de los HTP para todos los tipos de contaminación.

La cuantificación componentes separados o de un grupo de componentes tales como los BTEX y/o los PAH's ó de algún otro componente en particular se realiza utilizando técnicas cromatográficas.

### **Métodos para HTP basados en espectroscopia de infrarrojo (IR)**

La mayoría de los métodos basados en IR miden típicamente la absorbancia a una frecuencia particular (usualmente 2930cm<sup>-1</sup>) correspondiente a las tensiones de grupos alifáticos CH.

En todos los métodos para HTP basados en IR, la absorbancia producida por la absorción de radiación por las uniones C-H es cuantificada comparando a las absorbancias con las de estándares de concentración conocida. Se asume que el estándar tiene una relación aromático/ alifático y una respuesta similar al de la muestra.

Consecuentemente, es importante utilizar un estándar de calibración lo mas parecido posible al tipo de contaminante. El método 418.1 de la EPA especifica una mezcla de calibración de 15:15:10 de n-hexadecano: isooctano: clorobenceno respectivamente.

### **Métodos para HTP basados técnicas cromatográficas.**

Los métodos mas comúnmente utilizados para HTP son el EPA SW 8015 mod, y los TNRCC 1005 y 1006. Se basan en la extracción de la muestra con un solvente adecuado y luego la cuantificación de todas las señales cromatográficas comparándolas contra estándares de distintas concentraciones de HTP. Los estándares en este caso se preparan utilizando soluciones con combustibles comerciales.

## **COMPARACION DE LOS METODOS MENCIONADOS**

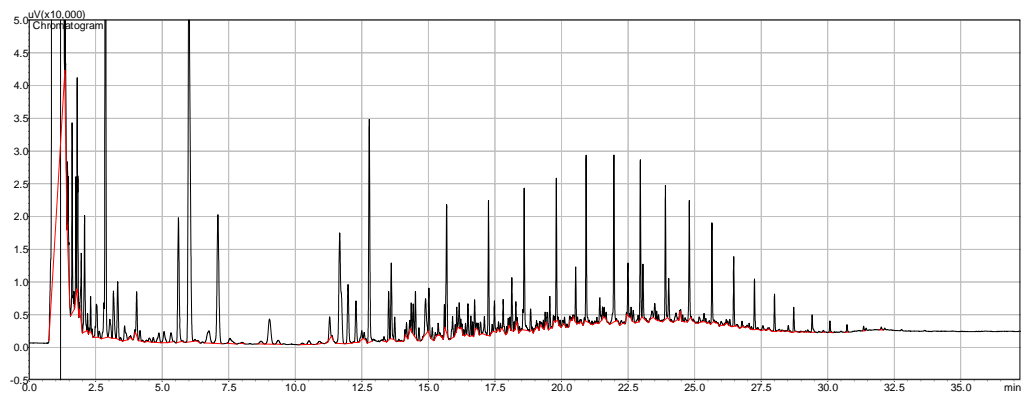
Para aguas

Método	Solvente	Extracción	Clean Up	Cuantificación	Información
EPA 418.1	PerCloroetileno	Líqu Líq,	Silicagel o Alumina neutra	IR	Solo concentración total
EPA 8015	Cl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Líqu Líq,	No	GC	Algunos compuestos individuales, fracción de GRO y DRO
TNRCC 1005	n Pentano	Líqu Líq,	No	GC	Solo concentración total
TNRCC 1006	n-Pentano, Cl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Líqu Líq,	Silica o Alumina neutra	CG	Fracción de Alifáticos y Aromáticos por Nro de Carbono

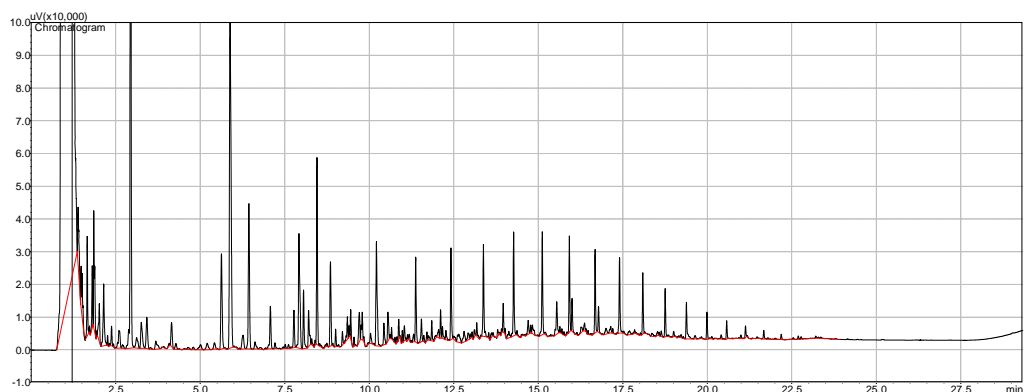
Para suelos

Método	Solvente	Extracción	Clean Up	Cuantificación	Información
EPA 418.1	PerCloroetileno	Ultrasonido	Silicagel o Alúmina neutra	IR	Solo concentración total
EPA 9070 y 9071	Cl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	SOXLEHT	Silicagel	Gravimétrica	Solo concentración total
EPA 8015	Cl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Ultrasonido	No	GC	Algunos compuestos individuales, fracción de GRO y DRO
TNRCC 1005	n Pentano	Ultrasonido	No	GC	Solo concentración total
TNRCC 1006	n-Pentano, Cl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Ultrasonido	Silicagel o Alúmina neutra	CG	Fracción de Alifáticos y Aromáticos por Nro de Carbono

Cromatograma estándar de GRO DRO por el método EPA 8015



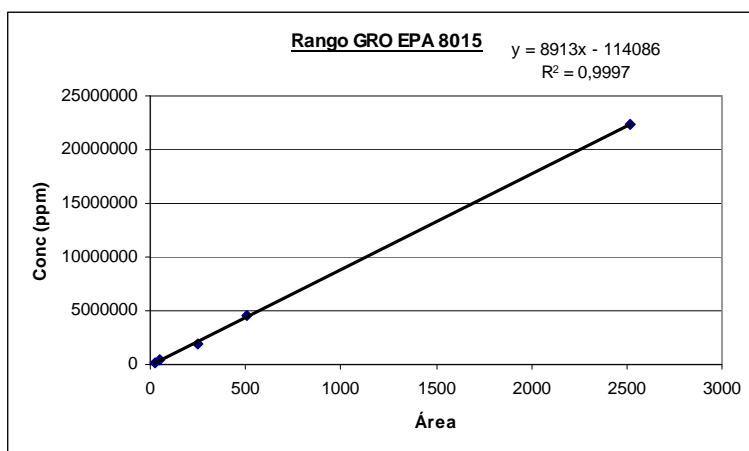
Cromatograma estándar GRO DRO por el método TNRCC 1005

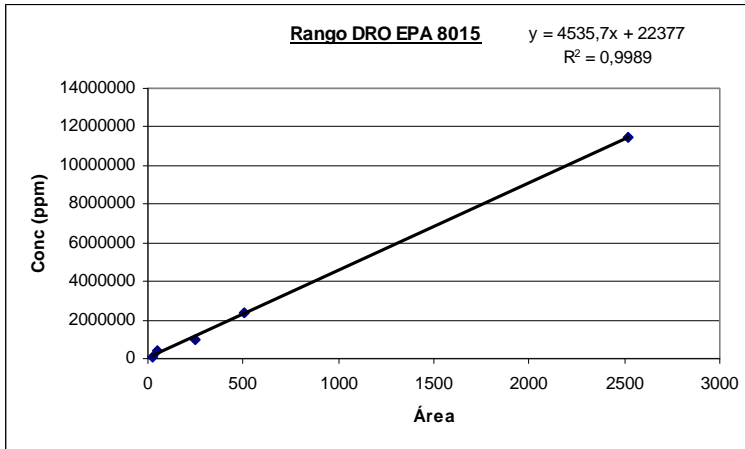


Datos obtenidos de las calibraciones por el método EPA 8015

Método EPA 8015					
Nafta ppm	Area	Factor	Diesel ppm	Area	Factor
25	153798	0,000164	25	74411	0,000339
50	449047	0,000112	50	446212	0,000113
252	1848781	0,000136	252	947791	0,000266
504	4502028	0,000112	504	2394180	0,000211
2520	22342849	0,000113	2522	11463090,3	0,000220
FACT PROM		0,000127	FACT PROM		0,000230

Linealidad del método 8015

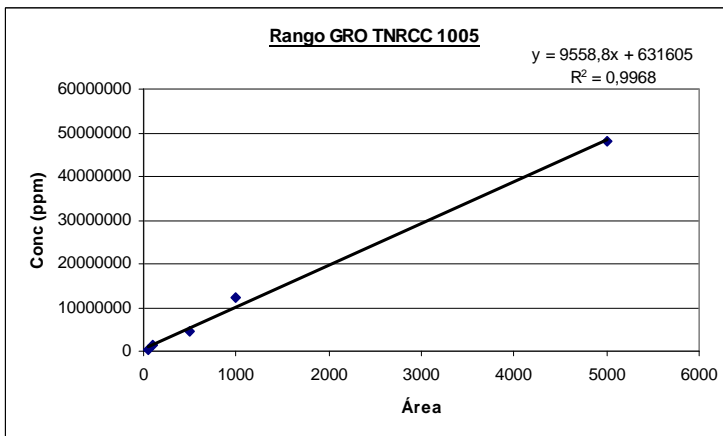


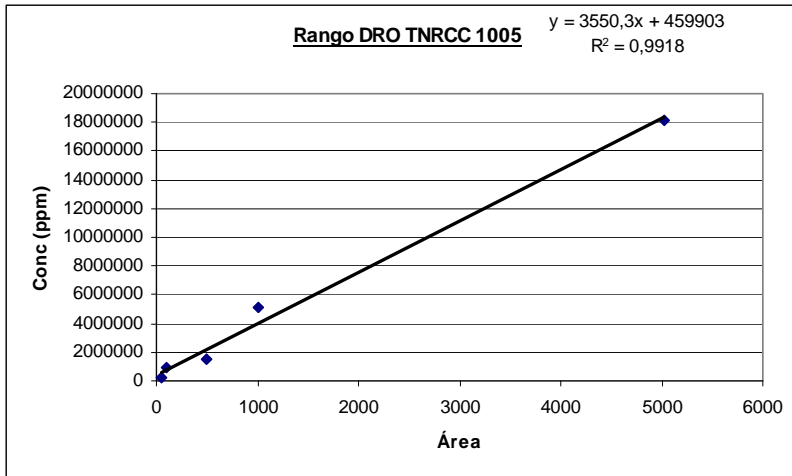


Datos obtenidos de las calibraciones por el método TNRCC 1005

<b>Método TNRCC 1005</b>						
<b>Nafta ppm</b>	<b>Area</b>	<b>Factor</b>		<b>Diesel ppm</b>	<b>Area</b>	<b>Factor</b>
<b>50</b>	352377	0,000142		<b>50</b>	271265	0,000185
<b>100</b>	1446655	0,000069		<b>101</b>	948662	0,000106
<b>501</b>	4668684	0,000107		<b>503</b>	1544415	0,000326
<b>1001</b>	12151709	0,000082		<b>1006</b>	5112383	0,000197
<b>5005</b>	48168114	0,000104		<b>5029</b>	18169010	0,000277
<b>FACT PROM</b>		0,000101		<b>FACT PROM</b>		0,000218

Linealidad metodo TNRCC 1005





## Conclusiones

Los métodos cromatográficos ofrecen un sistema de análisis que permiten obtener información extra de los cromatogramas, como ser perfil del combustible, y concentraciones de alguno de los componentes individuales. Ambos metodos son lineales en un amplio rango de concentraciones. Utilizan solventes económicos, en baja cantidad y que no afectan tanto el medio ambiente.

Como desventaja el equipamiento es mas caro, y el proceso mas lento

En todos los métodos analíticos mencionados las mediciones están afectadas de un sesgo, ya sea perdidas por volatilidad, perdidas de componentes por encubrimiento con el frente de solvente, insolubilidad de algunos componentes o por quedar los mas pesados sin eluir de la columna.

Por esto, es importante en la posterior interpretación de los resultados, ser cuidadoso y conocer los límites del método analítico utilizado.