

# Límites prácticos de biorremediación de suelos afectados por Petróleo.

Cantero, J.; Videla, S.; Gálvez, J.; Vardaro, S.; Tettamanti, G.; López, A. y Ercoli, E.  
Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Cuyo. Mendoza, Argentina.

La afectación de suelos con hidrocarburos ocasionadas por derrames de petróleo crudo es habitual e impacta muy ampliamente en el ambiente. Sin embargo determinar los niveles de riesgo que implica la exposición a estos compuestos es un proceso dificultoso, y esto se debe a que el petróleo crudo es una compleja mezcla de compuestos hidrocarbonados. La contaminación con petróleo crudo es considerada un serio problema ambiental en muchas provincias argentinas debido al impacto negativo que ocasiona en el suelo y en las aguas subterráneas. Existen deficiencias en la legislación argentina, donde se observa la ausencia de regulaciones específicas sobre concentraciones de *hidrocarburos totales de petróleo* presentes en el suelo. *Esta situación ha retardado el desarrollo de tecnologías efectivas y eficientes para la evaluación y tratamiento de suelos contaminados con petróleos.* La regulación argentina para suelos define límites máximos permitidos para un limitado grupo de hidrocarburos del petróleo, que incluyen al benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos y una selección de hidrocarburos policíclicos aromáticos. Esta aproximación se puede usar para establecer estándares de limpieza en suelos impactados con productos del petróleo refinado como son las naftas y otros combustibles livianos. Sin embargo cuando un suelo es afectado por derrames de petróleo crudo, estos compuestos indicadores representan una pequeña fracción de la concentración de los hidrocarburos presentes. En consecuencia esta determinación no resulta adecuada para caracterizar la magnitud de un impacto ambiental y tampoco resulta útil para la determinación de estándares de limpieza. Debido a la ausencia legal de estándares específicos para hidrocarburos totales de petróleo, en este trabajo se presentan las alternativas analíticas existentes con el objetivo de analizar y definir criterios que permitan efectuar la evaluación y caracterización de los impactos ambientales producidos por petróleo y determinar las metas de limpieza en los procesos de tratamiento de los suelos empetrolados.

## Introducción

En este trabajo se presenta una síntesis de la química del petróleo que permite el entendimiento de la temática en discusión, una revisión de la legislación referida al petróleo en el ambiente, vigente en la Argentina, que deben contemplarse en la toma de decisiones ambientales. Se describen los métodos analíticos que se utilizan para identificar y cuantificar los hidrocarburos del petróleo en el ambiente. Se comparan y establecen relaciones entre los métodos, con las que se puede demostrar que, a partir de conocer la composición de los hidrocarburos presentes en las matrices ambientales y sus características de movilidad y toxicidad en el ambiente, se pueden definir metas de limpieza y disposición de suelos afectados por petróleo.

## 1.- Análisis de los Hidrocarburos del Petróleo en el Medio Ambiente.

### 1.1.- Química del Petróleo

El petróleo crudo y los productos refinados del petróleo constituyen una mezcla muy compleja que contiene principalmente hidrocarburos (compuestos que contienen moléculas formadas por átomos de carbono unidos a átomos de hidrógeno), heteroátomos (moléculas de carbono e hidrógeno con heteroátomos de azufre, de nitrógeno o de oxígeno) y relativamente pequeñas cantidades de constituyentes metálicos. La complejidad del petróleo y de los componentes del petróleo se incrementa con el número de átomos de carbono. Los compuestos de elevado peso molecular pueden presentar un gran número de posibles combinaciones. Las gasolinas tienen un menor número de componentes que el gasoil (diesel), por ejemplo: solo 75 combinaciones posibles de

moléculas contienen 10 átomos de carbono (gasolinas) pero 366.319 posibles combinaciones de moléculas contiene 20 átomos de carbono (diesel). Esto hace imposible identificar todos los componentes del petróleo y de sus derivados y caracterizarlo en términos de rango de puntos de ebullición y número de átomos de carbono. Dada la complejidad de los compuestos del petróleo, pueden clasificarse generalmente según dos categorías de compuestos mayoritarios: Hidrocarburos y no hidrocarburos.

Los hidrocarburos comprenden el grupo mayoritario de constituyentes del petróleo y son los compuestos que principalmente son medidos como HTP (Hidrocarburos Totales del Petróleo). Los compuestos no hidrocarburos son menos frecuentes en los aceites refinados, pero son más concentrados en las fracciones destiladas más pesadas.

Los compuestos hidrocarbonados del petróleo pueden clasificarse primariamente en **heterocíclicos; alifáticos - alicíclicos y aromáticos**, los hidrocarburos alifáticos se dividen en saturados e insaturados y al igual que en los hidrocarburos aromáticos presentan otras subdivisiones.

Los hidrocarburos saturados son la clase más abundante de compuestos encontrados en el petróleo y en los derivados del petróleo. Se caracterizan por sus enlaces simples entre los átomos de su molécula. Se clasifican en **Alifáticos** (alcanos e isoalcanos denominados en la industria petrolera como parafinas e isoparafinas) y **Alicíclicos** (cicloalcanos: hidrocarburos saturados con uno o más anillos saturados denominados en la industria petrolera como naftenos o cicloparafinas).

Los hidrocarburos insaturados son aquellos que poseen dos o más átomos de carbono unidos por dos o más enlaces en una misma molécula. Estos compuestos insaturados no se encuentran en el petróleo crudo y son producidos principalmente en los procesos de pirólisis. Las gasolinas contienen significativa cantidad de hidrocarburos insaturados (alquenos y alquinos denominados en la industria como olefinas y acetilenos). Los hidrocarburos aromáticos son una clase especial de hidrocarburos insaturados. Estos compuestos se basan en la estructura anular del benceno donde los carbonos que forman el anillo están unidos con un solo hidrógeno cada uno. En la molécula del benceno puede haber uno o más hidrógenos sustituidos con alguna cadena de hidrocarburos, resultando un alquilbenceno o bien con otro anillo bencénico resultando un hidrocarburo policíclico aromático. La mayoría de los petróleos crudos y de los productos del petróleo contienen compuestos aromáticos, es por ello que los hidrocarburos aromáticos son la clase de hidrocarburos más común en los sitios afectados con petróleo. Los monoaromáticos como el benceno, tolueno, etilbenceno y los xilenos (BTEXs) son muy solubles en agua por lo que resultan muy móviles en el ambiente y son los analitos de referencia en los métodos EPA. También los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HAPs) pueden encontrarse en el petróleo y sus productos siendo contaminantes persistentes, particularmente en suelos y sedimentos. Los HAPs son los analitos semivolátiles de referencia de los métodos EPA.

El petróleo crudo contiene una significativa cantidad de constituyentes no hidrocarbonados siendo los de mayor importancia el azufre, el nitrógeno y el oxígeno y solo presentan pequeñas cantidades de compuestos organometálicos y sales inorgánicas. Estos compuestos se concentran en las fracciones pesadas de la destilación y como residuos durante el refinado. Generalmente se los denomina *asfaltenos*. Dependiendo del método utilizado para la determinación de HTP, así como del contenido de azufre, nitrógeno y oxígeno de sus compuestos, pueden ser incluidos en la cuantificación de HTP, pero por definición, estos compuestos no son hidrocarburos.

La composición química del petróleo crudo y de los productos del petróleo es extremadamente compleja y puede cambiar en el tiempo por su permanencia en el ambiente. Esta complejidad hace dificultosa la determinación de los impactos ambientales ocasionados por el petróleo usando los métodos tradicionales. Se puede obtener claramente la concentración de los hidrocarburos presentes pero no se puede evaluar el riesgo que su presencia genera en el ambiente. Los métodos para el análisis de HTP determinan el conjunto de una compleja mezcla de compuestos los que varían generalmente en sus propiedades potencialmente tóxicas. Los métodos analíticos de referencia solo pueden determinar unos pocos compuestos del petróleo. Por lo que la evaluación del impacto ambiental que produce el petróleo o sus derivados provee en muchos casos información deficiente.

## 1.2.- Situación de la legislación vigente en la Argentina.

En este apartado se presenta una revisión de la legislación Argentina en lo referente a hidrocarburos del petróleo en el ambiente.

### Ley 24.051 de Residuos Peligrosos y Decreto 831/93

Esta ley nacional presenta Niveles Guía de Calidad de Suelos para compuestos indicadores del petróleo, es decir que sólo legisla en cuanto a los hidrocarburos volátiles conocidos como BTEX's (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xilenos) y HAP's (Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares). A continuación se presentan los valores guía mencionados.

Constituyente Peligroso	CAS	Uso Agrícola	Uso Residencial	Uso Industrial	Ref
Benceno	71-43-2	0.05	0.5	5	J
Benzo(A)Antraceno	56-55-3	0.1	1	10	J
Benzo(A)Pireno	50-32-8	0.1	1	10	J
Benzo(B)Fluoranteno	205-99-2	0.1	1	10	J
Benzo(k)Fluorantano	207-08-9	0.1	1	10	J
Dibenzo(A,H)Antraceno	95-50-1	0.1	1	10	J
Etilbenceno	100-41-4	0.1	5	50	J
Fenantreno	85-01-8	0.1	1	10	J
Indeno(1,2,3-CD)Pireno	193-39-5	0.1	1	10	J
Naftaleno	91-20-3	0.1	5	50	J
Pireno	129-00-0	0.1	10	100	J
Tolueno	108-89-3	0.1	3	30	J
Xilenos (totales)	1330-20-7	0.1	5	50	J

### Provincia de Santa Cruz

A partir del Decreto N° 3316 del 3 de noviembre de 2004 se incorporó el Anexo X al Decreto reglamentario N° 712/2002 de la ley N° 2567, en el cual se define como Residuo Petrolero a:

**Residuo Petrolero.** Será todo material o suelo afectado por hidrocarburos como resultado de tareas de exploración, perforación, producción, mantenimiento y limpieza y/o derrames de hidrocarburos en suelo y/o agua, con un *contenido de hidrocarburos totales de petróleo mayor a 2,00 % p/p sobre masa seca (dos coma cero por ciento peso en peso) o su equivalente 20.000 mg/Kg (veinte mil miligramos por kilogramos de masa seca), determinado por el Método EPA 418.1*, resultante de procesos, operaciones o actividades desarrolladas dentro de las tareas de exploración, explotación, transporte y almacenaje de hidrocarburos efectuadas dentro del yacimiento, generado en forma habitual o eventual, no programada o accidental; que carece de utilidad o valor para su dueño y cuyo destino natural debería ser su eliminación, y que no se encuentre expresamente incluido dentro de las categorías de control establecidas en el Anexo I del Decreto Reglamentario N° 712/02 ni tenga alguna de las características de peligrosidad establecidas en el Anexo II, o se encuentre incluido en el listado de Barros Riesgosos identificados en el Anexo VII del mismo Decreto. Los Residuos Petroleros deberán ser gestionados (generación, transporte, almacenamiento, tratamiento y disposición final) de acuerdo a lo prescripto en el presente Anexo X.

Se considerará también a los fines de lo establecido en el presente Anexo X, como residuo petrolero a toda indumentaria de trabajo (guantes, botines, mamelucos, etc.) y trapos afectados con hidrocarburos quedando terminantemente prohibido su egreso del yacimiento.

### **1.3.- Determinación de Hidrocarburos Totales del Petróleo (HTP).**

A continuación se presenta un resumen de los métodos analíticos más usados en la determinación de hidrocarburos totales del petróleo. Un método de medición de HTP genera un simple número de cuantificación de concentraciones de hidrocarburos en el petróleo y son determinados por técnicas específicas. Los métodos más comúnmente usados para la determinación de HTP están basados en métodos cromatográficos (Cromatografía Gaseosa), espectrométricos (espectrometría infrarroja) y en varias técnicas gravimétricas. Los métodos cromatográficos (GC) son preferidos en laboratorio debido a que pueden detectar un amplio rango de hidrocarburos, pueden proveer sensibilidad y selectividad y pueden utilizarse para identificar y cuantificar los hidrocarburos. Los métodos basados en espectrometría infrarroja (IR) son métodos rápidos, simples y económicos. Además de ser inespecíficos, no poseen la capacidad de ofrecer información para identificar los hidrocarburos y su riesgo potencial. Los métodos gravimétricos son solo simples, rápidos y económicos, pero presentan las mismas limitaciones que los métodos IR. Las gravimetrías se usan en residuos aceitosos y lodos residuales que pueden presentar limitaciones o dificultades frente a otros métodos más sensibles.

Los métodos para la determinación de hidrocarburos totales del petróleo por inmunoensayo han ganado popularidad en las determinaciones de campo ya que ofrecen una técnica simple y rápida para la cuantificación de HTP in situ, con la limitación que solo permite la determinación de pequeñas concentraciones de hidrocarburos en suelo y aguas.

#### **1.3.a.- Determinación de HTP por Cromatografía Gaseosa**

Los métodos basados en cromatografía gaseosa (GC), definidos para cualquier solvente extractante o purga de gases y detectables por cromatografía de ionización de llama, GC/FID, permiten obtener un rango específico de carbonos. La mayor ventaja del método es la de proporcionar información sobre el tipo de petróleo presente en la muestra, además de medir su concentración. La identificación de los componentes no siempre está disponible directamente, sin embargo para ello se requiere un analista experto de los productos del petróleo. Los límites de detección del método dependen de la matriz de la muestra, para aguas es de 0,5 mg/l y para suelos de 10 mg/Kg.

Es una técnica adecuada para separar mezclas. Una mezcla de compuestos químicos es separada en sus componentes individuales, al atravesar una columna cromatográfica. La separación se produce por una combinación de factores, incluidos el punto de ebullición, polaridad y afinidad diferenciada sobre los diferentes componentes de la muestra. El tiempo de retención en la columna cromatográfica es característico de cada componente bajo diferentes condiciones o parámetros experimentales y de la especificidad de la columna. Así los diferentes componentes eluyen de la columna en distintos tiempos para ser detectados en un detector de ionización de llama. La señal del detector es proporcional a la concentración del componente presente. La suma de todos los compuestos dentro de un rango específico son comparados con la concentración de hidrocarburos de un patrón estándar de referencia.

Dos técnicas son las más comúnmente usadas para ingresar las muestras en la columna. El sistema de *Purga y Trampa* indicado para gasolinas y condensados (entre C5 y C12) y la técnica de *Inyección Directa*, que puede usarse para cualquier tipo de hidrocarburos, pero en general para destilados, aceites lubricantes y crudos. También para detectar hidrocarburos livianos y para monitoreo de campo, puede usarse la técnica de *Headspace*.

Es de aplicación bajo este método la Norma EPA SW -846 Method 8015 y 8015 A utilizada para la determinación de HTP y comúnmente conocida como 8015 modificada. El método original se diseñó para la determinación de compuestos orgánicos volátiles no halogenados, conformados en

una pequeña lista de solventes químicos. Una modificación del método denominado 8015 B titulado “*Nonhalogenated Volatile Organics using GC/FID*” ha servido para analizar compuestos orgánicos livianos del rango de las gasolinas (GRO) y del rango diesel (DRO). Algunas agencias regulatorias especifican dos técnicas de cromatografía gaseosa para la determinación de HTP, la selección depende del tipo de hidrocarburos presentes en la muestra.

Si se sospecha la presencia de gasolina en el suelo, la determinación de HTP debe realizarse por el método de *purga y trampa*. Muchos de estos métodos son referenciados como “compuestos orgánicos volátiles, TPHV, TPH – G o bien GRO. Los estándares de calibración se preparan generalmente con gasolina o con una mezcla sintética de estándares.

Si se trata de fracciones pesadas de petróleo presentes en el contaminante (diesel, destilados medianos, aceites de motor, etc.) el analista debe usar inyección directa y hornos calentadores. Muchos de estos métodos están referidos como TPH – D o Compuestos Orgánicos Extractables Rango Diesel (DRO). Se usan generalmente estándares de calibración en base Diesel o mezclas sintéticas. Si la mezcla de hidrocarburos o contaminantes es desconocida puede requerirse de ambos métodos. Alternativamente puede utilizarse una simple inyección para analizar la mezcla completa, pero debe hacerse una extracción con solvente para acelerar la evaporación. Una cromatografía gaseosa GC/FID puede detectar cualquier hidrocarburo que eluye de la columna y del quemador.

Este método para la determinación de HTP por cromatografía gaseosa puede usarse claramente para diferentes clases de petróleo, pero es más apropiado para determinar hidrocarburos no polares con número de carbonos entre C6 y C25 o C36. Muchos aceites contienen moléculas con más de 40 átomos de carbono y el petróleo crudo puede contener moléculas de hasta 100 átomos de carbono o más. Estos hidrocarburos pesados quedan fuera del rango de detección de los métodos cromatográficos, para estos casos, son preferibles los métodos espectrométricos por IR o gravimétricos.

Este método solo puede presentar problemas para detectar constituyentes de hidrocarburos polares contenidos en la molécula (Azufre, Nitrógeno u Oxígeno) ya que algunos constituyentes polares son reactivos a pasar por la columna cromatográfica.

### 1.3.b.- Determinación de HTP por Espectrofotometría Infrarroja (IR)

Se define HTP por IR, a cualquier hidrocarburo extractable por un solvente, el cual no es removido por la sílica gel y que puede ser detectado por un espectrómetro de rayos infrarrojos. La principal ventaja del método es que resulta simple, rápido y económico.

La espectroscopia IR mide la vibración que se produce cuando una molécula absorbe energía calórica de la región infrarroja del espectro electromagnético. Los diferentes grupos funcionales y los tipos de enlaces tienen diferentes frecuencias e intensidad de absorción. El método para determinar HTP por IR mide la absorbancia del enlace carbono – hidrógeno. La mayoría de los métodos por IR miden absorbancias a una frecuencia simple (usualmente  $2930\text{ cm}^{-1}$ ) que corresponde a la resistencia que ofrecen los grupos alifáticos. Algunos métodos usan frecuencias mayores (entre  $2960$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$ ) para enlaces carbono - hidrógeno en moléculas de compuestos aromáticos. Las muestras son tratadas con solventes adecuados (sin enlaces carbono – hidrógeno aromáticos). Las sustancias o compuestos biogénicos polares son removidos con sílica gel. Algunos hidrocarburos polares del petróleo también son removidos por la sílica de limpieza.

El solvente específico de la técnica es el freón. Pero actualmente no se lo utiliza debido a los efectos ambientales que genera. Un solvente alternativo es el tetracloruro de carbono, aunque también presenta características toxicológicas que deben ser contempladas. El tetracloroetileno, también conocido como percloroetileno, es usado en algunos países. Solventes como el metanol, cloruro de metileno o hexano, no se usan como solventes para IR debido a que poseen enlaces carbono – hidrógeno que son cuantificados. En esta técnica es importante utilizar estándares de calibración semejantes o comparables con el tipo de hidrocarburos a determinar.

El método de espectroscopia infrarrojo más frecuentemente usado es el EPA Method 418.1 (EPA – 600 / 4-79-020 Método para análisis químico de aguas y aguas residuales) solamente es apropiado

para muestras de agua. Para adaptar este método para muestras de lodos y suelo se efectúa una técnica de extracción en equipo Soxhlet. Los resultados de este método no fueron los esperados al compararlos con los resultados de una GC del rango extraíble, si los hidrocarburos medidos por IR tienen sus puntos de ebullición mayores que aquellos especificados por las mediciones IR. El método IR no se encuentra limitado por el rango de carbonos. La norma EPA 418.1 utiliza una mezcla específica de calibración constituida por 15 partes de N-hexano, 15 partes de Isooctano y 10 partes de clorobenceno.

A una frecuencia de  $2930\text{ cm}^{-1}$ , los espectrómetros IR miden la energía de absorción de enlaces alifáticos C-H por lo que pueden medir cualquier compuesto extraído con grupos alquilo en la molécula. Cualquier molécula que tenga uno o más de estos enlaces puede contribuir a la determinación. El método IR con simple frecuencia puede medir cadenas lineales parafínicas, cicloalcanos y con respuesta atenuada pueden cuantificar alquenos, aromáticos sustituidos y HAPs si tienen grupos alquilo en sus extremos, también moléculas oxigenadas, ésteres y alcoholes. En frecuencia simple no es un método adecuado para determinar benceno o naftaleno ya que carecen de grupos alquilo. La variación de la frecuencia de medición puede acarrear diferencias importantes en la determinación de HTP.

La absorbancia IR es una medida de la suma de todos los compuestos contribuyendo al resultado, por lo que no provee información sobre el tipo de hidrocarburos presentes en la muestra.

El contenido de HTP por IR no es una medida ideal para caracterizar la magnitud de la contaminación de un sitio o para establecer niveles de limpieza. La mayor dificultad está en que la misma concentración de HTP puede contener diferentes contaminantes y por lo tanto presentar diferentes riesgos a la salud humana y al ambiente. A modo de ejemplo, dos sitios pueden tener la misma concentración de 500 ppm pero los constituyentes individuales en los dos sitios pueden diferir considerablemente. Además la intemperización puede producir cambios significativos en la toxicidad del petróleo y producir solo un cambio menor en el HTP.

### 1.3.c.- Determinación de HTP por Métodos Gravimétricos

Estos métodos determinan analitos extractados por un solvente, no removidos durante la evaporación del solvente y capaces de ser pesados. Algunos métodos gravimétricos remueven materia orgánica o biogénica polar no constituyentes del petróleo. Presentan ventajas por su simplicidad, rapidez y economía. No son métodos adecuados para determinar hidrocarburos livianos que volatilizan a temperaturas inferiores a  $75 - 80^{\circ}\text{C}$  pero pueden ser útiles para la determinación de hidrocarburos totales del petróleo en barros muy aceitosos, que contienen hidrocarburos de alto peso molecular. No brindan información sobre el tipo de hidrocarburos presentes ni del riesgo asociado a la contaminación.

Los hidrocarburos son extraídos por un solvente adecuado (n-hexano para las muestras acuosas o tetracloruro de carbono para las muestras de suelo con hidrocarburos pesados) y los compuestos biogénicos polares son removidos con sílica gel, el solvente es evaporado y el residuo es pesado. La concentración determinada se expresa en porcentaje total de la muestra de suelo pesada. Un ejemplo de estos métodos aplicables a muestras de suelo con aceites pesados son: EPA SW – 846 9070 “Total recoverable Oil and Grease; EPA 413.1 Oil and Grease Total Recoverable. La EPA propone el Método 1664 como un método para la determinación de material extractable con n-hexano, que no es absorbido por sílica gel en aguas y efluentes industriales.

### 1.3.d.- Determinación de HTP por Métodos de Inmunoensayos

Este método correlaciona HTP con la respuesta de anticuerpos específicos de los compuestos del petróleo. Se obtienen contenidos de HTP mediante un número diferente de kits testigos disponibles para la determinación de HTP, BTEX y HAPs. Generalmente son usados como técnicas de análisis en campo (screening), debido a que su exactitud y precisión son bajas con respecto a los métodos de laboratorio. Se pueden obtener rangos de concentración o un valor simple. El límite de detección es

bajo tanto en agua como en suelo y las concentraciones de hidrocarburos presentes en las muestras deben ser bajas. Generalmente se utilizan para la determinación de hidrocarburos aromáticos, contenidos en matrices de suelo no arcilloso. EPA Method 4030 “Petroleum Hydrocarbons by Immunoassay”.

### 1.3.e.- Determinación de Tipos de Grupos de Hidrocarburos del Petróleo.

A estos métodos se los denomina “Group Type Method” porque separa hidrocarburos por categorías tales como: saturados, aromáticos y polares /resinas, o bien se los conoce por las siglas PIANO que significa parafinas, isoparafinas, aromáticos, naftenicos y olefinas. Se trata de Cromatografías Líquidas de Alta Performance (HPLC) y cromatografías gaseosas que se emplean generalmente para monitorear procesos de refinado o controlar la calidad de compuestos orgánicos sintéticos, pero que actualmente han encontrado un campo de aplicación en las disciplinas ambientales. Las columnas cromatográficas utilizadas para separar hidrocarburos saturados de aromáticos pueden usarse como una etapa previa de posteriores análisis por cromatografía gaseosa con selector de masas. Ocasionalmente se usan las Cromatografías de Capa Fina conocidas como “Thin Layer Chromatography” (TLC), como técnicas de screening para identificar productos del petróleo.

### 1.4.- Determinación de los constituyentes individuales del petróleo.

Muchos métodos analíticos usados en disciplinas ambientales determinan constituyentes individuales del petróleo o *compuestos “indicadores, guía o de referencia”* en lugar de señales completas de hidrocarburos totales del petróleo. Cada método determina un juego de compuestos seleccionados por su toxicidad o su presencia común en la industria. Para compuestos orgánicos la EPA ha desarrollado tres series de métodos para determinar compuestos indicadores, así el método EPA Serie 500 determina compuestos orgánicos en aguas de bebida; el método EPA Serie 600 es un método para el análisis de efluentes municipales e industriales y el método EPA SW – 846 como método para evaluar residuos sólidos en diferentes matrices que incluye residuos industriales, suelos, lodos, sedimentos y residuos miscibles o inmiscibles en el agua. Muchos de estos métodos tienen la capacidad de detectar analitos de referencia, sin embargo presentan diferencias en su aplicabilidad, preparación de las muestras, condiciones de operación del instrumental, requerimientos de calibración, validación de resultados, límites de detección de los métodos, entre otras condiciones. La selección de un método sobre otros es determinado por la naturaleza de las muestras y de la condición particular del programa de saneamiento o limpieza por el cual la muestra es puesta a analizar.

La mayoría de los métodos para determinar compuestos específicos o constituyentes individuales del petróleo usa una técnica por GC con detector selectivo, HPLC o CG con selector de masas (GC/MS). Las técnicas por GC y HPLC identifican analitos basándose en los tiempos de retención y pueden estar sujetas a interferencias. Por esta razón las técnicas requieren el uso de detector selectivo. Las técnicas cromatográficas por lo general requieren de una segunda columna de confirmación. La GC/MS provee la información sobre la identidad de un analito a través de su tiempo de retención y de un único patrón espectral.

#### 1.4.a.- Cromatografía Gaseosa con Detector por Fotoionización (GC/PID)

El detector de fotoionización es adecuado para determinar compuestos aromáticos selectivamente. Este método presenta la ventaja de ser selectivo y sensible. El límite de detección típico para compuestos aromáticos es de 0.5 µg/l para agua y de 5 µg/kg para suelos.

En algunas variaciones del método el cromatógrafo es equipado con dos detectores en serie. El detector PID se utiliza para determinar BTEX, mientras que el FID determina la señal de HTP total, el cual incluye las concentraciones de BTEX. Para compuestos volátiles generalmente el detector es

conectado con un sistema de purga y trampa. El detector de fotoionización trabaja mediante un bombardeo de luz ultra violeta, generando una corriente de iones. Los compuestos con dobles enlaces múltiples y los anillos aromáticos son fácilmente ionizables con un generador de luz UV en la lámpara PID, en tanto que los compuestos más saturados requieren una radiación de alta energía. El método EPA 8020 "Targets Volatile Aromatics" se usa frecuentemente para la determinación BTEX. La incorporación de la muestra es mediante un sistema de purga y trampa (EPA 5030), por este método se determinan otros compuestos aromáticos volátiles oxigenados como el metilterbutileter (MTBE), además muchas olefinas, alcanos ramificados y cicloalcanos. Las muestras que contienen compuestos destilados e hidrocarburos pesados no se analizan por GC/PID ya que el detector PID se contamina fácilmente y pierde su sensibilidad.

#### 1.4.b.- Cromatografía Gaseosa con Detector de ionización de llama (GC/FID)

El FID es un detector no selectivo que emplea una llama combustible de hidrógeno para ionizar los compuestos orgánicos. La ventaja de este sistema es su sensibilidad a un amplio rango de compuestos hidrocarbonados. Se puede utilizar para la separación y determinación de compuestos orgánicos no polares y compuestos semivolátiles como los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HAPs) con un límite de detección de 10 µg/l en agua y de 330 µg/kg en suelos. Para compuestos semivolátiles el cromatógrafo es equipado con un paquete de columnas capilares. Los líquidos orgánicos lípidos o diluidos pueden analizarse por inyección directa y los compuestos son separados durante el movimiento dentro de la columna. Para ionizar la muestra utiliza llama de hidrógeno y muchos compuestos son detectados por un FID. Las moléculas ionizadas producen una corriente proporcional a la concentración de la muestra y esa corriente es registrada como una señal que, comparada con un patrón estándar, puede ser convertida en concentración del analito.

La determinación de HAPs se realiza según el método EPA 8100, mediante la inyección directa de un extracto de la muestra en el interior de la columna empacada que pueda separar los pares de compuestos como antraceno y fenantreno; criceno y benzo (a)antraceno, etc. Un FID puede detectar varios compuestos interferentes, incluyendo compuestos de azufre y otros co-extractados como los ftalatos presentes en los plásticos.

#### 1.4.c.- Cromatografía Líquida de Alta Performance (HPLC)

Un sistema HPLC se usa para determinar concentraciones de constituyentes semivolátiles y no volátiles del petróleo. Los diferentes sistemas cromatográficos requieren una completa volatilización de la muestra, de modo que pueda atravesar el cromatógrafo, el sistema LC solo requiere que la muestra se disuelva en un solvente que sea compatible con el usado en la separación. El detector más usado en análisis ambientales de petróleos por HPLC es el detector de fluorescencia. Este detector es particularmente sensible a moléculas aromáticas, especialmente de HAPs. Los límites de detección para HAPs, por el método 8310 es de 0.013 – 203 µg/l. Los HAPs son extraídos de la muestra con un solvente adecuado para ser inyectados en el equipo luego de ser filtrado. Para la mayoría de los análisis de hidrocarburos se usa una columna empacada no polar con una fase móvil no polar, siendo la fase de octadecilo (C18) la que mejores uniones presenta. La fase móvil es comúnmente una mezcla acuosa de acetonitrilo o metanol. Después de la separación cromatográfica el analito atraviesa la célula del detector de fluorescencia, donde emite una onda particular que es característica para la estructura de cada molécula. En los HAPs las ondas emitidas son principalmente determinadas por el ordenamiento y distribución de los anillos y varían significativamente entre dos isómeros. Para bajas concentraciones extractadas de una muestra ambiental, los detectores modernos pueden modificar la excitación y emisión de la onda para maximizar la sensibilidad y/o selectividad para cada analito durante la corrida cromatográfica. Para aquellos componentes que no emiten fluorescencia se puede utilizar un detector UV.

El método EPA 8310 que usa una columna de octanodecilo y una fase acuosa móvil de acetonitrilo, permite identificar 16 HAPs. Los métodos que utilizan HPLC con detector de fluorescencia pueden

determinar cualquier compuesto que eluya en un adecuado rango de tiempos de retención y emitan ondas de fluorescencias. En el método EPA 8310 la onda de excitación actúa sobre el mayor número de compuestos aromáticos, esto incluye los HAPs de referencia pero también muchos derivados aromáticos como los alquil aromáticos, fenoles, anilinas y compuestos heterocíclicos aromáticos que incluyen pirroles, piridinas, furanos y tiofenos.

#### 1.4.d.- Cromatografía Gaseosa con Detección Espectrométrica de Masas GC/MS

Un sistema GC/MS se puede utilizar para determinar concentraciones de compuestos volátiles y semivolátiles, pero no para la determinación de HTP. Es un método de alta selectividad y puede confirmar la identidad de un compuesto a través del tiempo de retención, brindando un único patrón espectral. Debido a la complejidad de su manejo e interpretación y a los tiempos involucrados en la corrida de una muestra, esta técnica resulta mas costosa que la GC/ FID y GC/PID. Para analitos volátiles su límite de detección es de 1.5 µg/l en agua y de 20 µg/kg en suelo y para compuestos semivolátiles es de 5 µg/l en agua y de 50 µg/kg en suelos. Es un sistema diseñado para ionizar compuestos y los separa como iones específicos según la relación carga – masa. Este sistema puede separar los constituyentes de una mezcla, ionizarlos en sus compuestos e identificarlos por sus fragmentos. Cada compuesto con excepción de sus isómeros determinan un único espectro, aunque las diferencias pueden ser sutiles. Los cromatogramas de iones pueden utilizarse para determinar concentraciones de trazas de un tipo específico de compuestos de una mezcla compleja. El cromatograma total de una GC/MS es similar a un cromatograma GC/FID.

Esta técnica permite cuantificar compuestos presentes en muy baja concentración de una matriz compleja de hidrocarburos.

Por GC/MS se determinan compuestos volátiles según el método SW – 846 8260, el método más común para determinar compuestos semivolátiles es SW – 846 8270, incluye una lista de 16 HAPs. El método también identifica fenoles y cresoles, compuestos que aunque no son hidrocarburos suelen estar con el petróleo. No es una técnica adecuada para determinar HTP.

#### 1.5.- Determinación de HTP Discriminado por Fracciones.

Se ha comenzado a desarrollar un nuevo método analítico que cuantifica HTP como fracciones discriminadas de hidrocarburos. En lugar de cuantificar con un simple número una compleja mezcla de hidrocarburos como lo hacen los métodos tradicionales, el método por fracciones divide la mezcla de hidrocarburos en discretas fracciones de hidrocarburos, de este modo se obtienen datos que pueden ser útiles en la caracterización de compuestos, variaciones de su composición e implicancias en los estudios de riesgos a la salud humana y al ambiente. El método por fracciones se puede usar tanto para determinar hidrocarburos extractables como volátiles. Este método tiene como antecedentes el **TPHCWG Method**, desarrollado por “**TPH Group**” que es un comité de trabajo dirigido por representantes de la Industria Petrolera, el Gobierno de los EEUU (representado por la Environmental Protection Agency y el Department of Defense), algunos estados petroleros (Washington, Texas, Colorado, New Mexico, Louisiana, Hawai y Massachussets ), la Universidad de Massachussets y algunas consultoras privadas; y el **EPH/VPH Method**, desarrollado por el Massachussets Department of Environmental Protection (MA DEP).

El método HTP discriminado por fracciones es un método apropiado para la determinación de hidrocarburos en el rango que va de C6 a C28. Las concentraciones de Hidrocarburos muy livianos o muy pesados, fuera del rango indicado, pueden sufrir algunas variaciones, pero su detección es posible y puede efectuarse por el método modificado.

El MA DEP fue el primero en usar una aproximación a la obtención de fracciones de hidrocarburos del petróleo para la caracterización y evaluación de riesgos a la salud humana, asociados a sitios contaminados con petróleo. La fracciones obtenidas se dividen de acuerdo a la toxicidad específica de los constituyentes individuales del petróleo.

El TPHCWG Method se basa en el comportamiento ambiental esperado de los constituyentes del petróleo. Estas divisiones o clasificaciones de hidrocarburos por fracciones simplifican los modelos ambientales necesarios para valorar el riesgo a la salud humana por exposiciones a la contaminación con petróleo. De la propuesta efectuada por estos dos métodos, surge que los constituyentes del petróleo son, en primer lugar, divididos en fracciones de compuestos alifáticos y aromáticos y luego son subdivididos de acuerdo a la clase química a que pertenecen y a su temperatura de ebullición.

En contraste con los métodos tradicionales para la determinación de HTP que reportan un simple número de concentración para una mezcla compleja de hidrocarburos, este método provee concentraciones separadas por fracciones discretas de compuestos alifáticos y aromáticos. Los métodos analíticos disponibles para la obtención de fracciones discriminadas de hidrocarburos son métodos cromatográficos y por lo tanto son sensibles a un amplio rango de hidrocarburos.

La identificación y cuantificación de fracciones alifáticas y aromáticas permite identificar productos del petróleo, evaluar la intemperización producida y evaluar el riesgo a la salud humana por la exposición a compuestos no cancerígenos. El riesgo de exposición a compuestos cancerígenos es evaluado independientemente, utilizando la concentración de constituyentes individuales del petróleo considerados cancerígenos como el Benceno y diversos hidrocarburos aromáticos policíclicos. Los dos métodos de fracciones de HTP han ganado uso regular y han alcanzado un amplio desarrollo con la asistencia de importantes empresas petroleras, el método de fracciones EPH/VPH de Massachussets es promulgado para la limpieza y saneamiento de sitios contaminados con hidrocarburos de ese estado. La transición a esta metodología a transcurrido en los últimos años y se han ido obteniendo estándares estatales a partir de la medición de fracciones EPH/VPH, tanto para la limpieza de suelos contaminados, como de aguas subterráneas.

#### Metodología analítica TPCWG:

Este método se ha diseñado para caracterizar hidrocarburos del petróleo entre C6 y C28 como una serie de fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos derivados del petróleo.

El método de separación se basa en la norma SW –846 EPA Method 3611 (Limpieza y separación de los residuos empetrolados en columna de alúmina) y la limpieza del extracto según la norma SW – 846 EPA Method 3630 (limpieza con sílica gel). Las fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos son analizados separadamente por cromatografía gaseosa y cuantificados por la suma de señales que producen una serie de rangos específicos de carbonos. El cromatógrafo de gases está equipado con una columna capilar no polar de puntos de ebullición que permiten obtener rangos de hidrocarburos según sus temperaturas de ebullición. Los parámetros a tener en cuenta para determinar un rango de hidrocarburos que va de n – hexano (C6) hasta octacosano (C28), con rangos de temperaturas de ebullición que van desde 65 °C y 450 °C.

Esta metodología ha sido especialmente diseñada para resolver y cuantificar las 13 fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos seleccionados por el TPHCWG según su movilidad y transporte en el medio. El Working Group asignó un criterio de toxicidad para cada fracción, seleccionó el elemento, la mezcla o el producto más representativo para cada fracción y tomó de literatura sus datos toxicológicos. Con estos criterios de toxicidad se pueden usar los datos y propiedades de movilidad y transporte de las fracciones para calcular el riesgo a la salud humana asociados con el medio ambiente contaminado.

El método no solo separa y cuantifica fracciones aromáticas y alifáticas, sino que se puede obtener un cromatograma con los hidrocarburos presentes en la muestra, desde el cual un analista experimentado puede identificar el tipo de petróleo liberado al ambiente y su grado de intemperización. El cromatograma puede utilizarse como una evaluación preliminar de la naturaleza y extensión de la afectación ambiental causada por derrames de petróleo crudo. El método es versátil, de buen rendimiento y ha sido exitosamente aplicado para la caracterización de muestras de petróleo crudo limpias y productos del petróleo así como suelos contaminados con gasolinas; JP- 4; diesel y petróleos crudos con diferentes grados de intemperización.

## Metodología analítica Massachusetts EPH /VPH

El procedimiento publicado por el Departamento de Protección Ambiental de Massachusetts en la guía para la evaluación de parámetros de HTP en Evaluaciones de Riesgo a la Salud Humana (MA DEP, 1994, Hutcheson, 1996) recomienda el uso de procedimientos analíticos para la determinación de fracciones de EPH/VPH en hidrocarburos del petróleo y sus mezclas. Este procedimiento presenta dos etapas que consisten en la cuantificación de los hidrocarburos volátiles del petróleo (VPH) y la cuantificación de hidrocarburos extractables del petróleo (EPH).

El método para cuantificar hidrocarburos volátiles (VPH) incluye los siguientes compuestos: Benceno; Tolueno; Etilbenceno y los tres Xilenos, así como Naftaleno y Metilterbutileter (MTBE); todos los alcanos / cicloalcanos comprendidos en los rangos que van de C5 a C8 y de C9 a C12 y los compuestos aromáticos / alquenos en el rango C9 y C10.

El método para hidrocarburos extractables (EPH) incluye los siguientes compuestos: Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs); alcanos / cicloalcanos en los rangos de C9 a C18 y C19 a C36 y compuestos aromáticos / alquenos comprendidos en un rango de carbonos que van de C10 a C22.

Para las fracciones de hidrocarburos volátiles (VPH), el protocolo para muestras de suelo implica una extracción con metanol con captura de compuestos volátiles en un sistema de purga y trampa. La metodología para hidrocarburos volátiles se realiza con una GC/PID en serie con una GC/FID. La cromatografía con detector PID se recomienda para separar y detectar los compuestos volátiles de referencia y las fracciones de aromáticos entre C9 y C10 y con el detector FID se detectan las fracciones alifáticas en el rango que va de C5 a C8 y de C9 a C12.

Para las fracciones de hidrocarburos extractable (EPH) el protocolo para muestras de agua y suelo implica una extracción con cloruro de metileno seguido de una concentración Kuderna - Danish. Luego utilizando hexano como solvente, el extracto es separado mediante un cartucho separador de sílica gel en las fracciones aromáticas y alifáticas y sus concentraciones son detectadas mediante una GC/FID.

MA DEP desarrolló la metodología EPH/VPH para la aplicación específica en evaluación de riesgos a la salud humana. En forma similar en el Working Group se establecieron fracciones de hidrocarburos teniendo en cuenta las propiedades de movilidad y transporte de cada una, asignándoles a cada fracción la toxicidad de un compuesto de referencia.

A las fracciones del método MA DEP se les asignan criterios de toxicidad basándose en compuestos de referencia seleccionados para representar dichas fracciones. Los estándares de limpieza han sido promulgados basándose en fracciones EPH/VPH según la toxicidad de los compuestos de referencia y se ha recomendado el uso de cualquiera de los dos métodos o de ambos (EPH y VPH) para una variedad de mezclas de petróleo.

## 2.- Desarrollo

Los hidrocarburos del petróleo se encuentran entre los contaminantes de mayor distribución en el ambiente. Determinar el nivel de seguridad para la exposición es un proceso difícil porque el petróleo es una mezcla compleja con un variado grado de toxicidad para el hombre y para el ambiente. La evaluación del impacto potencial de los derrames de petróleo en el ambiente es más complicada debido a su composición química y a los cambios que sufre la misma debido a los efectos de la intemperización y degradación natural. Este aspecto marca el desarrollo de estándares de limpieza para medio ambiente contaminado con petróleo crudo como un proceso difícil.

Históricamente, los estándares de limpieza de suelos contaminados con petróleo han usado las concentraciones de HTP como una medida del nivel de contaminación. Actualmente se utilizan los procedimientos analíticos basados en constituyentes individuales y/o en fracciones de petróleo. En este capítulo se presentan casos de estudio donde se discuten las aproximaciones básicas para establecer estándares de limpieza tomando en cuenta concentraciones de HTP, constituyentes individuales del petróleo (usando un pequeño grupo de compuestos indicadores tales como BTEX)

y HTP discriminados por fracciones con características similares que afectan su transporte en el ambiente, degradación y toxicidad.

## 2.1.- Caso de Estudio 1. Derrame de petróleo crudo intemperizado. Muestra M1

Se efectuó la caracterización de hidrocarburos de una muestra proveniente de un derrame de petróleo crudo en la que se determinaron HTP por Norma EPA 418.1 modificada y Cromatografía GC/FID: EPA 8015 B y para los constituyentes individuales del petróleo se efectuó una Cromatografía GG/FID HEADSPACE : EPA 8015 B. Se obtuvieron los siguientes resultados:

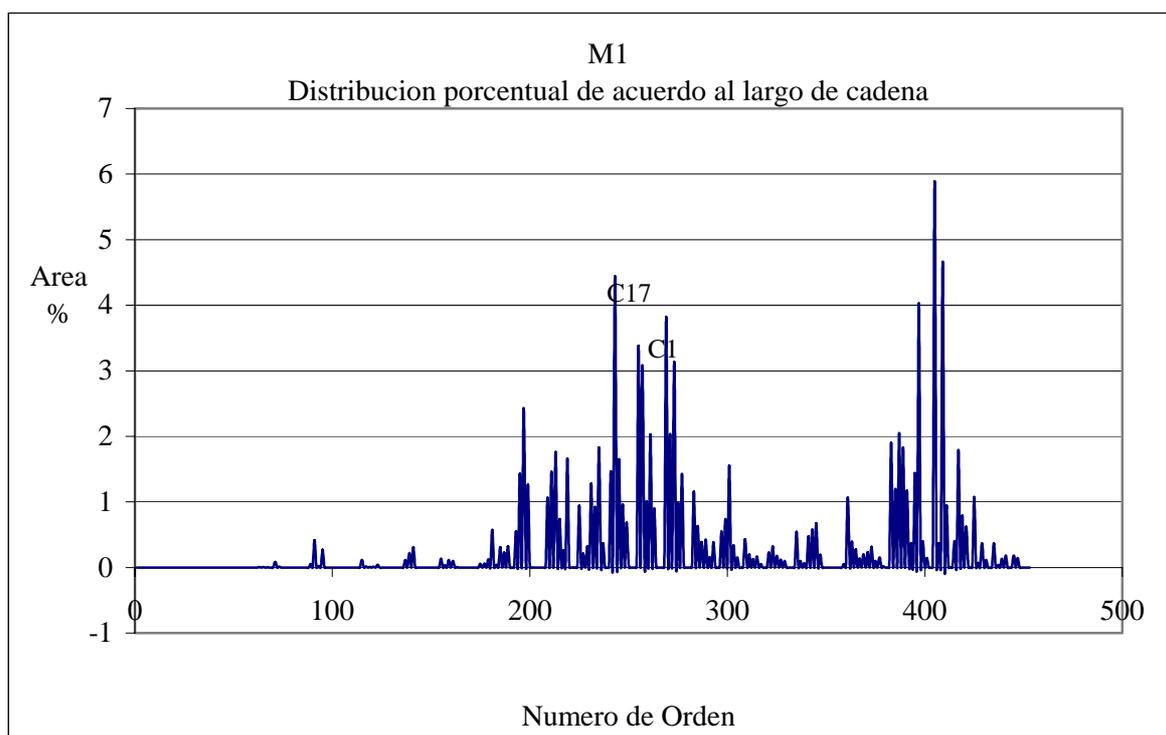
### Determinación de HTP por EPA 418.1 Modificada

Muestra	HTP (mg/kg)	HTP (%)
M 1	50000	5.0

### Determinación de HTP por cromatografía GC/FID EPA 8015 B

Resultados sobre muestra seca		
N <sup>ro</sup> de Carbonos	% parafinas	% isoparafinas
6	0,000	0,000
7	0,000	0,000
8	0,000	0,000
9	0,000	0,002
10	0,000	0,016
11	0,000	0,004
12	0,003	0,014
13	0,001	0,005
14	0,012	0,035
15	0,022	0,107
16	0,020	0,123
17	0,031	0,103
18	0,071	0,162
19	0,080	0,147
20	0,024	0,159
21	0,012	0,042
22	0,009	0,059
23	0,005	0,012
24	0,000	0,015
25	0,014	0,037
26	0,000	0,004
27	0,004	0,040
28	0,000	0,017
29	0,008	0,171
30	0,000	0,126
31	0,000	0,249
32	0,000	0,076
33	0,000	0,034
34	0,000	0,015
35	0,000	0,007
<b>Cromatografiables</b>	<b>0,3</b>	<b>1,8</b>

Lo expresado como isoparafinas comprende: isoparafinas, olefinas, aromáticos, naftenicos y degradados.



### Constituyentes individuales del petróleo por Cromatografía GC/FID/Headspace. EPA 8015 B

Compuestos volátiles	CE1	Límite de detección (mg/kg)
Benceno (mg/kg)	ND	0.01
Tolueno (mg/kg)	ND	0.01
Etilbenceno (mg/kg)	ND	0.01
Xilenos (mg/kg)	ND	0.01

No se detectan compuestos volátiles menores a C10 para un límite de detección de 0.1 ppm

Del análisis de los resultados obtenidos se verifica que el HTP por EPA 418.1 detecta una concentración de 5.0 % de hidrocarburos. Este método cuantifica los hidrocarburos pero no indica el tipo de hidrocarburo presente. Analizando los resultados obtenidos por el método EPA 8015 B comprobamos que solo 2.1 % de los hidrocarburos presentes son cromatografiables y de ellos los que se encuentran en mayor concentración son isoparafinas de C18, C30 y C31.

Este método nos está indicando que estamos frente a un hidrocarburo con baja movilidad en el ambiente y de lenta degradación.

La determinación de compuestos indicadores (BTEX) demuestra la ausencia de compuestos de toxicidad conocida y regulada por la Legislación Argentina.

### 2.2.- Caso de Estudio 2 Derrame de hidrocarburos procedentes de condensados. Muestra 2

Sobre una muestra de suelo afectado por condensados se efectuó la caracterización de los hidrocarburos con el objeto de fijar las metas de limpieza y diseñar el proceso de biorremediación de los suelos. Se determinó la concentración de HTP por EPA 418.1 Modificada, y Cromatografía GC/FID: EPA 8015 B y para los constituyentes individuales del petróleo se efectuó una Cromatografía GG/FID HEADSPACE : EPA 8015 B. Se obtuvieron los siguientes resultados:

## Determinación de HTP por EPA 418.1 Modificada,

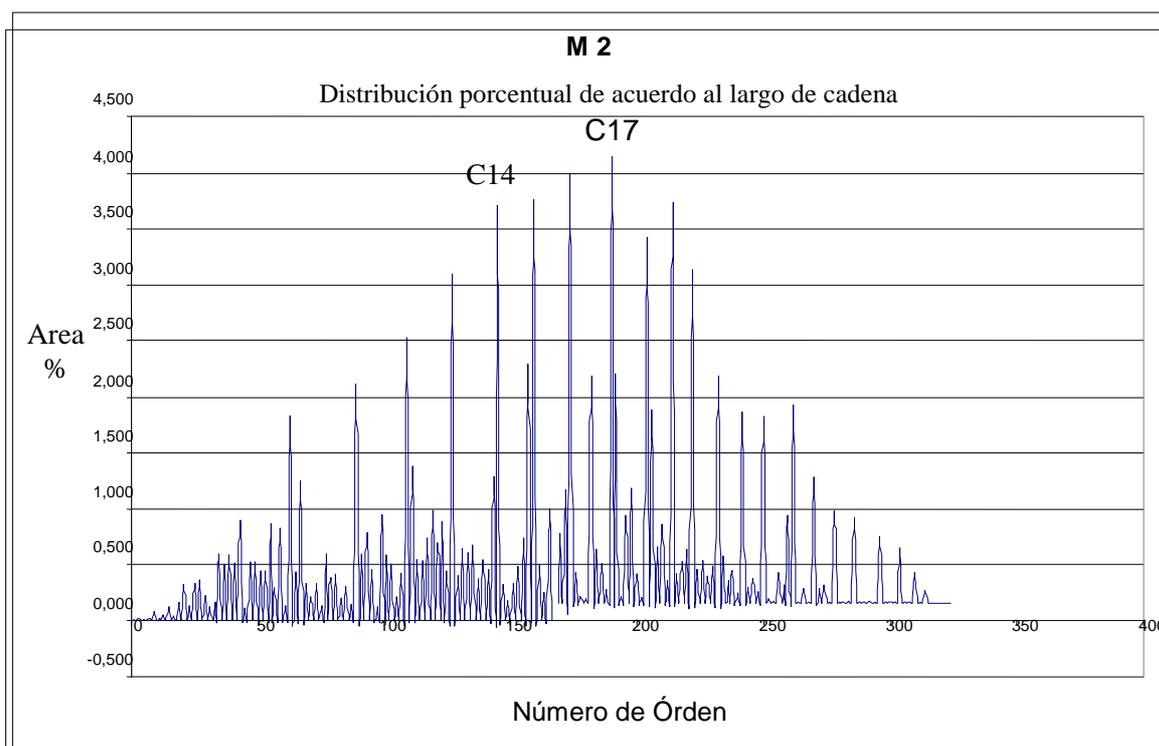
Muestra	HTP (mg/kg)	HTP (%)
M 2	40000	4.0

## Determinación de HTP por CROMATOGRAFÍA GC/FID: EPA 8015 B

Por esta cromatografía se observa muy poca presencia de livianos, cuyo tenor se confirmó mediante el sistema HEADSPACE.

Resultados sobre muestra seca		
N <sup>ro</sup> de Carbonos	% parafinas	% isoparafinas
6	0,000	0,001
7	0,002	0,004
8	0,012	0,028
9	0,033	0,111
10	0,067	0,152
11	0,077	0,173
12	0,092	0,169
13	0,113	0,227
14	0,136	0,182
15	0,138	0,158
16	0,141	0,124
17	0,146	0,123
18	0,120	0,155
19	0,131	0,115
20	0,109	0,041
21	0,074	0,045
22	0,063	0,037
23	0,061	0,017
24	0,065	0,047
25	0,041	0,006
26	0,030	0,011
27	0,028	0,001
28	0,022	0,001
29	0,018	0,001
30	0,010	0,000
31	0,004	0,000
32	0,004	0,000
33	0,000	0,000
34	0,000	0,000
35	0,000	0,000
<b>Cromatografiables</b>	<b>1,7</b>	<b>1,9</b>

Lo expresado como isoparafinas comprende: isoparafinas, olefinas, aromáticos, naftenicos y degradados



### Constituyentes individuales del petróleo por Cromatografía GC/FID/Headspace. EPA 8015 B

Por esta cromatografía se confirma la concentración de livianos menores a C9 correspondiente a 0.1% expresado sobre el suelo seco y se determinó en forma individual.

Compuestos volátiles	M 2	Límite de cuantificación (mg/kg)
<b>Benceno (mg/kg)</b>	< 0.1	0.1
<b>Tolueno (mg/kg)</b>	1.6	-
<b>Etilbenceno (mg/kg)</b>	13	-
<b>Xilenos (mg/kg)</b>	13	-

La concentración de HTP por IR es de 4%, mientras que por EPA 8015 B es de 3.6%, en este caso se observa que la máxima concentración, de los compuestos cromatografiados, le corresponde a C15. Podemos comprobar que la concentración de HTP por ambas técnicas es similar, esto se debe a que la muestra contiene una baja proporción de carbonos mayores a 35 átomos.

Analizando los constituyentes individuales volátiles se observan concentraciones superiores a los niveles guía especificado por la Ley 24051 de Residuos Peligrosos. En este caso se puede realizar una evaluación de riesgos a la salud humana (RBCA) para determinar el límite de limpieza y las tecnologías que serán apropiadas para su tratamiento.

### 2.3.- Caso de Estudio 3. Suelo biorremediado. M 3

Sobre una muestra de suelo biorremediado se efectuó la caracterización de los hidrocarburos que permanecen en el suelo hacia finales del tratamiento biológico. Se efectuó la determinación de HTP por EPA 418.1 modificada y se caracterizaron los HTP según una cromatografía GC/FID EPA 8015 B y se determinaron los constituyentes individuales del petróleo por cromatografía GC/FID/Headspace. EPA 8015 B

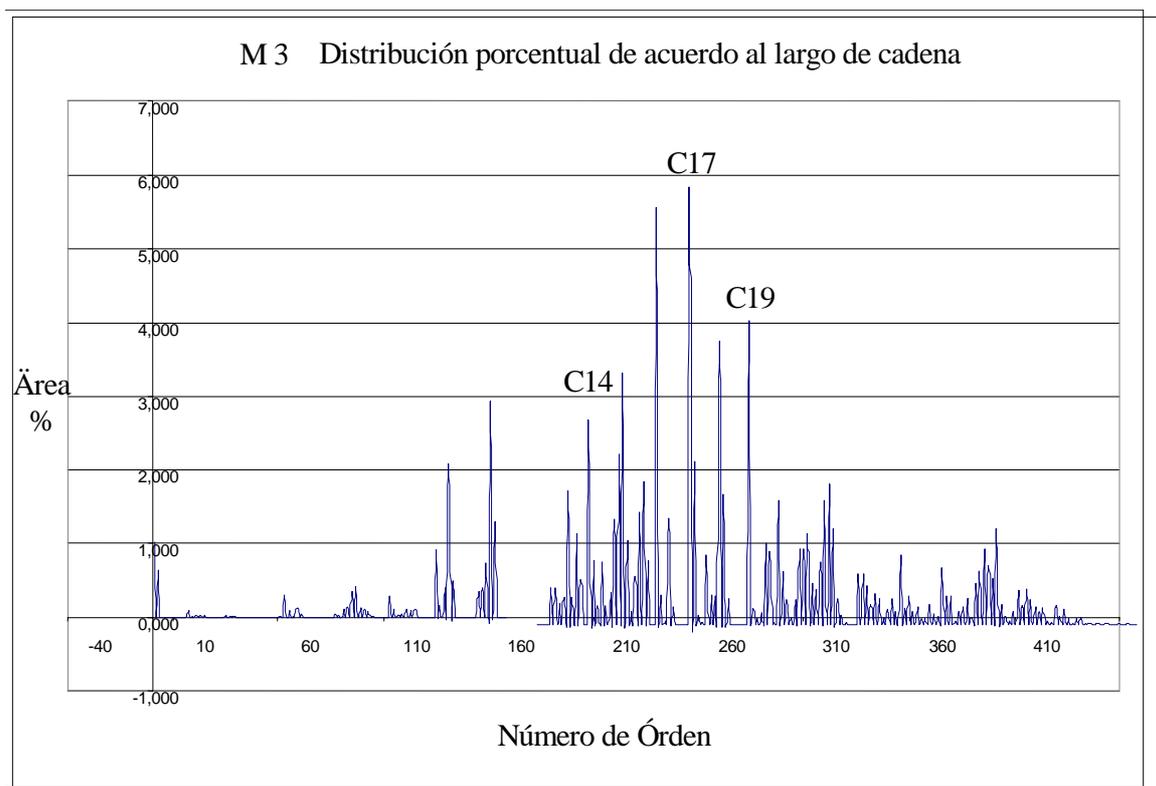
### Determinación de HTP por EPA 418.1 Modificada,

Muestra	HTP (mg/kg)	HTP (%)
M 3	28000	2.8

### Determinación de HTP por cromatografía GC/FID EPA 8015 B

Resultados sobre muestra seca		
N <sup>ro</sup> de Carbonos	% parafinas	% isoparafinas
6	0,001	0,023
7	0,001	0,001
8	0,000	0,000
9	0,001	0,008
10	0,004	0,018
11	0,013	0,007
12	0,005	0,043
13	0,007	0,074
14	0,038	0,071
15	0,047	0,088
16	0,078	0,086
17	0,082	0,029
18	0,053	0,056
19	0,057	0,029
20	0,023	0,035
21	0,017	0,048
22	0,018	0,075
23	0,009	0,007
24	0,001	0,031
25	0,005	0,026
26	0,002	0,011
27	0,003	0,023
28	0,014	0,027
29	0,001	0,043
30	0,004	0,019
31	0,001	0,009
32	0,000	0,009
33	0,000	0,002
34	0,000	0,000
35	0,000	0,000
<b>Cromatografiables</b>	<b>0,5</b>	<b>0,9</b>

Lo expresado como isoparafinas comprende: isoparafinas, olefinas, aromáticos, naftenicos y degradados



**Determinación de constituyentes individuales del petróleo por Cromatografía GC/FID/Headspace. EPA 8015 B**

Compuestos volátiles	M3	Límite de detección (mg/kg)
<b>Benceno (mg/kg)</b>	ND	0.01
<b>Tolueno (mg/kg)</b>	ND	0.01
<b>Etilbenceno (mg/kg)</b>	ND	0.01
<b>Xilenos (mg/kg)</b>	ND	0.01

La concentración de HTP del petróleo por IR es de 2.8 %, mientras que por EPA 8015 B es de 1.4 %, en este caso se observa que la máxima concentración, de los compuestos cromatografiados, le corresponde a C17 en sus formas lineal y ramificada. Nuevamente se presenta, como en el Caso 1 la diferencia entre ambas técnicas, esto nos indica que el suelo biorremediado presenta hidrocarburos superiores a C 35, los cuales no son móviles en el ambiente ni presentan características toxicológicas importantes que puedan tener incidencia una evaluación de riesgos a la salud. Los compuestos indicadores volátiles (BTEX) no fueron detectados en esta muestra, en coincidencia con los valores de compuestos inferiores a C9, detectados en la cromatografía.

**2.4.- Caso de Estudio 4. Suelo afectado con petróleo liviano biorremediado.**

El principal objetivo en este caso fue verificar los alcances de la biorremediación y confirmar que las concentraciones de hidrocarburos a la que se ha arribado no son riesgosas ambientalmente. Sobre un suelo afectado por un crudo liviano se efectuó la determinación de HTP por EPA 418.1 modificada, se caracterizaron los HTP según una cromatografía GC/FID EPA 8015 B, se determinaron los constituyentes individuales del petróleo por cromatografía GC/FID/Headspace. EPA 8015 B y se discriminó el hidrocarburo por fracciones según el método aplicado por TPHCWG.

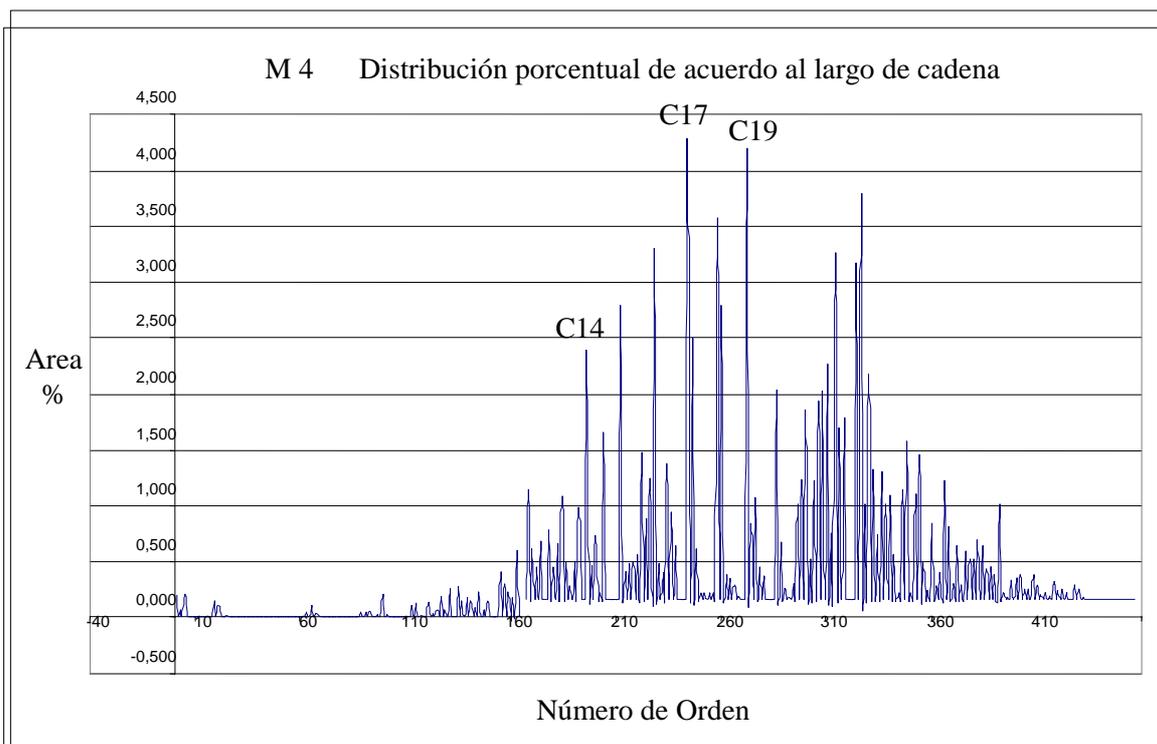
## Determinación de HTP por EPA 418.1 Modificada

Muestra	HTP (mg/kg)	HTP (%)
M 4	10000	1.0

## Determinación de HTP por cromatografía GC/FID EPA 8015 B

Resultados sobre muestra seca		
Nro de Carbonos	% parafinas	% isoparafinas
6	0,000	0,004
7	0,000	0,002
8	0,000	0,000
9	0,000	0,002
10	0,001	0,004
11	0,002	0,008
12	0,004	0,009
13	0,006	0,031
14	0,020	0,030
15	0,023	0,022
16	0,028	0,039
17	0,036	0,027
18	0,030	0,027
19	0,035	0,028
20	0,016	0,019
21	0,015	0,024
22	0,005	0,063
23	0,026	0,055
24	0,010	0,072
25	0,012	0,029
26	0,006	0,024
27	0,004	0,020
28	0,004	0,016
29	0,000	0,015
30	0,001	0,006
31	0,000	0,004
32	0,000	0,004
33	0,000	0,002
34	0,000	0,000
35	0,000	0,000
<b>Cromatografiables</b>	<b>0,3</b>	<b>0,6</b>

Lo expresado como isoparafinas comprende: isoparafinas, olefinas, aromáticos, naftenicos y degradados



**Determinación de constituyentes individuales del petróleo por Cromatografía GC/FID/ Headspace. EPA 8015 B**

Compuestos volátiles	M 4	Límite de detección (mg/kg)
Benceno (mg/kg)	ND	0.01
Tolueno (mg/kg)	ND	0.01
Etilbenceno (mg/kg)	ND	0.01
Xilenos (mg/kg)	ND	0.01

**Determinación de HTP discriminado por fracciones. Método TPHCWG**

Parámetro	M 4 (mg/kg)	Límite de detección (mg/kg)
<b>Fracciones Alifáticas</b>		
> 5 - 6	< 10	10
> 6 - 8	< 10	10
> 8 - 10	< 10	10
> 10 - 12	< 10	10
> 12 - 16	< 10	10
> 16 - 21	< 10	10
<b>Fracciones Aromáticas</b>		
> 5 - 7	< 10	10
> 7 - 8	< 10	10
> 8 - 10	< 10	10
> 10 - 12	< 10	10
> 12 - 16	< 10	10
> 16 - 21	< 10	10
> 21 - 35	< 10	10

La concentración de HTP por IR es de 1.0% mientras que por EPA 8015 B la concentración es similar (0.9 %). La máxima concentración, de los compuestos cromatografiables, le corresponde a hidrocarburos de rango C17 en sus formas lineal y ramificada. No se detectaron compuestos indicadores volátiles (BTEX). Analizando las concentraciones de las fracciones de hidrocarburos alifáticos (de C6 a C21) y aromáticos (de C6 a C35) de la muestra, se observa que ninguna de ellas supera los límites de detección de la técnica, por lo que este suelo tratado estaría, respecto de su contenido de hidrocarburos, en condiciones de ser dispuesto sin la necesidad de efectuar una evaluación de riesgos.

### **3.- Conclusiones**

El petróleo crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos con un variado grado de toxicidad para el hombre y para el ambiente.

La legislación Argentina regula sólo compuestos indicadores y en algunas provincias se admiten límites basados en HTP determinados por la norma EPA 418.1

Del análisis de muestras de suelo afectadas por petróleo crudo a través de los métodos analíticos propuestos internacionalmente se arriba a las siguientes conclusiones:

- La determinación de HTP por IR permite cuantificar el total de hidrocarburos presentes en la muestra pero no identificar sus componentes. Es un método utilizado para analizar muestras con hidrocarburos pesados que no son cuantificados por los métodos cromatográficos.
- Los análisis por Cromatografía Gaseosa EPA 8015 B permiten cuantificar e identificar hidrocarburos de hasta 35 átomos de carbono. No brindan datos útiles para efectuar la evaluación del riesgos que implica la presencia de petróleo crudo en el ambiente, pero permiten evaluar la eficacia de un tratamiento biológico, a través de la transformación de los hidrocarburos acontecida durante el proceso, la que puede ser verificada al comparar la evolución cromatográfica de los hidrocarburos en el tiempo.
- La determinación de Constituyentes Individuales del petróleo o Compuestos Indicadores, permite obtener límites de remediación basado en niveles de riesgo a la salud, pero cuando se trata de petróleo crudo, la presencia de compuestos indicadores es muy baja respecto del total de compuestos del petróleo, pudiendo quedar un suelo sin compuestos volátiles pero con altas concentraciones de otros hidrocarburos.
- El método para determinar HTP discriminados por fracciones (TPHCWG), permite identificar y cuantificar hidrocarburos por fracciones, con las que se puede realizar el seguimiento del proceso biológico y si se consideran los índices de toxicidad y movilidad de los compuestos representativos de cada fracción, se pueden obtener límites de limpieza basados en Evaluación de Riesgos (RBCA).

Se propone la inclusión de la Evaluación de Riesgo a la Salud Humana en la toma de decisiones cuando se presentan problemas ambientales relacionados al petróleo crudo. Es conveniente un esfuerzo conjunto de las autoridades ambientales, entidades científicas y las empresas petroleras para obtener una regulación que permita asegurar el correcto saneamiento de los impactos ambientales y disponer de un marco legal para que las empresas no deban recurrir a legislaciones externas para obtener las metas de limpieza.

#### 4.- Bibliografía:

1. Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series (TPHCWG). 1998-1999 Vol. 1
2. Rivera, Rafael et al. *Regulatory proposal that allows more flexible alternatives to the disposition of petroleum exploration and production drill cuttings in Mexico*. The 7<sup>th</sup> International Petroleum Environmental Conference. Albuquerque, NM. November 7 to 10, 2000.
3. Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites, ASTM E 1739 –95. 1995
4. Brainard, J. and B.D. Beck. *A review of bioavailability of petroleum constituents*. Submitted to Association of the Environmental Health of Soils. Presentation at 1992 West Coast Soils and Groundwater Conference. 1992
5. Ercoli, Eduardo et al. *Clean up practical limits on full scale bioremediation processes for hydrocarbon contaminated soils*. The Twentieth International Conference on Solid Waste Technology and Management. Department of Civil Engineering, Widener University. April 3 – 6, 2005

## CURRICULUM DE LOS AUTORES

### **JOSÉ ALBERTO CANTERO**

Licenciado en Química Industrial, especialista en Ingeniería Ambiental. Ha realizado cursos internacionales en Biotecnología Ambiental y actualmente desarrolla la tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental. Desde 1996 participa en los proyectos de investigación y transferencia a la industria petrolera, desarrollados en el Laboratorio de Bioprocesos. Es Jefe de Trabajos Prácticos Efectivo en el Laboratorio de Bioprocesos y Profesor Adscripto en la cátedra Físico – Química de esta Facultad y Coordinador Adjunto del Area Ingeniería Laboratorio de Bioprocesos de la Facultad de Ingeniería U.N.Cuyo. Director de proyecto de investigación acreditado.

### **MARIA SILVINA VIDELA**

Ingeniera Química. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Mendoza 1996.

Estudiante del Doctorado en Ingeniería Bioquímica de la UNCuyo.

En 1997 ingresa al Laboratorio de Bioprocesos de la Facultad de Ingeniería, UNCuyo desempeñándose hasta la fecha en la Unidad de Ingeniería.

Desde 1998 es Jefe de Trabajos Prácticos en Química Orgánica en la misma unidad académica.

### **JOSÉ ANTONIO GÁLVEZ**

Ingeniero Industrial. U.N.Cuyo (1991). Magister en Tecnología Química U.N.Litoral (1999).

Tesista del Doctorado en Ingeniería (Fac. Ingeniería. UNCuyo). Especialista en Biotecnología Ambiental aplicada a suelos contaminados

Jefe de Trabajos Prácticos efectivo y Coordinador del Area Ingeniería Laboratorio de Bioprocesos de la Facultad de Ingeniería U.N.Cuyo. Científico visitante de UFZ Leipzig-Halle, Leipzig Alemania.

Participó y coordinó la implementación de 25 proyectos biotecnológicos por contratación para empresas petroleras y mineras

Coautor de más de 15 publicaciones especializadas en biorremediación de suelos empetrolados

Participó de 7 proyectos de investigación acreditados (tres de cooperación internacional argentino-alemana)

Codirector de 5 proyectos de investigación acreditados (dos de cooperación internacional)

Director de proyecto de investigación acreditado. Evaluador externo de tesis de maestría de universidades nacionales.

### **SERGIO ANTONIO VARDARO**

Es Ingeniero Químico egresado en setiembre de 2000 de la Universidad Tecnológica Nacional Regional Mendoza.

Estudiante de la Carrera de Posgrado en Ingeniería Ambiental de la Facultad de Ingeniería, U.N. Cuyo.

En el año 2000 ingresa al Laboratorio de Bioprocesos de la Facultad de Ingeniería, U.N. Cuyo desempeñándose hasta la fecha en la Unidad de Ingeniería. Ha participado en diferentes proyectos de investigación y servicio a la industria.

## **GUILLERMO ADRIÁN TETTAMANTI**

Bromatólogo, U.N.Cuyo (2000). Estudiante de Licenciatura en Bromatología.

En 1999 ingresa al Laboratorio de Bioprocesos de la Facultad de Ingeniería, UNCuyo desempeñándose hasta la fecha en la Unidad de Ingeniería en la implementación y control de procesos de biorremediación de suelos empetrolados.

## **ANDREA CECILIA LOPEZ**

Estudiante avanzada de la Carrera de Ingeniería Química en la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Mendoza. Ha realizado cursos de especialización en Ingeniería Ambiental y Gestión Ambiental Industrial.

En el 2000 realiza una pasantía en el Laboratorio de Bioprocesos en la Facultad de Ingeniería Universidad Nacional de Cuyo a partir de entonces implementa el Laboratorio de Análisis Físicos de suelos en el cual se desempeña como Analista y Responsable del mismo. Desde el 2000 participa en los proyectos de investigación tales como: Estudio, diagnóstico, evaluación y rehabilitación de suelos salinizados, bajo la dirección del Dr. Eduardo C. Ercoli.

## **EDUARDO CARLOS ERCOLI**

*Eduardo Carlos Ercoli* es consultor en Biotecnología Ambiental con 28 años de experiencia en ciencia e ingeniería. Es considerado un experto en suelos contaminados con hidrocarburos. Es Doctor en Química y realizó sus estudios postdoctorales en la Universidad de Cornell. Ha dirigido un importante número de proyectos relacionados *a evaluación y tratamiento de suelos contaminados* para compañías petroleras, entre otras: Repsol-YPF, YPF S.A., Petrobras S.A., Astra C.A.P.S.A., Petrolera San Jorge S.A., Pérez Companc S.A., Pecom Energía SA, Empresa Petrolera Andina S.A. Ha dirigido 8 proyectos de Investigación y Desarrollo, -dos en cooperación internacional con Alemania-. Ha sido invitado por universidades, instituciones y gobiernos para desarrollar cursos avanzados, seminarios, talleres y conferencias en Argentina, España, Finlandia, Ecuador, Perú, Chile, Brasil y Bolivia. Ha sido representante argentino en eventos petroleros internacionales en tres oportunidades, uno como Presidente de Mesa Directiva en la especialidad Medio Ambiente en Perú. Es Profesor Titular en la Universidad Nacional de Cuyo y Profesor de los Cursos de Verano de la Universidad de Cantabria, España. Es Director del Instituto de Procesos de la Facultad de Ingeniería de la UNCu. Es investigador Categoría I. Es Profesor de la maestría en Ingeniería Ambiental y del Doctorado en Ingeniería de la Universidad mencionada. Es evaluador en la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica de SECYT Argentina y en ocho universidades nacionales y dos gobiernos provinciales. Ha realizado más de 50 presentaciones en congresos y ha realizado 30 publicaciones científicas y técnicas. Ha realizado pasantía de estudio en UFZ, Alemania (1992, 1994, 1996 y 2000), Universidad de Maryland, USA (1996, 1998), MIT, USA (1999). Ha dictado 43 cursos de postgrado. Ha dirigido tesis doctorales y de maestría. Ha recibido becarios/pasantes de Argentina, España, Finlandia, Ecuador, Perú y Chile.