

ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS DE PETRÓLEO EN AGUA MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE GASES

ISOFÍA BELÉN ESTRELLA MOREIRA; 2 ING. PAULINA GUEVARA

CARRERA DE INGENIERIA GEOGRAFICA Y DEL MEDIO AMBIENTE
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y LA CONSTRUCCION
ESCUELA POLITÉCNICA DEL EJÉRCITO
Av. El Progreso, S/N. Sangolquí-Ecuador.

1 s.estrella.m@hotmail.com; 2 pvguevara@espe.edu.ec

RESUMEN

Los Hidrocarburos de Petróleo son una mezcla de productos químicos compuestos principalmente de hidrógeno y carbono, llamados hidrocarburos que suponen entre el 50% y el 98% de la composición, su origen es el petróleo crudo.

Debido a que hay muchos productos químicos diferentes en el petróleo crudo y en otros productos derivados del petróleo, no es práctico medir cada uno en forma separada. Sin embargo, es útil medir la cantidad total de hidrocarburos en un sitio, es por ello la importancia del desarrollo de métodos que permitan determinar estos productos.

El presente trabajo tiene como finalidad la descripción del Protocolo de análisis de Diesel Fuel en agua mediante la el método de extracción líquido-líquido con Diclorometano como solvente de extracción, para su posterior análisis en el Cromatógrafo de gases con detector FID basados en el método USEPA 8015B.

La validación del método se realizo con cinco estándares conocidos de 500ppm, 1000ppm, 1500ppm, 2000ppm, y 3000ppm, el análisis de muestras fortificadas a tres niveles de concentración (750ppm, 1000ppm y 1860ppm), y el análisis de muestras reales tomadas del Río Santa Clara, en un intervalo de trabajo de 500ppm a 3000ppm.

Concluido los análisis se tiene un coeficiente de correlación de correlación de 0,989, desviación de repetitibilidad y reproducibilidad de 0,227, el límite de detección de 457ppm y el cuantificación de 541ppm, y el porcentaje de recuperación promedio del 88%.

ABSTRACT

The hydrocarbons of petroleum are a mixture of chemical products composed primarily of hydrogen and carbon, called hydrocarbons which represent between 50% and 98% of the composition, its origin is crude oil.

Because there are many different chemicals in crude oil and other petroleum products, it is not practical to measure each one separately. However, it is useful to measure the total amount of hydrocarbons at a site, it is therefore the importance of the development of methods to identify these products.

This paper aims to the description of the Protocol for analysis of Diesel Fuel in water by the method of extraction liquid with dichloromethane as solvent extraction, for further analysis in the gas chromatograph with detector FID based on the USEPA 8015B method.

The validation study of this method is based was effected with five known standards of 500ppm, 1000ppm, 1500ppm,2000ppm and 3000ppm. The analysis of water samples fortified to a three levels of concentration (750ppm, 1000ppm y 1860ppm) and the analysis of real water samples taken from Rio Santa Clara in intervals of work the 500ppm to 3000ppm

Once the analysis where conclude we obtain a correlation coefficient (r) of 0.989, deviations of repeatability and reproducibility of 0,227, the detention limit of 457ppm and the quantification limit of 451 ppm and the average percentage of recuperation of 88%.

1. GENERALIDADES

En la actividad petrolera, el manejo diario de hidrocarburos, en algunos casos conlleva a la contaminación del agua cuando tanques de reserva, oleoductos y diversas instalaciones sufren pérdidas por fallas o descuidos humanos estos líquidos por el relieve de la topografía migran hacia cursos de agua, suelo, subsuelo, y hacia aguas subterráneas.

La contaminación de aguas y suelos por hidrocarburos, tiene un efecto sobre sus propiedades. La determinación cuantitativa de los compuestos de origen del petróleo es muy importante en aguas naturales y residuales, por la disminución en el contenido de oxígeno en el agua, de la misma manera disminuye la tensión superficial, afectando a los ecosistemas y afectando a la salud humana.

La Escuela Politécnica del Ejército promueve los proyectos de iniciación científica, a la protección del medio ambiente, y siendo primordial para el Departamento de la Tierra y la Construcción, el desarrollo de métodos de análisis en su Laboratorio del Medio Ambiente (LMA) se plantea la necesidad de un método de determinación de los Hidrocarburos de Petróleo en aguas.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo General

Desarrollar un método de análisis de Hidrocarburos Totales de Petróleo mediante cromatografía de gases

2.2. Objetivos Específicos

- Cumplir los procedimientos técnicos internos del Laboratorio de Medio Ambiente que da los lineamientos para la elaboración de la documentación de calidad en lo referente a la parte técnica y de gestión. Empleando el método EPA 3510C, extracción líquido – líquido (LMA) para el tratamiento de las muestras para el análisis de TPH's mediante la cromatografía de gases
- Desarrollar un método de análisis de TPH's basados en el método EPA 8015B modificado el cromatógrafo Clarus 400 perkin
- Estimar los errores de medición del análisis de TPH's mediante la técnica de cromatografía de gases
- Aplicar el método desarrollado en muestras reales tomadas en el Rio Santa Clara. Desde Selva Alegre hasta el Geovanni Farina.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. Hidrocarburos de Petróleo

El término hidrocarburos de petróleo, se usa para describir a un grupo extenso de varios cientos de sustancias químicas derivadas originalmente del petróleo crudo. En este sentido, los hidrocarburos de petróleo son realmente una mezcla compleja, denominados así porque casi todos los componentes están formados de carbono e hidrógeno.¹

3.2. Propiedades de los Hidrocarburos

Densidad

Los compuesto orgánicos con densidad menor al agua como la gasolina, aceite y el propio petróleo, tienden a formar una capa superficial en el agua y se mueven en dirección del flujo.

Tabla 1. Densidades de algunos Hidrocarburos

Sustancia	Densidad en Kg/m ³	Densidad en g/c.cc
Agua	1000	1
Aceite	920	0'92
Gasolina	680	0'68
Diesel	850	0'85

¹ Method EPA 8015, "Characterization of C6 to C35 Petroleum hydrocarbons in environmental samples: **Total petroleum hydrocarbons, Aliphatic Hydrocarbons, Aromatic Hydrocarbons, Aproximate Boiling Point/carbon number distribution**", Julio 2002

Polaridad

Representa la uniformidad de distribución de las cargas eléctricas en una molécula, la mayoría de los hidrocarburos son compuestos no polares.

Solubilidad en agua

Al ser los hidrocarburos compuestos no polares, no son solubles en agua, o son muy pocos solubles.

Presión de vapor

La permanencia de los hidrocarburos en el agua está determinada por su presión de vapor. La presión de vapor es la tendencia de un líquido o sólido a volatilizarse.

Los crudos ligeros son más volátiles, tienden a ser muy fluidos y se extienden con rapidez en la superficie del agua, por su elevada velocidad de evaporación desprenden un fuerte olor y son normalmente inflamables.

Los crudos más pesados y menos volátiles poseen una gama de velocidades de evaporación y pueden ser inflamables²

3.3. Efectos de los Hidrocarburos de Petróleo a la Salud Humana y Medio Ambiente

Es conocido que algunos hidrocarburos tienden a acumularse en los organismos a través de las cadenas alimenticias con creciente riesgo de cáncer y de mutagénesis. Por ello los organismos más expuestos son los humanos. Estos contaminantes incluyen el benceno, los fenoles, y a los hidrocarburos policíclicos que son muy peligrosos por sus efectos cancerígenos.

Los efectos en la salud humana dependen de muchos factores, estos incluyen:

- Tipo de hidrocarburo al que se encuentra expuesto
- Tiempo de exposición
- Cantidad de la sustancia química con la que se está en contacto.

Tabla 2. Afectaciones a la salud

Compuesto	Concentración (ppm)	Tiempo (horas)	Sintomatología	Observaciones
Benceno	100	>3	Fatiga Dolor de cabeza Náuseas Adormecimiento	Cuando la exposición cesa, los síntomas

² Monografía, Ecología, "Aspectos en la contaminación del suelo por hidrocarburos en México" www.monografias.com/trabajos7/hime/hime2.shtml, 1997

				desaparecen
n-hexano	500 - 2500	>24	Afectación al sistema nervioso central “neuropatía periférica” característico por pérdida de la sensación en los pies y piernas	En casos graves produce parálisis Exposición al compuesto en el aire
Gasolina, Diesel, kerosén			Irritación a la garganta y estómago Depresión del sistema nervioso Dificultad al respirar Neumonía	Debido a la ingestión

La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) ha determinado que el benceno es cancerígeno en los seres humanos, produce leucemia. Se considera que otros hidrocarburos por ejemplo el venzo(a)pireno y la gasolina como tal, produce cáncer en los seres humanos.

Efectos al Medio Ambiente

- Los hidrocarburos interfieren en el intercambio de gases entre el aire y el agua. Esto elimina el abastecimiento de oxígeno para los animales de respiración branquial y obstruye, en muchos casos, la posibilidad de respiración pulmonar de otros animales acuáticos.
- Los hidrocarburos se adhieren a sedimentos, allí forman depósitos, los que se van liberando al ambiente lentamente durante mucho tiempo y actúan como fuentes de contaminación por un largo período.

3.4. Diesel

El diesel, derivado del petróleo también conocido con el nombre de gasóleo debe su nombre al inventor del motor a diesel Rudolf Christian Diesel.

Características del Diesel

Tabla 3. Características del Diesel

Característica	
Color	Blancuzco a Verdoso
Densidad	0,850 g/cm ³
Composición	Principalmente parafinas
Rango de Carbonos	C8 – C26

Propiedades del Diesel

Punto de inflamación

Permite determinar la existencia de cantidades excesivas de alcohol.

Viscosidad

Propiedad que tiene un fluido a oponerse a su flujo cuando se le aplica una fuerza.

Índice de Cetano

Es una medida de la calidad de la ignición de un combustible e influye en las emisiones de humo y en la calidad de combustible.

Corrosión al Cobre

Mediante la comprobación del desgaste de una lámina de cobre se puede observar si existen en el sistema compuestos corrosivos y/o presencia de ácidos

Tabla 4. Propiedades del Diesel

Parámetro	Norma	Unidades	Cantidad
Viscosidad 40°C	ISO 3104	cSt	2,0 – 4,5
Punto de Inflamación	ISO/CD 3679	°C	55 min
Azufre	ISO 14596	ppm	350 máx.
Agua	ISO 12937	ppm	200 máx.

Corrosión al Cobre	ISO 2160		Clase 1
Estabilidad de Oxidación	ISO 12205	mg/l	25 máx.
Índice Cetano	ISO 5165		46 min

3.5. Cuantificación de Hidrocarburos de Petróleo

Previo a la determinación de hidrocarburos de petróleo se debe llevar a cabo una preparación de muestras, que normalmente va a incluir una etapa de extracción, purificación y concentración con el fin de obtener un extracto final compatible con la cuantificación

3.6. Análisis Estadístico

Las características de desempeño del método analítico se expresa en función de los siguientes parámetros analíticos:

- Selectividad/especificidad
- Exactitud (Sesgo)
- Precisión (repetibilidad, reproducibilidad)
- Linealidad/ función respuesta
- Límite de detección
- Límite de cuantificación
- Intervalo de trabajo/ rango
- Incertidumbre

4. METODOLOGÍA

La metodología está basada en el Método de la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA) 8015B y el Método EPA 3015.

La validación del método se realizó con cinco estándares conocidos de 500ppm, 1000ppm, 1500ppm, 2000ppm, y 3000ppm, el análisis de muestras fortificadas a tres niveles de concentración (750ppm, 1000ppm y 1860ppm), y el análisis de muestras reales tomadas del Río Santa Clara, en un intervalo de trabajo de 500ppm a 3000ppm.

4.1. Etapas del Proyecto

En el procedimiento analítico para la determinación de pesticidas organofosforados se diferencian las siguientes etapas:

- Recolección de la Muestra

- Proceso de Extracción
- Proceso de Purificación o Clean – Up
- Proceso de Concentrado
- Almacenamiento
- Cuantificación mediante Cromatografía Gaseosa
- Validación del Método Analítico

Recolección de la muestra

La muestra de agua se recolecta en botellas color ambar de 1L con tapa rosca, dejando como mínimo dos centímetros de aire, y colocando papel parafilm alrededor de la tapa para evitar contaminación o derrame de la muestra.

Para las muestras tomadas en el Río Santa Clara es importante conocer que el agua debe ser tomada del agua superficial, ya que si se introduce la botella al fondo del río puede darse la presencia de una cantidad excesiva de sedimentos.

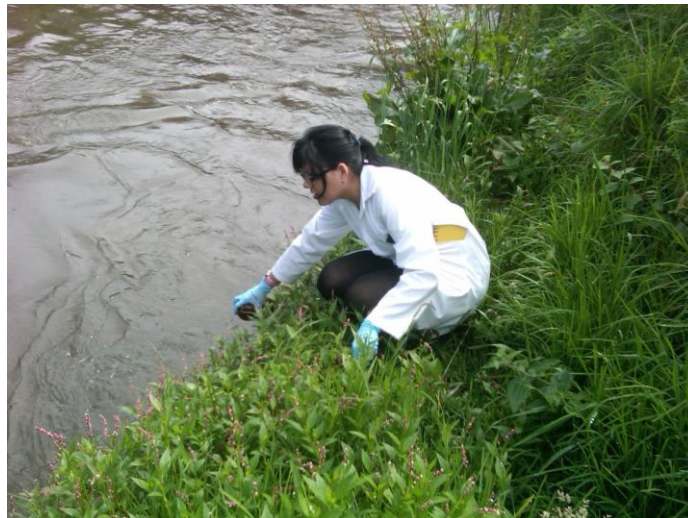


Foto 1. Toma de Muestra en el Río Santa Clara, Sector Garita ESPE

Proceso de Extracción

Para la extracción de hidrocarburos totales de petróleo en matriz acuosa se utilizó la extracción líquido-líquido.

Se realizaron extracciones de las muestras fortificadas a tres diferentes concentraciones, y se realizaron ocho extracciones a las muestra tomadas del Río Santa Clara.

Proceso de Purificación o Clean Up

El proceso de purificación se debe hacer a muestras demasiado turbias, caso contrario se puede omitir este paso.

Proceso de Concentrado y Almacenamiento

El extracto se concentra hasta aproximadamente 5mL y luego se pasa al Kuderna-Danish dónde se concentra a 1mL, luego se coloca en un vial para cromatografía. Las muestras deben ser preservadas en refrigeración a 4°C por 40 días.



Foto 2. Rotavapor utilizado en la Extracción



Foto 3. Kuderna Danish utilizado en la Extracción

Cuantificación mediante cromatografía

Los hidrocarburos totales de petróleo son cuantificados mediante cromatografía gaseosa con detector FID, inyectando un 1 μ L de muestra.



Foto 3. Cromatógrafo Clarus 400

Las condiciones instrumentales para la cuantificación de los TPH's en matrices líquidas de agua se recogen en la siguiente tabla.

Figura 5. Condiciones Instrumentales para la cuantificación

Detector:	FID /250°C			
Inyector:	MANUAL /280°C			
Columna:	Phase: Elite5 Dimensiones: Longitud: 30 m. Diámetro Interno: 0,32mm Rango de Temperatura: -60 a 330/350°C			
Rampa del Horno:	RAMP	RATE	TEMPERATURE(C°)	HOLD
Inicial	0,00	0,00	50	2,00
1	7,00	7,00	290	7,00
2		0,00	0,00	0,00

Los TPH's son identificados en un cromatograma en general, debido a la complejidad de identificar cada componente.

Validación del Método

Para la validación es requerido los siguientes pasos:

- Preparación de soluciones Fortificadas
- Preparación de Extractos (tres concentraciones) y blancos.
- Cuantificación, para la validación del método se inyecta cada estándar por cinco días incluido un blanco. Para las extracciones se realiza la inyección de de cada muestra por triplicado por tres días incluido un blanco analítico. La inyección es de 1µL
- Determinación y cálculo de parámetros estadísticos
- Linealidad, función respuesta.
- Precisión (Repetibilidad y Reproducibilidad), tres repeticiones en tres días diferentes.
- Límite de detección, obtenida mediante el uso de los blancos de las mediciones
- Límite de cuantificación, obtenida mediante el uso de los blancos de las mediciones.
- Intervalo de trabajo/rango, se determina mediante el límite de cuantificación como valor inferior.
- Incertidumbre, Se calcula del método y soluciones.
- Porcentaje de recuperación, se aceptan valores entre el 90 – 100%

5. RESULTADOS

Los resultados del análisis de hidrocarburos de petróleo se presentan en las siguientes tablas.

Tabla 6. Resultados Obtenidos en el análisis de Hidrocarburos de Petróleo

Diesel Fuel								
		REPETITIBILIDAD		REPRODUCIBILIDAD		INCERTIDUMBRE		EXACTITUD
ppm (equipo)	ppm (muestra)	Sr ppm	cvr %	SR, ppp	CVR	µe	µexpABS (ppm)	%Recuperación
750	1,5	0,108	0,0836	0,108	0,078	0,023	0,046	91,410
1000	2	0,474	0,059	0,474	0,243	0,031	0,061	86,640
1860	3,72	0,099	0,034	0,099	0,031	0,057	0,111	86,390
GLOBAL		0,227	0,059	0,227	0,117	0,037	0,073	88,147

Los límites de cuantificación y detección (en muestra) son los siguientes:

Tabla 7. Límites del proyecto

LÍMITES		
Límite de Detección	LD	0,457
Límite de Cuantificación	LC	0,541

Linealidad

Representado por el coeficiente de correlación que es: 0,991

6. CONCLUSIONES

- Se realizó la curva de calibración con 5 estándares; de 500ppm, 1000ppm, 1500ppm, 2000ppm y 3000ppm, se realizó una regresión lineal obteniendo un r^2 de 0,989.
- El método de extracción líquido-líquido, es eficaz, rápido y reproducible además de la utilización en él de solventes de fácil disponibilidad como el diclorometano.
- Se obtuvo un promedio de 88% en los valores de recuperación en las muestras fortificadas, el mismo que entra dentro del rango de aceptación que es del 70% al 110%.
- En las muestras tomadas del Rio Santa Clara después de la extracción y la cuantificación no se encontró la presencia de hidrocarburos de petróleo, basados en los límites permisibles del TULAS y el RAHOAE, estos resultados son de la toma de muestra a orillas del río, lo que impide tener el 100% de certeza.
- Se debe realizar el análisis de la muestra el mismo día de la toma esto impide la contaminación de la misma.
- Las muestras ya extraídas deben ser refrigeradas, y se debe tomar en consideración que solo deben ser almacenadas por 40 días.

7. RECOMENDACIONES

- Se debe refrigerar la micro jeringa en el congelador a 4°C para evitar la formación de burbujas, por la volatilidad diclorometano.
- Se debe tener material exclusivo para el análisis de hidrocarburos totales de petróleo para evitar contaminación.
- Trabajar en un área exclusiva para las extracciones, la misma que debe ser ventilada, para evitar la inhalación de los gases de extracción.
- Se recomienda que una vez validado el método se siga con las investigaciones para determinación de hidrocarburos en suelos.

BIBLIOGRAFÍA

1. US EPA 8015B. 1996. **Nonhalogenated organics using GC/FID.**
2. Weisman W. 1998. **Analysis of petroleum hydrocarbons in environment media.** Vol. 1. Total Petroleum hydrocarbon criteria working group series. Association of American Railroads BP Oil Company. United States Air Force, Armstrong Laboratory, Occupational Medicine Division.
3. Procedimiento para la Validación de Métodos Analíticos (PGI-LMA-07) del Laboratorio de Medio Ambiente.
4. Lee, R.F. (1980) **Processes affecting the fate of oil in the sea.** In: Geyer, R.A.(Ed), Marine Environmental Pollution., 1,337-351pp

Anexo

Mapa de los Puntos tomados en el Río Santa Clara, con los valores promedios de TPH's en cada punto

CONCENTRACIÓN DE HIDROCARBUROS DE PETRÓLEO EN PPM EN EL RÍO SANTA CLARA

