

PRINCIPALES HIDROCARBUROS CONTAMINANTES DE SUELOS Y ACUÍFEROS: IDENTIFICACIÓN Y CARACTERÍSTICAS

Ing. Juan Manuel Lesser

Dra. Susana Saval

INTRODUCCIÓN

La contaminación de acuíferos con hidrocarburos es un problema que se ha vuelto común en nuestros días, debido principalmente al extensivo uso de los combustibles derivados del petróleo, los cuales se manejan y consumen a todo lo largo del país. Entre los combustibles destilados del petróleo más comunes, se encuentran gasolina, kerosina o queroseno, turbosina, diesel, gasóleo y combustóleo.

La química de los hidrocarburos es bien conocida, sin embargo, su estudio como contaminantes de suelo y agua subterránea se ha desarrollado hasta las últimas décadas. Una de las técnicas más útiles durante la prospección de sitios contaminados es el análisis mediante cromatografía. A partir de ello es posible identificar el tipo de combustibles presentes y cuantificar algunos de sus componentes específicos más importantes, esto constituye una valiosa herramienta en la definición de la fuente de contaminación y en la determinación del grado de toxicidad y riesgo a la salud.

CONSTITUYENTES DEL PETRÓLEO

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos, compuestos heterocíclicos, asfaltenos y resinas. Los hidrocarburos que son los que se encuentran en mayor proporción, están constituidos básicamente por átomos de carbono e hidrógeno con diversas conformaciones moleculares que corresponden a diversas entidades químicas. Incluye compuestos que van del más sencillo que es el metano (C1) a compuestos muy complejos que pueden tener hasta cerca de C100. El número de átomos de carbono es una función directa del peso molecular de un compuesto. En la Fig. 1 se presentan de manera esquemática los constituyentes del petróleo.

Los hidrocarburos del petróleo pueden ser saturados (alcanos) y no-saturados (alquenos). Los saturados se caracterizan por tener enlaces sencillos entre los átomos de carbono, mientras que

los no-saturados tienen dobles ligaduras. En cualquiera de los dos grupos químicos, hay cadenas lineales y cíclicas. Además, en los alcanos y alquenos lineales, los arreglos moleculares pueden ser estructuras de cadena recta o ramificada. Estas estructuras químicas se presentan también en la Fig. 1.

Los alquenos cíclicos se conocen más comúnmente como aromáticos, este nombre proviene de su característica de aromaticidad que es la capacidad de movimiento de electrones que tiene la doble ligadura conjugada dentro del anillo de carbonos, por ello al representar la estructura química se dibuja un círculo al centro del anillo. Entre estos hidrocarburos aromáticos se identifican los monoaromáticos y los poliaromáticos, que como su nombre lo indica poseen un o varios anillos. En la Fig. 1 se presenta una lista de ejemplos típicos y se hace referencia al tipo de compuesto que pertenece.

El petróleo como tal, tiene poca utilidad, su gran importancia es como materia prima para la producción de los combustibles de mayor uso en el mundo. Después de someter el petróleo a muy altas temperaturas mediante el proceso de “cracking” le sigue la destilación, en la que a diferentes intervalos de temperatura, se obtienen los diferentes combustibles. En la Fig. 2 se presenta un esquema de destilación y en la Fig. 3 se ilustran los intervalos de temperatura de destilación que corresponden a los combustibles más comunes.

Los gases que generalmente poseen de C1 a C4, se obtienen a temperaturas muy bajas, menores a 30 °C, le siguen gasolina, gasolvente y gasnafta con un intervalo aproximado entre C4 y C12 los cuales destilan entre 30 y 225 °C y poseen los compuestos con menor peso molecular. Posteriormente destilan kerosina, diesel y gasóleo con C11 a C25, que destilan a temperaturas entre 130 y 370 °C, ya que contienen estructuras de mayor peso molecular que las gasolinas. La fracción de aceites contiene entidades entre C20 y C70 y se obtienen a temperaturas entre 250 y 500 °C. Finalmente, el combustóleo que es el residuo de destilación, contiene los hidrocarburos de más alto peso molecular los cuales son también los más complejos.

Cada combustible es una mezcla de una gran cantidad de hidrocarburos, por ejemplo, la gasolina contiene por lo menos 120 compuestos químicamente diferentes, mientras que el diesel tiene más de 140 hidrocarburos todos ellos diferentes entre sí, tanto por su peso molecular como por su estructura química. La kerosina, conocida también como queroseno o diáfano, presenta una menor diversidad de compuestos.

HIDROCARBUROS INDICADORES DE CONTAMINACIÓN

Para cada combustible existen hidrocarburos típicos, de aquí que cuando se detecta contaminación en suelos y acuíferos, éstos se buscan como indicadores de la presencia de combustibles. Particularmente se buscan aquellos que por sus características puedan representar un riesgo a la salud de la población circundante. Estos indicadores son los hidrocarburos aromáticos, mono y polinucleares, los cuales por naturaleza son tóxicos y varios de ellos han mostrado ser cancerígenos.

Para el caso de la gasolina, los hidrocarburos indicadores son: benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (los isómeros *orto-*, *meta-* y *para-*), en conjunto se conocen comúnmente como BTEX. En los combustibles estos monoaromáticos se encuentran en baja proporción, por ejemplo, en la gasolina el benceno se encuentra entre 0.12 y 3.5% y el naftaleno entre 0.09 y 0.49%. El tolueno es el que si puede alcanzar porcentajes mayores, de hasta 21.8% como se indica la Tabla 1. Lo que si es un hecho es que los BTEX se encuentran en mayor proporción en la gasolina que en el diesel, mientras que los poliaromáticos como el naftaleno se presentan en proporciones superiores en el diesel, comparado con las gasolinas.

Cuando los combustibles se encuentran en un suelo arcilloso como contaminantes se pueden adsorber y concentrarse debido al alto contenido de la materia orgánica, pero si el suelo es arenoso la adsorción será reducida. Si la matriz afectada es el agua, los hidrocarburos se pueden disolver, siendo los monoaromáticos más solubles que los poliaromáticos. En la Tabla 2 se presentan cifras que ilustran la solubilidad de algunos hidrocarburos en agua. La capacidad de adsorción de los hidrocarburos al suelo o de disolución en el agua depende de muchos factores, entre los más importantes están la temperatura, los constituyentes naturales de cada matriz y la presencia de otros químicos ajenos.

Las formulaciones de gasolinas oxigenadas incluyen además algunos aditivos como el metilterbutiléter (MTBE) y el teramilmetiléter (TAME), los cuales pueden servir también como indicadores, aunque no se ha demostrado que éstos sean tóxicos o cancerígenos. A diferencia de lo anterior, el tetraetilo de plomo indica la presencia de una contaminación antigua con gasolinas.

El diesel contiene una gran variedad de hidrocarburos poliaromáticos, entre ellos: antraceno, fenantreno, fluoranteno, acenafteno, fluoreno y pireno, los cuales son tóxicos pero no cancerígenos. Otros como criseno, benzopireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno y benzo(b)fluoranteno que se encuentran en aceites gastados y combustibles quemados, sí son cancerígenos.

MÉTODOS RECOMENDADOS PARA EL ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS

Los métodos de identificación de hidrocarburos más útiles son aquellos que se basan en la cromatografía de gases. Generalmente, los hidrocarburos se separan en función de su peso molecular, el cual está íntimamente relacionado con su temperatura de ebullición. El registro de un análisis es un perfil cromatográfico con gran cantidad de picos cada uno de los cuales presenta un tiempo de retención el cual se registra en el eje de las abscisas y su altura depende de la concentración, misma que se registra en el eje de las ordenadas.

Cada combustible presenta un perfil cromatográfico típico que se considera como una “huella digital”. Un cromatograma o huella digital del petróleo crudo incluirá picos desde el C1 hasta el C70. En la Fig. 4a se muestra en forma general el intervalo que abarcan los principales combustibles refinados del petróleo crudo, como son la gasolina, el diesel, la kerosina y los aceites lubricantes. Estos perfiles se obtienen siguiendo el método EPA 8015.

En las Fig. 4b se muestra un cromatograma de gasolina, donde se observan picos desde los primeros minutos, éstos corresponden a los hidrocarburos de menor peso molecular, muchos de ellos volátiles. En la Fig. 4c se observan picos formando una “campana” que es el perfil típico del diesel, esta campana se debe a que los hidrocarburos tienen estructuras químicas muy similares entre sí. El perfil de la kerosina conocida también como queroseno o diáfano (Fig. 4d), se traslapa con los perfiles de gasolina y diesel. El perfil de un aceites lubricantes se presenta en la Fig. 4e.

Los combustibles aún mezclados pueden ser identificados en un mismo cromatograma, ejemplos de ello se observan en las Figs. 5a y 5b que son mezclas de gasolina y diesel en el primer caso, y kerosina y diesel, en el segundo.

La destilación de combustibles puede presentar algunas variantes. Los picos de un cromatograma de gasolina pueden cambiar de acuerdo al país del cual provengan, esto depende de la calidad que las normas de cada país establezcan. Aunque sus rasgos básicos permanecen, el intemperismo y el tiempo que permanecen en el subsuelo pueden modificar su composición, lo cual se puede apreciar también en un perfil cromatográfico. En la Figs. 6a, 6b y 6c se presentan perfiles de combustibles frescos e intemperizados, observándose que para los segundos, los picos de menor tiempo de retención han disminuido o incluso desaparecido. Ello, permite identificar derrames recientes, de otros más antiguos e intemperizados.

Para la cuantificación de los monoaromáticos BTEX, se realizan análisis más específicos aplicando los métodos EPA 8020, 8240 y 8260, en éstos también es posible identificar y

cuantificar los aditivos MTBE y TAME. En el caso de los hidrocarburos poliaromáticos (HPAs), se utilizan los métodos 8100 y 8310.

RIESGO A LA SALUD

En la actualidad, existe cierta tendencia a nivel mundial, de realizar estudios de evaluación de riesgo a la salud para establecer si la contaminación de un sitio es severa y requiere de acciones de remediación inmediatas, o bien, se puede llevar un programa de remediación paso a paso, entendido como una mejora continua.

La evaluación de riesgo a la salud es un procedimiento cuantitativo sistemático a través del cual se determinan los posibles efectos adversos a la salud humana que puedan resultar como consecuencia de un derrame de contaminantes en un sitio determinado. La metodología que generalmente se utiliza se fundamenta en los principios y estándares establecidos por la USEPA (United States Environmental Protection Agency) para la Evaluación de Riesgos del SARA (*Superfund Agreement and Recovery Act*) en su Título 42 del Código Federal de Regulaciones, Parte 90 (*Title 42, CFR, Part 90*), así como en la metodología estipulada en el método ASTM 1789-95 (*Risk Based Corrective Actions Applied at Petroleum Releases Sites, RBCA*).

En general el concepto de riesgo a la salud se evalúa a través de dos elementos básicos: la peligrosidad del compuesto contaminante y las rutas de exposición de la población circundante, ya sean residentes o trabajadores.

La peligrosidad de un compuesto se debe a que éste puede ser tóxico o cancerígeno. La toxicidad comúnmente es una función de la concentración, para lo cual se habla también de un efecto crónico o agudo. Depende también de que el compuesto sea persistente o degradable por acción de factores ambientales y que además se consideren efectos aditivos o sinérgicos.

Como rutas de exposición existen tres: ingestión, inhalación y contacto dérmico, y puede referirse al efecto único de cada ruta, o incluso, exposición a medios múltiples con lo cual se tienen efectos acumulados.

Para la evaluación de riesgo a la salud se consideran principalmente los hidrocarburos indicadores que se mencionaron anteriormente, de los cuales los más importantes son: benceno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, indeno(1,2,3)pireno y criseno, que de acuerdo a la USEPA (1999) son cancerígenos a humanos. Durante la evaluación se toman en

consideración las características fisicoquímicas principales de cada hidrocarburo, como son volatilidad y solubilidad, ya que se entiende que al momento del derrame de un combustible, parte de éste se volatiliza, otra parte se adsorbe a la materia orgánica del suelo y otra parte se disuelve en el agua subterránea.

Por ejemplo, el benceno es volátil y puede ser inhalado, y por su alta solubilidad en el agua puede ser ingerido o estar en contacto con la piel de individuos expuestos, esto hace al benceno un elemento de riesgo. En cambio, muchos poliaromáticos no presentan movilidad, ni lixiviación, ni evaporación, se puede presumir que se quedan estáticos en el suelo, además de que son prácticamente insolubles en agua, por ello cuando están presentes en el suelo se puede considerar que la contaminación no constituye un riesgo.

Es común que el agua subterránea aún y cuando se encuentre bajo una capa de hidrocarburos, presente concentraciones bajas de hidrocarburos disueltos. En varios sitios del país se ha comprobado que no obstante que el agua se encuentre cubierta por una capa de varios metros de gasolina en fase libre la porción que se ha llegado a disolver y detectar mediante cromatografía es muy reducida. En contraste, en estudios de contaminación de suelos, la fase adsorbida puede ser notablemente alta.

Como resultado de una evaluación de riesgo a la salud se obtiene un factor general de riesgo de cáncer que se interpreta como uno de cada "n" individuos de una población expuesta podría ser afectada por cáncer. Cuanto mayor sea el valor de "n" menor será la peligrosidad de la contaminación. Como parte adicional se pueden obtener límites máximos permisibles para cada una de las sustancias consideradas en la evaluación.

El metilterbutiléter (MTBE) no es carcinogénico, es un compuesto novedoso que hasta ahora ha servido únicamente como trazador para identificar la cercanía de manchas de contaminación con gasolinas, al igual que el teramilmetiléter (TAME), del cual aún no existe información en la literatura. El MTBE da un aspecto desagradable al agua por su olor y color característicos, a pesar de que no se ha comprobado que sea tóxico o cancerígeno, en mayo del 2000, el estado de California adoptó un límite máximo de 0.013 mg/l. Para el TAME únicamente se recomienda darle seguimiento porque es un compuesto nuevo del cual aún no se conoce su comportamiento.

CONCLUSIONES

Un perfil cromatográfico es una “huella digital” que permite identificar los diferentes combustibles y cuantificar sus componentes. Los perfiles de combustibles se obtienen mediante el método EPA 8015, los hidrocarburos volátiles se cuantifican mediante los métodos EPA 8020, 8240 y 8260, mientras que los poliaromáticos se analizan de acuerdo a los métodos 8100 y 8310.

Entre los principales combustibles contaminantes de suelos y acuíferos se encuentran la gasolina, el diesel, la kerosina y los aceites lubricantes. La gasolina contiene hidrocarburos monoaromáticos volátiles de bajo peso molecular, entre los que predomina el benceno que por ser cancerígeno y de mayor solubilidad constituye un riesgo a la salud. El diesel contiene hidrocarburos poliaromáticos, que aunque muchos de ellos son cancerígenos, son prácticamente insolubles, por lo cual representan un menor riesgo a la salud.

BIBLIOGRAFÍA

- American Society for Testing and Materials (ASTM), 1995. Standard guide for risk-based corrective action applied at petroleum release sites. Designation: E 1739 - 95, 51 pp.
- Calabrese, E. J. y P. Kostecki, 1989. Petroleum contaminated soils, Vol. 2, Lewis Publishers. 515 p.
- Kostecki, P.T. and E. J. Calabrese, 1992. Contaminated soils, diesel fuel contamination. Lewis publishers. 227 p.
- Lesser, J. M. y S. Saval, 2000. Intemperismo: su efecto sobre hidrocarburos contaminantes en suelos y acuíferos. Teorema Revista técnico-ambiental, Año 6, No. 23, 34-35.
- Mattney, G. C., 1994. Assessment and remediation of petroleum contaminated sites. Lewis publishers. 360 p.
- Nyer, E. K, 1993. Practical techniques for groundwater and soil remediation. Lewis publishers. 214 p.
- Riser-Roberts E., 1992. Bioremediation of petroleum contaminated sites. C.K. Smoley, CRC Press. 461 p.
- Saval S. y Lesser J. M., 1999. Identificación de hidrocarburos derramados al subsuelo y estudio de riesgo en una instalación industrial. Ingeniería y Ciencias Ambientales. Revista de la Federación Mexicana de Ingeniería y Ciencias Ambientales, A.C. Año 10, No. 45 Nov-Dic 99: 24-29.
- Stone W.A. Jr., 1991. Assessing health risks associated with diesel contaminated soils and groundwater. En Hydrocarbon contaminated Soils and Groundwater, P.T. Kostecki and E.J. Calabrese, Eds. Lewis Publishers, Chelsea, MI, pp 167 - 179.

- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1986a. Method 8240, Gas Chromatography / Mass Spectrometry for Volatile Organics.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1986b. Method 8100, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund Vol. I Human Health Evaluation Manual (Part A). US Department of Commerce, Washington.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1986. *Method 8310*, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1987. *Method 8260*, Gas Chromatography / Mass Spectrometry for volatile organics: capillary column technique.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1996. Method 8015 B, Nonhalogenated Organics using GC/FID.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1999. Region III Risk-based Concentrations, October 22, <http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/rbcxls.exe>
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2000. Office of Water, Mayo 26, <http://www.westgov.org/wswc>.

Tabla 1. Contenido de algunos hidrocarburos en combustibles

Compuesto	Gasolina	Diesel
Benceno %	0.12 - 3.50	0.50
Tolueno %	2.73 - 21.80	1.33
Etilbenceno %	0.36 - 2.86	0.37
<i>o</i> -xileno %	0.68 - 2.86	1.01
<i>m</i> -xileno %	1.77 - 3.87	0.96
<i>p</i> -xileno %	0.77 - 1.58	0.35
Naftaleno %	0.09 - 0.49	0.50

Tabla 2. Solubilidad de algunos hidrocarburos en agua

Compuesto	Solubilidad (mg/l)
MTBE	48 000
TAME	2 640
<i>n</i> -hexano	18
Benceno	1 750
Tolueno	526
<i>o</i> -Xileno	175
Etilbenceno	169
<i>m</i> -Xileno	158
Naftaleno	31
Acenafteno	3.93
Acenaftileno	3.93
Indeno(1,2,3,c,d)pireno	2.07
Fluoreno	1.69
Fenantreno	1.00
Benzo(k)fluoranteno	0.430
Fluoranteno	0.206
Pireno	0.135
Antraceno	0.045
Benzo(b)fluoranteno	0.014
Benzo(a)antraceno	0.0067
Criseno	0.0016
Benzo(a)pireno	0.0012
Benzo(g,h,i)perileno	0.0007
Dibenzo(a,h)antraceno	0.0005

La solubilidad puede ser influenciada por la presencia de otras sustancias

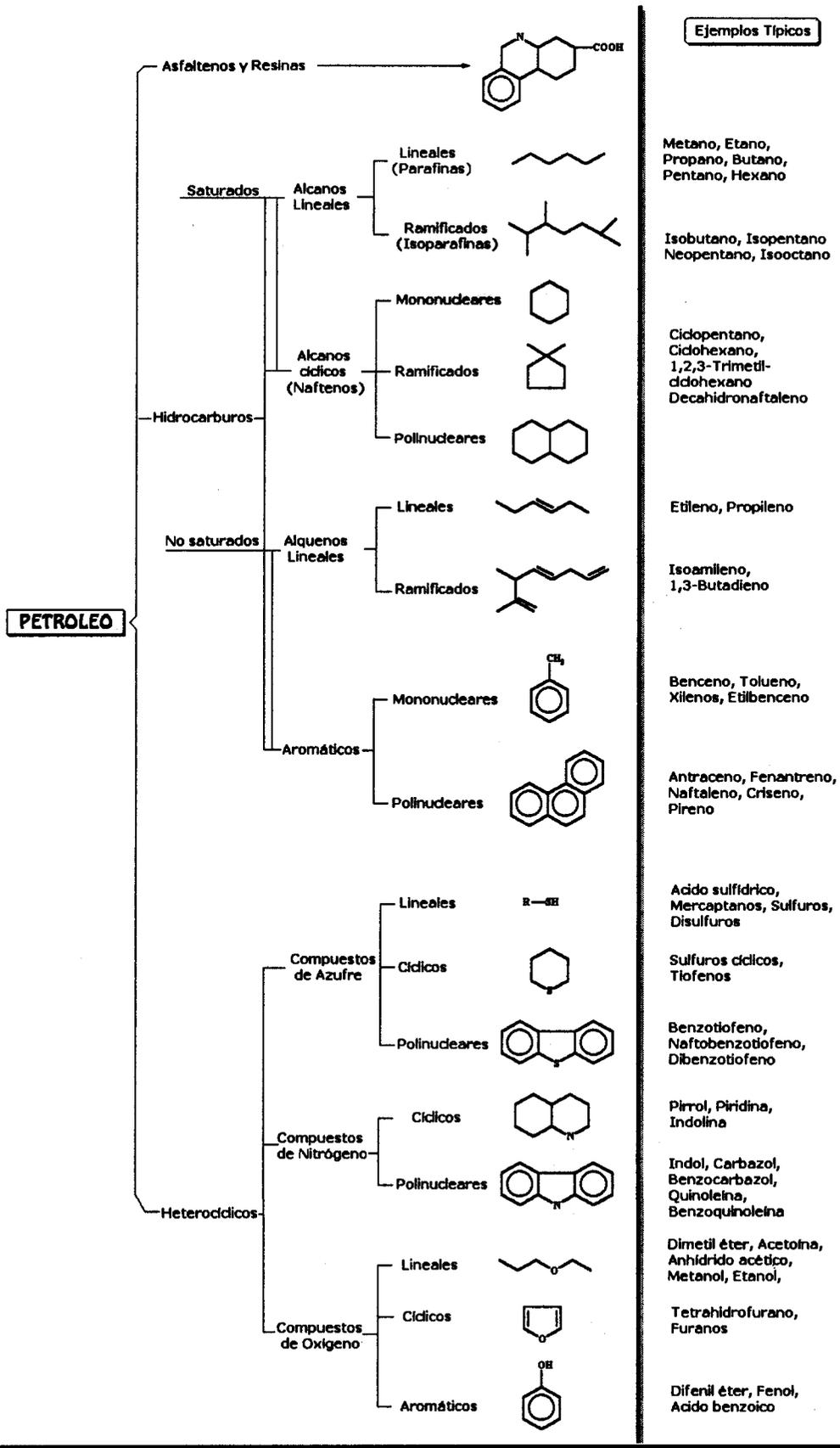


Fig. 1 Constituyentes del petróleo