REVISTA PUCE 94

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL ECUADOR

ESCUELA DE QUÍMICA

3 DE MAYO-3 DE NOVIEMBRE DE 2012
QUITO-ECUADOR
ISSN 1013-89X

CENTRO DE PUBLICACIONES
PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL ECUADOR

PONTIFICIA UNIVERSIDAD
CATÓLICA DEL ECUADOR

Centro de Publicaciones
Escuela de Química
Revista PUCE
Quito-Ecuador

Rector
Dr. Manuel Corrales Pascual, S.J. (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Vicerrector
Ing. Pablo Iturralde Ponce (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Director General Académico
Dr. Carlos Acurio Velasco (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Director del Centro de Publicaciones
Magíster Jesús Aguinaga Zumárraga (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Directora Escuela de Ciencias Químicas
Dra. Lorena Meneses O. Ph.D.
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Miembros del Comité Ejecutivo del Centro de Publicaciones (Comité Editorial):

Presidente (Editor en Jefe)
Magíster Jesús Aguinaga Zumárraga (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Vocales (Comité Editorial):
Dr. Hugo Reinoso Luna (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Dr. Luis María Gavilanes Del Castillo (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Secretario (Coordinador del Comité Editorial)
Lcdo. Walter Jiménez Sarabia (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Miembros del Comite Editorial de la Escuela de Ciencias Químicas

Dra. Lorena Meneses (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Mtr. Fernanda Pilaquinga (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Mtr. Pablo Pozo (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Secretaria
Fátima Tasiguano Morales (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Autores
Cristina Mena (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Fernanda Pilaquinga (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Lorena Meneses (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Pamela Carrillo (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
David Romero (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Wendy Heredia (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Alejandra Hidalgo (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Alexandra Hidalgo (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Yolanda Jibaja (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Marco Dehesa (Universidad Politécnica Salesiana, Quito-Ecuador)
Migdalia Miranda (Universidad de La Habana-Cuba)
Fernanda Montaño (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Pablo Pozo (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Pablo López (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Andrea Guzmán (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Corrector de estilo y ortografía
Alfonso Sánchez (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Colección n.º 94
3 de mayo de 2012
Publicación Semestral
ISSN. n.º 1013-89X
Registro de Derecho Autoral n.º 010645

La Revista de la Pontificia Universidad Católica del Ecuador es una publicación semestral (mayo y noviembre) de su Centro de Publicaciones, que difunde trabajos académicos y científicos, estrictamente originales en español, en la áreas de Leyes, Pedagogía, Ingeniería, Economía, Biología, Química, Historia, Geografía, Antropología, Sociología, Filosofía, Teología, Comunicación, Lingüística, Literatura, Medicina, Administración, Arquitectura, Gestión Social, Psicología y Diseño, y es arbitrada por especialistas de indiscutible valor, cuyos nombres se mantienen en absoluta confidencialidad, recibe trabajos todo el año; el propósito de la Revista PUCE es difundir conocimientos, intercambiar experiencias e incentivar la producción del pensamiento especializado. El contenido de esta revista está dirigido a docentes, investigadores, estudiantes universitarios y público en general.

Los artículos son de responsabilidad exclusiva de sus autores
Los derechos de autor son exclusivos de la PUCE
Se prohíbe la reimpresión parcial o total con cualquier finalidad

Editorial: (Punto de Venta)
Centro de Publicaciones PUCE
Av. 12 de Octubre y Robles
Apartado n.º 17-01-2184
Telf.: 593-02-2991700
2991 700 (TRONCAL). Extensiones: 1013, 1014, 1711, 1122
Telf.: 593-02-2991711 (directo)
(se aceptan canjes)
jesus_aguinaga@hotmail.es
Quito-Ecuador.

Impresión:
PPL Impresores
Estados Unidos N16-56
593-02-2529762
pplimpresores@gmail.com
Quito-Ecuador

REVISTA PUCE. ISSN 1013-89X. NÚM. 94
3 MAYO-3 NOV 2012. ROMERO & HEREDIA. PP. 59-76

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE UN MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS TOTALES DE PETRÓLEO (TPH'S) MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA DE INFRARROJOS CON TRANSFORMADAS DE FOURIER, EN SUELOS FORTIFICADOS

David Romero E.[1] *, Wendy Heredia R.*[1]

PALABRAS CLAVES: TPH´s, hidrocarburos totales de petróleo, espectrofotometría de infrarrojos, extracción sólido-líquido, suelo, fortificaciones

KEY WORDS: TPH´s, total petroleum hydrocarbons, infrared spectrophotometry, solid-liquid extraction, soil, fortifications

RESUMEN

En este trabajo se desarrolla y valida un método para la extracción y análisis de hidrocarburos totales de petróleo en suelos, utilizando la extracción sólido-líquido mediante agitación con ultrasonido y una limpieza (clean up) con sílica gel, cuantificando por espectrofotometría de infrarrojos con transformadas de Fourier. Una vez declarado el método como validado se lo utiliza para determinar hidrocarburos totales de petróleo, en muestras de suelos y aguas de percolación que han sido sometidas en el laboratorio a un proceso de simulación de un derrame de petróleo.

En el proceso de validación se evalúa la exactitud, precisión, sensibili-

1 Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Centro de Servicios Ambientales y Químicos, Quito, Ecuador (dromero@puce.edu.ec) (wherediar@puce.edu.ec).

dad y eficacia del método analítico desarrollado, obteniéndose como resultados: una exactitud de 94 %, coeficientes de variación para la precisión de repetibilidad de 9.92 % y para la precisión de reproducibilidad de 9.49 %; un límite de cuantificación de 100 mg/Kg. El rango de trabajo del método es de 100 a 5000 mg/Kg con coeficientes de correlación lineal mayores a 0.999.

Para el proceso de simulación de un derrame de crudo, se tomaron como referencia dos estudios realizados en Agriculture Journals (Kumar, 2006) (Gosh, 2007), así se colocó suelos del orden de Inceptisoles, suborden Andepts del gran grupo Hidrandepts, en sistemas de columnas verticales, luego se realizó una remoción física del crudo derramado y se realizó la simulación de precipitaciones durante un período comprendido de cuatro semanas. Así, se comprueba la presencia de TPH's en suelo, concentraciones entre aproximadamente 500 y 4500 mg/Kg y en agua de percolación en concentraciones de 0.4 a 0.7 mg/L; lo cual indica que un suelo de tipo Inceptisol que ha sido sometido a un derrame de petróleo, con el tiempo y con el efecto de las precipitaciones, los TPH's pueden llegar a contaminar las aguas subterráneas.

El presente trabajo se realizó en el Centro de Servicios Ambientales y Químicos de la Pontificia Universidad Católica del Ecuador (CESAQ-PUCE).

ABSTRACT

This work researches and validates a method for extraction and analysis of total petroleum hydrocarbons in soil using solid-liquid extraction with ultrasonic agitation and a clean up with silica gel, quantifying by infrared spectro- photometry with Fourier transformed. When the method is validated, it is used to determine the total petroleum hydrocarbons in samples of soil and percolation water, which have been subjected to a laboratory simulation of a process oil spill.

In the validation process were evaluated the accuracy, precision, sensitivity and efficiency of the analytical method developed, yielding the following results: an accuracy of 94%, coefficients of variation for the precision of 9.92% repeatability and reproducibility of 9.49%, the recoveries of standard additions between 93.74% and 104.71%. The working range of the method goes between 100 to 5000 mg/Kg with linear correlation coefficients upper 0.999.

For the simulation process of an oil spill, was taken as reference two

studies in Agriculture Journals (Kumar, 2006) (Ghosh, 2007), which was placed on soils of the order of Inseptisoles, submajor group Andepts Hidrandepts in vertical columns systems, followed for s physical removal of oil spilled and performed the simulation of rainfall during a period of four weeks. It verifies the presence of TPH's in soil, in concentrations between about 500 and 4500 mg/kg and concentrations in percolation water between 0.4 to 0.7 mg/L, which indicates that the Inceptisol soil used when it has been subjected to an oil spilling over time and with the effect of precipitation, TPH's can contaminate groundwater. This work was performed at the Centro de Servicios Ambientales y Químicos de la Pontificia Universidad Católica del Ecuador (CESAQ-PUCE).

INTRODUCCIÓN

El petróleo es un líquido natural oleaginoso e inflamable, constituido por una mezcla compleja de hidrocarburos que se extrae de lechos geológicos continentales o marítimos. Estos hidrocarburos están formados por átomos de carbono (85 a 90 %) e hidrógeno (10 a 14 %), junto a otros elementos como: nitrógeno, azufre, oxígeno y metales, especialmente vanadio y níquel.

El petróleo es una de las principales fuentes de energía utilizada en casi todos los procesos industriales, domésticos y de transporte; por este motivo, la industria hidrocarburífera es una de las más importantes a nivel mundial; circunstancia que crea la necesidad de establecer controles en todos los procesos relacionados con esta industria, con la finalidad de evitar cualquier daño ambiental.

Dada la importancia que en nuestros días, se da a la preservación del ambiente, es necesario, contar con un marco legal que permita llevar a cabo el control de los contaminantes en los sistemas acuáticos y edáficos.

En el Ecuador existen normas ambientales generales para todos los contaminantes, pero dada la importancia de los hidrocarburos, existe un apartado especial en el cual se trata a los contaminantes relacionados con el petróleo; este es el Decreto 1215, vigente desde el año 2001, en donde se presentan los límites máximos permisibles de los TPH´s en suelos, los cuales son: 1000 mg/kg para protección de ecosistemas sensibles, 2500 mg/kg para usos agrícolas y 4000 mg/kg para usos industriales (Decreto 1215, 2001).

La contaminación de ambiente por los hidrocarburos puede darse por derrames directos de petróleo en el suelo o en el agua; infiltraciones de combustibles o aceites; fugas de combustibles por fallas en instalaciones subterráneas. También durante otros procesos de la industria hidrocarburífera como son la explotación, la extracción y el transporte de petróleo se pueden producir accidentes que ocasionan contaminación de suelos y aguas superficiales (Fernández *et al.*, 2006). En los suelos, la contaminación es crítica porque no solamente afecta a la flora y fauna aledañas, sino que también puede afectar a fuentes de agua cercanas o deteriorarlas y dejarlas inertes.

La contaminación por TPH´s se ve influenciada por la afinidad que tienen estos contaminantes, con los compuestos de similar condición, no polares, como es el caso de la materia orgánica de suelo y la fracción arcilla, lo cual permite que los TPH's participen en fenómenos superficiales de adsorción en los coloides del suelo. Otros factores que influyen en los procesos de movilidad de los TPH's, a través del suelo son el contenido de agua o humedad, el tamaño de partícula del suelo, el contenido de la fracción arcilla y de la materia orgánica de suelo.

También, los TPH's presentan la propiedad física de ser poco solubles en sistemas acuosos, lo cual resulta perjudicial para la vida acuática y subacuática. Así, ciertas fracciones de los hidrocarburos con una densidad menor a la del agua, forman una capa e impiden que la luz pase al medio. Además esta propiedad física constituye un factor importante a considerar al momento del desarrollo de un método analítico que permita su cuantificación.

Los TPH's están formados por los BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xileno), n-hexano, aceites combustibles y con base mineral, aceites minerales; estos han sido estudiados por la ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry)[2], la cual ha creado una serie de perfiles toxicológicos de los componentes individuales y los productos derivados del petróleo.

En el campo de la química analítica existen diferentes métodos para la extracción y cuantificación de los TPH´s para distintas matrices ambientales. Así, para el proceso de extracción se encuentran algunos métodos adaptados de la obtención de aceites y gra-

2 Toxicological profile for Total petroleum hydrocarbons (TPH), (1999), www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp123.pdf

sas, EPA[3] 1664. Entre las técnicas de extracción se encuentran: soxhlet, microondas, solvente presurizado (PSE) y por agitación, métodos EPA 3550 y 3580. Para el proceso de cuantificación de TPH´s, se encuentran métodos como: espectrofotometría de infrarrojos, la cromatografía de gases que aunque es una técnica de separación, permite también la cuantificación mediante sus detectores de ionización de llama (FID) o acoplado a espectrometría de masas (MS); entre otros (Atlantic RCBA, 2006), (Criteria Working Group, 1998).

Es así como, el objetivo general de este trabajo es desarrollar un método analítico para la determinación de TPH's, con la utilización de la técnica de extracción por agitación en baño de ultrasonido optimizada, cuantificarlos mediante la técnica de espectrofotometría de infrarrojos con transformadas de Fourier y aplicar el método analítico desarrollado y validado en suelos del orden de Inseptisoles, suborden Andepts del gran grupo Hidrandepts que han sido sometidos a una simulación controlada del derrame de petróleo. Se propone optimizar tanto las condiciones de extracción mediante agitación por baño ultrasonido de los TPH's en suelos y el proceso de "clean up" con sílica gel, como las condiciones de cuantificación de los TPH's, y la técnica de espectrofotometría de infrarrojos con transformadas de Fourier.

Luego, validar el método de extracción y cuantificación para el análisis de TPH's, en el rango de trabajo de 100 a 5000 mg/Kg, con un coeficiente de correlación lineal de 0.99 para las curvas de calibración, coeficientes de variación de repetibilidad y reproducibilidad menores al 10% y una exactitud de 100 ± 10 %.

Y finalmente, determinar los TPH's en suelos del orden de Inseptisoles, suborden Andepts del gran grupo Hidrandepts y aguas de percolación obtenidas de la simulación en sistemas de columnas verticales de un derrame de crudo y posteriores precipitaciones durante un período comprendido de cuatro semanas.

3 Enviromental Protection Agency, 820129, www.epa.gov/osw/hazard/testmethods.

I MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo se desarrolló un método analítico para la determinación de hidrocarburos totales de petróleo en suelos basados en los métodos EPA[9]: 3550, 3630, 8440. Para la preparación de la muestra, se procede a secarla a 60 °C por 24 horas. Se realiza una extracción sólido-líquido; luego se agita en un baño ultrasonido para asegurar un contacto íntimo con el solvente (Método EPA 3550). Se realiza una limpieza (clean up) con sílica gel para eliminar los compuestos polares como grasas y aceites (Método EPA 3630). Se utiliza la espectrofotometría de infrarrojos con transformadas de Fourier, para la detección y cuantificación de los TPH´s (Método EPA 8440). Las condiciones de extracción, limpieza y cuantificación son probadas y puestas a punto, luego se procede a la validación del método desarrollado y se prueba su eficacia aplicándolo a muestras reales.

Equipos:

- Espectrofotómetro Infrarrojo con Transformadas de Fourrier marca Perkin Elmer modelo Spectrum BX
- Equipo de Baño de Ultrasonido Branson
- Balanza analítica Mettler-Toledo con precisión de 0.1 mg
- Estufa
- Dispensador Eppendorf o similar

Reactivos:

- Solvente de extracción S 316 (policlorotrifloro etileno) p.a.
- Hexano grado técnico
- Ácido Clorhídrico p.a.
- Sílica gel de 100 a 200 mesh
- Metanol o acetona

Estándares y materiales de referencia:

- Material de Referencia Certificado marca: ERA, Catálogo 570
- Estándar de Hidrocarburos Totales de Petróleo, Marca: Chemservice, Catálogo: TPH418-1M, Mezcla GRO-DRO

Materiales:

- Celdas de cuarzo Marca Perkin Elmer, camino óptico 1.00 cm
- Puntas Eppendorf de 500 µl y de 5 ml
- Espátulas metálicas
- Botellas de vidrio ámbar de 100 ml, boca ancha, con tapa
- Pipetas volumétricas clase A de 1 ml, 5 ml, 10 ml, calibradas
- Balones de aforo clase A de 10 ml
- Pipetas Pasteur
- Goteros

Soluciones preparadas:

- Soluciones de las curvas de calibración: 10 mg/l, 100 mg/l, 500 mg/l, 1000 mg/l y 1500 mg/l

Se utiliza la extracción sólido-líquido en la cual se realizan varias pruebas, para adaptar la técnica a las condiciones del laboratorio y obtener los mejores porcentajes de recuperación.

Las variables experimentales que se pusieron a punto en esta etapa son: tamaño de muestra, cantidad de solvente de extracción, tiempo de extracción, cantidad de sílica gel para la limpieza (clean up). Con esta técnica se evitan pérdidas de las fracciones volátiles por incremento de temperatura, se buscaron las mejores condiciones experimentales para tener porcentajes de recuperación adecuados y disminuir las pérdidas de analito en el proceso. Cada una de las condiciones son probadas en el làboratorio utilizando material de referencia certificado y realizando la detección y cuantificación mediante el espectrofotómetro de infrarrojos con transformadas de Fourier, a la espera de porcentajes de recuperación de 100 ± 10%.

El método validado fue aplicado a muestras de suelos en sistemas de columnas verticales, con una posterior remoción física del crudo derramado y simulación de precipitaciones fluviales durante un período comprendido de cuatro semanas.

Se ensambla un sistema de 13 columnas, con el fin de analizar los efectos del tiempo de remoción y las precipitaciones fluviales que sucedan durante un mes, con la migración de los TPH's del suelo hacia las aguas subterráneas (Gosh et al., 2007). Las columnas son de vidrio de 30 cm cada una, en cuya base poseen una salida para poder recolectar el agua de percolación; se rellenan con cantidades de suelo del orden de Inceptisoles, suborden Andepts del gran grupo Hidrandepts, los cuales poseen como características principales, altos contenidos de materia orgánica y se conforman de un alto porcentaje de arcillas.

Posteriormente se procede al empaque del suelo, uno de los sistemas debe ser utilizado como blanco del estudio, cuatro sistemas para la simulación de la remoción de crudo a las 24 horas, cuatro sistemas para la simulación de remoción a las 48 horas y cuatro sistemas para la simulación de remoción a las 72 horas. La remoción se efectúa físicamente, al extraer el crudo en su totalidad. Se recolecta además el agua de percolación.

Una vez ensamblados los sistemas, se procede a derramar en la superficie del suelo de cada columna, 5 mL de crudo para simular el derrame. Además, para producir un efecto real, diariamente se fue añadiendo 5.4 mL de lluvia simulada. Semanalmente se recolectan las percolaciones obtenidas y se analizan los TPH´s. Al final de las cuatro semanas del estudio, se examinan los TPH's de los suelos contenidos dentro de las columnas.

II RESULTADOS

a. Validación del método:

- Linealidad: fueron determinadas las pendientes e intersecciones de las curvas de calibración realizadas en un intervalo de 10 a 1500 mg/L de TPH's puros. Este es el rango de la curva y si se toma en cuenta la relación del volumen del solvente con el peso de suelo utilizado en el proceso de extracción, se obtiene un rango de 100 a 5000 mg/Kg. Los coeficientes de correlación de las curvas de calibración utilizadas para este trabajo son mayores a 0.999.

- Límite de detección: para la determinación de límite de detección, se realizó la lectura de fortificaciones en niveles bajos: 10, 25, 50, 75, 100 y 250 mg/kg, obteniéndose como valor del límite de detección a 25 mg/kg que corresponde a la menor concentración a la cual el equipo presenta una lectura.

- Límite de cuantificación: el límite de cuantificación del método analítico es la concentración de la fortificación que puede ser cuantificada con una recuperación de 100 ± 10%. Se obtuvo una recuperación de 98.4% para la fortificación de 100 mg/kg y se determina a esta concentración como el límite de cuantificación.

- Precisión de repetibilidad y reproducibilidad: los resultados de las pruebas de repetibilidad y reproducibilidad realizadas en cuatro niveles de concentración de los TPH´s –100, 500, 1000 y 5000 mg/Kg– se pueden apreciar en la Tabla 1. Todos los valores de los coeficientes de variación (%CV), tanto en condiciones de repetibilidad y de reproducibilidad son menores al 10%. Además, se obtienen porcentajes de recuperación dentro del objetivo de validación planteado: 100 ± 10%.

Tabla 1: Resultados de precisión de repetibilidad (r) y reproducibilidad (R) para los TPH´s

Nivel	*Media*	S_r	CV_r %	S_R	CV_R %	*Recuperación* %	*l* μ *(k=2)*
100 mg/kg	104,709	10,4	9,9	9,4	9,5	104,7	11,89
500 mg/Kg	468,699	41,4	8,8	37,3	8,8	93,7	10,38
1000 mg/Kg	995,096	56,9	5,8	62,1	6,2	99,5	14,75
5000 mg/Kg	4912,847	76,1	1,6	72,9	1,5	98,3	11,53

- Exactitud: la recuperación que se obtiene al utilizar un material de referencia certificado es del 96.9%, cumple con el objetivo de validación. Este valor es aceptado, si se compara con los valores estipulados en el certificado del material de referencia.

- Incertidumbre: luego del proceso de validación se procedió a calcular la incertidumbre expandida del método, y se obtuvo como resultados: una μ (K=2) = 11.89 mg/Kg para el rango 100-249 mg/Kg; una μ (K=2) = 12.56 mg/Kg para el rango 250-499 mg/Kg; una μ (K=2) = 10.38 mg/Kg para el rango 500-749 mg/Kg; una μ (K=2) = 7.07 mg/Kg para el rango 750-999 mg/Kg; una μ (K=2) = 14.75 mg/Kg para el rango 1000-1249 mg/Kg; y una μ (K=2) = 11.53 mg/Kg para el rango 1250-5000 mg/Kg.

b. Aplicación del Método:

Todos los valores, excepto los correspondientes a la cuarta semana después de la remoción presentan valores de TPH´s menores al límite de cuantificación del método analítico utilizado; además se observa que el valor de los TPH´s que lograron migrar a través del agua de percolación, se incrementa su concentración a medida que aumenta el tiempo de remoción y aumenta las semanas de precipitación, es decir que el sistema de 24 horas para la remoción, menor contacto del suelo con el crudo tiene un valor de 0.4 mg/L; con un valor de 0.5 en el sistema de 48 horas de remoción; alcanzando hasta un valor de 0.7 mg/L en el sistema de remoción a las 72 horas; este último mantuvo el mayor contacto con el crudo antes de su remoción. En la figura Nº 1, se observan los incrementos de la

concentración de TPH's en los sistemas de columnas correspondientes a la cuarta semana después de la remoción.

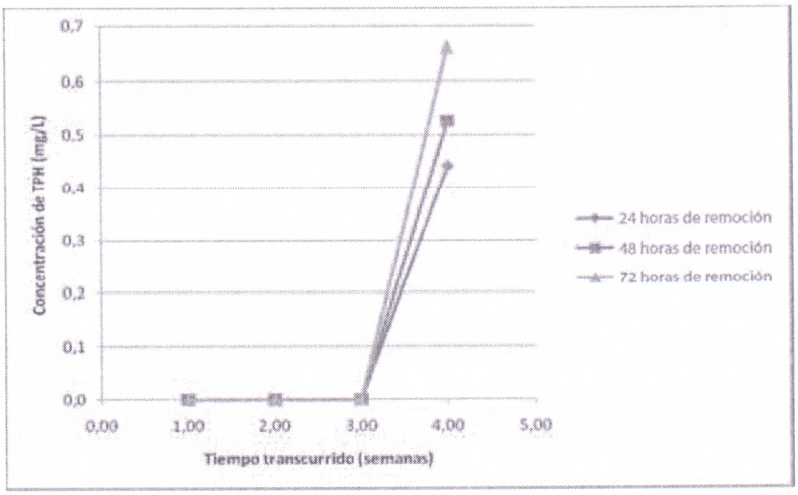


Figura Nº 1: Comparación de los resultados de la determinación de TPH´s en las muestras de agua de percolación de los tres sistemas de remoción del crudo, recogidas en función del tiempo

En el análisis de los suelos dentro de las columnas se incrementa la concentración de los TPH's, al transcurrir el tiempo desde la remoción; incremento que se observa desde los sistemas de remoción a las 24 horas del derrame. Estos presentan una menor concentración con respecto a los sistemas de remoción a las 48 horas que a su vez presentan concentraciones menores que los sistemas de remoción a las 72 horas. Estas variaciones en la concentración de TPH's en los sistemas de columnas, pueden constatarse en la figura Nº 2.

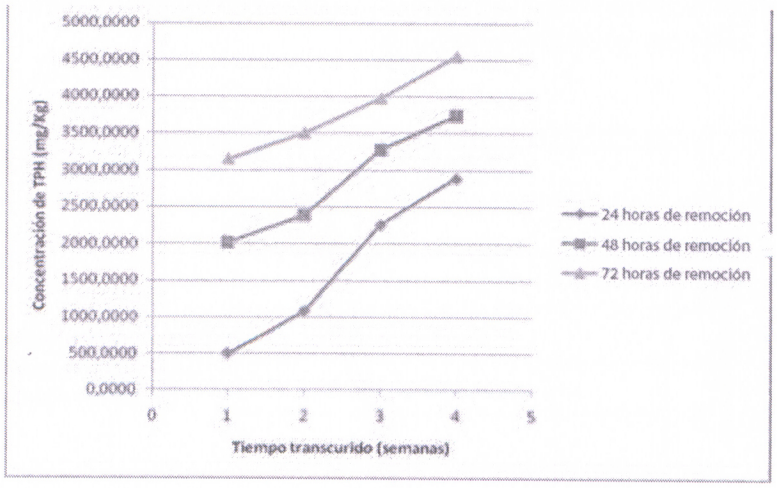


Figura Nº 2: Comparación de las concentraciones de TPH´s de los suelos entre los sistemas de remoción luego del derrame, con respecto al tiempo transcurrido de la simulación

III DISCUSIÓN

Dentro del proceso de puesta a punto del método, se determinan las condiciones óptimas tanto de extracción, "clean up" y cuantificación en las comprobaciones que arrojen resultados de porcentajes de recuperación cercanos a los ideales, es decir de 100%±10.

Las condiciones determinadas como óptimas, posteriormente son utilizadas para el proceso de validación y también para la aplicación de las muestras reales.

Los resultados de la validación del método analítico, permiten la verificación de que este es exacto, preciso, repetible, reproducible, en un rango de determinación de 100 a 5000 mg/Kg; además se observa una correlación de los puntos de calibración de las curvas de cuantificación, lo cual demuestra que el ajuste de la función lineal es válido para la relación absorbancia–concentración. Al utilizar un método relativamente sencillo en el cual se obtienen resultados aceptables dentro de los objetivos de validación, en términos de

recuperación de estándares, se demuestra la aplicabilidad de este para posteriores ensayos con muestras reales y la robustez del método por su baja susceptibilidad a interferencias.

En la simulación del derrame de crudo controlado, se observa la presencia de hidrocarburos totales de petróleo en las aguas de percolación en la cuarta semana de precipitación y en los suelos dentro de los sistemas de columnas. Esto se debe a que los hidrocarburos logran distribuirse dentro del sistema edáfico a pesar del continuo paso de la precipitación simulada, la fina capa de crudo que quedó en la superficie del suelo en la columna luego de la remoción física, fue percolando incrementándose así la concentración de TPH´s en el agua recogida. También, el incremento puede atribuirse al tiempo de contacto del suelo con el crudo, antes de ser removido.

Al tratarse de contaminación con sustancias orgánicas en el suelo, se observa que las fracciones ligeras, como gasolinas y aceites, forman una capa en la superficie y pueden movilizarse de una manera horizontal; mientras que las fracciones de hidrocarburos más densas, migran de manera vertical y pueden llegar a acuíferos subterráneos. Este fenómeno migratorio se da principalmente, por procesos de adsorción que àlcanzan el equilibrio rápidamente y al saturarse, permiten el desplazamiento de los contaminantes (Barcelona et al., 1990).

Además, la persistencia de los contaminantes en el suelo, tiene una estrecha relación con los componentes del mismo, es así que los suelos con alto contenido de arcilla y de materia orgánica de suelo, permiten una mejor asociación con los contaminantes provocando que estos permanezcan adsorbidos a la matriz por más tiempo.

IV CONCLUSIONES

El método desarrollado para el análisis de los hidrocarburos totales de petróleo en suelos, mediante la espectrofotometría de transformadas de Fourier, utilizando extracción sólido-líquido por agitación en ultrasonido, logra el aislamiento, extracción, separación de interferencias, detección y cuantificación adecuada de dichos compuestos, en un rango de trabajo de 100 a 5000 mg/Kg.

La técnica de extracción sólido-líquido mediante agitación en ultraso-

nido permite obtener porcentajes de recuperación entre 90 a 100%, lo cual es favorable conociéndose que los TPH´s son compuestos altamente volátiles y que además pueden ser interferidos por los aceites y grasas de origen animal y vegetal.

El proceso de validación del método desarrollado da una evidencia objetiva que se tiene una adecuada precisión en los niveles efectuados, ya que cumple con lo estipulado para la aceptación de los coeficientes de variación, tanto para repetibilidad como para reproducibilidad. El método desarrollado se declara validado por cumplir los parámetros del objetivo de validación.

Las recuperaciones del material de referencia certificado, analizado con este método, son mayores al 96% y se encuentra dentro de los valores aceptables del certificado.

Los resultados del estudio demuestran que cuando sucede un derrame de crudo, se puede dar una contaminación no solamente del recurso suelo, sino también de las aguas de ríos o reservas subterráneas existentes, debido a que los TPH's logran migrar verticalmente por efecto del agua de percolación a través del suelo.

LITERATURA CITADA

Atlantic RBCA, (2006), *Guidelines for Laboratories Tier 1 and Tier 2 Petroleum Hydrocarbon Methods,* Canadá, (s.n.).

Barcelona, M., et al, (1990), *Contamination of Growndwater Prevention Assessment,* Restoration, Noyes Data Corporation. Estados Unidos.

Cáceres, T., Heredia, W., (2010), *Contaminación de recursos renovables con hidrocarburos totales de petróleo: Un desafío para los químicos ambientales,* Revista Nuestra Ciencia, Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Ecuador. 12(1), edición corregida, pp. 48-50.

Centro de enseñanza e Investigación de IICA, (1969), *Panel sobre suelos derivados de cenizas volcánicas de América Latina. 6 al 13 julio 1969.*

Decreto 1215, (2001), Registro Oficial Nº 265, martes 13 de febrero de 2001.

Enviromental Protection Agency, (2012), diponible en: www.epa.gov/osw/hazard/testmethods.

Fernández, A., et al, (2001), *Validación de los métodos analíticos para la identificación y cuantificación del dextrometorfano jarabe,* Centro de Investigación y Desarrollo de Medicamentos, Cuba, (s.n.).

Fernández, L., et al, (2006), *Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados,* Instituto Mexicano del Petróleo, México, (s,n.)

Ghosh, S., et al, (2007), *Breakthrought Absorption Study of Migratory Nickel in Fine-Grained Soil,* Water Enviromental Research, Agriculture Journals, vol. 79 nº 9, pp.1023-1032

Ghosh, S., et al, (2007), Breakthrought Absorption Study of Migratory Nickel in Fine-Grained Soil, Water Enviromental Research, Agriculture Journals, vol. 79 nº 9, pp.1023-1032.

Kumar, S., et al, (2006), A study for evaluation of contaminant transport characteristics trought fine-grained soil, Water Enviromental Research, Agriculture Journals, nº 11, 2006 , pp. 2261-2267.

Romaniuk, R., et al, (2007), *Atenuación natural y remediación inducida en suelos contaminados con hidrocarburos,* Argentina.

Romero, D., (2010), *Desarrollo y validación de un método para la determinación de hidrocarburos totales de petróleo (TPH's) mediante espectrofotometría de infrarrojos con transformadas de Fourier en suelos fortificados,* Tesis, Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Ecuador.

Rius, X., et al, (1996), *La validación de métodos analíticos,* Departa-

mento de Química Analítica y Química Orgánica, Instituto de Estudios Avanzados, Universitat Rovira i Virgili, España.

Total Petroleum Hydrocarbons Criteria Working Group Series, (1998), *Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Enviromental Media*, Estados Unidos.

Toxicological profile for Total petroleum hydrocarbons (TPH), (1999), disponible en: www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp123.pdf