Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Maestría

Estudio de los contenidos de elementos inorgánicos de interés ambiental en suelos afectados por derrames de combustibles derivados del petróleo

Rinaldi, Diego Santiago

2015-04-23

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Rinaldi, Diego Santiago. (2015-04-23). Estudio de los contenidos de elementos inorgánicos de interés ambiental en suelos afectados por derrames de combustibles derivados del petróleo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:
Rinaldi, Diego Santiago. "Estudio de los contenidos de elementos inorgánicos de interés ambiental en suelos afectados por derrames de combustibles derivados del petróleo". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2015-04-23.

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Estudio de los contenidos de elementos inorgánicos de interés ambiental en suelos afectados por derrames de combustibles derivados del petróleo

Trabajo de Tesis para optar al título de
Magister de la Universidad de Buenos Aires en Ciencias Ambientales

Bioq. Farm. Lic. Diego Santiago Rinaldi

Director de Tesis
Dr. Roberto Gerardo Pellerano
Codirector de Tesis
Dra. Mabel Beatriz Tudino

Lugar de Trabajo

- Instituto Médico Forense (IMEF). Poder Judicial de la Provincia de Corrientes
- Instituto de Química San Luis (CONICET)

Buenos Aires - 2014

INDICE GENERAL

CAPITULO I - INTRODUCCIÓN

1.1 EL SUELO 1

1.1.1 Formación del Suelo 1

1.1.2 Elementos de transición en suelos 2

1.1.3 Contaminación del suelo 3

1.1.4 Contaminación química de suelos 4

1.2 CONTAMINACIÓN DE LOS SUELOS CON HIDROCARBUROS 5

1.2.1 Generalidades 5

1.2.2 Petróleo 5

1.2.3 Características 6

1.2.4 El Efecto Invernadero y el Agotamiento del Petróleo 13

1.3 ELEMENTOS DE INTERÉS AMBIENTAL EN PETRÓLEO 16

1.4 LEGISLACIÓN VIGENTE 23

1.4.1 Legislación Internacional 23

1.4.2 Legislación Nacional 25

1.4.3 Legislación Provincial 27

1.5 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA 29

1.6 BIBLIOGRAFÍA 33

CAPITULO II - ESPECTROSCOPÍA DE EMISIÓN ATÓMICA

2.1 FUNDAMENTOS 38

2.2 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA POR PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-OES) 40

2.2.1 La fuente de plasma acoplado inductivamente 41

2.2.2 Introducción de la muestra 43

2.2.3 Atomización e ionización de los analitos 44

2.2.4 Espectros y aspecto del plasma 47

2.2.5 Principales ventajas y limitaciones de la ICP-OES 47

2.3 BIBLIOGRAFÍA 50

CAPITULO III - MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 TOMA DE MUESTRA 54

3.1.1 Localización de puntos de muestreo 54

3.1.2 Profundidad de muestreo 56

3.1.3 Muestras por punto de muestreo 57

3.1.4 Preservación de las muestras 58

3.2 PRETRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS 58

INDICE GENERAL

3.3 DETERMINACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES TOTALES DE ELEMENTOS INORGÁNICOS EN MUESTRAS DE SUELO 60

3.3.1 Materiales y reactivos 60

3.3.2 Instrumentos 60

3.3.3 Control de calidad de los resultados 62

3.4 INDICADORES DE CONTAMINACIÓN GEOLÓGICA 66

3.4.1 Índice de geoacumulación (Igeo) 66

3.4.2 Índice de carga de polución (PLI) 67

3.4.3 Grado de contaminación (Cdeg) 68

3.5 BIBLIOGRAFIA 68

CAPITULO IV - RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 PROCEDIMIENTO 70

4.1.1 Calibración Instrumental 72

4.2 CALIDAD ANALÍTICA 73

4.2.1 Adición de estándar interno 73

4.2.2 Adición de estándar 74

4.2.3 Comparación de resultados con método de referencia 75

4.3 DETERMINACIÓN MULTIELEMENTAL EN MUESTRAS DE SUELOS ESTUDIADOS 77

4.3.1 Indicadores de contaminación del suelo 84

4.4 BIBLIOGRAFÍA 86

CAPITULO V - PROPÓSITOS Y CONCLUSIONES

5.1 PROPÓSITOS 88

5.2 CONCLUSIONES 89

5.2.1 De la Determinación Multielemental en Muestras de Suelo 89

5.2.2 Del Aporte Neto de Elementos de Interés Ambiental 90

5.2.3 Del aporte de elementos tóxicos 91

5.2.4 De la Legislación Vigente 91

5.2.5 De los Antecedentes Previos en el Tema 92

...''—Bien parece —respondió don Quijote— que no estás cursado en esto de las aventuras: ellos son gigantes; y si tienes miedo quítate de ahí, y ponte en oración en el espacio que yo voy a entrar con ellos en fiera y desigual batalla''....

Agradecimientos

Este trabajo no hubiese sido posible sin la colaboración de las siguientes personas e instituciones que me brindaron su apoyo incondicional. Por esta razón deseo agradecer:

- Al Superior Tribunal de Justicia y al Ministerio Publico de la Provincia de Corrientes por el apoyo a los proyectos de formación profesional.
- Al Instituto de Química San Luis (CONICET) por la colaboración brindada.
- A mi Director Dr. Roberto Gerardo Pellerano y la Codirector Dra. Mabel Beatriz Tudino por brindarme su valioso tiempo y dedicación.
- Al Vicedecano IMF STJ-Ctes. Dr Roberto A. Galiana por el apoyo incondicional, permanente guía y acompañamiento.
- Al personal del Laboratorio Químico Forense STJ-Ctes por el espíritu de cuerpo.
- A mi Familia.

Resumen

Este trabajo presenta la determinación de los contenidos de 14 elementos (Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Ti y Tl) en suelos correspondientes a la ex-usina de la ciudad de Corrientes. Los objetivos propuestos para la realización de este trabajo fueron: 1) Conocer el grado real de aporte de elementos inorgánicos de interés ambiental producido por el uso histórico de estos terrenos. 2) Realizar un aporte a la mejora la legislación vigente en términos de establecer valores de referencia con respecto a un caso real de la región. 3) Brindar una nueva mirada en relación con los peligros que puede generar en el ecosistema, la aplicación de medidas ambientales limitadas tales como los tratamientos biológicos o rellenado de terrenos contaminados. La técnica analítica instrumental elegida ha sido la espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) que mediante estudios de validación metodológica demostró ser adecuada para este tipo de tareas.

Dentro de los alcances del presente trabajo se pudo demostrar:

Los resultados obtenidos resultaron satisfactorios. Los mismos se compararon con análisis paralelos de muestras seleccionadas aleatoriamente por espectrometría de masas acoplada a plasma inductivo, que es considerada como técnica de referencia.

Por comparación con los contenidos elementales de suelos testigos ubicados en predios vecinos, se determinó una elevada contribución de Fe, Mn, Cu y Ti en los suelos estudiados posiblemente causada por el uso histórico de los mismos. Adicionalmente, el proceso de biorremediación no permitió su corrección. Si bien estos elementos no poseen efectos tóxicos en la mayoría de los seres vivos, está demostrado que a elevadas concentraciones pueden causar alteraciones en la biota.

Existe un aporte significativo a la concentración de elementos tóxicos en los suelos problema estudiados (Cd, Pb, Sb y Tl). Estos elementos resultan de gran preocupación dado que pueden causar efectos tóxicos aún a bajas concentraciones, además de que provocan alteraciones a largo plazo debido a sus propiedades acumulativas en la biota que tiene contacto con los mismos.

La legislación provincial fija un tope máximo del contenido de hidrocarburos totales, siendo el único parámetro que se evalúa en suelos remediados. Sin embargo esta legislación no establece valores límites al aporte de elementos inorgánicos en suelo, situación que hasta el momento era totalmente ignorada y que puede generar conflictos a futuro como consecuencia de la contaminación progresiva del suelo y su limitación para posteriores usos.

Finalmente, los resultados obtenidos en este trabajo fueron comparados con datos informados en la bibliografía actual de distintos lugares alrededor del mundo. No se pudieron encontrar datos referidos a las composiciones multielementales de suelos correspondientes a la zona de estudio. Por lo que este trabajo realiza un importante aporte al conocimiento de la composición mineral y sus alteraciones por usos relacionados al almacenamiento de combustibles derivados del petróleo.

Summary

This work presents the determination of 14 mineral contents (Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Ti and Tl) in soils corresponding to the ex-factory of the city of Corrientes. The aims of this study were: 1) Control the real degree of contribution of inorganic elements of environmental interest produced by the historical use of these lands 2) Contribute to improving the legislation for establishing reference values about a real case in the region. 3) Provide a new perspective regarding the dangers that can generate to the ecosystem, the application of limited environmental measures such as biological or contaminated land filling treatments. The instrumental analytical technique chosen was the inductively coupled plasma optic emission spectroscopy (ICP-OES) that proved to be suitable for this tasks by methodological validation study.

The main goals of the work can be summarized as follows:

The results obtained were validated by parallel analysis of randomly selected samples determined by using mass spectrometry with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) used as reference technique.

The concentrations of Fe, Mn, Cu and Ti in the samples were higher than the elemental content in soils witnesses located on neighboring sites. This fact suggested the bioremediation process does not allow correction. While these elements do not have toxic effects in most living organism, high concentrations of these elements may cause changes in biota.

There is a significant concentration of toxic elements in soils studied problem (Cd, Pb, Sb and Tl) contribution. These elements are of great concern because they can cause toxic effects even at low concentrations, besides causing long-term changes due to cumulative properties in biota having contact with them.

Significant contributions of toxic elements (Cd, Pb, Sb and Tl) were determined. These elements are of great concern because they can cause toxic effects even at low concentrations, besides causing long-term changes due to cumulative properties in biota.

Currently legislation sets a maximum limit of 2% for total hydrocarbons. This is the only feature that is evaluated in soil remediation. However this legislation, not establish guide values about the contribution of heavy metals in soil, a situation that was ignored and may cause conflicts in the future because of the progressive contamination of soil and its limitation for future use.

Finally, the results obtained in this study were compared with data reported in the current literature of different locations worldwide. We were unable to find any studies concerning the multielement soil compositions of the study area. So, this work makes an important contribution to knowledge about mineral composition and disturbances related to storing petroleum fuels.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

Tabla de contenido - INTRODUCCIÓN

1.1 EL SUELO 1

1.1.1 Formación del Suelo 1

1.1.2 Elementos de transición en suelos 2

1.1.3 Contaminación del suelo 3

1.1.4 Contaminación química de suelos 4

1.2 CONTAMINACIÓN DE LOS SUELOS CON HIDROCARBUROS 5

1.2.1 Generalidades 5

1.2.2 Petróleo 5

1.2.3 Características 6

1.2.4 El Efecto Invernadero y el Agotamiento del Petróleo 13

1.3 ELEMENTOS DE INTERÉS AMBIENTAL EN PETRÓLEO 16

1.4 LEGISLACIÓN VIGENTE 23

1.4.1 Legislación Internacional 23

1.4.2 Legislación Nacional 25

1.4.3 Legislación Provincial 27

1.5 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA 29

1.6 BIBLIOGRAFÍA 33

1.1 EL SUELO

Se define el suelo, desde el punto de vista medioambiental, como la fina capa superior de la corteza terrestre (litosfera), situada entre el lecho rocoso y la superficie. Está compuesto por partículas minerales, materia orgánica, agua, aire y organismos vivos [1].

El suelo es uno de los componentes fundamentales del medio ya que constituye la parte de la superficie terrestre sobre la que se asienta la vida vegetal y sobre la cual se implanta la mayor parte de las actividades humanas, siendo, además, la interfaz entre la tierra, el aire y el agua lo que le confiere capacidad de desempeñar tanto funciones naturales como de uso.

1.1.1 Formación del Suelo

El suelo se forma a través de un conjunto de procesos físicos, químicos y biológicos que tienen lugar sobre el medio rocoso original, produciendo la meteorización del mismo. La meteorización es la erosión producida en una roca por los agentes atmosféricos, los cambios de temperatura y en general por la intemperie. Se dice que es de tipo físico cuando se produce la disgregación de la roca por procesos mecánicos que las trituran mediante grietas o fisuras, y se dice que es de tipo químico cuando la descomposición de la roca se produce por procesos químicos (disolución, hidratación, hidrólisis, carbonatación y oxidación), que atacan los minerales que las constituyen transformándolos en otros.

En la formación del suelo intervienen, igualmente, otros factores como son los geológicos (naturaleza de la roca madre, erosión, sedimentación, etc.), climatológicos (temperatura, lluvia, viento, humedad, etc.) y biológicos (vegetación, fauna, etc.) [2].

1.1.2 Elementos de transición en suelos

Desde el punto de vista de su función biológica los elementos de transición pueden clasificarse en dos grandes grupos [3]:

- *Elementos esenciales.* Son necesarios para el desarrollo de la vida de determinados organismos Son requeridos en pequeñas cantidades o a nivel de vestigios. Algunos de ellos por encima de cierto límite en la ingesta se vuelven tóxicos. Dentro de este grupo se encuentran: Co, Cr, Cu, Fe, Mo; Mn, Ni; Se y Zn.
- *Elementos no esenciales.* Son aquellos que no poseen una función biológica conocida demostrable. Cuando aparecen en determinadas cantidades en los seres vivos, provocan disfunciones en sus organismos, por lo que resultan altamente tóxicos aún a muy bajas concentraciones. Además presentan la propiedad de acumularse (bioacumulación) en los organismos vivos. Entre ellos podemos incluir: As, Cd, Hg, Pb, Cu, Ni, Sb y Bi.

En general, los elementos de transición incorporados al suelo pueden seguir cuatro diferentes vías [4]:

- Pueden quedar retenidos en el suelo, ya sea disueltos en la solución sólida del suelo o bien fijados por procesos de adsorción, complejación y/o precipitación.
- Pueden ser absorbidos por las plantas y así incorporarse a las cadenas tróficas
- Pueden pasar a la atmósfera por volatilización.
- Pueden movilizarse a las aguas superficiales o subterráneas.

1.1.3 Contaminación del suelo

Se define al término contaminación, desde un punto de vista ambiental, a la alteración de las características físicas, químicas o biológicas de los factores medioambientales en grado tal que supongan un riesgo inaceptable para la salud humana o los ecosistemas.

La legislación vigente, define como SUELO CONTAMINADO todo aquel cuyas características físicas, químicas o biológicas han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes de carácter peligroso de origen humano, en concentración tal que comporte un riesgo para la salud humana o el medio ambiente, de acuerdo con los estándares que se determinen por el Gobierno [5]. Por lo tanto será necesario conocer cuáles son los estándares de contaminación del suelo para declarar, legalmente, un suelo como contaminado.

Se considera contaminante toda sustancia que tiene el potencial de presentar un riesgo de dañar a la salud humana o cualquier otro valor medioambiental.

La clasificación de agentes contaminantes según su efecto primario:

- **Contaminación física:** aquellos que originan variaciones en parámetros como temperatura y/o radiactividad.
- **Contaminación biológica:** aquellos que inducen a la proliferación de especies ajenas a los microorganismos presentes en el suelo de forma natural.
- **Contaminación química:** aquellos que por su persistencia, disponibilidad y/o elevada concentración alteren la composición originaria del suelo.

En esta sección se describe a la contaminación química, por estar directamente relacionada con las actividades desarrolladas durante este trabajo de tesis.

1.1.4 Contaminación química de suelos

El contenido de elementos de transición en suelos, debería ser únicamente función de la composición del material original y de los procesos edafogenéticos que dan lugar al suelo, pero la actividad humana incrementa el contenido de estos metales en cantidades considerables, siendo esta, sin duda, la causa más frecuente de su presencia a niveles tóxicos [6]. Cabe distinguir, por tanto dos tipos de procedencia para los elementos de transición:

- *Origen natural*. Los elementos de transición al meteorizarse, se concentran en los suelos. Estas concentraciones naturales de metales pueden llegar a ser tóxicas (dependiendo por ejemplo de la forma química en la que se encuentren que puede hacerlos biodisponibles), debido a que pueden ocasionar acumulación de algún metal en plantas y ocasionar efectos tóxicos para la cadena trófica.
- *Origen Antropogénico*. Las actividades humanas que provocan una modificación del contenido natural son muy variadas, vertidos industriales, vertidos procedentes de actividades mineras, aplicación de productos químicos agrícolas y lodos residuales, gases de combustión, emisión de partículas del tráfico y por último aunque no menos importantes los residuos sólidos de origen doméstico. Las mayores fuentes industriales incluyen fábricas de hierro y acero que emiten metales asociados con las menas de hierro, tales como el níquel por ejemplo. Por

otro lado, los elementos asociados con áreas muy industrializadas en general incluyen As, Cd, Cr, Fe y Ni.

1.2 CONTAMINACIÓN DE LOS SUELOS CON HIDROCARBUROS

1.2.1 Generalidades

Se denomina hidrocarburo a la familia de compuestos orgánicos que contienen en su estructura básica los elementos carbono e hidrógeno. Son los compuestos orgánicos más simples y pueden ser considerados como las sustancias principales de las que derivan todos los demás compuestos orgánicos.

Los hidrocarburos se clasifican en dos grupos principales, alifáticos y cíclicos. En los compuestos alifáticos, que contienen más de un átomo de carbono, los átomos de carbono están unidos entre sí formando una cadena lineal que puede tener una o más ramificaciones. En los compuestos cíclicos, los átomos de carbono forman uno o más anillos cerrados. Por otra parte, según el tipo de enlaces que exista entre los átomos de carbono, los hidrocarburos se clasifican en alcanos, alquenos y alquinos.

1.2.2 Petróleo

El petróleo es un líquido oleoso bituminoso de origen natural compuesto por diferentes sustancias orgánicas. También recibe los nombres de petróleo crudo, crudo petrolífero o simplemente “crudo”.

Se encuentra en grandes cantidades bajo la superficie terrestre y se emplea como combustible y materia prima para la industria química. Las sociedades industriales

modernas lo utilizan sobre todo para lograr la movilidad por tierra, mar y aire. Además, el petróleo y sus derivados se emplean para fabricar medicinas, fertilizantes, productos alimenticios, objetos de plástico, materiales de construcción, pinturas y textiles y para producción de energía eléctrica.

En la actualidad, los distintos países dependen del petróleo y sus productos; la estructura física y la forma de vida de las aglomeraciones periféricas que rodean las grandes ciudades son posibles gracias a un suministro de petróleo relativamente abundante y barato. Sin embargo, en los últimos años ha descendido la disponibilidad mundial de esta materia prima y su costo relativo ha aumentado. Es probable que, a mediados del siglo XXI, el petróleo ya no se use comercialmente de forma habitual [7].

1.2.3 Características

Todos los tipos de petróleo se componen de hidrocarburos, aunque también suelen contener unos pocos compuestos de azufre y de oxígeno; el contenido de azufre varía entre el 0,1 al 5%. El petróleo contiene elementos gaseosos, líquidos y sólidos. La consistencia del petróleo varía desde un líquido tan poco viscoso como la gasolina hasta un líquido tan espeso que apenas fluye. Por lo general, hay pequeñas cantidades de compuestos gaseosos disueltos en el líquido; cuando las cantidades de estos compuestos son mayores, el yacimiento de petróleo está asociado con un depósito de gas natural.

Existen tres grandes categorías de petróleo crudo: de tipo parafínico, de tipo asfáltico y de base mixta. El petróleo parafínico está compuesto por moléculas en las que el número de átomos de hidrógeno es siempre superior en dos unidades al doble del número de átomos de

carbono. Las moléculas características del petróleo asfáltico son los naftenos, que contienen exactamente el doble de átomos de hidrógeno que de carbono. El petróleo de base mixta contiene hidrocarburos de ambos tipos [7].

1.2.3.1 Origen del Petróleo

El petróleo se forma bajo la superficie terrestre por la acción combinada de dos principios fundamentales: la producción de hidrocarburos a partir de organismos vivos y la acción del calor sobre la materia orgánica formada biogénicamente. Así, los restos de organismos marino y en menor medida, los de organismos terrestres, se mezclan con las finas arenas y limos que caen al fondo en las cuencas marinas tranquilas. Estos depósitos, ricos en materiales orgánicos, se convierten en rocas generadoras de crudo. Este proceso comienza hace muchos millones de años, cuando surgieron los organismos vivos en grandes cantidades, y continúa hasta el presente. Los sedimentos se van haciendo más espesos y se hunden en el suelo marino bajo su propio peso. A medida que se van acumulando depósitos adicionales, la presión se multiplica por varios miles y la temperatura aumenta en varios cientos de grados. El cieno y la arena se endurecen y se convierten en esquistos y arenisca; los carbonatos precipitan y los restos de caparazones se convierten en caliza, junto a los tejidos blandos de los organismos muertos que se transforman en petróleo y gas natural.

Una vez formado el petróleo, fluye hacia arriba a través de la corteza terrestre porque su densidad es menor que la de las salmueras que saturan los intersticios de los esquistos, arenas y rocas de carbonato que constituyen dicha corteza. El petróleo y el gas natural

ascienden a través de los poros microscópicos de los sedimentos situados por encima. Con frecuencia acaban encontrando un esquisto impermeable o una capa de roca densa: así, el petróleo queda atrapado, formando un depósito [8].

Sin embargo, también ocurre que una parte significativa del petróleo no se topa con rocas impermeables, sino que brota en la superficie terrestre o en el fondo del océano. Entre los depósitos superficiales también figuran los lagos bituminosos y las filtraciones de gas natural [7-9].

1.2.3.2 Presencia de metales en el petróleo

El grado de enriquecimiento con elementos inorgánicos durante la *diagénesis* es función del tipo de materia orgánica, de sus propiedades físico-químicas, y de la duración de la exposición a soluciones conteniendo iones metálicos. El término *diagénesis* se refiere al proceso de formación de una roca sedimentaria compacta a partir de sedimentos sueltos que sufren un proceso de compactación y cementación. Este término aplicado al origen del petróleo, se refiere al proceso de alteración biológica, física y química de los fragmentos orgánicos enterrados debido al efecto de la presión y temperatura a elevadas profundidades. Eventualmente con el incremento de la temperatura a grandes profundidades, se inician las reacciones de rompimiento térmico y catalítico de la matriz orgánica para formar cientos de hidrocarburos (formación de kerógeno). En las rocas porosas, el agua con una elevada carga de oxígeno disuelto circula libremente, mientras los sedimentos de grano fino (arcilla, lodo calcáreo fino) constituyen rápidamente un medio cerrado. En este último tipo de rocas, se conserva la materia orgánica (roca madre) para posteriormente transformarse en petróleo

y gas. Una vez formado, el petróleo se ubica dentro de la estructura porosa de la roca generadora que por su propia naturaleza se encuentra ocupado por agua. Así, principalmente debido a la inmiscibilidad entre el petróleo y agua, se produce un fuerte aumento en la presión interna de la roca, que propicia la expulsión del petróleo por poros minúsculos que fracturan la matriz mineral a su salida aprovechando fallas preexistentes. Este contacto entre el petróleo y el agua, a menudo propician la formación de complejos organometálicos. Este proceso se verá afectado principalmente por la tasa de difusión del petróleo en la matriz mineral, la disponibilidad de elementos inorgánicos y las propiedades estructurales de la materia orgánica, que determinarán si la formación de complejos órgano metálicos se encuentra favorecida.

El grado de formación de complejos de un ion metálico específico está determinada por la configuración estructural, la protonación, y la flexibilidad física de la molécula orgánica. Así, en virtud de que el humus marino es la principal fuente de materia orgánica para la generación de petróleo, los principales grupos capaces de actuar como ligandos en esta materia son los grupos carbonilos (aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos) y grupos hidroxilos. La figura 1.1 ilustra esquemáticamente una interacción entre un ion metálico y una sustancia húmica a través de la dormación de dos enlaces [10].

Estructuras similares a los materiales húmicos marinos también se encuentran en sedimentos cercanos a la superficie que son probablemente los precursores de los kerógenos inmaduros (fracción orgánica contenida en las rocas sedimentarias). Dado que los kerógenos maduran mientras se encuentran enterrados, la flexibilidad molecular y los

potenciales sitios de enlace disminuyen debido al incremento de la aromaticidad y la disminución de las cadenas de ácidos grasos. Así, la formación de ligandos organometálicos dentro de los kerógenos es cada vez más limitada a medida que progresa la maduración [11].

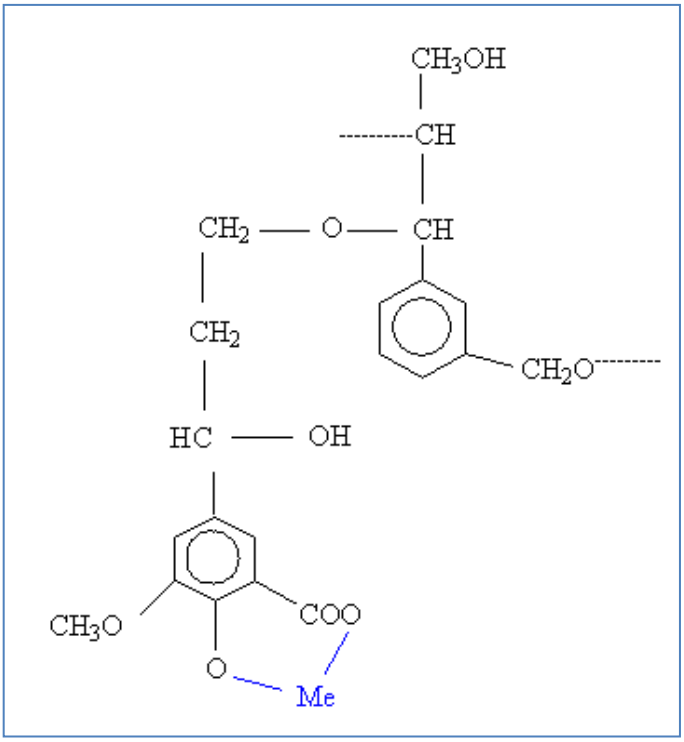


Figura 1.1. Representación de un complejo organometálico formado por interacción de un ion metálico con oxígenos reactivos de grupos funcionales de una molécula húmica.

Los metales que con más frecuencia se pueden encontrar formando parte de estos complejos organometálicos son V, Cu, Zn, Ni, Cd, Mo, Fe y Mn [12].

1.2.3.3 Evolución histórica del aprovechamiento del petróleo

Los seres humanos conocen los depósitos superficiales de petróleo crudo desde hace miles de años. Durante mucho tiempo se emplearon para fines limitados, como la impermeabilización de barcos, de tejidos o la fabricación de antorchas. En la época del renacimiento, el petróleo de algunos depósitos superficiales se destilaba para obtener lubricantes y productos medicinales, pero la auténtica explotación del petróleo no comenzó hasta el siglo XIX. Para entonces, la Revolución Industrial había desencadenado una búsqueda de nuevos combustibles y los cambios sociales hacían necesario un aceite bueno y barato para las lámparas. El aceite de ballena sólo era accesible para la clase social más alta, las velas de sebo tenían un olor desagradable y el gas del alumbrado sólo llegaba a los edificios de construcción reciente situados en zonas metropolitanas.

La búsqueda de un combustible mejor para las lámparas llevó a una gran demanda de "aceite de piedra" o petróleo, y a mediados del siglo XIX varios científicos desarrollaron procesos para su uso comercial. Por ejemplo, el británico James Young y otros comenzaron a fabricar diversos productos a partir del petróleo, aunque después Young centró sus actividades en la destilación de carbón y la explotación de esquistos petrolíferos. En 1852, el físico y geólogo canadiense Abraham Gessner obtuvo una patente para producir, a partir de petróleo crudo, un combustible para lámparas relativamente limpio y barato, el querosén [13].

Tres años más tarde, el químico estadounidense Benjamin Silliman publicó un informe que indicaba la amplia gama de productos útiles que se podían obtener mediante la destilación del petróleo. Con ello empezó la búsqueda de mayores suministros de petróleo.

Desde muchos años antes se sabía que en los pozos perforados para obtener agua o sal se producían, en ocasiones, filtraciones de petróleo, por lo que pronto surgió la idea de realizar perforaciones para obtenerlo. Los primeros pozos de este tipo se perforaron en Alemania entre 1857 y 1859, pero el acontecimiento que obtuvo fama mundial fue la perforación de un pozo petrolífero cerca de Oil Creek, en Pennsylvania (Estados Unidos), llevada a cabo por el Coronel Edwin L. Drake en 1859. Drake, contratado por el industrial estadounidense George H. Bissell, que también proporcionó a Silliman muestras de rocas petrolíferas para su informe, perforó en busca del supuesto "depósito matriz", del que parece ser surgían las filtraciones de petróleo de Pennsylvania occidental.

El depósito encontrado por Drake era poco profundo (21,2 m) y el petróleo era de tipo parafínico, muy fluido y fácil de destilar. El éxito de Drake marcó el comienzo del rápido crecimiento de la moderna industria petrolera. La comunidad científica no tardó en prestar atención al petróleo y se desarrollaron hipótesis coherentes para explicar su formación, su movimiento ascendente y su confinamiento en depósitos. Con la invención del automóvil y las necesidades energéticas surgidas en la Primera Guerra Mundial, la industria del petróleo se convirtió en uno de los cimientos de la sociedad industrial [12]. La Tabla 1.1 muestra un esquema de los actuales usos del petróleo según las diferentes fracciones de destilado.

Fracción	T. ebullición (°C)	N°de Carbonos	Usos
Gas	< 40	1 – 5	Domiciliario e industrial
Gasolina	40 - 180	6 – 10	Medios de transporte
Kerosene – Diesel	180 - 230	11 – 12	Calefacción y transporte
Aceites ligeros	230 - 305	13 – 17	Lubricantes y pinturas
Aceites pesados	305 - 405	18 – 25	Lubricantes
Vaselinas	405 – 515	26 – 38	Cremas y cosmética
Alquitranes y asfaltos	> 515	> 38	Pavimento

Tabla 1.1. Fracciones de petróleo y sus usos.

1.2.4 El Efecto Invernadero y el Agotamiento del Petróleo

El petróleo, sin lugar a dudas, ha sido el promotor del desarrollo tecnológico e industrial y del sustento económico global del siglo XX, debido a su uso masivo en el transporte y en la gran cantidad de productos derivados que se han desarrollado y que son de uso más que frecuente en la actualidad, tales como los plásticos, asfalto, aceites minerales y sus derivados, síntesis de compuestos orgánicos de muy amplia gama de usos, etc.

Sin embargo, este desarrollo tecnológico y uso global del petróleo en grandes escalas, ha producido dos serios inconvenientes que son desafíos actuales para la humanidad:

- problemas ambientales severos (principalmente aquellos derivados de los derrames de petróleo y el efecto invernadero).
- dependencia excesiva del petróleo.

En relación a los problemas ambientales, estos son de público conocimiento debido a los graves desastres ocurridos por el derrame de crudo en los mares durante los siglos XX y XXI, costando la pérdida de flora, fauna y recursos de vastas regiones en diferentes lugares del planeta. También es conocido el efecto invernadero, el cual surge como consecuencia del aumento de dióxido de carbono en el ambiente, generando un aumento significativo en la temperatura global del planeta.

El aumento del nivel CO_2 se debe a la combustión de material fósil confinado, con lo cual el gas producido supera la media histórica mundial y como consecuencia de ello, se ha superado la capacidad de absorción por parte de las plantas (a través del proceso de fotosíntesis) y del mar (por fijación coralina bajo la forma de $CaCO_3$). El aumento del CO_2 tuvo un crecimiento sin precedentes desde la década del 70 hasta la actualidad, sin proyecciones de descenso debido que el consumo de petróleo sigue también en ascenso sin esperanzas de que esto se revierta a largo plazo.

Con respecto a la actual dependencia del petróleo, se debe poner énfasis en que el petróleo es el motivo por el cual las grandes ciudades se sustentan, ya que las fuentes de alimentos que sostienen a sus habitantes, deben ser suministradas haciendo uso del petróleo (a través de sistema de trasporte de carga). La crisis del petróleo de los años 1970 surge como consecuencia de haberse superado la capacidad de reservas del recurso, de tal manera

que el planeta está alcanzando actualmente el final de la era del petróleo. Aún si se encontraran nuevos yacimientos en diferentes sitios del planeta, el petróleo hallado alcanzaría apenas para abastecer del recurso por un período breve de tiempo (algunas pocas décadas). El agotamiento del petróleo produciría un desequilibrio económico y social de proporciones sin precedentes, que generaría un cambio en el actual sistema social y urbano, obligando a los habitantes de las grandes ciudades a migrar hacia el campo, dado que el ser humano deberá producir sus propios alimentos o estar cerca de su fuente. Esta mirada, aunque apocalíptica, no está lejos de producirse, principalmente debido que no se advierte el empleo de energías alternativas en el mediano o largo plazo [12].

En la actualidad, la energía solar, eólica y mareomotriz generan potencia eléctrica para una muy escasa cantidad de habitantes y no se emplean para transporte. Las pilas de hidrógeno para vehículos se están utilizando de manera escasa en algunos vehículos híbridos a escala prototipo . El biodiesel (que podría reemplazar al combustible fósil actual) se produce utilizando materias primas empleadas para alimentos del hombre, utilizando además zonas fértiles cultivables o diezmando montes y bosques nativos [14-16].

La energía hidroeléctrica y nuclear son alternativas energéticas útiles, pero el principal problema de ellas es que vastas regiones del mundo dependen exclusivamente de centrales termoeléctricas, por lo que se requerirían de enormes inversiones y gran cantidad de tiempo para poder reemplazarlas [17].

1.3 ELEMENTOS DE INTERÉS AMBIENTAL EN PETRÓLEO

Existen importantes antecedentes referidos a la determinación de ciertos elementos de transición en petróleo crudo y algunos derivados. Así en 1949 habían sido desarrollados métodos para la determinación de Fe, Ni y V. La muestra era quemada y tratada con sulfato ácido de potasio y la solución acuosa obtenida era analizada por un procedimiento fotométrico. Las medidas estaban basadas en el desarrollo de color a través del empleo de reactivos específicos para cada elemento. El Fe era determinado como el complejo de Fe(II)-2,2'bipiridina, el Ni con la reacción con la dimetilglioxima, y el V por reacción con difenilbencidina. Los análisis eran realizados con una certeza de ± 10%, o mejor, en presencia de otros elementos interferentes como ocurre en el caso del petróleo. Las interferencias se minimizaban o eliminaban sin recurrir a técnicas de separación tradicionales, mediante la adición de sustancias enmascarantes. Los límites de identificación reportados para estos elementos fueron 0,005 mg expresado como pentóxido de vanadio, 0,007 mg como óxido de níquel y 0,01 mg de óxido férrico [18].

Luego en 1952, la incidencia de vestigios de metales en petróleo y en sus productos cobró considerable importancia para la industria, por lo que para evaluar la influencia de un dado metal o sus compuestos en el petróleo, se requirieron métodos analíticos de adecuada sensibilidad y exactitud. El método consagrado, descrito en el párrafo anterior, poseía ciertas limitaciones inherentes a errores por pérdida de materia, además de los excesivos tiempos y esfuerzos requeridos para el análisis propiamente dicho. Debido a estas razones se desarrolló un procedimiento fundamentado en la ignición de la muestra de petróleo y

medición de variables de combustión que permitió alcanzar una reproducibilidad de alrededor de ±10% en las cenizas. Sin embargo los métodos colorimétricos y espectrométricos habían probado ser adecuados para la determinación de metales individuales en cantidades del orden de los miligramos en cenizas en este tipo de muestras, adicionalmente estos métodos permitían sortear algunos de los problemas asociados con los métodos químicos indirectos [19].

En 1955, los vestigios de metales en algunos destilados de petróleo eran recuperados principalmente a través del método de calcinación húmeda, el cual consiste en la descomposición parcial con ácido sulfúrico, en vez del uso del método tradicional de calcinación seca. Se desarrolló un procedimiento de calcinación húmeda con ácido sulfúrico y nitrato de magnesio. Ni, V y Mg se pudieron cuantificar con exactitud en concentraciones de entre 0,1 a 2,0 mg/kg usando muestras de 10 a 50 gramos por detección espectrográfica. Este procedimiento también se podía aplicar para cantidades vestigios de Fe, Na y Cu [20].

En 1960, se desarrolló un procedimiento químico rápido para la determinación de vestigios de metales en petróleo. El método tenía una duración de menos de 2 horas; un operador podía realizar 15 muestras de petróleo por día para Fe, Ni y V. Este breve tiempo de análisis era posible por una combinación de calcinado rápido con perclorato de potasio y finalizando la cuantificación con una colorimetría directa. Se realizó un estudio espectrofotométrico y los resultados mostraron que la alfa-furil dioxima y la 3,3-

dimetilnaftidina eran reactivos excelentes para Ni y V, respectivamente. La 4,7-difenil-1,10-fenantrolina se utilizaba para la determinación de Fe [21].

Un método rápido para la determinación de Ni y V en petróleo y productos relacionados se desarrolló en 1961. Por la incineración de la muestra en presencia de ácido bencenosulfónico, los metales se retenían tan efectivamente como con un método con ácido sulfúrico, y el calcinado podía ser completado en tan sólo una fracción de tiempo. El procedimiento analítico se basaba en el uso de esta técnica de calcinado, seguida de una medición de las intensidades de líneas de rayos X de metales directamente desde las cenizas. Un estándar interno de Co se adicionaba al petróleo previo a ser calcinado. Para obtener la ceniza en una forma adecuada para las medidas con rayos X, ésta se disponía y lavaba en la superficie de un disco de filtro. El procedimiento requería menos de una hora y media para el análisis completo. Esta nueva técnica era especialmente valiosa en concentraciones por debajo de 2 mg/L [22].

Ya en el año 1984, cuatro tipos de petróleos densos: Boscan, Cerro Negro, Wilmington, y Prudhoe Bay, se examinaron por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución en combinación con detección por Absorción Atómica con Horno de Grafito (HPLC/GFAAS, High performace liquid chromatography coupled to graphite furnace atomic absorption spectrometry), para proporcionar una huella dactilar del V y una categorización por peso molecular de los compuestos de porfirina y no porfirina basados en el contenido de V. Los investigadores también intentaban realizar un estudio de especiación de V en los compuestos porfirina y no-porfirina de petróleos [23]. En el mismo año, se caracterizaron

fracciones de no porfirinas de V y de Ni en extractos de piridina/agua de cuatro tipos de petróleos densos usando Cromatografía Líquida de Alta Resolución de Fase Reversa (Reverse Phase, RP) acoplado con detección por Absorción Atómica con Horno de Grafito (RP-HPLC / GFAAS). Sobre las bases de la información de un rápido barrido espectral en el rango UV-Visible que indicaba una banda de absorbación asociada con fracciones conteniendo Ni y V por separado, los investigadores catalogaron compuestos de Ni altamente polares como las no-porfirinas en petróleos densos como los antes mencionados, y compuestos de no-porfirinas de V de baja polaridad [24].

En la década del ´90 se publicó una técnica nueva para la cuantificación directa de metales en crudos a través de plasma acoplado inductivamente con detector de masas (ICP-MS. Inductively coupled plasma-mass spectrometry). Esta metodología se basa en la formación de microemulsiones de petróleo en agua lo cual simplifica en gran medida la determinación de vestigios de metales en petróleo. Las ventajas del método de microemulsión ICP-MS incluyen una rápida detección multielemental, facilidad de preparación de muestras, estabilidad de muestras por largo tiempo y bajos límites de detección. La exactitud y la precisión son del orden de ± 3%. Los petróleos que contienen metales en el rango de concentraciones de 0,1 a varios órdenes de mg/kg se pueden analizar rutinariamente. El límite superior de este rango puede ser extendido por simple dilución acuosa del digesto de las muestras. Dado que las soluciones de muestra se encuentran en solución acuosa, se evita la eventual deposición de carbono en la interfase del espectrómetro de masa. Otros materiales derivados del petróleo como gasolinas,

combustibles diesel, aceites lubricantes, aceites residuales y asfaltenos pueden ser analizados con esta metodología [25].

El empleo de la Fluorescencia de Rayos X (FRX) para el análisis de muestras de materiales de las refinerías de petróleo e industrias químicas, comenzó a partir del año 1996. El objetivo era el desarrollo de procedimientos analíticos rápidos para la determinación de elementos presentes en niveles vestigios en partículas de emisión diesel de tamaño fraccionado, en materiales crudos para la producción de resinas (ureas y fenoles) y en muestras intermedias [26].

En 2002, se utilizó la espectroscopía de absorción atómica con llama de óxido nitroso – acetileno (N_2O/C_2H_2), para la cuantificación de V en petróleos incinerados y no incinerados de Venezuela. Los resultados experimentales sugieren que si la temperatura utilizada en la incineración de petróleo para remediación alcanza aproximadamente los 1000 °C, el V no puede ser removido del petróleo incinerado. Estos resultados se obtuvieron para el caso de contenedores abiertos, sobre derrames en superficies del agua y sobre suelos arenosos de tamaño de partícula fija [27].

En 2004, se propuso un método basado en la espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica (ETAAS) para la determinación de fracciones de V en diesel y asfalteno. A fin de evitar pérdidas analíticas observadas en el rango de los microgramos por litro para vestigios de metales en soluciones orgánicas, las muestras de diesel fueron estabilizadas como microemulsiones detergentes por el mezclado con soluciones de 1-propanol y ácido nítrico.

La fracción de asfalteno sólido se separó y se disolvió en diclorometano antes de mezclar esta solución con la solución de 1-propanol y ácido nítrico. Para diesel, el uso de las microemulsiones permitió llevar a cabo el análisis a partir de soluciones acuosas. Para asfaltenos, la calibración se realizó con soluciones analíticas preparadas con diclorometano, 1-propanol y ácido nítrico, mezclado con soluciones inorgánicas estándar. Fueron observados rangos lineales hasta 200 $\mu g\ L^{-1}$, además de límites de detección de 5 $\mu g\ L^{-1}$ y 4 $\mu g\ g^{-1}$ para diesel y asfalteno, respectivamente. Se obtuvieron buenos porcentajes de recuperación para V-ciclohexanobutiratos añadiendo muestras de diesel, además de resultados consistentes para las fracciones de asfaltenos, que fueron analizados frente a materiales de referencia certificados del NIST 1634c para elementos vestigio en petróleo [28].

También en el año 2004, varios métodos de preparación de muestra se investigaron para la determinación directa de Ni en petróleo usando espectrometría de absorción atómica con horno de grafito (GF-AAS). Se encontró que el xileno no es apropiado como solvente debido al corto tiempo de estabilidad de las soluciones y a la difícil eliminación de los residuos que genera en el horno de grafito, con la consiguiente contaminación del atomizador. Las soluciones de metil isobutil cetona (MIBK) exhibieron mejor estabilidad, pero la sensibilidad de la sal de Ni orgánica usada para la solución estándar mostró una gran variabilidad con el tiempo. Una emulsión de petróleo en agua usando Tritón X-100 como surfactante dio los mejores resultados. Usando espectrometría de absorción atómica con horno de grafito de fuente continua de alta resolución (HR-CS) GF-AAS, se observó

que hasta un 50% de Ni en petróleo, como la mayoría de las porfirinas de Ni de bajo peso molecular se perdieron por temperaturas de pirólisis mayores a 400 °C, mientras que el resto del Ni además del estándar de Ni fueron estables hasta los 1300 °C. La absorción de Ni en la línea secundaria de 232,138 nm se registró simultáneamente con la línea primaria a 232,003 nm, expandiendo el rango dinámico de trabajo en un orden de magnitud. La masa característica mayor fue m_0 = 27 pg (la masa característica representa la sensibilidad expresada en masa en el horno de grafito) y los límites de detección fueron alrededor de 70 ng g^{-1} de Ni en petróleo, basados en una emulsión de 2 g de petróleo en 10 mL. Se verificó la precisión del procedimiento analizando el material de referencia certificado NIST SRM 1634c, para elementos vestigio en petróleos residuales [29].

En 2006, se optimizó y aplicó un procedimiento para preparar muestras de petróleo como microemulsiones detergentes para la determinación de Mo, Zn, Cd, Si, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr y Co por espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, indcutively coupled plasma-optical emision spectrometry). Se utilizó n-propanol como un co-solvente permitiendo la formación de un sistema homogéneo y estable conteniendo petróleo y agua. La composición óptima de la microemulsión fue petróleo/n-propanol/agua/ácido nítrico concentrado en relación 6:70:20:4. Este procedimiento de fácil preparación de muestra, junto con una introducción eficiente de la muestra, utilizando un nebulizador Meinhard K3 y una cámara de spray ciclónica, permitió una rápida cuantificación de los analitos usando curvas de calibración preparadas con estándares acuosos. En este caso, se utilizó selenio como estándar interno para la corrección

de fluctuaciones de la señal y efectos de matriz. Además, se empleó oxígeno en el flujo de gas del nebulizador a fin de minimizar el desarrollo del carbono. Se consiguieron límites de detección en el rango de ng g^{-1} para todos los elementos. La metodología se analizó a través del análisis de materiales de referencia (SRM NIST 1634c, petróleo residual) y se obtuvieron recuperaciones entre 97,9% y 103,8%. Los resultados estuvieron de acuerdo con los obtenidos usando el procedimiento de descomposición ácida. Se obtuvo una precisión menor al 5% y los resultados indicaron que el método es adecuado para muestras de petróleo conteniendo bajas concentraciones de elementos vestigio [30].

1.4 LEGISLACIÓN VIGENTE

Ante el inminente crecimiento y desarrollo de la producción petrolera y los problemas de contaminación relacionados con la misma, desde hace algunas décadas existe la preocupación por parte de todos los países del mundo de proteger el ecosistema de los posibles daños que causan los residuos, tanto de la explotación como de la industrialización de todos los recursos naturales.

1.4.1 Legislación Internacional

En la cuestión de residuos peligrosos y desechos de la actividad industrial, hay que tener en cuenta los siguientes Tratados Internacionales, ratificados por la Ley en el Congreso Nacional.

1.4.1.1 Convenio de Basilea

Control de los movimientos transfronterizos de los desechos peligrosos y su Eliminación. Notificación previa y consentimiento. Aprobado por Ley 23922 (24/04/1991) y ratificado el 11/06/2004 [31].

Su ámbito de aplicación abarca una amplia variedad de desechos definidos como "desechos peligrosos" sobre la base de su origen o composición, o ambas cosas, y sus características, así como dos tipos de desechos definidos como "otros desechos" (desechos domésticos y cenizas de incineradores; artículo 1 y anexo II). Las disposiciones del Convenio giran en torno a los principales objetivos siguientes:

1. La disminución de la generación de desechos peligrosos y la promoción de la gestión ambientalmente racional de los desechos peligrosos, donde quiera que se realice su eliminación.
2. La restricción de los movimientos transfronterizos de desechos peligrosos, salvo en los casos en que se estima que se ajusta a los principios de la gestión ambientalmente racional.
3. Un sistema reglamentario aplicable a casos en que los movimientos transfronterizos son permisibles.

1.4.2 Legislación Nacional

1.4.2.1 Ley Nacional Nº 24.051

En el año 1991 se sancionó la Ley Nacional N° 24.051 de Residuos Peligrosos, promulgada el 8 de enero de 1992 [32]. La ley Nº 24.051 es aplicable parcialmente a los residuos patogénicos y en la parte penal, fue parcialmente derogada por la Ley 25.612 de Gestión Integral de Residuos Industriales y de Actividades de Servicios.

Esta Ley define en sus artículos algunos términos que resultan de utilidad para la correcta descripción del presente trabajo, así en sus artículos establece:

Art 2-"*Será considerado peligroso todo residuo que pueda causar daño, directa o indirectamente, a seres vivos o contaminar el suelo, el agua, la atmósfera o el ambiente general. ...*"

Art 3- "*Prohíbase la importación, introducción, y transporte de todo tipo de residuos provenientes de otros países al territorio nacional y sus espacios aéreo y marítimo…*"

Art 4- "*La autoridad llevará y mantendrá actualizado un Registro Nacional de Generadores y Operadores de Residuos Peligrosos, en el que deberán inscribirse las personas físicas o Jurídicas responsables de la generación, transporte, tratamiento y disposición final de residuos peligrosos.*"

Art 33- "*Plantas de tratamiento son aquellas en las que se modifican las características físicas, la composición química o la actividad biológica de cualquier residuo peligroso, de modo tal que se eliminen sus propiedades nocivas, o se recupere energía y/o recursos*

materiales, o se obtenga un residuo menos peligroso, o se lo haga susceptible de recuperación, o más seguro para su transporte o disposición final."

Dentro de los anexos de esta ley se contemplan varios tipos de desechos, tales como los resultantes del almacenamiento de hidrocarburos para combustible (mezclas y emulsiones de desecho de aceite y agua o de hidrocarburos y agua) e incluso los residuos resultantes de las operaciones de eliminación de desechos industriales. Esta ley legisla incluso las operaciones de eliminación de residuos peligrosos, entre las que contempla:

- Tratamiento de la tierra (como biodegradación de desperdicios líquidos o fangosos en suelos, etc.)
- Recuperación o regeneración de disolventes.
- Utilización como combustible (que no sea incineración directa) u otros medios de generar energía.
- Recuperación de componentes utilizados para reducir la contaminación.
- Regeneración o reutilización de aceites usados.
- Tratamiento de suelos en beneficio del mejoramiento ecológico.

1.4.2.2 Ley Nacional Nº 25.612

Esta ley establece presupuestos mínimos de protección ambiental conforme al artículo 41 de la Constitución Nacional en el año 2002 [33]. El Poder Ejecutivo vetó el primer párrafo del artículo 60 del proyecto aprobado por el Congreso que derogaba la Ley Nacional N° 24.051. Su veto parcial convierte a la Ley Nacional N° 24.051 de residuos

peligrosos en su ley complementaria, lo que deja a ambas leyes vigentes, pero la Ley N° 25.612 subordina a la Ley N° 24.051 como su ley complementaria. Las disposiciones de la presente Ley establecen los presupuestos mínimos de protección ambiental sobre la gestión integral de residuos de origen industrial y de actividades de servicio, que sean generados en todo territorio nacional y sean derivados de proceso industriales o de actividades de servicio. Se entiende por proceso industrial, toda actividad, procedimiento, desarrollo u operación de conservación, reparación o transformación en su forma, esencia, cantidad o calidad de una materia prima para la obtención de un producto final mediante la utilización de métodos industriales. Se entiende por actividad de servicio, toda actividad que complementa a la industrial o que por características de los residuos que genera sea asimilable a la anterior, en base a los niveles de riesgo que determina. Establece también las responsabilidades y obligaciones del tratamiento adecuado y la disposición final de los residuos industriales (a cargo del generador de residuos).

1.4.3 Legislación Provincial

A nivel provincial están vigentes varias leyes que buscan adecuar la legislación provincial al marco establecido por las leyes nacionales e internacionales actuales. Así, se encuentran vigentes la Ley Provincial Nº 5395 (1999) en la que la provincia de Corrientes adhiere a lo establecido en la Ley Nacional Nº 24.051, la Ley Provincial Nº 3979 (1985) que establece el régimen para la protección del medio ambiente y habilitación de establecimientos industriales, además de la Ley Provincial 5067 (1997) que establece una herramienta para la gestión administrativa ambiental, en la búsqueda del desarrollo

sustentable de la provincia. La presente Ley establece como autoridad de aplicación al Instituto Correntino del Agua y del Ambiente (ICAA).

Tal como puede observarse, existe una gran variedad de leyes que versan sobre los temas ambientales por lo que se plantea la necesidad de homogeneizar la forma de presentación de la información requerida por las normas legales vigentes de orden nacional y provincial para los Informes de Impacto Ambiental. Así, el ICAA estableció un marco ordenado para la elaboración y análisis de informes y posterior emisión de declaraciones de impacto ambiental En los temas relacionados con la actividad minera y gestión ambiental de tierras y suelos, el ICAA legisla y sanciona mediante lo establecido en la Resolución Ministerial Nº 417 (2006).

En el Anexo VII se establecen los valores guías de calidad de suelos, según los destinos (Tabla 1.2). Esta resolución establece además los niveles guía de calidad de agua, suelo y aire que son tenidos en cuenta para realizar las actividades de evaluación de impacto ambiental.

Un aspecto llamativo de la legislación es la ausencia absoluta de la espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente u otros métodos analíticos relevantes que han sido empleados exitosamente en los últimos años para la cuantificación de elementos de transición en petróleo y suelos, entre las técnicas recomendadas para la determinación de los elementos considerados. Finalmente, resulta importante destacar que dicha ley no propone niveles guía para suelos contaminados y luego bioremediados, tal es el caso de algunas de las muestras del presente estudio.

Sustancia	CAS #	Uso agrícola	Uso residencial
Antimonio (Total)	7440-36-0	20	40
Arsénico (Total)	7440-38-2	20	50
Bario (Total)	7440-39-3	750	2000
Berilio (Total)	7440-41-7	4	8
Boro	7440-42-8	2	
Cadmio (Total)	7440-43-9	3	20
Cinc (Total)	7440-66-6	600	1500
Cobalto	7440-48-4	40	300
Cobre (Total)	7440-50-8	150	500
Cromo (Total)	7440-47-3	750	800
Cromo (+6)	18540-29-9	8	
Estaño	7440-31-5	5	300
Fluoruro (Total)	16984-48-8	200	2000
Mercurio (Total)	7439-97-6	0,8	20
Molibdeno	7439-98-7	5	40
Níquel (Total)	7440-02-0	150	500
Plata (Total)	7440-22-4	20	40
Plomo (Total)	7439-92-1	375	1000
Selenio (Total)	7782-49-2	2	10
Talio (Total)	7440-28-0	1	
Vanadio	7440-62-2	200	

Tabla 1.2. Niveles guía calidad de suelos (concentraciones expresadas en peso seco). Res. Ministerial Nº 417/06 – ICAA – Provincia de Corrientes.

1.5 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

El presente trabajo se ha realizado para abordar y determinar la contaminación producida por el uso histórico de terrenos destinados al almacenamiento de combustibles

derivados del petróleo de la ex usina de la ciudad de Corrientes. La misma ocupa un predio de aproximadamente cuatro manzanas (40.000 m^2) sobre la costa del río Paraná. La construcción es de tipo industrial con un estilo propio del funcionalismo inglés inaugurado en el año 1920. Actualmente, las estructuras están desmanteladas o inundadas dependiendo de los sectores, la usina funcionó durante varias décadas, sin embargo lleva otras tantas abandonada. Fue cedida y expropiada en numerosas ocasiones en los últimos 50 años, pasando del Estado Provincial al Nacional y viceversa.

Figura 1.2. Imagen actual de la fachada del edificio de la ex-usina de Corrientes donde puede observarse el estado de abandono.

En el sector posterior del predio (aproximadamente a 300 m de la costa del río) se encuentra un terreno separado por una calle asfaltada del correspondiente a la usina, donde el establecimiento tenía instalados al menos ocho tanques para almacenamiento de fuel-oil conectados mediante cañerías subterráneas con las maquinarias de la usina y con un muelle de aproximadamente 150 m sobre el canal del Río Paraná desde donde se descargaba el combustible desde barcazas.

Figura 1.3. Tanque de fuel-oil de la ex-usina de Corrientes, donde se observa la cercanía de las construcciones urbanas (Julio/2011)

A fines del año 2011, luego de largas contiendas legales y algunos incidentes ambientales (en el año 2010 se observaron manchas de combustible en las aguas del Río Paraná provenientes del contenido de dichos tanques), la Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación autorizó el desmantelamiento de dichos tanques. Los trabajos se finalizaron en febrero de 2012, y si bien la orden enviada por el ministerio ordenaba la remoción completa de las cañerías subterráneas presentes en el terreno, las mismas no pudieron ser removidas completamente por lo que se procedió al sellado mediante soldadura de tapa de acero galvanizado y posterior instalación de una base de hormigón de al menos 30 cm de espesor.

Figura 1.4. Imagen tomada de los medios de difusión masiva del momento en que se realizaban los trabajos de desmantelamiento de los tanques de la ex-usina.

El predio donde se encontraban dichos tanques ha sido en parte rellenado y en otros sectores bioremediados a través de procedimientos biológicos, en sitios abiertos y delimitados, utilizando diferentes tipos de cepas de bacterias capaces de degradar el material petrolífero derramado. Este procedimiento de bioremediación permite una reducción significativa del contenido de hidrocarburos totales en el suelo tratado. Sin embargo, el aporte de especies inorgánicas presentes en el petróleo, podrían generar contaminación a largo plazo y no son evaluadas ni se encuentran legisladas aún en el país. Tal es el caso de ciertos elementos de transición, los cuales podrían permanecer en el suelo por largos períodos de tiempo sin degradarse, o escurrir a la cuenca del Río Paraná por lixiviación, o infiltrarse en napas subterráneas o movilizarse a otros cursos de agua. Estas especies conforman un pasivo ambiental cuyo impacto es aún poco conocido.

Por esta razón, y en virtud de ausencia de antecedentes científicos referidos a la presencia de elementos de transición en suelos contaminados por derrames de combustibles derivados del petróleo, sumado a la escasez de normativa vigente que regule el contenido

de dichos elementos, el objeto de esta tesis ha sido realizar un aporte al conocimiento de la concentración de estas especies en un sector que representa una problemática de vigencia actual. El análisis del impacto ambiental causado por dichos elementos, permitirá recomendar futuros usos seguros de dicho terreno que por su ubicación privilegiada, existen distintos intereses con diferentes propuestas para su aprovechamiento.

1.6 BIBLIOGRAFÍA

[1] García G.N. and S. N. García, *Quimica Agricola Quimica Del Suelo Y De Nutrientes Esencial*. Mundi-Prensa Libros, **2013**

[2] Casanova Olivo, E. *Introducción a la ciencia del suelo*, 2º ed. Venezuela: CDCH UCV, **2005**

[3] Aras N. K. and O. Y. Ataman, *Trace element analysis of food and diet*. Royal Society of Chemistry, **2006**

[4] Domínguez Núñez, M. T. "Elementos traza en el sistema planta-suelo : implicaciones para la ecología de especies leñosas y la restauración de zonas degradadas," **2009**

[5] Desaules, A.; "Critical evaluation of soil contamination assessment methods for trace metals" *Sci. Total Environ.*, vol. 426, pp. 120–131, **2012**

[6] Chen, T. B.; J. W. C. Wong, H. Y. Zhou, and M. H. Wong, "Assessment of trace metal distribution and contamination in surface soils of Hong Kong" *Environ. Pollut.*, vol. 96, pp. 61–68, **1997**

[7] Morrison, R.T.; Boyd, R.N. *Química Orgánica*. Quinta Edición. Fondo Educativo Interamericano. Estados Unidos, **1990**

[8] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Agencia para Sustancias Tóxicas y Registros de Enfermedades. USA, **1995**

[9] Vives, I.; Grimalt, J.; Guitart, R. *Los hidrocarburos aromáticos policíclicos y la salud humana*. Apuntes de Ciencia y Tecnología, 3, 45-51, **2001**

[10] Manahan, S.E. *Environmental Chemistry*. Sixth Edition. Lewis Publishers. Estados Unidos, **1994**

[11] Kenney, J.F.; Kutcherov, V.A.; Bendeliani, N.A. and Alekseev V.A. "The evolution of multicomponent systems at high pressures: VI. The thermodynamic stability of the hydrogen–carbon system: The genesis of hydrocarbons and the origin of petroleum" *PNAS* 99 (17) 10976-10981, **2002**

[12] Speight J.G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. Fifth Edition. CRC Press. Estados Unidos, **2014**

[13] Pratt, L.M.; Comer, J.B.; Brasell, S.C. *Geochemistry of organic matter in sediments and sedimentary rocks*. Society for Sedimentary Geology. Estados Unidos, **1992**

[14] Velasco J.G. *Energías renovables*. Reverte, **2009**

[15] Viloria J. R. *Energías renovables. Lo que hay que saber*. Ediciones Paraninfo, S.A., **2013**

[16] Sardón J.M. *Energías renovables para el desarrollo*. Editorial Paraninfo, **2003**

[17] Restrepo N. J. F. *Diccionario Ambiental.* ECOE Ediciones, **2007**

[18] Wrightson, F.M. "Determination of Traces of Iron, Nickel and Vanadium in Petroleum Oils". *Anal. Chem.*, 21 (12) 1543-1545, **1949**

[19] Karchmer, J.H.; Gunn, E.L. "Determination of Trace Metals in Petroleum Fractions". *Anal. Chem.*, 24 (11) 1733-1741, **1952**

[20] Gamble, L.W.; Jones, W.H. "Determination of Trace Metals in Petroleum". *Anal. Chem.*, 27 (9), 1456-1459, **1955**

[21] Forrester, J.S.; Jones, J.L. "Rapid Chemical determination of iron, Nickel and Vanadium in Petroleum Oils". *Anal. Chem.* 32 (11) 1443-1446, **1960**

[22] Shott, J.E. Jr.; Garland, T.J.; Clark, R.O. "Determination of Traces of Nickel and Vanadium in Petroleum Distilates". *Anal. Chem.* 33 (4) 506-510, **1961**

[23] Fish, R.H.; Komlenic, J.J. "Molecular Characterization and Profile Identifications of Vanadyl Compounds in Heavy Crude Petroleums by Liquid Chromatography / Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry". *Anal. Chem.* 56 (3) 510-517, **1984**

[24] Fish, R.H.; Komlenic, J.J.; Wines, B. K. "Characterization and Comparison of Vanadyl and Nickel Compounds in Heavy Crude Petroleums ans Asphaltenes by Reverse – Phase and Size- Exclusion Liquid Chromatography / Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrimetry". *Anal. Chem.* 56, 2452-2460, **1984**

[25] Lord, C.J. "Determination of Trace Metals in Crude Oil by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Microemulsion Sample Introduction". *Anal. Chem.* 63 (15) 1594-1599, **1991**

[26] Vilhumen, J.K.; von Bohlem, A.; Schmeling, M.; Klockenkämper, R.; Klockow, D. "Total Reflection X – Ray Fluorescence analyses of samples from oil refining and Chemical Industries". *Spectro. Acta Part B* 52, 953-959, **1996**

[27] Guidroz, J. M.; Sneddon, J. "Fate of Vanadium Determined by Nitrous Oxide – Acetylene Flame Atomic Absorption Spectrometry in Unburned ans Burned Venezuelan Crude Oil". *Microchem. J.* 73, 363-366, **2002**

[28] Aucélio, R.Q.; Doyle, A.; Pizzorno, B.S.; Tristao, M.L.; Campos, R.C. "Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Method for the Determination of Vanadium in Diesel and Asphaltene Prepared as Detergentless Microemulsions". *Microchem. J.* 78, 21-26, **2004**

[29] Vale, M.G.R.; Damin, I.C.F.; Klassen, A.; Silva, M.M.; Welz, B.; Silva, A.F.; Lepra, F.G.; Borges, D.L.G.; Heitmann, U. "Method Development for the Determination of Nickel in Petroleum using Line – Source and High – Resolotution Continuum – Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry". *Microchem. J.* 77, 131-140, **2004**

[30] De Souza, R.M.; Meliande, A.L.S.; Da Silveira, C.L.P.; Aucélio, R.Q. "Determination of Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr and Co in Crude Oil using

Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry and Sample Introduction as Detergentless Microemulsions". *Microchem. J.*82, 137-141, **2006**

[31] República Argentina. Ley Nacional Nº 23.922 de Desechos Peligrosos.

[32] República Argentina. Ley Nacional Nº 24.051 de Residuos Peligrosos.

[33] República Argentina. Ley Nacional Nº 25.612 de Gestión Integral de Residuos Industriales.

CAPITULO II

ESPECTROSCOPÍA DE EMISIÓN ATÓMICA

Tabla de contenido – ESPECTROSCOPÍA DE EMISIÓN ATÓMICA

2.1 FUNDAMENTOS 38

2.2 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA POR PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-OES) 40

2.2.1 La fuente de plasma acoplado inductivamente 41

2.2.2 Introducción de la muestra 43

2.2.3 Atomización e ionización de los analitos 44

2.2.4 Espectros y aspecto del plasma 47

2.2.5 Principales ventajas y limitaciones de la ICP-OES 47

2.3 BIBLIOGRAFÍA 50

2.1 FUNDAMENTOS

La espectroscopía de emisión (OES) se basa en la producción y detección de espectros de línea emitidos durante el proceso de desexcitación radiactiva de electrones que sufren transiciones entre niveles excitados superiores y niveles excitados inferiores o el nivel fundamental. Esos electrones pertenecen a las órbitas externas de los átomos y se llaman electrones ópticos. Los espectros de línea son específicos de cada elemento y la adecuada selección de una línea y su aislamiento por medio de un sistema dispersivo permite al analista verificar la presencia de ese elemento y determinar su concentración. Un

espectrómetro de emisión atómica por plasma inductivo de argón consiste en una fuente de radiación, un sistema de introducción de muestras, un sistema óptico dispersivo, un detector y la correspondiente electrónica para adquisición, procesamiento y edición de resultados, un esquema de estas etapas se ilustra en la figura 2.1.

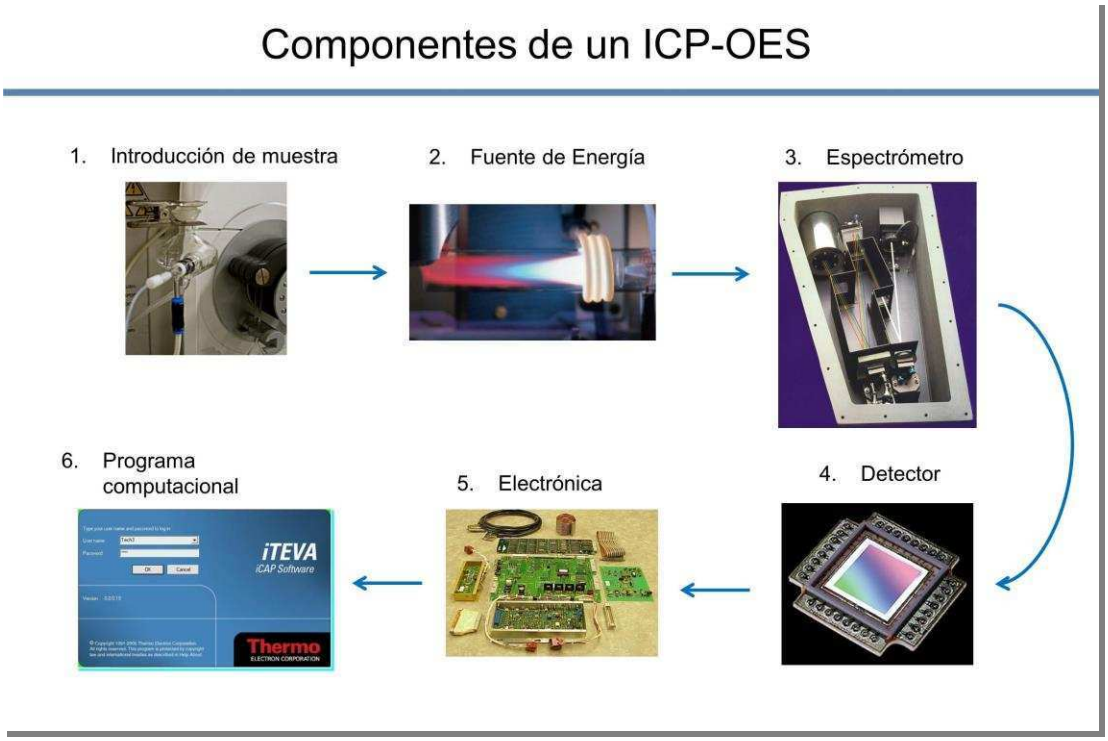


Figura 2.1. Esquema simplificado de las partes de un ICP-OES

En principio, la espectroscopía de emisión atómica puede ser utilizada para el análisis multielemental de muestras de naturaleza variada, esto impulsado por la gran variedad y versatilidad de los sistemas de introducción de muestra disponibles, permitiendo el análisis de muestras en sus tres estados de agregación (gas, líquido y sólido). Asimismo, los bajos límites de detección que proporciona esta técnica, amplios rangos de trabajo analíticos (incluyendo cuatro órdenes de concentración) y las múltiples fuentes de excitación posibles,

han hecho que la espectroscopia de emisión atómica se haya convertido en un método de análisis multielemental universalmente utilizado [1-5].

En este trabajo la determinación de elementos de interés ambiental a nivel de vestigios en los suelos estudiados se realizó mediante Espectroscopía de Emisión Óptica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES). En los siguientes subsecciones se realiza una descripción general de la metodología analítica empleada.

2.2 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA POR PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-OES)

Por definición un plasma es una mezcla gaseosa conductora de la electricidad que contiene una concentración significativa de cationes y electrones, siendo la concentración de ambos tal que la carga neta se aproxima a cero. En el plasma de argón que se emplea en los análisis de emisión, los iones Ar^+ y los electrones son las principales especies conductoras, aunque los cationes de la muestra también están presentes pero en menor cantidad.

Los iones Ar^+, una vez que se han formado en el plasma, son capaces de absorber suficiente potencia de una fuente externa, como para mantener un nivel de temperatura en el que la ionización adicional sustenta el plasma indefinidamente; la temperatura puede alcanzar los 10.000 ºK. A diferencia de una llama, un plasma una vez encendido necesita que se le suministre energía en la forma de campo eléctrico para ionizar las partículas de gas y mantener el plasma de forma estable, el que a la vez transmitirá parte de esa energía a la muestra para proceder a la atomización, ionización y excitación de los átomos e iones,

los que re-emitirán radiación electromagnética de longitud de onda característica. En función de la forma en que se administra el campo eléctrico al plasma, las diferentes técnicas se pueden clasificar en tres grandes grupos:

- Plasma de corriente directa (DCP - direct current plasma) la misma se suministra a través de dos electrodos que se encuentran en contacto con el gas inerte.[6]
- Plasma acoplado inductivamente (ICP – inductively coupled plasma) [7]
- Plasma inducido por microondas (MIP) el que produce un plasma a través de la aplicación de microondas requiriendo que la muestra se encuentre en estado gaseoso. [8]

En espectroscopía de plasma de argón se ha empleado como fuente de alimentación el *plasma acoplado inductivamente* (ICP de su sigla en inglés *inductively coupled plasma*), que es la fuente que parece ofrecer mayores ventajas en relación con los niveles de sensibilidad alcanzables y escasa presencia de interferencias químicas [9-10].

2.2.1 La fuente de plasma acoplado inductivamente

La Figura 2.2 representa un esquema de una fuente de plasma acoplada inductivamente, conocida como *antorcha.* Consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo a través de los cuales fluye una corriente de argón con un caudal total comprendido entre 11 y 17 L/min.; el diámetro del tubo más grande es aproximadamente de 2,5 cm. Rodeando la parte superior de este tubo se encuentra una bobina de inducción refrigerada por agua, alimentada por un generador de radiofrecuencia capaz de producir una potencia de 2 kw a unos 27 MHz. La

ionización del argón que fluye se inicia por medio de una chispa que proviene de una bobina Tesla.

Los iones resultantes y sus electrones asociados interaccionan entonces en el campo magnético oscilante que se produce por la bobina de inducción. Esta interacción hace que los iones y los electrones dentro de la bobina se muevan en trayectorias anulares cerradas; el calentamiento óhmico es una consecuencia de la resistencia a este movimiento.

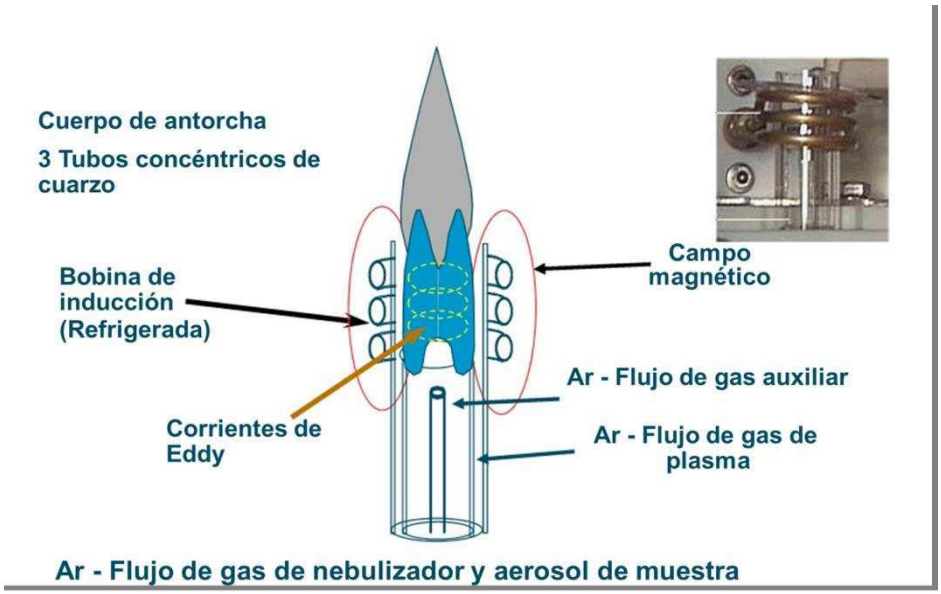


Figura 2.2. Antorcha típica para una fuente de plasma acoplado inductivamente.

La temperatura del plasma así formado es suficientemente elevada como para hacer necesario el aislamiento térmico del cilindro externo de cuarzo. Para lograr este aislamiento, se hace fluir argón en forma tangencial alrededor de las paredes del tubo. El caudal de argón es de unos 5 a 15 L/min. El flujo tangencial enfría las paredes interiores del tubo central y centra el plasma radialmente [11].

2.2.2 Introducción de la muestra

La entrada de la muestra en el plasma debe realizarse en forma de gas, vapor o aerosol, que contienen gotas o partículas sólidas muy pequeñas, entre 8 y 10 µm de diámetro. Así, la muestra es introducida vía nebulizador dentro de la antorcha utilizando un flujo transportador de Ar de aproximadamente 1 L/min. Se pueden utilizar varios tipos de nebulizadores para generar aerosoles a partir de muestras líquidas: nebulizador concéntrico, nebulizador Babington, nebulizador de flujo cruzado y nebulizador ultrasónico. Cada tipo de nebulizador presenta características diferentes respecto a eficiencia, tolerancia a altas cargas de sales y estabilidad.

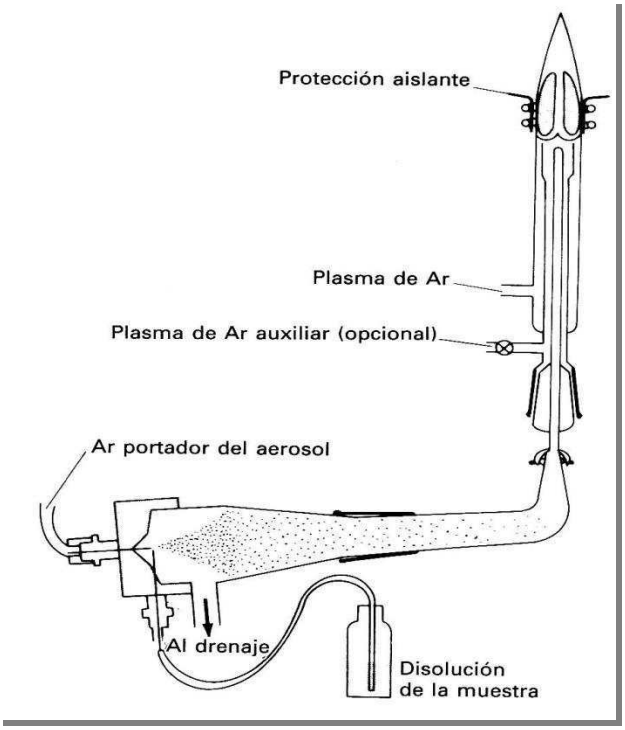


Figura 2.3. Esquema de un nebulizador típico para la inyección de la muestra en una fuente de plasma.

Existe una amplia variedad de técnicas de introducción de la muestra en la ICP-OES. Además de los nebulizadores convencionales de los que se hablará más abajo, se utilizan otras formas de nebulizacioón tales como: nebulización por formación de aerosol térmico o termo-spray, evaporación electrotérmica, generación de hidruros, ingreso directao de muestra sólida directa utilizando ablación laser, etc. [12-13]. Sin embargo, el método de introducción de muestra más comúnmente utilizado es la nebulización neumática. El sistema incluye, además del nebulizador, una cámara de expansión de spray, situada entre el nebulizador y la antorcha, cuya función es la de evitar que las gotas de mayor tamaño producidas en el aerosol lleguen al plasma. La Figura 2.3 muestra uno de estos dispositivos típico.

2.2.3 Atomización e ionización de los analitos

En las técnicas de emisión atómica, la fuente de excitación tiene dos roles: el primer paso consiste en la atomización de la muestra a ser analizada, con el propósito de obtener átomos libres, usualmente en el estado fundamental; el segundo consiste en la excitación de los átomos a estados de energía superiores (Figura 2.4). Una fuente ideal usada para espectroscopía de emisión debe tener un excelente desempeño analítico y eficientes características instrumentales [14-15]. Para ello, es esencial además que la fuente de producción de átomos posea una elevada temperatura ya que la intensidad de la emisión depende de la cantidad de átomos en el estado excitado. Esto marca una diferencia con las técnicas de absorción atómica en las que se requiere una alta población de átomos en el

estado fundamental y requieren, por ende, una menor temperatura de la fuente de producción de vapor atómico.

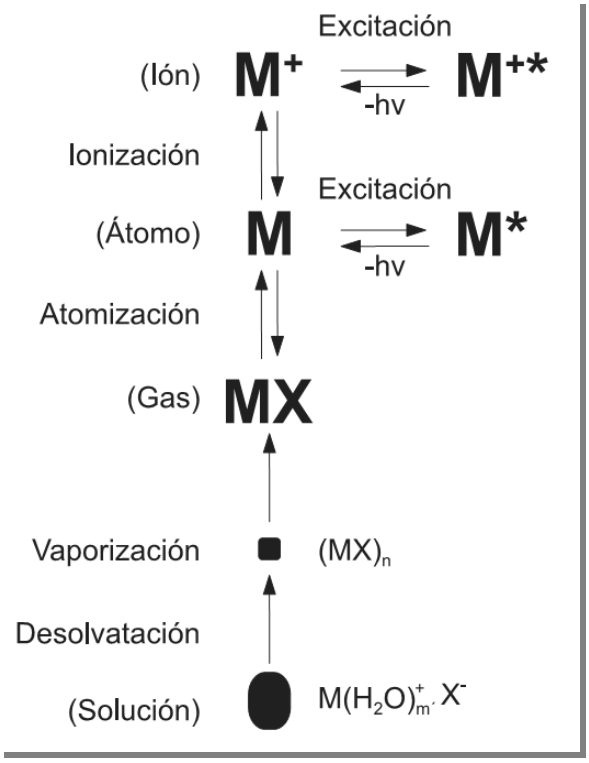


Figura 2.4. Proceso que tiene lugar cuando una gota de muestra es introducida en la corriente del plasma.

En la Figura 2.5 se visualizan las temperaturas en varias zonas del plasma. En el momento en que los átomos de la muestra alcanzan el punto de observación, habrán permanecido unos 2 milisegundos a temperaturas comprendidas entre 4.000 y 10.000 ºK. Estos tiempos y temperaturas son aproximadamente dos o tres veces mayores que los que se dan en las llamas de combustión más caloríficas (acetileno-óxido nitroso de alrededor de

2800 ºC) que se utilizan en los métodos de absorción atómica por las razones expresadas más arriba.

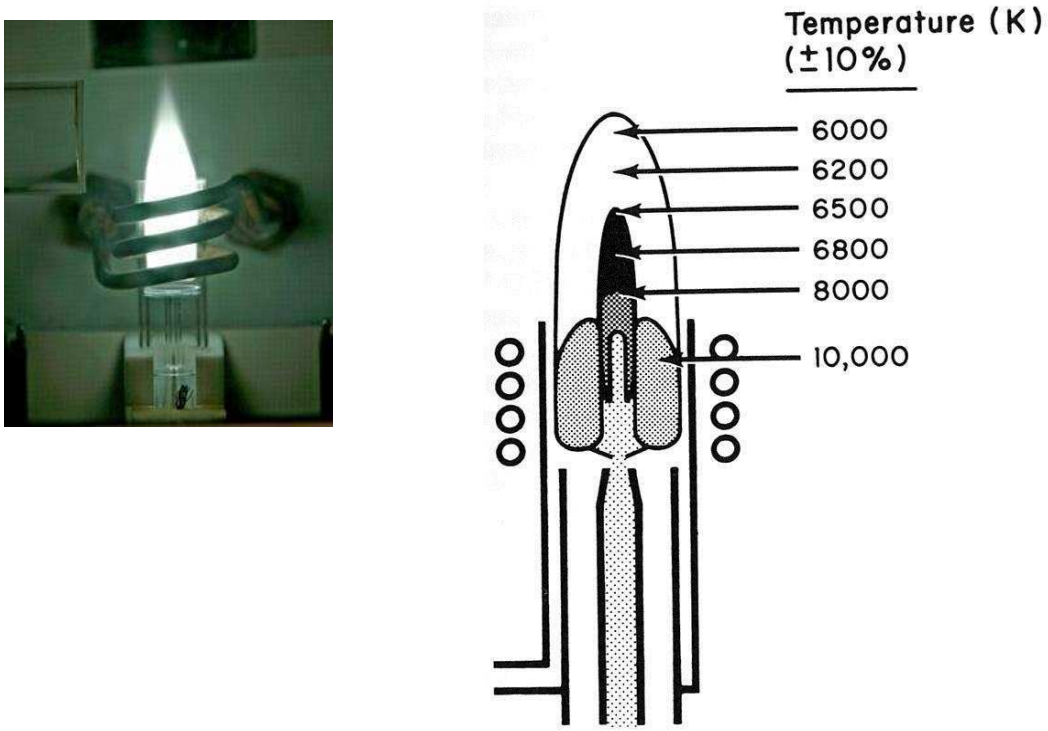


Figura 2.5. Corte transversal de un plasma con el correspondiente perfil de temperaturas.

El espectro de emisión es más complejo ya que se produce la emisión de átomos y, en algunos casos, iones. Por otro lado, ofrece la posibilidad de cuantificación simultánea que no es posible por técnicas como las espectroscopías de absorción atómica que son necesariamente secuenciales [16].

2.2.4 Espectros y aspecto del plasma

Un plasma típico tiene un núcleo no transparente, blanco brillante y muy intenso, que termina en una cola en forma de llama, de color verde para el plasma de Ar. Las observaciones espectrales por lo general se hacen a una altura de 15 a 20 mm por encima de la bobina de inducción. En esta zona la radiación de fondo está claramente libre de las líneas del argón y resulta adecuada para el análisis. La mayoría de las líneas más sensibles de los analitos en esta zona del plasma provienen de iones como: Ca^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{3+} y Mn^{2+}.

El gas usado para generar el plasma (gas del plasma) argón; como cualquier gas noble, es monoatómico, tiene altas energías de ionización (15,76 eV), y es químicamente inerte. Por lo tanto emite un espectro muy simple en contraste con la llama, en donde se observan primariamente espectros moleculares, y tiene la capacidad de excitar e ionizar a la mayoría de elementos de la tabla periódica. Adicionalmente, no se forman compuestos estables entre el Ar y los analitos [13].

2.2.5 Principales ventajas y limitaciones de la ICP-OES

Como se mencionó antes, en la espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente, se alcanza una temperatura mucho más alta que el de las llamas ordinarias de combustión utilizadas en la espectroscopia de absorción atómica. Su elevada temperatura, su estabilidad y su entorno químico inerte de Ar, eliminan gran parte de las limitaciones para excitar gran cantidad de elementos que se encuentran en sistemas de

llamas convencionales. Entre las principales ventajas que presenta la ICP-OES se puede mencionar [15, 17-18]:

- Se pueden obtener buenos espectros para la mayoría de los elementos con las mismas condiciones de excitación, y en consecuencia, es posible realizar determinaciones multielementales de manera simultánea.
- Las fuentes más energéticas del plasma permiten la determinación de bajas concentraciones de elementos que tienden a formar compuestos refractarios (esto es, compuestos que son muy resistentes a la descomposición térmica o por otros tratamientos rigurosos) tales como boro, fósforo, tungsteno, uranio, circonio y niobio.
- Permiten la determinación de no metales como Br, I y S.
- Los dispositivos de carga acoplados (del inglés charge-coupled device o CCD detector) permiten una lectura continua de todo el espectro de longitudes de onda, ofreciendo la posibilidad de seleccionar múltiples líneas para un elemento dado, aumentando así la confiabilidad de los resultados y minimizando a la vez la posibilidad de interferencias espectrales.
- Los métodos que se basan en fuentes de plasma poseen un rango de trabajo analítico de tres a seis órdenes de magnitud, permitiendo la determinación de un amplio rango de concentraciones de analito sin dilución o preconcentración (por ejemplo el rango de concentración para el análisis de Zn, de 0,04 a 10 μg/mL), a diferencia de los métodos de absorción atómica, que solo abarcan uno o dos

órdenes. El rango de trabajo analítico se define como el rango de concentración sobre el cual pueden obtenerse resultados cuantitativos sin recalibrar el sistema. Un amplio rango de trabajo analítico constituye una ventaja sobre otros métodos dado que ahorra el tiempo de análisis que se emplea en calibrar y puede reducir los errores de manipulación de la muestra si las diluciones se mantienen a un mínimo.

- La precisión frecuentemente alcanzada es superior al 1%
- Requieren menor tiempo de análisis por muestra.

Los plasmas se usan exclusivamente en modo emisión (no absorción), porque la temperatura es bastante alta como para que la población de átomos excitados sea suficiente como para generar una señal de valor analítico. En los instrumentos de ICP se pueden determinar de forma rutinaria muchos elementos simultáneamente, ya que en la actualidad existen equipos tanto sea de barrido espectral como con sistemas detectores de arreglo de diodos. Sin embargo, la espectroscopía de emisión atómica por plasma frente a los sistemas de absorción atómica presenta algunas limitaciones que se enumeran a continuación [18-19]:

- El espectro de emisión de ICP puede ser complejo y por lo tanto, ocurren frecuentemente interferencias espectrales de los elementos de la matriz, de especies moleculares o del gas argón. Estas pueden ser minimizadas utilizando espectrómetros de alta resolución. Adicionalmente, se han desarrollado métodos complejos de corrección para compensar estos efectos.

- Elevado costo de instalación y operativo del sistema especialmente debido al alto consumo de Ar.
- Requiere mayores volúmenes de inyección de muestra

2.3 BIBLIOGRAFÍA

[1] Skoog, D. y Leary, J. *Análisis Instrumental*. Mc Graw-Hill, Madrid, España. **1994**

[2] Robinson J. W. *Undergraduate Instrumental Analysis*. Marcel Decker. Inc. New York, USA. **1974**

[3] Harris D. C. *Análisis Químico Cuantitativo*. Editorial Reverté S.A. 2ª edición, Madrid, España. **2001**

[4] Skoog, D.A; West, D.M; Holler, F.J. *Química Analítica*. Sexta Edición. McGraw-Hill. México. **1997**

[5] Kellner, R.; Memet, J.; Otto, M.; Valcarcel, M. and Widmer, H. *Analytical Chemistry*, Wiley-VCH, Veinheim, Germany. **2004**

[6] Dean J.R. *Atomic Absorption and Plasma Spectroscopy*, 2nd Edition, ACOL Series, Wiley, Chichester, UK, **1997**

[7] Thompson M. and Walsh J. N. *A handbook of inductively coupled plasma spectrometry*. Viridian Publishing, **1983**

[8] Skogerboe R. K. and Coleman G. N. "Microwave plasma emission spectrometry". *Anal. Chem.*, 48 (7) 611A–622, **1976**

[9] Lajunen, L.H.J. *Spectrochemical Análisis by Atomic Absorption and Emissión*. Royal Society of Chemistry. Cambridge. **1992**

[10] Jarvis I. and Jarvis K. E. "Plasma spectrometry in the earth sciences: techniques, applications and future trends" *Chem. Geol*. 95 (1–2) 1–33, **1992**

[11] Montaser A. and Golightly D. W. *Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*. United States: VCH Publishers, **1987**

[12] Hill S. J., *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*. John Wiley & Sons, **2008**

[13] Coutinho, C.A. and Thomsen, V. "Spectrometers for Elemental Spectrochemical Analysis, Part IV: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometers". *Spectroscopy* 26 (9) 44-52, **2011**

[14] Dean J. R. *Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*. John Wiley & Sons, UK, **2005**

[15] Gauglitz G. and Vo-Dinh T. *Handbook of Spectroscopy*. John Wiley & Sons, **2006**

[16] Ximenez Herraiz, L. *Espectroscopía de Absorción Atómica*. Publicaciones Analíticas. Madrid. **1980**

[17] Barnard T.W., Crockett M.I., Ivaldi J.C., Lundberg P.L., Yates D.A., Levine P.A. and Sauer D.J. "Solid-state detector for ICP-OES" *Anal. Chem.* 65 (9) 1231-39, **1993**

[18] Vandecasteele C. and Block C.B. *Modern Methods for Trace Element Determination.* Wiley & Sons, Chichester, **1993**

[19] Nolte J. *ICP Emission Spectrometry.* Wiley & Sons, Chichester, **2003**

CAPITULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

Tabla de contenido – MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 TOMA DE MUESTRA 54

3.1.1 Localización de puntos de muestreo 54

3.1.2 Profundidad de muestreo 56

3.1.3 Muestras por punto de muestreo 57

3.1.4 Preservación de las muestras 58

3.2 PRETRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS 58

3.3 DETERMINACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES TOTALES DE ELEMENTOS INORGÁNICOS EN MUESTRAS DE SUELO 60

3.3.1 Materiales y reactivos 60

3.3.2 Instrumentos 60

3.3.3 Control de calidad de los resultados 62

3.4 INDICADORES DE CONTAMINACIÓN GEOLÓGICA 66

3.4.1 Índice de geoacumulación (Igeo) 66

3.4.2 Índice de carga de polución (PLI) 67

3.4.3 Grado de contaminación (Cdeg) 68

3.5 BIBLIOGRAFIA 68

3.1 TOMA DE MUESTRA

3.1.1 Localización de puntos de muestreo

El terreno a muestrear posee una superficie de 12.000 m^2, en la actualidad se han retirado los tanques de fuel-oil, que se encontraban en el mismo y se han sellado herméticamente las cañerías subterráneas. Existían en el lugar un total de 9 tanques metálicos de aproximadamente 140 m^3 de capacidad cada uno, dispuestos de manera tal que ocupaban aproximadamente la mitad sur del terreno. En la Figura 3.1 y 3.2, se puede observar un mapa para describir la ubicación geográfica del terreno en estudio.

Se seleccionaron un total de 8 puntos de muestreo distribuídos en el terreno (por duplicado), realizando sobre la superficie a muestrear un trazado perpendicular de distancias regulares y tomando las muestras en los puntos de intersección (Figura 3.3). Adicionalmente se seleccionaron tres puntos de muestreo en predios aledaños, que fueron considerados como suelos testigos (libres de contaminación por hidrocarburos). La teoría de muestreo aplicada fue de muestreo aleatorio sistemático [1-2].

Figura 3.1. Vista aérea de la ciudad de Corrientes y ubicación del terreno correspondiente a los tanques de la Usina.

Figura 3.2. Vista aérea de la ubicación geográfica de los terrenos a muestrear y superficie señalada (color azul)

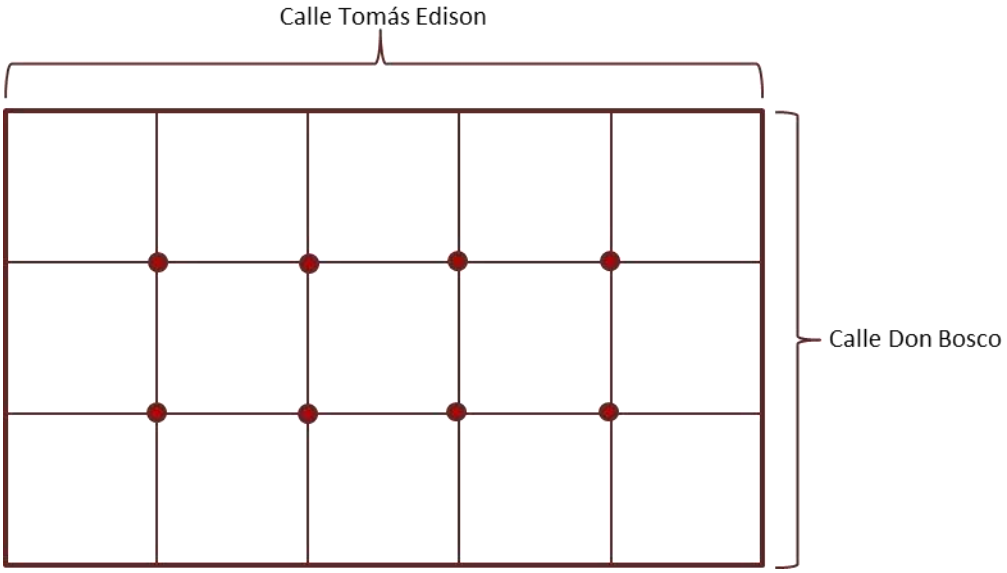


Figura 3.3. Esquema del muestreo aleatorio sistemático realizado en los terrenos objeto de estudio.

Resulta importante señalar que hubo que recurrir a este tipo de muestreo dado que al momento de la toma de muestras los tanques de combustible ya habían sido desmantelados,

y el terreno había sido rellenado. Por ello, no se pudieron conseguir referencias sobre la ubicación histórica de los mismos excepto por testimonios de algunos vecinos del lugar. En consecuencia, el muestreo aleatorio sistemático permite tener una visión más acabada y completa de la composición química del terreno a analizar [3].

3.1.2 Profundidad de muestreo

En general, los suelos desarrollan una estructura secuencial en capas distintas según la profundidad, denominadas horizontes. Este hecho se produce principalmente debido a la infiltración de agua edáfica y, en menor medida, a una meteorización química, así como a la actividad orgánica. El conjunto de los horizontes, es denominado perfil y da una idea de la estructura global de un suelo [4].

Los distintos horizontes del suelo pueden distinguirse visualmente y tienen diferentes propiedades físicas y químicas dependiendo del proceso de formación del mismo. Básicamente, en un suelo pueden distinguirse tres horizontes. De menor a mayor profundidad son los siguientes:

Horizonte A: Está constituido por partículas minerales y materia orgánica fresca y parcialmente descompuesta. Es una zona del suelo donde se produce mucha lixiviación, principalmente de sales de Fe, Al y Mn. Contrarrestando la acumulación de materia orgánica procedente de organismos vivos, tiene lugar una transferencia de compuestos orgánicos sencillos hacia horizontes más profundos. En este horizonte predominan los materiales silícicos.

Horizonte B: Se produce la acumulación de los compuestos de lixiviación procedentes del horizonte A. En esta región tiene lugar una lixiviación moderada y la oxidación de materia orgánica. Este horizonte, contiene óxidos de Fe(III), por lo que acostumbra a tener una cierta coloración entre amarilla y marrón. Así mismo, hay presencia predominante de silicatos laminares.

Horizonte C: Es el más profundo y se caracteriza por la práctica inexistencia de lixiviación. En esta zona de meteorización pobre, se observa la presencia de material poco particulado.

En este trabajo, el suelo estudiado corresponde a terrenos rellenados con una capa superficial de aproximadamente 20 cm de espesor que corresponde al Horizonte A. Por esta razón, todas las muestras para este estudio fueron tomadas a profundidades entre 30 – 50 cm de profundidad, correspondiente al actual horizonte B y que es donde se espera detectar la posible presencia de sustancias contaminantes debido al uso histórico de los terrenos.

3.1.3 Muestras por punto de muestreo

En cada punto de muestreo se extrae una muestra compuesta por al menos 3 sub-muestras de aproximadamente 200 g cada una, tomadas a distintas profundidades entre 30 – 50 cm. Primero se remueve la capa superficial de plantas y hojarasca fresca (1 -3 cm) de un área de aproximadamente 40 × 40 cm, luego se introduce la pala hasta alcanzar la profundidad deseada y se transfieren las submuestras a un balde de plástico limpio. Las herramientas se limpian con agua destilada después de la recolección de cada submuestra. En todos los casos se remueven piedras, raíces gruesas, lombrices y/o insectos presentes en

el suelo. Cada porción de suelo se desmenuza con la mano cubierta con guantes de látex. Al final, las submuestras se van mezclando en el balde hasta completar aproximadamente 1 kg de suelo que, finalmente, se transfiere a una bolsa plástica que se rotula inmediatamente.

3.1.4 Preservación de las muestras

El tiempo transcurrido entre la toma de las muestras y su posterior análisis ha de ser el mínimo posible con objeto de que las propiedades de las muestra permanezcan inalteradas. En este trabajo, las muestras fueron conservadas en bolsas plásticas con cierre hermético hasta el momento de análisis en heladera a temperatura entre 4 – 6 ºC.

3.2 PRETRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS

Una vez arribadas las muestras al laboratorio son secadas en estufa de aire forzado a 40 ºC hasta humedad higroscópica, durante 48-72 hs. A continuación se homogenizan las mismas en molino de bolas de ágata y se tamizan hasta obtener una granulometría de 0,5 mm.

Previamente al análisis de las muestras de suelo por espectrometría de emisión atómica, las mismas deben ser sometidas a un proceso de mineralización para la destrucción de la materia orgánica. En este trabajo, la digestión de muestras de suelo es realizada de acuerdo al procedimiento de la norma EPA 3051 A utilizando un sistema de microondas de alta performance marca ETHOS ONE (Milestone, Sorisole, Italy) [5]. Los métodos EPA describen claramente los requisitos del dispositivo de digestión por microondas, así como establecen protocolos siguiendo una química definida para cada tipo de muestra, además de

fijar claramente los rangos de temperatura de reacción versus tiempo. Estos requisitos no sólo son cumplidos por ETHOS®, sino también por las especificaciones de los recipientes. Los métodos EPA preinstalados y listos para utilizar en la biblioteca de sistema hacen que el trabajo del usuario con el sistema de digestión por microondas sea fácil y seguro. El sistema trabaja con un concepto de sensor innovador. Todas las temperaturas de las muestras al igual que las presiones internas son medidas y visualizadas individualmente y en tiempo real. No se utilizan sondas inmersas o sensores mecánicos – el sistema utiliza principios de medición ópticos. Para la digestión, 500 mg de material de muestra secado son pesados en un recipiente de microondas PM60. El PM60 es un recipiente fabricado con polímeros de flúor de alta calidad que permite realizar la digestión de muestras con microondas a elevadas presiones. Resulta adecuado para una amplia gama de aplicaciones y se puede manejar con mucha facilidad, ya que sólo consiste de unas cuantas partes individuales. El recipiente PM60, posee una capacidad de 60 ml, trabaja a niveles de presión de de 40 bar y temperaturas de 210 ºC. La influencia de los métodos de digestión es comprobada utilizando varias mezclas de ácido mineral como, por ejemplo, sólo HNO_3 y una mezcla de HNO_3:HCl (9:3), ambos ácidos en calidad para análisis. El método EPA 3051 A no está previsto para lograr una descomposición total de la muestra, en virtud de la no utilización de HF por lo que no se descompondrían los silicatos, sin embargo permite obtener muy buenos resultados. Esta norma establece un calentamiento hasta 175 °C durante 10 min de tiempo total. Después del período de enfriamiento, los recipientes se abren cuidadosamente y ventilan en una campana extractora de humos. Luego, las muestras se llevan a volumen con agua desionizada hasta alcanzar los 50 mL y se analizan

directamente en el espectrómetro de emisión atómica por plasma. Paralelamente a la digestión de muestras se realizan ensayos de blanco de reactivos, siguiendo el mismo procedimiento, para asegurar el control de calidad del proceso.

3.3 DETERMINACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES TOTALES DE ELEMENTOS INORGÁNICOS EN MUESTRAS DE SUELO

3.3.1 Materiales y reactivos

Todo el material de vidrio y de polipropileno fue lavado cuidadosamente antes de su utilización por inmersión en un baño de HNO_3 al 10% v/v durante 24 hs y luego enjuagado varias veces con agua desionizada proveniente de un equipo de ósmosis inversa.

Los diferentes pHs se midieron utilizando un pHmetro de mesada marca Altronix TPX-I (U.S.A.) con un electrodo de vidrio combinado con electrodo de referencia de Ag/AgCl. Las mediciones de volumen se realizaron utilizando matraces volumétricos de borosilicato marca I.V.A (Argentina). Las mediciones de microvolúmenes para la preparación de soluciones se realizaron con pipetas automáticas de succión (Eppendorf AG, Alemania).

3.3.2 Instrumentos

Las concentraciones de 14 elementos minerales fueron determinadas usando un espectrómetro ICP-OES Varian Vista-PRO Serie EL05083717, que opera entre 167-785 nm, con calibración automática y periódica. Este instrumento posee un excelente desempeño en la determinación simultánea elemental. Posee un detector en formato CCD

(Charge Coupled Devices) (CCDs) con la ventaja de capturar todo el espectro de longitudes de onda en una lectura sin escanear con lo que se ahorra tiempo y costo de argón. Este instrumento posee un sistema de visión radial, el plasma está ubicado en forma vertical permitiendo una inmediata salida de los vapores para reducir la posibilidad del bloqueo del tubo del inyector. La posibilidad de disponer de espectros completos permite seleccionar líneas alternativas, el equipo posee una elevada resolución óptica [7 pm (10^{-12} m)]. Las interferencias espectrales más complejas se resuelven mediante el método de corrección inter-elemento (IEC). El método IEC determina un coeficiente entre la sensibilidad de un analito y la de uno o varios interferentes a la longitud de onda del analito. Se combina luego con la medida de la concentración del interferente tomada en una línea no interferida, para de esa forma calcular la concentración del analito. Este método puede ser empleado con cualquier interferencia, incluso con solapamientos totales de bandas de emisión. Adicionalmente se aplican sistemas de corrección de interferencias polinómica y corrección de fondo simultánea mediante software provisto por el fabricante. En síntesis, este instrumento permite realizar el análisis de muestras complejas en forma rápida, segura, con muy buena resolución y sensibilidad adecuada. Un breve resumen de las condiciones operacionales puede observarse en la tabla 3.1.

Parametro	Valor
Generador de RF	40,68 MHz
Potencia	1,0 kW
Flujos de Argon	Refrigerante 8,5 L/min Auxiliar 1,0 L/min Nebulizador 0,65 L/min
Velocidad de succión de muestra	1.5 mL/min
Nebulizador	Nebulizador concéntrico de cuarzo
Intercambiador de spray	Ciclónico de vidrio
Altura de observación	15 mm
Tiempo de espera entre muestras	30 s

Tabla 3.1. Parámetros instrumentales para la medición por ICP-OES

3.3.3 Control de calidad de los resultados

Con el objeto de controlar la calidad los resultados con la metodología analítica aplicada, en este trabajo se realizaron los siguientes métodos de validación de resultados.

1) Calibración instrumental
2) Precisión del método
3) Adición de estándar interno
4) Adición de estándar o muestra fortificada
5) Estudio comparativo de desempeño de la técnica analítica utilizada con técnica de referencia

3.3.3.1 Calibración instrumental

Para poder cuantificar los analitos se realizaron curvas de calibración para cada elemento con 5 valores de concentraciones distintas en solución de HNO_3 (2%). En general se intenta que la matriz de los estándares sea lo más similar posible a la matriz de la muestra. Cada blanco y patrón utilizado se leyó por triplicado mediante nebulización directa de los mismos. Las diluciones se realizaron a partir de soluciones estándar certificadas para espectrometría atómica, marca TraceCERT®, adquiridas a Sigma-Aldrich® de Argentina. Se utilizaron soluciones multi y monoelementales para ICP, seis soluciones stock monoelementales de 1000 mg/L de Ba, Be, Pb, Ti, Sb y Tl; además de una solución stock multielemental que contiene 100 mg/L de cada uno de los elementos Cr, Mn, Fe, Co, V, Ni, Cu, Zn, Ag y Cd.

Simultáneamente con las curvas de calibración se realizaron 11 blancos de procedimiento con el objeto de determinar los MDLs (MDL del inglés Method Detection Limits) para cada elemento. Los MDLs se definen como la menor concentración que un proceso analítico puede diferenciar confiablemente del ruido instrumental. Para estimar este parámetro se consideró un valor de concentración cuya señal analítica correspondió a 3 veces la desviación estándar de la medida de estos blancos (S_B), los mismos han sido preparados y analizados en diferentes días y de manera no consecutiva. Se debe tener en cuenta que estos límites son afectados por diversos factores, tales como: la sensibilidad del instrumento o límite de detección instrumental (LDI), las interferencias espectrales y la contaminación por los reactivos analíticos, por lo que deben ser determinados

empíricamente para ser tenidos en cuenta a la hora de cuantificar los contenidos de los distintos analitos [6].

3.3.3.2 Precisión del método

La precisión de un método analítico representa el parámetro que refleja el grado de concordancia que existe entre un conjunto de valores obtenidos al realizar una serie de medidas repetitivas o independientes unas de otras bajo condiciones específicas. Teniendo en cuenta las condiciones en que se realizan las medidas, se puede distinguir a la reproducibilidad y repetitividad del método. La *repetitividad* establece que se obtengan resultados de ensayos mutuamente independientes mediante el mismo método aplicado a la muestra a analizar, en el mismo laboratorio, con el mismo equipamiento y por el mismo operador en un intervalo corto de tiempo. Es una medida de la varianza interna y refleja la precisión máxima que se puede obtener con un dado método analítico. La *reproducibilidad* requiere que se obtengan resultados de ensayos independientes mediante el mismo método aplicado a la muestra a analizar en diferentes condiciones como diferentes laboratorios, o diferentes equipos o diferentes operadores. Los estimadores de la precisión que se han utilizado en este trabajo son la desviación estándar (s), y la desviación estándar relativa (RSD) (expresada de manera adimensional en %).

3.3.3.3 Adición de estándar interno

En esta técnica se añade un volumen fijo de un elemento elegido como patrón interno tanto en muestras, blancos y patrones. En este trabajo, el elemento elegido fue el In, debido

a que este elemento se ioniza casi en un 100% y es raramente encontrado en muestras de origen ambiental. A continuación, se determinan las respuestas del analito y del estándar interno, y se calcula el cociente de las dos respuestas. Es esperable que si varía algún parámetro que afecte a las respuestas medidas, dichas respuestas (del analito y estándar interno) se verán afectadas en igual proporción.

3.3.3.4 Adición de estándar

Este método consiste en agregar una concentración conocida de estándar de cada elemento a una muestra problema de composición ya determinada. A continuación se repite el proceso de medida químico y la señal obtenida se deberá a la cantidad de analito originalmente presente en la muestra sumada a la cantidad agregada. Con los resultados obtenidos se calcula el porcentaje de recuperación. El propósito de este método es generalmente corregir la presencia de posibles efectos de interferencias debidas a la matriz de la muestra y que afectan la pendiente de la curva de calibrado.

3.3.3.5 Estudio comparativo de desempeño de la técnica analítica utilizada con técnica de referencia

Con el objeto de comparar y validar los resultados obtenidos, tres muestras fueron seleccionadas al azar y enviadas a determinar sus composiciones multielementales en un laboratorio de referencia utilizando espectrometría de masas acoplada a plasma inducido (ICP-MS), técnica que posee límites de detección más bajos, y que ha permitido establecer

la exactitud de los resultados obtenidos. Los resultados obtenidos fueron comparados mediante la realización de prueba o contraste de medias a un 95% de confiabilidad [7].

3.4 INDICADORES DE CONTAMINACIÓN GEOLÓGICA

3.4.1 Índice de geoacumulación (Igeo)

Este índice, introducido por Müller (1979) con el objetivo de determinar en qué medida se extienden los metales trazas en suelos y sedimentos, ha sido empleado por varios autores [7]; su expresión matemática es:

$$I_{geo} = \log_2 C_n/1{,}5 \times B_n$$

Donde:

C_n: Concentración del elemento químico en el suelo.

B_n: Fondo geoquímico de referencia del elemento de acuerdo con su contenido medio mundial.

1,5: Constante que representa las fluctuaciones de una sustancia dada en el ambiente y la influencia antropogénica.

El Índice de geoacumulación (Igeo) es una medida para la cantidad de carga o bioelementos admitida por un sedimento o un suelo y relaciona las cargas actuales con las anteriores a la civilización actual [8].

Para la caracterización del Igeo propuesto, en la carga de metales pesados de un sedimento se buscan los valores del fondo geoquímico. Para integrar las variaciones

naturales y las pequeñas cantidades antropogénicas, se multiplica la concentración del fondo geológico con el factor 1,5 para alcanzar el límite superior de la clase menor "0" (prácticamente sin carga). Al duplicar ese valor se obtiene el límite superior de la próxima clase, y cada duplicación produce el límite superior de la clase siguiente.

Índice de geoacumulación		
Igeo	Clase de Igeo	Calidad del sedimento
Alrededor de 0	0	Prácticamente sin contaminación
>0-1	1	Poco contaminado
>1-2	2	Medianamente contaminado
>2-3	3	Entre medianamente y fuertemente
Contaminado		
>3-4	4	Fuertemente contaminado
>4-5	5	Muy fuertemente contaminado
>5	6	Extraordinariamente contaminado

3.4.2 Índice de carga de polución (PLI)

El índice de polución, propuesto por Tomlison en 1980 [9], ha sido usado para referir las concentraciones de metales pesados; su expresión matemática es:

$$PLI = (CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \ldots \times CF_n)^{1/n}$$

Donde *n* resulta la cantidad de elementos traza analizados en el sitio, y *CF* es el factor de contaminación, que se calcula mediante la siguiente relación:

$$CF = {C_n}/{B_n}$$

Según los resultados obtenidos se informa:

PLI = 0 Indica un nivel de suelo limpio

PLI = 1 Indica un leve nivel de contaminación

PLI > 1 indica un nivel de deterioro progresivo del suelo

3.4.3 Grado de contaminación (Cdeg)

La medida del grado de contaminación global de las áreas de estudio se define como la sumatoria de los factores de contaminación (CF) obtenidos para cada metal analizado [10]:

$$C_{deg} = CF_1 + CF_2 + CF_3 \ldots + CF_n$$

Hakanson (1980) distingue 4 grados de contaminación, entre 8 y 32 (modificadas):

$C_{deg} < 8$: Bajo grado de contaminación.

$8 \leq C_{deg} \leq 16$: Moderado grado de contaminación.

$16 \leq C_{deg} \leq 32$: Considerable grado de contaminación.

$C_{deg} \geq 32$: Grado de contaminación muy elevado.

3.5 BIBLIOGRAFIA

[1] Cámara, C.; Fernández Hernando, P.; Martín-Estaban, A.; Pérez-Conde, C.; Vidal, M. *Toma y Tratamiento de Muestras*. Editorial Síntesis S.A. Madrid. **2004**

[2] Smith, K.A.; Mullins, C.E. *Soil Analysis*. Marcell Dekker. New York. **1991**

[3] Petersen L., P. Minkkinen, and K. H. Esbensen, "Representative sampling for reliable data analysis: Theory of Sampling," *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 77 (1–2) 261–277, **2005**

[4] García G. N. and S. N. García, *Química agrícola química del suelo y de nutrientes esencial*. Mundi-Prensa Libros. **2013**

[5] Altundag H. and M. Tuzen, "Comparison of dry, wet and microwave digestion methods for the multi element determination in some dried fruit samples by ICP-OES.," *Food Chem. Toxicol. Int. J. Publ. Br. Ind. Biol. Res. Assoc.* 49 (11) 2800–7, **2011**

[6] Brereton R.G., *Applied chemometrics for scientists*. John Wiley and Sons, **2007**

[7] Miller J.N. and J. C. Miller, *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. Pearson Prentice Hall, **2005**

[8] Barbieri M., G. Sappa, S. Vitale, B. Parisse, and M. Battistel, "Soil control of trace metals concentrations in landfills: A case study of the largest landfill in Europe, Malagrotta, Rome," *J. Geochem. Explor.*, 143, 146–154, **2014**

[9] Desaules A., "Critical evaluation of soil contamination assessment methods for trace metals," *Sci. Total Environ.* 426, 120–131, **2012**

[10] Cheng H., M. Li, C. Zhao, K. Li, M. Peng, A. Qin, and X. Cheng, "Overview of trace metals in the urban soil of 31 metropolises in China," *J. Geochem. Explor.* 139, 31–52, **2014**

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla de contenido – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 PROCEDIMIENTO 70

4.1.1 Calibración Instrumental 72

4.2 CALIDAD ANALÍTICA 73

4.2.1 Adición de estándar interno 73

4.2.2 Adición de estándar 74

4.2.3 Comparación de resultados con método de referencia 75

4.3 DETERMINACIÓN MULTIELEMENTAL EN MUESTRAS DE SUELOS ESTUDIADOS 76

4.3.1 Indicadores de contaminación del suelo 83

4.4 BIBLIOGRAFÍA 85

4.1 PROCEDIMIENTO

Las concentraciones de 14 elementos a nivel de vestigios en muestras de suelo fueron determinadas mediante espectrometría de emisión atómica por plasma inducido. Las muestras fueron digeridas previamente en sistema cerrado asistido por microondas.

La espectrometría de emisión se basa en la producción y detección de espectros de líneas emitidos durante los procesos de desexcitación radiactiva de electrones que sufren transiciones entre niveles excitados superiores y niveles excitados inferiores. Los espectros de líneas son específicos para cada elemento y la adecuada selección de una línea y su aislamiento por medio de un sistema de monocromadores permite al analista

verificar la presencia de ese elemento y determinar su concentración. Por esta razón, el primer paso que se realiza en espectrometría de emisión atómica es la selección de longitudes de onda a las que se realizarán las lecturas específicas para cada elemento. Se debe tener en cuenta además que las diferentes líneas de emisión de cada elemento poseen diferentes características de sensibilidad y especificidad. En este trabajo esta selección se realizó siguiendo los lineamientos propuestos en la norma de la U.S. EPA 200.7 [1], y que establece los criterios a tener en cuenta: (a) longitudes de onda específicas o libres de interferencias para cada elemento, (b) sensibilidad y concentración esperada de los elementos de interés en las muestras.

Las longitudes de onda seleccionadas se muestran en la tabla 4.1.

Elemento	Long. de Onda [nm]	MDL [µg/L]
Ba	455,403	0,9
Be	313,042	0,2
Cd	226,502	2,3
Co	228,616	4,7
Cr	267,716	4,7
Cu	324,754	3,6
Fe	220,353	4,1
Mn	257,610	0,9
Mo	202,030	5,3
Ni	231,602	10,0

Pb	220,350	2,2
Sb	206,833	2,1
Ti	334,941	5,0
Tl	190,802	2,4

Tabla 4.1. Longitudes de onda seleccionadas para la determinación de cada elemento y límite de detección metodológico (MDL) determinado experimentalmente.

4.1.1 Calibración Instrumental

Se confeccionaron rectas de calibración para cada elemento a partir de patrones triplicados y empleando 5 niveles de concentración. Las diluciones se prepararon a partir de soluciones estándar certificados para espectrometría atómica (TraceCERT®). Se utilizaron seis patrones monoelementales de 1000 mg/L de Ba, Be, Pb, Ti, Sb y Tl; además de un patrón multielemental conteniendo 100 mg/L de cada uno de los siguientes elementos: Cr, Mn, Fe, Co, V, Ni, Cu, Zn, Ag y Cd. Los coeficientes de regresión obtenidos para cada recta de calibración tuvieron un R^2 ajustado comprendido entre 0,9986 a 0,9998. Estas rectas de calibración fueron luego utilizadas para la cuantificación de estos elementos en muestras reales. Adicionalmente, se determinaron los MDLs (Tabla 4.1). Los MDLs están definidos como como la menor concentración que un proceso analítico puede diferenciar confiablemente del ruido instrumental, calculada como 3 veces la desviación estándar (S_B) de la medida de 11 blancos de procedimiento. Estos blancos han sido preparados y analizados en diferentes días y de manera no consecutiva. La Tabla 4.1 resume los MDL para cada elemento, los cuales implican el factor de dilución, y el límite de detección instrumental (LDI), el cual solo contempla la viabilidad de la medida con el ICP-OES [2].

Por otro lado, se realizaron lecturas replicadas de una solución estándar conteniendo todos los elementos dentro de un mismo día de trabajo y en distintos días de trabajo, con nuevas condiciones de sintonización del equipo. Estas mediciones se realizaron con el objeto de evaluar la precisión del método, teniendo en cuenta la repetitividad y reproducibilidad del mismo. Valores inferiores a 4,62 % de RSD se obtuvieron para las mediciones realizadas en un mismo día (repetitividad) y valores inferiores a 7,25% se alcanzaron para mediciones replicadas en distintos días (reproducibilidad), por lo que se puede afirmar que la precisión de la metodología propuesta es adecuada.

4.2 CALIDAD ANALÍTICA

4.2.1 Adición de estándar interno

Previo a la digestión se agrega a cada muestra ya pesada en las bombas de teflón, 1,0 ml de una solución de In (10 mg/L) preparada a partir de una solución CRM (material de referencia certificado) de In en ácido nítrico (1000 mg/L), como estándar interno. La concentración de este elemento se determinó luego de manera simultánea al resto de analitos por ICP-OES, y se calculó el porcentaje de recuperación del mismo. Este procedimiento de agregado de estándar interno permitió evaluar la calidad de los pretratamientos aplicados a las muestras y las posibles pérdidas que pudieran ocurrir durante las etapas de digestión. El elemento In se seleccionó debido a que en ensayos cualitativos previos practicados en tres muestras problemas seleccionadas al azar, resultó no detectable.. Como resultado de este ensayo se obtuvo un valor promedio de 96,5% ± 4,3% de recuperación en 10 muestras seleccionadas al azar, por lo que se puede afirmar que el pretratamiento aplicado a las muestra resulta adecuado para los niveles de exactitud requeridos en este trabajo.

4.2.2 Adición de estándar

En la Tabla 4.2, se observan los resultados obtenidos para la evaluación del grado de recuperación de cada uno de los elementos analizados, empleando el método de adición de estándar [3].

Elemento	Concentración adicionada	Muestra sin adición de estándar	Muestra con adición de estándar	Recuperación (n = 3)
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[%]
Ba	10,0	135,3	144,8	95,0
Be	0,25	0,23	0,50	106,0
Cd	0,25	0,21	0,47	104,0
Co	1,0	3,9	4,9	99,9
Cr	1,0	6,2	7,2	99,5
Cu	5,0	20,9	25,9	100,4
Fe	100,0	8234	8335	101,0
Mn	25,0	295	318,3	93,2
Mo	0,25	0,052	0,312	104,0
Ni	1,0	5,6	6,6	100,0
Pb	2,5	30,1	32,5	96,0
Sb	0,25	1,10	1,37	108,0
Tl	5,0	96.8	102,2	108,0
Ti	0,25	0,25	0,52	108,4

Tabla 4.2. Prueba de adición de estándar

Tal como se puede observar los porcentajes de recuperación para todos los elementos se encontraron entre 95,0% (Ba) y 108,4% (Ti), lo que indica que el método propuesto es adecuado para cuantificar los analitos en la matriz problema, desde el punto de vista del porcentaje de recuperación de los mismos.

4.2.3 Comparación de resultados con método de referencia

La exactitud de un método analítico se asegura por medio de materiales de referencia certificados con una matriz similar a las muestras problema. Sin embargo, al momento de la realización de los análisis de esta tesis, no se disponía de un material de referencia certificado con una matriz similar en el laboratorio. Por esta razón, se propuso analizar de forma paralela dos muestras seleccionadas al azar, en un laboratorio acreditado mediante una técnica de referencia para asegurar la calidad de las determinaciones analíticas. La técnica de referencia seleccionada fue la espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS). Esta es una técnica de análisis elemental e isotópico que se viene imponiendo como técnica de referencia, debido a sus bajos límites de detección y robustez.. Los resultados obtenidos para cada elemento se resumen en la tabla 4.3.

Elemento	**ICP-MS**		**ICP-OES**		**Recuperación**
	n = 3		**n = 3**		
	Promedio	SD	Promedio	SD	%
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	
Ba	143,1	1,50	141,2	2,28	98,7
Be	0,254	0,016	0,23	0,011	90,5

Cd	0,103	0,005	0,10	0,014	103,0
Co	3,71	0,036	3,67	0,017	98,9
Cr	6,42	0,022	6,50	0,036	101,2
Cu	12,35	0,050	12,56	0,152	101,7
Mn	215,4	3,64	229,7	9,620	106,6
Mo	0,036	0,004	0,034	0,007	94,4
Ni	4,78	0,055	4,84	0,345	101,3
Pb	26,05	0,820	28,14	0,685	108,0
Sb	0,530	0,037	0,582	0,049	109,8
Ti	73,1	1,452	71,2	1,205	97,4
Tl	0,140	0,012	0,152	0,045	108,6

Tabla 4.3. Comparación de resultados obtenidos por ICP-OES y técnica de referencia (ICP-MS)

4.3 DETERMINACIÓN MULTIELEMENTAL EN MUESTRAS DE SUELOS ESTUDIADOS

En este trabajo se determinaron 14 elementos inorgánicos en 30 muestras de suelo provenientes de 10 puntos de muestreo distribuidos según el plan de muestreo descripto en la sección 3.1.1. En cada punto de muestreo se tomaron tres sub-muestras que fueron identificadas y analizadas posteriormente. Las muestras consideradas como testigo para determinar las concentraciones basales de elementos correspondientes a su abundancia natural en la zona, fueron tomadas en tres puntos en terrenos vecinos al predio en estudio. Fueron rotuladas con el término “Bco_x”, donde “x” corresponde al punto de muestreo. Las muestras provenientes del terreno en estudio fueron rotuladas siguiendo

el mismo criterio como “Smp_x” (del inglés *sample*), sucesivamente desde el 1 hasta el 8. Resulta importante aclarar que las muestras correspondientes al punto 4 no pudieron ser tomadas debido a que la zona correspondiente a dicho punto de muestreo se encuentra cubierta con chatarra, no pudiéndose garantrizar entonces una operación segura. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.4, con las muestras agrupadas en dos grupos principales, muestras testigo y muestras problema. Los valores medios obtenidos para cada elemento se compararon utilizando test de hipótesis [4].

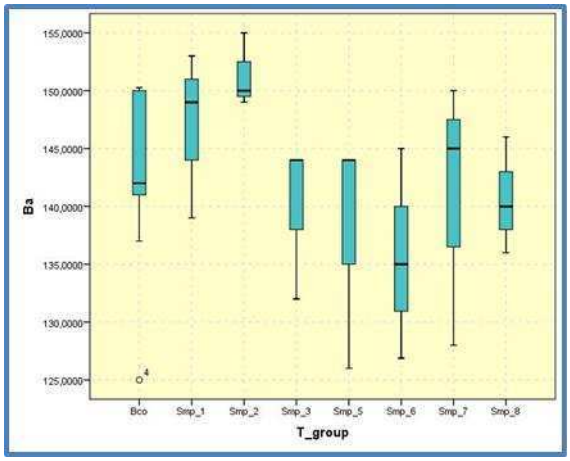
Elemento	**Suelo Testigo**		**Suelo Problema**		**Nivel de significaciòn**
[mg/kg]	Promedio	SD	Promedio	SD	$p < 0,05$
Ba	142,6	8,09	141,9	8,49	*
Be	0,199	0,035	0,208	0,033	*
Cd	0,193	0,022	0,244	0,036	***
Co	3,92	0,068	4,03	0,105	*
Cr	6,71	0,744	7,61	0,852	*
Cu	14,3	1,96	20,5	2,70	***
Fe	6812	332	7940	408	***
Mn	226,4	25,7	309,7	46,2	***
Mo	0,041	0,012	0,046	0,023	*

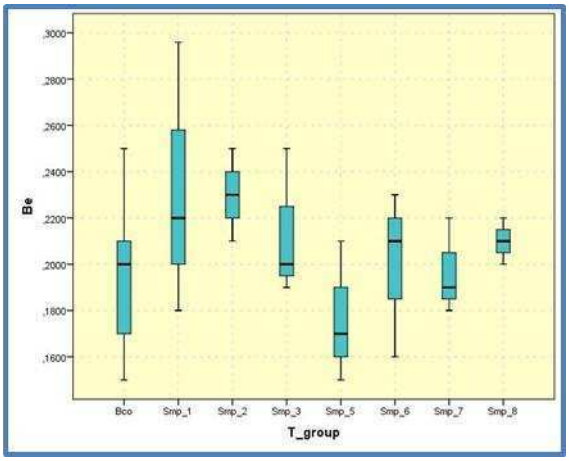
Ni	5,65	0,264	5,62	0,243	*
Pb	31,01	4,343	53,28	25,774	***
Sb	0,633	0,142	1,687	1,602	***
Ti	81,7	6,15	106,5	14,18	***
Tl	0,173	0,047	0,292	0,160	***

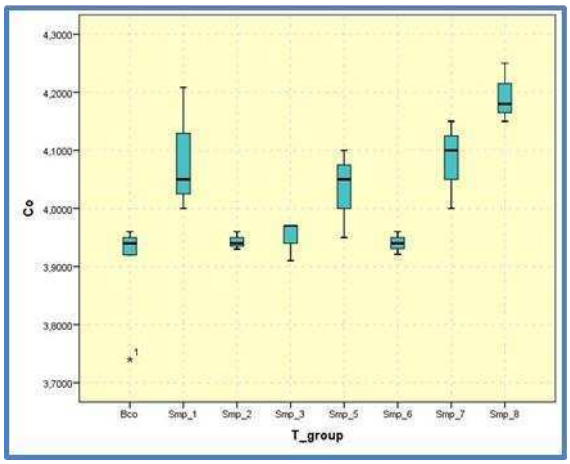
Tabla 4.4. Resultados obtenidos en 30 muestras de suelo consideradas en este estudio. Significatividad determinada por test de hipótesis: *No significativo, se acepta hipótesis nula; ***Diferencia significativa: se rechaza la hipótesis nula que establece igualdad entre las medias.

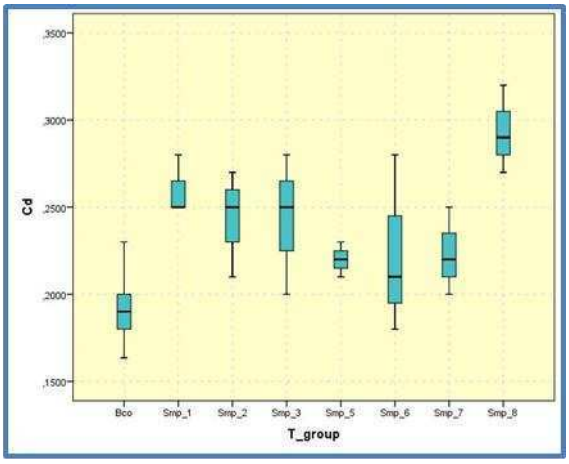
Del análisis de la tabla 4.4 se puede observar que se detectaron diferencias significativas ($p < 0,05$) entre los valores medios obtenidos para Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Sb, Ti y Tl. Esta prueba estaría indicando que al menos en uno de los puntos de muestreo existe una diferencia significativa en las medias determinadas. Con el objetivo de profundizar el estudio de los resultados obtenidos se realizó a continuación un análisis exploratorio de los mismos mediante gráficos de caja (Boxplot) [5]. Este tipo de gráficos se asiste de cajas rectangulares donde los lados más largos muestran el recorrido inter-cuartílico. Este rectángulo está dividido por un segmento horizontal que indica donde se posiciona la mediana y por lo tanto su relación con los cuartiles primero y tercero. Esta caja se ubica a escala sobre un segmento que tiene como extremos los valores mínimo y máximo de la variable. Las líneas que sobresalen de la caja se llaman bigotes (whiskers). Estos bigotes tienen un límite de prolongación, de modo que cualquier dato o caso que no se encuentre dentro de este rango es marcado e identificado individualmente. Por lo que este tipo de gráficos resulta muy útil para tener una idea a simple vista de cuál es la distribución de los resultados en los distintos puntos

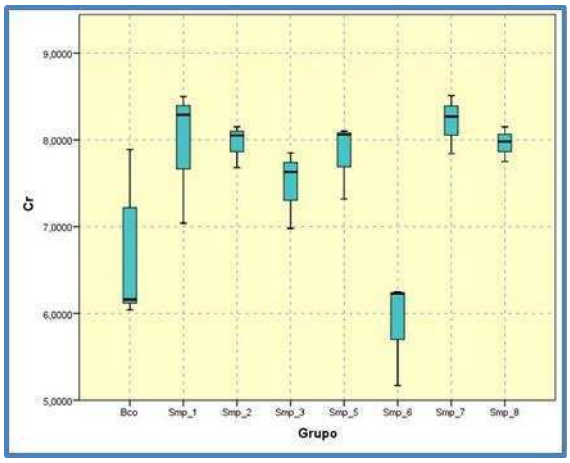
de muestreo. Se muestra a continuación un análisis gráfico exploratorio de los resultados (Box-whiskers plots):

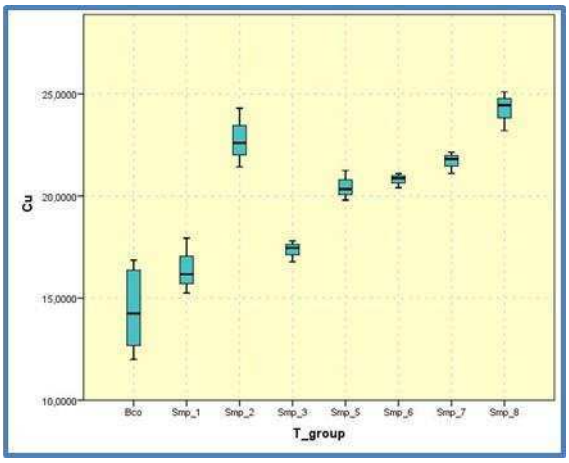


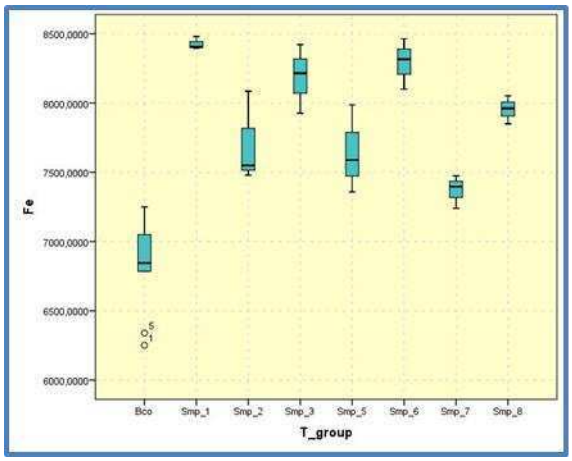


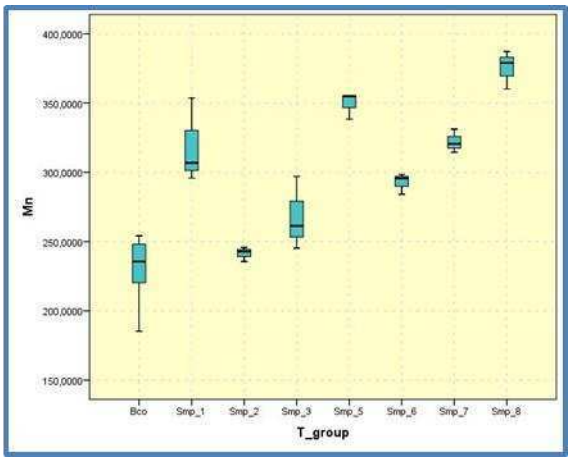


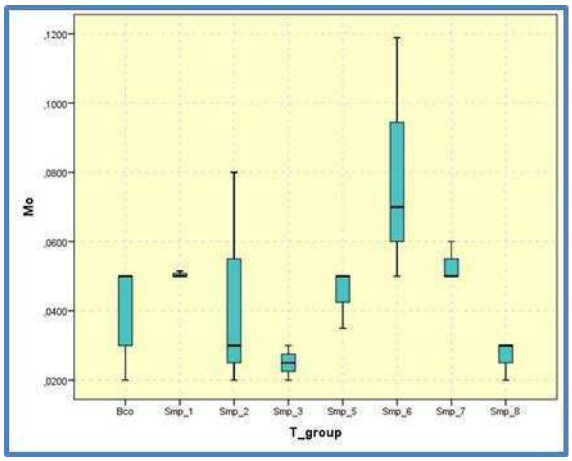


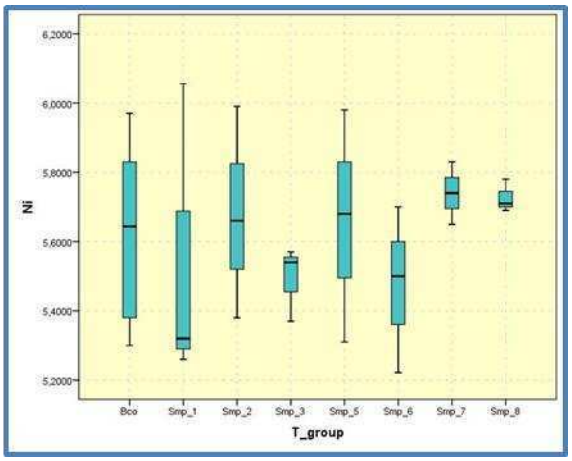


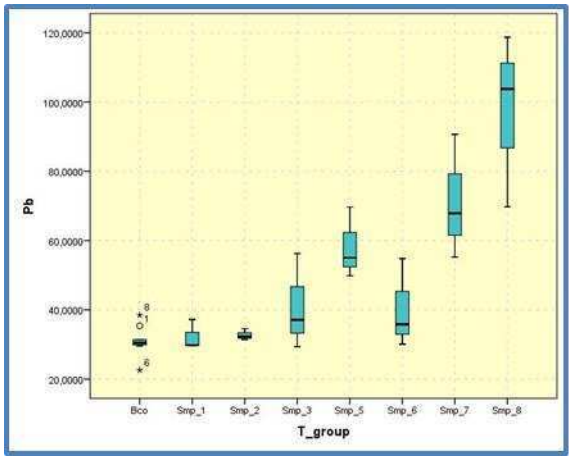


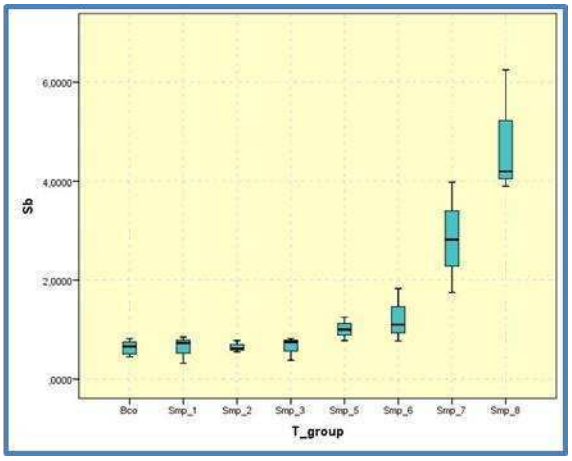

Fe
8500,0000
8000,0000
7500,0000
7000,0000
6500,0000
6000,0000
Bco
Smp_1
Smp_2
Smp_3
Smp_5
Smp_6
Smp_7
Smp_8
T_group

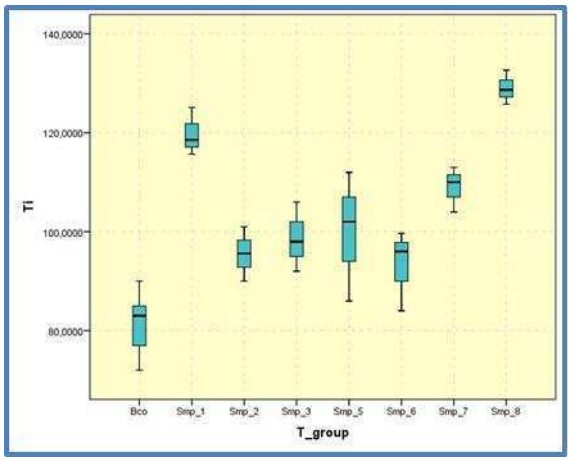

Mn
400,0000
350,0000
300,0000
250,0000
200,0000
150,0000
Bco
Smp_1
Smp_2
Smp_3
Smp_5
Smp_6
Smp_7
Smp_8
T_group

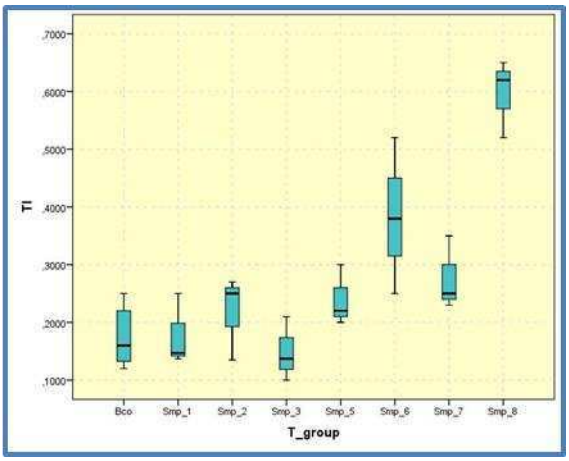

Mo
,1200
,1000
,0800
,0600
,0400
,0200
Bco
Smp_1
Smp_2
Smp_3
Smp_5
Smp_6
Smp_7
Smp_8
T_group


Ni
6,2000
6,0000
5,8000
5,6000
5,4000
5,2000
Bco
Smp_1
Smp_2
Smp_3
Smp_5
Smp_6
Smp_7
Smp_8
T_group


Pb
120,0000
100,0000
80,0000
60,0000
40,0000
20,0000
Bco
Smp_1
Smp_2
Smp_3
Smp_5
Smp_6
Smp_7
Smp_8
T_group


Sb
6,0000
4,0000
2,0000
,0000
Bco
Smp_1
Smp_2
Smp_3
Smp_5
Smp_6
Smp_7
Smp_8
T_group





Del análisis exploratorio de datos mediante gráficos de cajas y bigotes se puede observar que todos los elementos que presentaron diferencias significativas en las medias determinadas en las muestras problema con respecto al suelo testigo, presentan puntos de muestreo donde la concentración de los elementos determinados está elevada en uno o dos órdenes de magnitud. Resulta preocupante el aporte de elementos tóxicos tales como Cd, Pb, Sb y Tl, especialmente en los puntos de muestreo Smp 7 y Smp 8, que presentan valores muy elevados con respecto al resto. Resulta importante señalar que todas las concentraciones determinadas para estos elementos se encontraron por debajo de los límites establecidos por la USDA en suelos para uso agrícola o urbano [6], sin embargo todos ellos producen efectos tóxicos a largo plazo, dado que son capaces de bioacumularse en las cadenas tróficas relacionadas con estos suelos [7]. Por lo tanto, este aporte de elementos no esenciales debe tenerse en cuenta a la hora de realizar recomendaciones con respecto a potenciales usos futuros de estos terrenos. Adicionalmente, se puede observar que existen aportes significativos de los elementos Cu, Fe, Mn y Ti. La variación de las concentraciones de estos cuatro elementos se ve correlacionada con la de los elementos tóxicos analizados previamente, es decir que el

uso histórico de este terreno para almacenar combustibles podría considerarse como el causante de estos aumentos en la composición del suelo.

Finalmente, los resultados obtenidos en esta tesis fueron comparados con trabajos previos publicados en donde se analizan diferentes tipos de muestras en diferentes lugares del mundo; la Tabla 4.5 muestra dichos resultados.

Muestra	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Sb	Ti	Tl
Este trabajo (aporte medio en mg/kg)	0,25	20,5	7940	310	53,3	1,69	106	**0,29**
Suelo contaminado con derrames de petróleo en China (mg/kg) [8]	0,20	15,2	-	-	53,4	-	-	-
Suelo de depósitos de residuos urbanos en Italia (mg/kg) [9]	0,10	15,1	8000	-	-	0,80	-	**0,27**
Suelos poluídos con derrames de petróleo en Arabia (mg/kg) [10]	-	32,2	-	-	8,2	-	-	-
Suelos urbanos China (mg/kg) [11]	0,20	22,5	-	-	40,5	0,75	-	-
Suelos naturales no cultivados de Cataluña (mg/kg) [12]	-	11,0	-	-	80,3	-	-	-
Suelos fitoremediados (mg/kg) [13]	-	-	-	420	138	9,0	-	-
Kerógeno de Nigeria (mg/kg) [14]	-	**12,5**	**521**	**52**	-	-	-	-

Tabla 4.5. Resultados obtenidos en el presente trabajo y la bibliografía actual disponible.

Como se observa en la tabla 4.5, los niveles de los elementos Cd, Cu y Pb determinados en este trabajo se encontraron en el mismo orden que las concentraciones de suelos contaminados por derrames de petróleo en China [8] y Arabia [10], excepto para Pb que, en Arabia, presentó valores cinco ordenes de magnitud más bajos. El Pb es un elemento tóxico que puede causar efectos adversos en los organismos vivos. La principal preocupación que causa su presencia en elevadas concentraciones en suelos es

la capacidad que posee este metal de ser absorbido por los cultivos, ingresando de esta manera a la cadena trófica, cuyo último eslabón es el ser humano. El Pb es un elemento bioacumulable pudiendo causar intoxicaciones a largo plazo, especialmente en niños, que son la población más sensible [7].

Las concentraciones de Cd, Cu, Fe, Sb y Tl, determinadas en este trabajo se encontraron en el mismo orden que en suelos de terrenos correspondientes al depósito final de residuos urbanos en Italia [9] y suelos urbanos de China [11], excepto para Sb que se determinó en niveles más bajos en estos últimos. El Sb es un elemento no esencial que se encuentra en el ambiente a muy bajas concentraciones, se han demostrado efectos tóxicos de este elemento (similares a los efectos del arsénico) a muy bajas concentraciones [7].

Finalmente, los contenido de Pb y Mn determinados en este trabajo resultaron más bajos que en suelos naturales de Cataluña (España) [12] y otros suelos fitoremediados de Italia [13]. El Fe y Mn tienen aportes altos en comparación a los estudios previos realizados en Nigeria [14].

4.3.1 Indicadores de contaminación del suelo

Con los resultados obtenidos se determinaron los Índices de geoacumulación (Igeo), Índice de carga de polución (PLI) y Grado de contaminación (Gdeg), siguiendo la metodología explicada en las secciones 3.4.

El Igeo se determinó para cada punto de muestreo, considerando como valor de fondo al promedio de concentraciones medidas para cada elemento en las muestras de suelo testigo. Así, valores mayores a 0 pudieron determinarse para algunos elementos en

los puntos de muestreo que van del 5 al 8. Estos puntos corresponden a la zona donde se encontraban emplazados los tanques de fueloil. En la tabla 4.6 se detallan los valores de Igeo medidos en cada punto de muestreo, señalando únicamente aquellos puntos donde los resultados fueron > 0.

	Smp 5	Smp 6	Smp 7	Smp 8
Cd	--	--	--	0,05
Cu	--	--	0,01	0,17
Mn	0,04	--	--	0,14
Mo	--	0,38	--	--
Pb	0,32	--	0,62	**1,07**
Sb	0,09	0,38	**1,59**	**2,33**
Ti	--	--	--	0,07
Tl	--	0,56	0,09	**1,20**

Tabla 4.6. Índices de geoacumulación (Igeo) detallado para cada elemento en cada punto de muestreo

Como se puede observar los elementos Pb, Sb y Tl presentan valores elevados de Igeo en casi todos los puntos de muestreo, excepto en Smp 6 para Pb y Smp 5 para Tl. Resulta importante destacar que en algunos puntos el Igeo es mayor a 1 (resaltado con negrita en la tabla), lo que indica una contaminación moderada, es decir que hay un aumento demostrable de los niveles de estos elementos de interés ambiental. Asimismo, valores moderadamente altos se observan para Tl y Mo en el punto de muestreo número 6.

Con respecto a los parámetros PLI y Gdeg, los mismos se calcularon de forma global para todas las muestras. Los resultados obtenidos fueron PLI mayor que 1 (2,85)

lo que es indicador de un nivel de deterioro progresivo del suelo y el Gdeg alcanzó un valor de 18,94 (entre 16 y 32), dicho valor indicaría la presencia de un considerable grado de contaminación. Estos dos parámetros geológicos estarían dando una idea de que es posible demostrar que existe un aporte de elementos a nivel de vestigios debido al uso histórico de los terrenos estudiados.

4.4 BIBLIOGRAFÍA

[1] EPA Method 200.7: *Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Atomic Spectrometry*. Revision 4.4, **1994**

[2] Markert B., *Environmental Sampling for Trace Analysis*. John Wiley & Sons, 2008.

[3] Lajunen L.H.J., Perämäki P. and R. S. of C. (Great Britain), *Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission*. Royal Society of Chemistry, **2004**

[4] Miller J.N. and Miller J.C. *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. Pearson Prentice Hall, **2005**

[5] Brereton R. *Chemometrics for Pattern Recognition*. John Wiley and Sons, **2009**

[6] Kabata-Pendias A. and Pendias H., *Trace elements in soils and plants*. CRC Press, **2001**

[7] Kabata-Pendias A. and Mukherjee A.B., *Trace elements from soil to human*. Springer, **2007**

[8] Fu X.W., Wang D.J., Ren H.N., and Cui Z.J. "Spatial Distribution Patterns and Potential Sources of Heavy Metals in Soils of a Crude Oil-Polluted Region in China," *Pedosphere*, 24 (4) 508–515, **2014**

[9] Barbieri M., Sappa G., Vitale S., Parisse B. and Battistel M. "Soil control of trace metals concentrations in landfills: A case study of the largest landfill in Europe, Malagrotta, Rome" *J. Geochem. Explor.* 143: 146–154, **2014**

[10] Freije A.M. "Heavy metal, trace element and petroleum hydrocarbon pollution in the Arabian Gulf: Review," *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.*(En prensa) **2014**

[11] Cheng H., Li M., Zhao C., Li K., Peng M., Qin A., and Cheng X. "Overview of trace metals in the urban soil of 31 metropolises in China," *J. Geochem. Explor.* 139: 31–52, **2014**

[12] Tume P., Bech J., Longan L., Tume L., Reverter F. and Sepulveda B. "Trace elements in natural surface soils in Sant Climent (Catalonia, Spain)," *Ecol. Eng.* 27(2) 145–152, **2006**

[13] Testiati E., Parinet J., Massiani C., Laffont-Schwob I., Rabier J., Pfeifer H.R., Lenoble V., Masotti V. and Prudent P., "Trace metal and metalloid contamination levels in soils and in two native plant species of a former industrial site: Evaluation of the phytostabilization potential," *J. Hazard. Mater.* 248–249: 131–141, **2013**

[14] Akinlua, A.; Torto, N.; Ajayi, T.R.; Oyekunle, J.A.O. "Trace Metals Characterisation of Niger Delta Kerogens" *Fuel* 86: 1358-1364, **2007**

[15] Morales Del Mastro A., Pereyra M., Londonio A., Pereyra V., Jiménez Rebagliati R., Dawidowski L., Gómez D. and Smichowski P. "Chemical profile

of size-fractionated soils collected in a semiarid industrial area of Argentina, Atmospheric Environment" *Atmospheric Environ* 98: 299-307, **2014.**

CAPITULO V

PROPÓSITOS Y CONCLUSIONES

Tabla de contenido – PROPÓSITOS Y CONCLUSIONES

5.1 PROPÓSITOS 88

5.2 CONCLUSIONES 89

5.2.1 De la Determinación Multielemental en Muestras de Suelo 89

5.2.2 Del Aporte Neto de Elementos de Interés Ambiental 90

5.2.3 Del aporte de elementos tóxicos 91

5.2.4 De la Legislación Vigente 91

5.2.5 De los Antecedentes Previos en el Tema 92

5.1 PROPÓSITOS

El impacto ambiental que la actividad humana produce en el ambiente en general y, en particular, en suelos debido a la contaminación con petróleo, es un aspecto que está recibiendo una creciente atención en los últimos años. Esto surge como consecuencia de los riesgos directos que los suelos contaminados podrían ejercer sobre la salud humana. Por otra parte existen implicancias económicas derivadas de la limitación de su uso con fines agrícolas, ganaderos, forestales, etc. Ambos aspectos podrían generar una eventual degradación y devaluación de los terrenos contaminados.

En la provincia de Corrientes, por el momento, aún no existe legislación que involucre procedimientos de control relativos al aporte de elementos de transición por parte del

petróleo o sus derivados en suelos específicamente. Si bien dichos terrenos han sido rellenados o tratados biológicamente con bacterias (biorremediación), éstas sólo son capaces de degradar la materia orgánica, dejando inalterado el contenido de metales pesados provenientes de los combustibles derivados del petróleo ya que se trata de sustancias nocivas persistentes en el ambiente por ser no biodegradables.

Los propósitos del presente trabajo han sido los siguientes:

- Conocer el grado real de aporte de metales que producen los combustibles derivados del petróleo en un terreno históricamente utilizado para su almacenamiento.
- Realizar un aporte a la mejora la legislación vigente en términos de establecer valores de referencia con respecto a un caso real de la región.
- Brindar una nueva mirada en relación con los peligros que puede generar en el ecosistema, la aplicación de medidas ambientales limitadas tales como los tratamientos biológicos o rellenado de terrenos contaminados.

5.2 CONCLUSIONES

5.2.1 De la Determinación Multielemental en Muestras de Suelo

En este trabajo se han determinado las concentraciones de 14 elementos (Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Ti y Tl) en suelos biorremediados y/o rellenados. La técnica analítica instrumental elegida ha sido la espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) que demostró ser adecuada para este tipo de

tareas, existiendo además antecedentes previos publicados que la han empleado satisfactoriamente en la determinación de los contenidos de elementos inorgánicos en muestras de matriz similar.

Adicionalmente, el grado de recuperación de los analitos fue estudiado adicionando concentraciones conocidas de los elementos a las muestras reales a los fines de generar una muestra de matriz fortificada. Los resultados alcanzados indican que no hubo pérdidas de analitos durante las etapas de pretratamiento de muestras. Los resultados obtenidos se compararon además con análisis paralelos de muestras seleccionadas aleatoriamente por espectrometría de masas acoplada a plasma inductivo, que es considerada técnica de referencia, obteniéndose resultados satisfactorios.

5.2.2 Del Aporte Neto de Elementos de Interés Ambiental

De los elementos estudiados, se ha podido demostrar la contribución de Fe, Mn, Cu y Ti en los suelos estudiados. La alta concentración de estos elementos indica que los mismos han sido aportados por el uso histórico de estos terrenos y que el proceso de biorremediaciòn no permite su correcciòn.

Las concentraciones de Cu, Fe, Mn y Ti obtenidas en muestras problema y muestras testigo, han revelado el aporte significativo de éstos elementos por parte de los combustibles derivados del petróleo, a través de la aplicación de la prueba de contraste estadística t. Similares resultados fueron obtenidos aplicando el índice de geoacumulación (Igeo) que confirma una acumulación y aporte neto de Cu, Fe, Mn y Ti, tal como se afirmara anteriormente. Si bien estos elementos no poseen efectos tóxicos en la mayoría de

los seres vivos, está demostrado que a elevadas concentraciones pueden causar alteraciones en la biota.

5.2.3 Del aporte de elementos tóxicos

Adicionalmente, se pudo demostrar que existe un aporte significativo a la concentración de elementos tóxicos en los suelos problema estudiados (Cd, Pb, Sb y Tl). Estos elementos resultan de gran preocupación dado que pueden causar efectos tóxicos aún a bajas concentraciones, además de que provocan alteraciones a largo plazo debido a sus propiedades acumulativas en la biota que tiene contacto con los mismos. Además, el hecho de tener un terreno con elevadas concentraciones de estos elementos en una zona cercana a las costas del Río Paraná, constituye un riesgo adicional debido a que podrían por lixiviación, transformarse un una fuente puntual de contaminantes. Antecedentes previos de vuelcos de material oleoso desde las cañerías aún enterradas en estos predios, representan señales de alerta a tener en cuenta.

5.2.4 De la Legislación Vigente

La legislación provincial determina que en relación a los niveles guía de calidad de suelos, tanto para uso agrícola y/o residencial, el Fe y el Mn no son considerados constituyentes peligrosos. Sin embargo el Cu es considerado como un constituyente peligroso cuando su concentración, en mg/kg supera los valores límites de 150 para uso agrícola, 100 para uso residencial y 500 para uso industrial. Es decir, que la cantidad de Cu hallada en el presente trabajo, no superaría los valores límites establecidos por la

legislación para suelos no constituyendo, al menos por el momento, un riesgo a nivel agrícola, residencial y/o industrial. Sin embargo, altas concentraciones de Fe, Mn y Ti no se encuentran legisladas ni se han fijado límites para las mismas.

Por otra parte la concentración de Cu y los elementos tóxicos descriptos previamente supone la necesidad de un seguimiento a lo largo del tiempo dado que sus niveles podrían incrementarse ´por acumulación , convirtiéndose en potencialmente riesgosos para alguno de los fines a los que se podría destinar estas áreas.

Cabe destacar además, que la legislación provincial fija un tope máximo del 2% de hidrocarburos totales, siendo el único parámetro que se evalúa en suelos remediados. Sin embargo esta legislación nada dice en relación al aporte de metales pesados en suelo, situación que hasta el momento era totalmente ignorada y que puede generar conflictos a futuro como consecuencia de la contaminación progresiva del suelo y su limitación para posteriores usos.

5.2.5 De los Antecedentes Previos en el Tema

Existen muy escasos antecedentes para la cuantificación de elementos de transición en suelos remediados y/o rellenados. Probablemente este fenómeno surja como consecuencia de que, como pudo observarse previamente, la cuantificación de estos elementos en suelos remediados, resulta ser compleja. Sin embargo, la importancia fundamental radica en la necesidad de contar con antecedentes científicos en el tema a los fines de poder implementar mecanismos de control que permitan un equilibrio entre los beneficios y el

ambiente. Este aspecto es sumamente relevante cuando la legislación vigente es incompleta y deja espacios legales sin cubrir en relación a este tema en particular.

Un hecho importante a destacar es que los resultados obtenidos en este trabajo fueron comparados con datos informados en la bibliografía actual de distintos lugares alrededor del mundo, sin embargo no se pudo encontrar datos referidos a las composiciones multielementales de suelos correspondientes a la zona de estudio. Por esta razón resulta dable afirmar que este trabajo constituye un aporte inicial para la profundización del conocimiento de la composición mineral (incluyendo elementos a nivel de vestigios) de suelos de la región bajo estudio.

Finalmente, se debe resaltar el hecho de que estudios adicionales hacen falta para lograr una visión más acabada del problema ambiental aquí planteado, sobretodo, aquellos relacionados con la biodisponibilidad y especiación de los elementos estudiados.