

Evaluación de la Exactitud y Precisión de un Método Gravimétrico para la Determinación de Hidrocarburos Totales en Aguas

Fredy Colpas^{a*}, Rosa Acevedo^b y Carlos Severiche^b

^a Universidad de Cartagena, Campus San Pablo, Cartagena de Indias, Colombia.

^b Universidad Tecnológica de Bolívar, Campus de Ternera, Cartagena de Indias, Colombia.

*E-mail: fredycolpas@hotmail.com

Recibido 1 de Julio de 2014, Aceptado 22 de Septiembre 2014

Resumen

En este trabajo se evaluó en términos de precisión y exactitud la metodología para las determinaciones de hidrocarburos totales en aguas por gravimetría. El objetivo fue confirmar la aplicación correcta del método para el análisis de aguas, pues constituye un factor clave para la prestación de servicios analíticos. Se trabajaron diferentes tipos de muestras de agua, siguiéndose estrictamente los protocolos de verificación. Se encontraron resultados satisfactorios en precisión y exactitud.

Palabras clave: Análisis de Agua, Exactitud, Hidrocarburos Totales, Gravimetría, Precisión.

1. Introducción

Las descargas municipales, industriales, agrícolas y los vertimientos de residuos oleosos de la actividad marítima y portuaria, así como la actividad petrolera, son las principales fuentes de contaminación y deterioro de las aguas, ocasionando la presencia de tóxicos orgánicos, metales pesados, sólidos suspendidos, microorganismos patógenos y nutrientes a los ambientes, los cuales afectan el bienestar de los ecosistemas y la calidad de vida de los grupos humanos presentes en la región [1,2].

La contaminación de las aguas por hidrocarburos en los sistemas de almacenamiento, en las fuentes de abastecimientos subterráneos y superficiales, así como en otros cuerpos de agua es un hecho que ocurre con relativa frecuencia. Este tipo de contaminación produce un cambio en las características organolépticas del agua que induce al rechazo de los consumidores, y su ingestión representa un riesgo para la salud; asimismo, el ecosistema puede sufrir afectaciones debidas al impacto negativo de estos contaminantes sobre sus diferentes componentes [3,4].

La determinación de hidrocarburos en aguas es de gran importancia para las entidades ambientales, debido a los deterioros que causan éstos al ambiente. Entre los múltiples factores que afectan al ambiente están los derramamientos, vertimientos de residuos industriales en ríos, mares y otras fuentes [5].

Existen diferentes métodos analíticos que permiten estudiar este tipo de contaminación, entre los que se encuentran la cromatografía de gases, métodos de partición gravimétrica y métodos espectroscópicos infrarrojo y ultravioleta. Cada uno de ellos tiene ventajas y limitantes, de las que se pueden señalar, en el caso de

los métodos instrumentales, el elevado costo del equipamiento y la necesidad de patrones de alta pureza de los hidrocarburos presentes en el agua. La presencia de aceites y grasas en aguas residuales domésticas e industriales es de interés público debido tanto a su efecto perjudicial en lo estético, como al impacto negativo que provoca en la vida acuática. Parámetros reglamentarios y normativos se han establecido para su monitoreo en agua y en efluentes, los cuales requieren una adecuada metodología para el aseguramiento de la calidad analítica de los resultados [6,7].

En Colombia el contenido de hidrocarburos está regulado en el decreto nacional 3930 de 2010 expedido por el Ministerio de Salud y en la resolución 30 de 2005 expedida por el Ministerio de Minas y Energía, los cuales reconocen los efectos perjudiciales que tienen estas sustancias tanto para la salud humana como para el medio ambiente, e indican que hay que ejercer acciones de control relacionadas con estos compuestos [8].

El método para su determinación se basa en la extracción de los compuestos orgánicos no polares (principalmente hidrocarburos de origen del petróleo), por su afinidad con solventes orgánicos. Sin embargo, el método Soxhlet puede extraer otros compuestos como grasas y/o aceites origen animal o vegetal y de comportamiento anfotérico como los pigmentos y ácidos grasos dado que no existe un disolvente que sea selectivo. Inicialmente, los aceites y grasas son extraídos con n-hexano en un equipo Soxhlet previa filtración de la muestra a través de una delgada capa de tierra silícea. Una vez seco el extracto obtenido, éste se redissuelve en n-hexano, se trata con sílica gel y se filtra; finalmente, por evaporación del disolvente se determinan gravimétricamente los hidrocarburos totales (HCT). Así,



secuencialmente [9].

Ningún solvente disolverá de forma selectiva sólo hidrocarburos. El método no es aplicable para medir fracciones de bajo punto de ebullición que volatilizan a temperaturas por debajo de 70 °C, debió a que en la eliminación del disolvente pueden ocurrir pérdidas de los hidrocarburos de cadena corta e hidrocarburos aromáticos sencillos por volatilización. Durante este proceso pueden perderse cantidades significativas de destilado del petróleo desde la gasolina hasta el aceite combustible. Además, los residuos más pesados del petróleo pueden contener una porción significativa de los materiales que no son extraíbles con el disolvente (coextracción) aunque los hidrocarburos más polares, tales como los compuestos aromáticos complejos y los derivados hidrocarbonados de cloro, azufre y nitrógeno, pueden ser adsorbidos por el gel de sílice [9] En el presente trabajo se llevó a cabo la evaluación de la precisión y exactitud del método gravimétrico, para la determinación de hidrocarburos totales en aguas.

2. Parte experimental

El método original trabajado es el 5520 D y F. APHA-AWWA-WEF (2012), contenido en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22th Edition (APHA-AWWA-WEF, 2012). Este método es aplicable a todo tipo de aguas [9].

Equipos e Insumos: Botellas de vidrios de boca ancha y de color ámbar preferiblemente, con tapa recubierta interiormente con teflón, vidriería, placa de calentamiento.

Reactivos: Todos los reactivos son de grado analítico, excepto se indique alguna especificación. Aceite mineral comercial, n-Hexano, ácido clorhídrico (HCl) 1:1, sulfato de sodio anhidro (Na₂SO₄), sílica gel, muestra control de aceite mineral: a un frasco ámbar de 500 mL que contiene 493 mL de agua desionizada, adicionar 5 mL de HCl 1:1 y agitar. Pesar entre 0,5 y 25 mg de Aceite Mineral, disolverlo en 2 mL de n-Propanol, añadirlo al agua acidificada y agitar para mezclar bien.

Colección, preservación y almacenaje de muestras: Sólo deben recolectarse muestras puntuales. La muestra deberá recogerse directamente en la botella de boca ancha. El volumen a coleccionar depende del tipo de agua y la concentración de HCT presentes; éste varía desde 500 mL para aguas residuales industriales y/o domésticas hasta 2 litros para aguas potables y/o superficiales dulces o salinas. Las muestras deben preservarse a pH ≤ 2 por adición de 2 a 5 mL aproximadamente de HCl 1:1. Debe verificarse el pH de las muestras a su arribo al laboratorio y corregirlo si es necesario con adición de ácido. Al recolectar la muestra se debe tener en cuenta: No purgar las botellas de muestreo con la muestra antes de la toma, ya que los hidrocarburos como también otras grasas

presentes, se adhieren a las paredes de las botellas generando resultados más altos de los esperados y dejar un espacio prudente entre el líquido y la boca de la botella para facilitar la agitación y el manejo durante el análisis y almacenamiento en nevera. Analizar las muestras a la mayor brevedad posible. En caso de almacenaje, preservar y refrigerarse las muestras a temperatura ≤ 6°C por un período de tiempo no mayor a 28 días.

Procedimiento: Extracción de la muestra, filtración y secado de la muestra. Redisolver el residuo de masa de aceite pesada de la extracción con 50 mL de n-hexano. Trasvasar cuantitativamente el extracto a un erlenmeyer de 200-400 mL. Agregar 3 g de sílica gel por cada 100 mg de residuo de grasa presente (hallados previamente por diferencia de peso de grasa y aceite) y una porción pequeña de sulfato de sodio anhidro suficiente para retirar el agua presente. Para muestras que contengan más de 1000 mg de grasa, tomar una cantidad de grasa pesada cuantitativamente y seguir el procedimiento a partir de la redisolución con los 50 mL de n-hexano y agregar la cantidad de sílica gel proporcional a la grasa pesada. Agitar por 5 minutos y dejar en reposo durante 30 minutos. Filtrar el extracto por gravedad sobre papel de filtro humedecido previamente con n-hexano. Lavar la sílica gel y el papel de filtro con 10 mL de solvente y combinar con el filtrado. Recoger todos los filtrados en un vaso previamente tarado (Peso 1) para el análisis de hidrocarburo. Evaporar el extracto en placa de calentamiento sin dejar secar completamente el vaso, dejar secar al ambiente el resto de solvente presente hasta sequedad total. Enfriar en desecador. Pesar el vaso con el residuo obtenido (Peso 2) y calcular el contenido de hidrocarburos totales. La ecuación (1) es la fórmula general para calcular los hidrocarburos totales:

$$\text{HCT (mg/L)} = \frac{(P2-P1)*1000000}{V} \quad (1)$$

Donde: HCT (mg/L)= mg/L de hidrocarburos totales en la muestra; P1= peso en gramos del vaso vacío; P2= peso en gramos del vaso con el residuo de muestra y V= volumen en mL de muestra inicialmente medido. Periódicamente se deben realizar extracciones de muestras de control, a las cuales se calculará el % de recuperación, que se refiere a la eficiencia de la extracción de un proceso analítico el cual se considera satisfactorio entre 80-120 %.

3. Resultados y discusión

A continuación se exponen e interpretan los resultados obtenidos en los ensayos de verificación del método, que se han realizado desde 2010 siguiendo el procedimiento de análisis referenciado.

Exactitud: Pruebas de evaluación de desempeño del IDEAM: resultados satisfactorios en pruebas de

evaluación de desempeño del IDEAM: 100 puntos en 2010 y 90 puntos en 2011 y 2012. En la Tabla 1 se hace e ilustra el análisis de muestras certificadas.

Tabla 1. Datos de exactitud

Identificación	n	Zscore
QCI alto	5	0.09
QCI bajo	5	0.09

Otra variable obtenida y válida para determinar la exactitud es la recuperación de del analito añadido con valores conocidos de concentración, en la Tabla 2, se ve los resultados obtenidos para tal fin y con la variable del diferente tipo de aceite o grasa utilizada [10,11].

Tabla 2. Pruebas de añadido recobrado con concentraciones entre 2.4 y 473 mg/L.

Tipo de aceite	%recuperación promedio (intervalo)	n
Lubricante	92.6 (83.6-99.6)	6
Mineral	97.1 (87.8-108.3)	27
referencia interno	92.7 (76.8-97.6)	16
referencia Restek	93.8 (87.3-97.6)	15

Como se puede apreciar, los porcentajes de recuperación promedio fueron altos debido a la viscosidad de estos, lo cual permite retener con más facilidad mayor cantidad de grasas y aceites e hidrocarburos en la filtración.

Precisión: En la Tabla 3, se muestra como fue evaluada la precisión en forma de reproducibilidad interna [12,13], con muestras certificadas (IDEAM y QCI) analizadas en al menos dos días diferentes:

Tabla 3. Reproducibilidad interna

Tipo de muestra	CV % promedio	muestras
IDEAM	1.6	2
QCI	3.3	2

Y se considera satisfactoria pues incluso cumple el criterio de Horwitz para repetibilidad [13]

Concentración mínima a reportar: Dado que la legislación para agua potable no establece un límite máximo permisible para hidrocarburos totales y el límite de detección con hexano limpio es de 0.73 y el de cuantificación de 2.06 mg/L, La concentración mínima a reportar, se establece en 2 mg/L.

4. Conclusiones

De forma detallada, las conclusiones que se derivan del presente estudio, se pueden puntualizar de la siguiente manera:

El método estandarizado se fundamenta en aprovechar las potencialidades de la gravimetría y la extracción Soxhlet. Esta combinación proporciona una técnica fiable y rápida.

El procedimiento propuesto presenta adecuadas características de desempeño, por lo que puede definirse como un método preciso (coeficientes de variación <10%), veraz (no presenta sesgo significativo), con un adecuado intervalo de concentración y un límite de detección relativamente bajo (2.0mg/L). Estas características permiten que se ajuste al propósito para el cual fue diseñado, que consiste en la determinación de hidrocarburos totales en muestras de aguas de diferente procedencia.

De acuerdo con los resultados obtenidos el método se ajusta al uso propuesto y es adecuado para ser aplicado en las condiciones particulares del laboratorio de calidad de aguas, de la empresa aguas de Cartagena SA ESP, además se vuelve un método de referencia para otros laboratorios que deseen aplicarlo en Colombia, ya que pueden reportar resultados correctos y confiables, además de ser una guía a nivel internacional.

5. Agradecimientos

Agradecemos por su colaboración analítica al doctor Humberto González García por toda la atención, consejos y sugerencias, además a las instalaciones del Laboratorio de Calidad de Aguas de la empresa Aguas de Cartagena SA ESP y su apoyo en la financiación de este trabajo.

6. Referencias

- San Sebastián, M.; Armstrong, B.; & Stephens, C. **2001**. La salud de mujeres cerca de pozos y estaciones de petróleo en Ecuador. *Revista Panamericana de Salud Publica*, Vol. 9, Núm. 6, pp. 375-385
- Quintero, L.; Rendón, E.; Agudelo, Y.; Quintana, S.; & Osorio, A. **2010**. Determinación de indicadores para la calidad de agua, sedimentos y suelos, marinos y costeros en puertos colombianos. *Revista Gestión y Ambiente*, Vol. 13, Núm. 3, pp. 51-64.
- Bonert, C.; Pinto, L.; & Estrada, R. **2005**. Cuantificación de contaminantes orgánicos (hidrocarburos e hidrocarburos clorados) en muestras de agua y sedimentos, en torno a la isla de Pascua. *Revista Ciencia y Tecnología del Mar*, Vol. 28, Núm. 1, pp. 121-124
- Gonzalez, Y.; Rincon, N.; Lopez, F.; & Diaz, A. **2007**. Organic matter removal from the petroleum effluents by a sequencing batch reactor (SBR). *Revista Técnica de la Universidad del Zulia*, Vol. 30, Núm. Especial, pp. 82-89.
- Santa, J.; Serrano, M.; & Stashenko, E. **2002**. Análisis comparativo de diferentes métodos de extracción de hidrocarburos presentes en aguas



- residuales industriales. Revista Ciencia Tecnología y Futuro, Vol. 2, Núm. 3, pp. 49-60.
6. Díaz, N.; Alfaro, J.; & Garza, H. **2001**. Método analítico para detectar hidrocarburos aromáticos policíclicos en agua potable. Revista Ciencia UANL, Vol. 4, Núm. 4, pp.420-425
 7. Bonert, C.; Pinto, L.; & Estrada, R. **2006**. Determinación de hidrocarburos en muestras de agua y sedimentos alrededor de la isla Robinson Crusoe. Revista Ciencia y Tecnología del Mar, Vol. 29, Núm. 2, pp. 23-26.
 8. Araujo, I.; Gómez, A.; Barrera, M.; Angulo, N.; Morillo, G.; Cárdenas, C.; & Herrera, L. **2008**. Surfactantes biológicos en la biorremediación de aguas contaminadas con crudo liviano. Revista Interciencia, Vol. 33, Núm. 4, pp. 245-250.
 9. APHA-AWWA-WEF (**2012**) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22th Edition. 5-42 y 5-44, métodos 5520 D & F
 10. Cortés, C. y García, R. **2009**. Validación con base en los criterios de aplicación de la Norma NMX-EC-17025-IMNC-2006 en mediciones químicas y físicas. Entidad Mexicana de Acreditación. México, DF.
 11. Cortés, C. **2010**. Validación de métodos. Docto. No. MP-CA005-02 Entidad Mexicana de Acreditación (EMA). México
 12. Velázquez, M.; Pimentel, J.; & Ortega, M. **2011**. Estudio de la distribución de boro en fuentes de agua de la cuenca del río Duero, México, utilizando análisis estadístico multivariado. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, Vol. 27, Núm. 1, pp. 9-30.
 13. Ríos, F.; Maroto, A.; & Bosque, R. **2001**. La Validación de Métodos Analíticos. Rev. Tec. Lab. (Cuba). Vol. 22, Núm. 252, pp.12-17.

