

GISELA LOPEZ DE PETIT  
NELSON MARQUEZ  
División de Postgrado  
Facultad de Ingeniería  
Universidad del Zulia

#### DETERMINACION DE HIDROCARBUROS EN LA COSTA NOR-ORIENTAL DEL SISTEMA DEL LAGO DE MARACAIBO

#### RESUMEN

El presente estudio determinó hidrocarburos totales por análisis gravimétrico e IR y se utilizó el método SARA como técnica de separación de las fracciones saturadas y aromáticas, analizándolas posteriormente por gravimetría e identificando los compuestos por cromatografía capilar en fase gaseosa. Varias muestras de aguas se colectaron a 50 y 250 metros de la costa nororiental del Lago; en un nivel superficial y medio. Los hidrocarburos se extrajeron con  $\text{CCl}_4$ . El cromatógrafo utilizado fue un Varian 3400 equipado con un detector FID propio para identificar hidrocarburos y con una columna capilar de sílice fundida que contenía polidimetil siloxano SE-30 como fase estacionaria (10m x 0,53m) y 1,2mm de DI. Los promedios de hidrocarburos totales incluyendo a todos los sectores muestreados fueron por gravimetría e IR; 3,12 mg/l y 2,43 mg/l (Superficial - 50m de la orilla); 2,71 mg/l y 2,57 mg/l (medio -50m de la orilla); 4,17 mg/l y 4,07 mg/l (Superficie -250m de la orilla) y 4,30 mg/l y 4,15 mg/l (medio -250m de la orilla). La identificación cromatográfica se realizó por comparación con los tiempos de retención de patrones de hidrocarburos puros de la Alltech Association donde el análisis cromatográfico en las muestras demostró un mayor porcentaje de saturados que de aromáticos. Al Sector Parate Ahí se le detectaron desde el  $\text{C}_{14}$  al  $\text{C}_{24}$ , a El Hornito del  $\text{C}_{22}$  al  $\text{C}_{21}$ , a Lagunillas del  $\text{C}_{18}$  al  $\text{C}_{22}$ . Entre los aromáticos, se detectaron el 1, 2, 3, trimetil benceno; 1, 3, 5 trimetil benceno, antraceno, difenil metano y pireno, en sitios como El Hornito, La Misión, Los Pozitos y Parate Ahí.

#### ABSTRACT

The present work determined total hydrocarbons by gravimetric analysis and infrared spectroscopy SARA method was used to isolate the saturated and aromatic fractions from the hydrocarbon. Several water samples were collected at 50 and 250m from the northeast coast of the lake. Those were classified as surface and medium according to sampling area. The hydrocarbons were extracted from the water using carbon tetrachloride and were separated from the oils and grease using silica gel. A varian 3400 gas chromatograph equipped with a

fused silica capillary column (10m x 0,53m) coated with Se-30 polydimethyl siloxane stationary phase (film thickness 1,2mm) was used to obtain the chromatograph of each fraction. A FID detector was used for this analysis. The identification of each specific hydrocarbon compound was accomplished by using gas chromatographic retention data of standard compounds. Using this procedure we have found that the average of total hydrocarbons by gravimetric and infrared analysis were 3,12 mg/l and 2,43 mg/l (Surface area -50m from the coast); 2,71 mg/l and 2,57 mg/l (medium area -50m from the coast); 4,17 mg/l and 4,07 mg/l (Surface area -250m from the coast); 4,30 mg/l and 4,15 mg/l (medium area -250m from the coast). The chromatographic analysis also showed a greater percentage of saturated than aromatic, it is owing to the evaporation process in this area which average temperature was 32°C. Parate Ahí area showed from  $\text{C}_{14}$  to  $\text{C}_{24}$  saturated compounds. The Hornito area showed from  $\text{C}_{22}$  to  $\text{C}_{24}$  Lagunillas area showed from  $\text{C}_{18}$  to  $\text{C}_{22}$  saturated hydrocarbons. The aromatic compounds detected were 1, 2, 4, trimethyl benzene; 1, 3, 5 trimethyl benzene, Anthracene; diphenyl methane and pyrene in the Hornito, the Misión, the Pozitos and Parate Ahí areas.

#### INTRODUCCION

La contaminación por petróleo tiene hoy en día una importancia muy relevante, porque es a través de procesos tales como la evaporación, solubilidad, degradación microbiológica y oxidación fotoquímica, etc., que ocurren en un derrame de petróleo [1] como los compuestos ligeros y pesados químicamente tóxicos se introducen en los ecosistemas. Los estudios reportan que en la contaminación por petróleo de un ecosistema se pueden alterar las características físico-químicas del medio, el habitat en general de las comunidades y desencadenar efectos sobre toda la cadena trófica.

Existen estudios que reportan la solubilidad de hidrocarburos como baja [1]; sin embargo, es apreciable en compuestos de cadena recta, donde se da a partir de  $\text{C}_8$  y en algunos aromáticos [2]. Se ha demostrado que la alta toxicidad en el plancton se debe a los hidrocarburos aromáticos y ligeros y la carcinogénesis presente en las algas rojas se manifiesta con un crecimiento de las esporas filamentosas y una reducción del tamaño de las células además, el fitoplancton

utiliza los hidrocarburos a bajas concentraciones como un sustrato metabólico, y es por esto que se debe su acerado crecimiento [3] [4]. Cuando el petróleo cubre las branquias del pez, produce la muerte por sofocación [5].

El Lago de Maracaibo tiene una gran actividad petrolera, en donde accidentalmente ocurren derrames de petróleo cuya frecuencia ha venido en aumento en los últimos años. Son pocos los trabajos realizados en cuanto a la determinación de hidrocarburos saturados y aromáticos, en el Lago. Se mencionan el del Laboratorio Batelle (Año 1974) [6], los informes de inspecciones realizadas a cada derrame por el Instituto de la Conservación del Lago de Maracaibo, y el estudio sobre concentraciones de Vanadio e Hidrocarburos en agua y sedimento realizado entre el ICLAM y la Facultad de Ciencias [7].

El objeto de la presente investigación es determinar por gravimetría e infrarrojo hidrocarburos totales; y mediante el uso del método de separación SARA (muy utilizado para separaciones en crudo) [9] hidrocarburos saturados y aromáticos; como además hacer un análisis cualitativo y cuantitativo de los mismos por Cromatografía Capilar en fase gaseosa [9].

#### METODOLOGIA

El área de estudio fue la Zona Nor-Oriental del Lago de Maracaibo, distribuyéndose en: Distrito Bolívar (Sectores La Misión y La Salina); Dtto. Lagunillas (Los Pozitos, Los Coquitos, Lagunillas y Parate Ahí); Dtto. Baralt (San Lorenzo) y Dtto. Miranda (El Hornito). Cada sector fue muestreado a 50m y 250m de la orilla, a un nivel superficial y medio (Ver Fig. N°1). Se muestreó por triplicado haciendo un total de 192 muestras con un equipo VAN DORN, y recogidas en envases de vidrio ambar de dos (2) litros, los cuales se transportaron en cavas con hielo hasta el laboratorio. En cada estación se midieron en sitio, los parámetros físicos; Temperatura, Oxígeno Disuelto, Conductividad y pH.

Se determinaron por gravimetría e infrarrojo hidrocarburos totales, cuyos métodos utilizados son los establecidos por el Standard Methods [10]. Una vez realizado el análisis gravimétrico, las muestras de nuevo se disolvieron en  $CC_{14}$  para luego aplicar el método SARA (ver Fig. No. 2). Cada muestra se mezcló con alúmina neutra para ser empacada con más alúmina en una columna de vidrio (Ver Fig. No. 3) [6]. A la misma se le hizo pasar los solventes hexano, ciclohexano (Fracción saturada) y Tolueno; Benceno (fracción aromáticas) [8] [11] se recogieron en viales de 30 ml y concentradas a temperatura ambiente hasta sequedad, se pesaron y se disolvieron en 2ml de hexano y xileno, respectivamente. Cada fracción fue llevada para el análisis cromatográfico. Se utilizó un Cromatógrafo de Gas Marca Varian, Modelo 3400. Integrador 4270 con un detector de ionización a la llama (FID), con una columna capilar de sílica fundida con fase estacionaria SE-30 polydimetil siloxano, cuyas dimensiones fueron 10m x 0,53mm y 1,3mm de DI. Al horno se le estableció un programa de temperatura de 15°C. con una temperatura inicial de 40°C

y final de 250°C (Fracción Aromática) y 25°C/min (fracción saturada) con  $T_i = 70^\circ C$  y  $t_f = 250^\circ C$ . Se utilizó un grupo de estándares aromáticos y saturados de la ALLTECH ASSOCIATION. El método seleccionado para el análisis cuantitativo fue el del Estándar Externo [12].

#### PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS

La Tabla No. 1a y 1b muestra los valores de hidrocarburos totales hallados por gravimetría e IR, observándose en ambas técnicas con buena correlación, aún cuando en ciertos valores el análisis gravimétrico fue ligeramente mayor a los de infrarrojo. Esto pudo ser causado a que la sílica gel activada, haya dejado eluir ciertos componentes polares dando el peso obtenido por exceso. Asimismo, a pesar, que en el análisis por IR se utilizó también la sílica gel, la diferencia consistió en que esta última técnica es selectiva dado a que solo mediría la banda C-H a 2.930 cms característica de hidrocarburos. En general el comportamiento a los sectores fue heterogéneo siendo los sitios en donde se presentaron mayores porcentajes: San Lorenzo, Lagunillas "Caño la "O", Hornito, Coquitos, con 18,04%; 18,85%; 18,16% y 18,39% respectivamente (Tabla N° 1a) en la Tabla No. 1b se muestran los sectores de los Pozitos representando el 34,42%, El Hornito con 23,29% y Parate Ahí con la Misión ambos 16,28% y 16,80% respectivamente.

Aún con las ligeras diferencias en algunos sectores, hubieron casos que presentaron una desviación alta como fue el Nivel superficial a 250m causado por la heterogeneidad de las concentraciones. Obsérvese que en el nivel nombrado se presentó un valor mínimo de 0,50 mg/l para la Salina y un valor máximo para los Pozitos de 10,05 mg/l. Como se sabe, todos los sectores están dentro de una zona de actividad petrolera y afectados por una actividad microbiana de aguas servidas que descargan al Lago; sin embargo en aquellos sectores donde se les encontró el mayor porcentaje de hidrocarburos se ven influenciado; El Hornito por las aguas industriales provenientes del Complejo Petroquímico "El Tablazo" y del Puerto de Embarque "Puerto Miranda", Lagunillas (caño la "O" y los Pozitos son sitios donde se concentra la mayor actividad petrolera, aparte de las descargas de aceites y grasas que provienen de las reparaciones y limpieza de motores de los medios de transportes de las contratistas que prestan servicio a la industria petrolera). San Lorenzo afectado por la refinería del sector y el Sector Parate Ahí influenciado por desechos de aguas servidas y contaminadas petróleo aparte de que se encuentra cerca a la Estación Industrial Lagoven y Principal de Maraven e inclusive del acueducto INOS-Ciudad Ojeda. [13]

En las Fig. 4a y 4b se muestran los cromatogramas de los patrones aromáticos y saturados utilizados para el análisis cualitativo y cuantitativo de las muestras. Asimismo, se presenta la Tabla No. 2 de todos aquellos sectores en donde se detectaron por cromatografía de gas hidrocarburos. Obsérvese que el Sector Parate Ahí fue el sitio donde más saturados se consiguieron desde el  $C_{14}$  al  $C_{24}$  seguido por el Hornito del  $C_{22}$  al  $C_{24}$  y Lagunillas del  $C_{18}$  al  $C_{22}$ ; también hubieron otros como El Hornito, la Misión, Los Pozitos y Parate Ahí donde se

detectaron compuestos aromáticos. (Ver Fig. 5).

Se aprecia la poca diversidad y en bajas concentraciones. Es de recordar, el dinamismo del Lago el cual se convierte en factor definitivo e influyente en contra de la determinación de estos compuestos; y es debido al método SARA que es un método de extracción selectiva en conjunto con la cromatografía capilar en fase gaseosa, como se hizo posible la determinación de los mismos.

Con respecto a la no correspondencia de peso encontrados de hidrocarburos aromáticos en el análisis gravimétrico y los análisis cromatográficos se puede decir lo siguiente que los compuestos polinucleares aromáticos con núcleos de S y O no son detectados por el FID [11], es debido a ello que se supone que los picos presentes corresponden a los aromáticos policíclicos, como lo corroboran la comparación hecha con los estándares. Asimismo, existen compuestos ligeros que se

volatilizan a temperaturas por debajo de los 100°C y es la propia metodología de extracción limitante en su detección [10]; como también la volatilidad en el sitio cuando sucede un derrame [6] [2]. De aquí la respuesta al encontrarse los aromáticos en menor porcentaje que los saturados [6] [2]. Este comportamiento es bastante similar al observado por el Laboratorio Batelle quienes estudiaron las aguas del Lago de Maracaibo. Existen diferencias no muy significativas específicamente cuando se comparan las concentraciones. En el año 1973, dicho laboratorio aproximadamente por la técnica de infrarrojo detectó un promedio de 2,69 mg/l y en el año 1974 de 0,89 mg/l de hidrocarburos totales, al compararse con los resultados del presente estudio por su valor superior obtenido en toda la zona muestreada 4,15 mg/l, se deduce un incremento de 1,54 veces respecto al año 1973 y 4,66 veces para el año 1974. De igual modo las fracciones polares fueron superiores a las saturadas y aromáticas. Esto quiere decir, que aún cuando las medidas de prevención tomadas hayan ido incrementándose cada vez, es un hecho que los derrames tengan igual tendencia, debido a la solubilidad de hidrocarburos.

TABLA Nº 1A

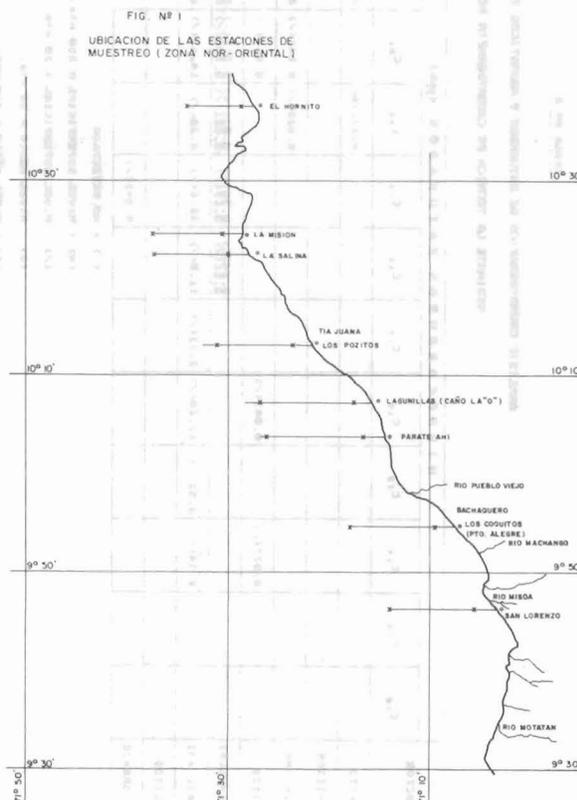
HIDROCARBUROS TOTALES OBTENIDOS POR GRAVIMETRIA E INFRARROJO Y SUS PORCENTAJES, EN LA MASA DE AGUA A 50 mts DE DISTANCIA

SECTOR	NIVEL SUPERFICIAL				NIVEL MEDIO			
	GRAVIMETRIA (mg/l)	(%)	IR	(%)	GRAVIMETRIA (mg/l)	(%)	IR	(%)
EL HORNITO	3,20	12,80	3,12	13,92	3,95	18,10	3,70	17,98
LA MISION	3,60	14,42	3,40	15,17	2,60	11,95	2,43	11,81
LA SALINA	1,75	7,01	1,22	5,11	2,65	12,18	2,47	12,01
LOS POZITOS	3,50	14,03	3,10	13,83	2,00	9,20	1,83	8,89
LA JUNILLAS	1,80	7,21	1,57	7,01	3,10	18,85	3,94	19,15
PARATE AHI	2,90	11,62	2,10	10,71	2,00	9,20	1,89	9,18
COQUITOS	3,70	14,83	3,23	14,41	4,00	18,39	3,90	18,96
SAN LORENZO	4,50	18,04	4,37	19,50	0,45	2,07	0,41	1,99
TOTAL:	3,12 ± 0,91		2,43 ± 1,38		2,71 ± 1,27		2,45 ± 1,23	

TABLA Nº 1B

HIDROCARBUROS TOTALES OBTENIDOS POR GRAVIMETRIA E IR Y SUS PORCENTAJES, EN LA MASA DE AGUA A 250 mts DE DISTANCIA

SECTOR	NIVEL SUPERFICIAL				NIVEL MEDIO			
	GRAVIMETRIA (mg/l)	(%)	IR	(%)	GRAVIMETRIA (mg/l)	(%)	IR	(%)
EL HORNITO	6,80	23,29	6,75	23,67	4,50	13,08	4,15	12,51
LA MISION	-	-	-	-	5,60	16,28	5,33	16,07
LA SALINA	0,50	1,71	0,47	1,65	3,00	8,72	2,96	8,93
LOS POZITOS	10,05	34,42	9,97	34,96	4,00	11,63	3,90	11,76
LA JUNILLAS	4,00	13,70	3,90	13,67	4,10	11,92	3,94	11,88
PARATE AHI	2,90	9,93	2,67	9,36	5,80	16,86	5,67	17,09
COQUITOS	2,00	6,85	1,87	6,56	3,00	8,72	2,96	8,92
SAN LORENZO	2,95	10,10	2,89	10,13	4,40	12,70	4,25	12,82
TOTAL:	4,17 ± 3,23		4,07 ± 3,24		4,30 ± 1,04		4,15 ± 0,97	





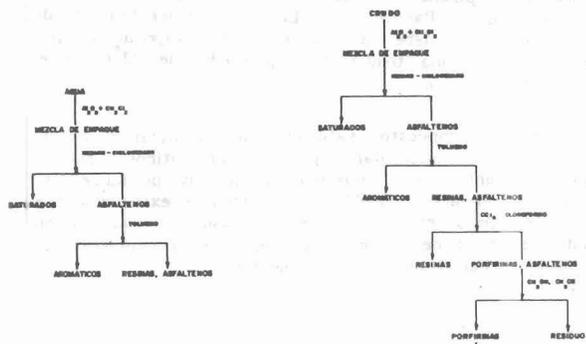


FIG. Nº 2  
DIAGRAMA DEL METODO PARA UTILIZADO PARA MUESTRAS DE AGUA Y CRUDO, RESPECTIVAMENTE.

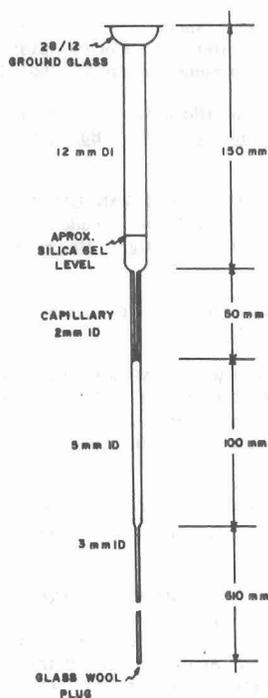


FIG. Nº 3  
COLUMNA CROMATOGRAFICA PARA SEPARACION DE HIDROCARBUROS EN SATURADOS Y AROMATICOS

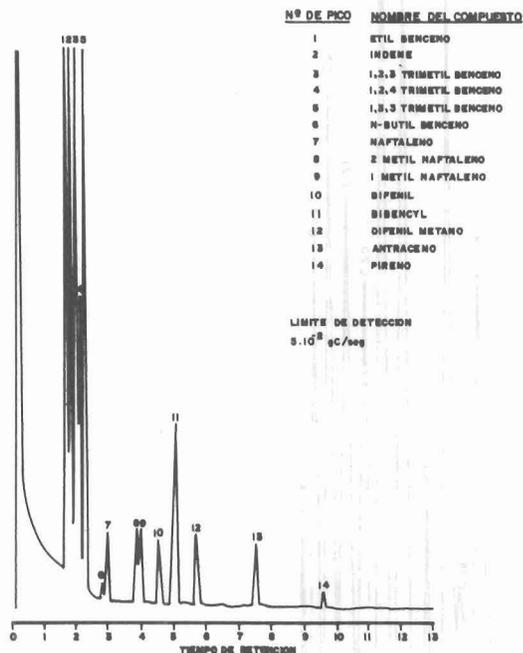


FIG. Nº 4a  
CROMATOGAMA DE LOS PATRONES DE HIDROCARBUROS AROMATICOS

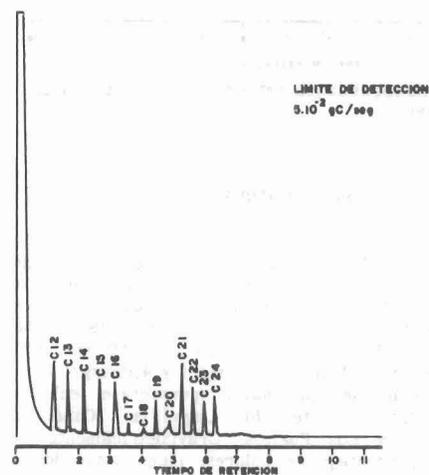


FIG. Nº 4b  
CROMOGAMA DE LOS PATRONES DE HIDROCARBUROS SATURADOS

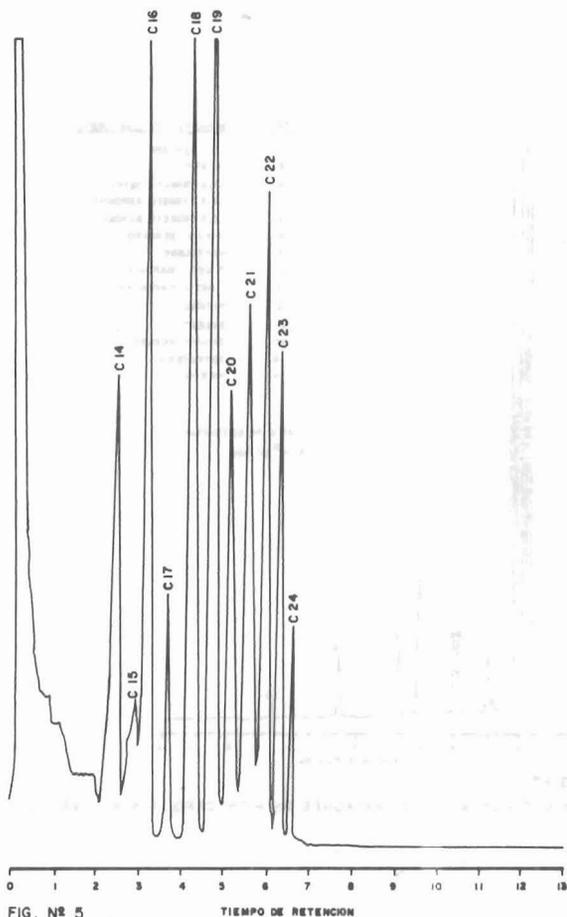


FIG. Nº 5  
CRONOGRAMA DE HIDROCARBUROS SATURADOS PRESENTES EN EL SECTOR PARATE AHÍ.

### CONCLUSIONES

La detección de hidrocarburos en las aguas del Lago es evidencia de la disolución de los mismos en este cuerpo de agua. Las concentraciones encontradas por gravimetría e IR fueron: 3,12 mg/l y 2,43 mg/l (Sup - 50 m de la orilla); 2,71 mg/l y 2,57 mg/l (m-50 m); 4,17 mg/l y 4,07 mg/l (S- 250 m) y 4,30 mg/l y 4,15 mg/l (m - 250 m). Encontrándose en mayor porcentaje en los sectores El Hornito, Parate Ahí, Lagunillas (Caño La "O") San Lorenzo y Los Pozitos. Gravimétricamente se encontró mayor porcentaje de polares, luego saturados y por último aromáticos. Siendo esta última técnica y la de IR complementarias con la Cromatografía de Gas. El alto dinamismo de las aguas del Lago derivó en la detección de pocos compuestos y en bajas concentraciones demostrando que la técnica Cromatográfica usada es de buen rendimiento. Se encontraron en el Sector Parate Ahí el mayor número de compuestos saturados del C<sub>14</sub> al C<sub>24</sub> con valores que oscilaron entre 2,10 ppb para el C<sub>24</sub> y

32,6 para el C<sub>19</sub>; así como también 1,2,4, trimetil benceno; el 1,3,5 trimetil benceno, difenil metano, antraceno y pireno en sitios como El Hornito, La Misión, Los Pozitos y Parate Ahí. La baja concentración de aromáticos se debe al proceso de evaporación por encontrarse a una temperatura promedio de 32°C en el sitio del muestreo.

De los compuestos saturados se encontraron los de mayor peso molecular y de aromáticos fueron específicamente los policíclicos y no los polinucleares. En general el método SARA como técnica de extracción fue eficiente, pero es obvio que el paso de evaporación hasta sequedad de la muestra, limitó el rendimiento de los hidrocarburos aromáticos presentes.

### REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] KOLPACK, R.: "Santa Bárbara oil pollution project progress report: marine geology". *Mar. Poll. Bull.* No. 18 New-castle, 5-8, 1969.
- [2] MCKEE, J.E.: "Oily substances and their effects on the beneficial uses of water". California State Water Pollution Control. Board, Sacramento; pp 320-322, 1956.
- [3] BONEY, A.D.: "Aromatic Hydrocarbons and the growth of marine algae". *Marine Pollution Bulletin*; Vol. 5: 185-6, 1974.
- [4] PULICH, W.M. Jr. WINTERS, K & VAN BALEN, C.: "The effects of No. 2 fuel oil and two crude oils on the growth and photosynthesis of microalgae". *Marine Biology*. Vol. 28 pp 8/-94, 1974.
- [5] VESELOV. "Effect of crude oil pollution of fishes". *Ryb Khoz.* Vol. 12 pp. 21-22 1948.
- [6] BATELLE PACIFIC NORTHWEST LABORATORIES, Research Report on: "Estude of effects of oil discharges and domestic and industrial wastewatters on the fisheries of Lake Maracaibo, Venezuela". Vol. II: Fat-C and Effects of oil pp 5-62, 1974.
- [7] MARQUEZ, N.; SOCORRO, E.: "Determinación de Vanadio en Hidrocarburos disueltos en muestras de agua" pp 10-15 Año 1988.
- [8] MARQUEZ, N.; GALL, C.; TUDARES, C.; PAREDES, J. and DE LA CRUZ, C.: "Isolatio and Spectroscopic characterization of metalloporphyrins from Venezuelan Crude Oils". Simposium of Analitical Chemistry of Heavy oils/resids presented before the division of petroleum chemistry, Inc. *American Chemical Society*. Dallas Meeting, April 9-14, pp. 292-296, 1989.
- [9] LEE, M. and WRIGHT, B.: "Capillary Column Gas Chromatography of Polycyclic Aromatic Compounds: A Review". *Journal of Chromatografie Science*. Vol. 18; pp 345-358. August 1980.

[10] AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard Methods for the examination of water and waste water*. 16th Edition pp.496-502.

[11] LATER, D.; LEE, M.: "Chemical Class Separation and Characterization of Organic Compounds in Synthetic Fuels". *Anal. Chem.* 53: 1612-20, 1981.

[12] ROWLAND, F.: "La Práctica de la Cromatografía de

Gases". División de AVONDALE HEWLETT-PACKARD pp 1-2, 1977.

[13] PARRA, G.: "Estudio Integral sobre la Contaminación del Lago de Maracaibo y sus afluentes". Parte II: Evaluación del Proceso de Entroficación. Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales Renovables pp. 32-33. 1979.

Recibido el 31 de Octubre de 1990

