

UCH-FC
G. Quiñán
A 284
C. 1

PROPUESTA PARA EL ABATIMIENTO DE HIDROCARBUROS SOLUBILIZADOS EN
AGUA MEDIANTE ULTRAFILTRACIÓN MICELAR

Seminario de Título
Entregado a la
Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al título de

QUIMICO AMBIENTAL



Guillermo José Aguirre Infante

Directores Seminario de Título: Sr. Raúl Barraza
Sr. Renato Gaete
Profesor Patrocinante: Sr. Raúl Barraza

Abril, 2002

A mi querida esposa

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer especialmente al Profesor Raúl Barraza por la libertad que me otorgó para desarrollar este tema, por su apoyo y confianza. También quiero dar las gracias a los profesores del laboratorio de fisicoquímica, Consuelo Gamboa, Hernán Ríos y especialmente a Andrés Olea por el tiempo compartido y el apoyo brindado.

A todos mis compañeros de laboratorio, Betsabé, Irma, Carolina y en especial a María Luz y Marcela por su colaboración desinteresada y amistad.

También quiero dar las gracias a la profesora Sylvia Copaja por todo su apoyo entregado a lo largo de mi carrera.

A toda mi familia, mis padres Guillermo y Rosita, mis hermanos Felipe y María Jesús, por estar conmigo en las buenas y las malas.

A mis suegros Texia y Tito por entregarme su cariño y mostrarme su experiencia como Académicos de la Universidad de Chile.

A todos mis amigos y compañeros por los buenos momentos y por entregarme su amistad.

A Golder Associates S:A. por darme todas las facilidades para efectuar este trabajo.

A Jenny, la luz de mi vida, por apoyarme en todo momento con buena disposición y entregarme todo su amor.

Gracias Señor

INDICE DE MATERIAS

Dedicatoria	ii
Agradecimientos	iii
INDICE DE MATERIAS	iv
ANEXOS	v
INDICE DE FIGURAS	vi
INDICE DE TABLAS	vii
Resumen	viii
1 Introducción	1
1.1 Antecedentes Generales	1
1.2 Métodos de Separación por Membranas: Ultrafiltración	4
1.3 Ultrafiltración Micelar	13
1.5 Objetivos	18
1.5.1 Objetivos Generales	18
1.5.2 Objetivos Específicos	18
2 Parte Experimental	19
2.1 Obtención del Polímero	19
2.2 Procedimiento para la Determinación de Hidrocarburos Retenidos en MEUF	21
2.2.1 Preparación del Sistema Agua Saturada con Diesel	23
2.2.2 Puesta a Punto Método de Extracción de Hidrocarburos Solubilizados en Agua...	25
2.2.3 Preparación de las Muestras con Polímero	30
2.2.4 Análisis Cromatográfico	32
2.2.5 Curva de Calibración	34
3 Resultados y Discusión	35
3.1 Informe de Ultrafiltración entregado a Copec	35

3.2	Resultados Experimentales.....	35
4	Conclusiones	48
5	Bibliografía	49

ANEXOS

ANEXO A	Métodos EPA de Extracción y Análisis Utilizados.....	60
ANEXO B	Informe Entregado a Copec.....	88

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 <i>Un proceso típico de separación por membranas</i>	6
Figura 1.2 <i>Tipos de Membranas de UF</i>	8
Figura 1.3 <i>Esquema de membranas Carbosep</i>	11
Figura 1.4 <i>Principios de MEUF</i>	14
Figura 2.1 <i>Estructura del PA-16K₂</i>	20
Figura 2.2 <i>Procedimiento para la Determinación de Hidrocarburos Retenidos en MEUF</i>	22
Figura 2.3 <i>Sistema Agua Saturada con Diesel</i>	24
Figura 2.4 <i>Proceso de Extracción</i>	27
Figura 2.5 <i>Sistema de Concentración de las muestras</i>	29
Figura 2.6 <i>Celda de UF Amicon 52</i>	31
Figura 2.7 <i>Cromatograma muestra estándar 30ppm Diesel</i>	33
Figura 3.1 <i>Cromatogramas Curva de Calibración</i>	36
Figura 3.2 <i>Curva de Calibración</i>	39
Figura 3.3 <i>Hidrocarburos Totales en Filtrado</i>	42
Figura 3.4 <i>Porcentaje de Hidrocarburos Totales Retenidos</i>	44

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Procesos Separación de Membrana	4
Tabla 2 Algunos Materiales Utilizados para la Fabricación de Membranas.....	10
Tabla 3 Constantes de Distribución de Fenol entre la fase acuosa y micelas moleculares de los PA-nK ₂	16
Tabla 4 Constantes de Distribución de Fenol y p-alkilfenoles entre la fase acuosa y micelas moleculares del PA-16K ₂	17
Tabla 5 Diesel Solubilizado en Agua	40
Tabla 6 Muestras con Polímero	41
Tabla 7 Composición de Hidrocarburos en algunos tipos de Diesel (Briker, Ring 2001)	46

RESUMEN

En el presente Seminario de Título se informa de un método Fisicoquímico adecuado para el abatimiento de hidrocarburos en emisiones de agua de una planta de almacenamiento y distribución de combustibles, este es un método de separación por membranas llamado Ultrafiltración. Se estudió la utilización de un polímero anfifílico en la Ultrafiltración para eliminar los hidrocarburos solubilizados en una solución acuosa saturada con diesel. Basándose en estudios anteriores, se determinó que polímeros derivados del ácido maleico y olefinas forman microentornos hidrofóbicos donde solubilizan compuestos orgánicos. El copolímero de anhídrido maleico y octadeceno, PA-16K₂ que posee una cadena lateral de 16 fue seleccionado como el más apto para eliminar hidrocarburos debido a su alta capacidad de solubilización de moléculas hidrofóbicas en su microentorno. Utilizando los métodos EPA 3510C y 8015B, se efectuaron mediciones de hidrocarburos totales en una solución antes y después de agregar cantidades variables de polímero. Con los resultados obtenidos se pudo comprobar que el PA-16K₂ es adecuado para la eliminación de hidrocarburos solubilizados en agua saturada con diesel.

1 Introducción

1.1 Antecedentes Generales

La satisfacción de las demandas energéticas para el funcionamiento y desarrollo del mundo moderno requiere del uso de grandes cantidades de hidrocarburos combustibles derivados del petróleo. Entre la extracción del crudo y la combustión del hidrocarburo para la producción de energía, hay diversos procesos intermedios que se realizan en complejas instalaciones industriales, tales como plantas de refinación, de almacenamiento, de distribución, etc. Inherente a la operación de estas instalaciones es la contaminación de suelos y aguas con hidrocarburos y dado los volúmenes de combustible que se manejan, este tipo de contaminación ha llegado a convertirse en uno de los grandes problemas de la sociedad moderna (Lecomte, Mariotti 1997). Por esta razón y a objeto de minimizar el impacto ambiental debido a este tipo de contaminación, los gobiernos de diversos países se han dado a la tarea de dictar normas que regulan las emisiones de aguas con hidrocarburos. Durante los dos últimos años en Chile se han establecido las concentraciones máximas de hidrocarburos, HC, permitidas en emisiones a alcantarillado, a aguas marinas y aguas continentales superficiales. (Decreto Supremo 90 y Decreto 3592). En la actualidad se encuentra en período de consulta la normativa que regula la descarga de HC a aguas subterráneas. Para esta importante fuente de suministro de agua potable, que representa un 77% en el sector rural y un 44% a nivel nacional, el anteproyecto establece que el límite máximo de descarga de HC permitido es 10ppm. Dado que los hidrocarburos que contaminan las aguas subterráneas pueden estar mayoritariamente formando una cofase orgánica y en mucho menor extensión en forma solubilizada, el valor establecido en el anteproyecto se refiere a HC solubilizados.

En la planta de almacenamiento y distribución de combustibles de Copec, ubicada en el sector de las Salinas de Viña del Mar, se generan emisiones de aguas contaminadas con hidrocarburos. Estas emisiones son producto de procesos efectuados en la planta como lavado de estanques de almacenamiento, lavado de patios de carga, vaciado de estanques de camiones cisterna y llenado de estanques de almacenamiento por cañerías submarinas. La totalidad de la planta está rodeada de canales donde se reciben todas las aguas de

desecho mencionadas anteriormente, incluyendo las aguas lluvia. Estos canales desembocan en un estanque común que está equipado con un separador físico, el cual elimina los hidrocarburos que flotan libremente. El resto de las aguas conteniendo los hidrocarburos solubilizados es depositada en un estanque de acumulación de 10m³ desde donde son evacuadas hacia el alcantarillado o inyectadas en un pozo de infiltración. No existe registro de los volúmenes de aguas contaminadas que son eliminadas ya que el sistema actúa automáticamente, vaciando el estanque de acumulación cada vez que se llena. Debido a que las emisiones de aguas contaminadas con hidrocarburos solubilizados de la planta superan las normativas ya esblecidas, es que la compañía se interesó en la búsqueda de un método de abatimiento de los hidrocarburos solubilizados que se adecuara a sus requerimientos, esto es, un método de fácil operación, automatizado, bajo mantenimiento, que permitiese tratar cantidades variables de aguas contaminadas y económicamente rentable.

Para la eliminación de hidrocarburos de aguas y suelos existen dos métodos: los métodos biológicos (Bioremediación) y los métodos fisicoquímicos. Los métodos biológicos incluyen a bacterias, hongos y algunas cianobacterias que son capaces de oxidar a los hidrocarburos, utilizándolos como dadores de electrones (Madigan y col. 2000). Debido a que los microorganismos son los que degradan a los contaminantes, es necesario que ciertas condiciones medioambientales específicas como temperatura, pH y concentración de nutrientes sean adecuadas para lograr el crecimiento y desarrollo de estos microorganismos. Esto implica un control riguroso del sistema por medio de un monitoreo constante de estas variables y la regulación adecuada en caso que alguna se escape fuera del rango adecuado. Sumado a esto, los hidrocarburos policíclicos y los de cadenas ramificadas que son comunes en los combustibles derivados de petróleo no son fácilmente degradados por estos microorganismos, manteniéndose aún después de tratada el agua y, en consecuencia, son liberados al medio ambiente donde persisten por un largo tiempo. A pesar de esto, los métodos biológicos son excelentes cuando se desea eliminar hidrocarburos en grandes extensiones de agua o suelos, cuando el tiempo no es un factor de importancia. En estos casos, se estimula la actividad de estos microorganismos incorporando nutrientes a los suelos y aguas contaminadas. Este proceso puede llevar desde pocos meses hasta años.

Por otra parte están los métodos fisicoquímicos (dentro de los cuales se puede mencionar la Ultrafiltración, UF, y la Osmosis Reversa, OR,) que se basan en procesos de separación a través de membranas. Las separaciones por membrana, para el caso de los hidrocarburos solubilizados en agua, se basan en la aplicación de presión a una solución de alimentación la cual atraviesa una membrana. Las moléculas que tienen un tamaño mayor al de los poros de la membrana quedarán en la fase retenida, mientras que aquellas que tienen un tamaño menor la atravesarán, formando parte del filtrado. Para la operación de uno de estos sistemas se requiere de una bomba que impulse la alimentación (aguas a tratar) conectada a el sistema de separación de membranas desde el cual salen dos corrientes; una con el filtrado (agua tratada) y la otra con la fracción no filtrada que es recirculada al sistema. La operación es casi totalmente automatizada y la mantención se debe efectuar de forma esporádica.

Basándose en lo anteriormente expuesto y de acuerdo a los requerimientos de la planta se determinó que los métodos fisicoquímicos son los adecuados para eliminar los hidrocarburos solubilizados en las aguas que son emitidas de la planta de Copec.

1.2 Métodos de Separación por Membranas: Ultrafiltración

La separación por membranas consiste en el paso de una solución de alimentación a través de una membrana donde ciertas moléculas en el disolvente serán retenidas y otras pasarán libremente. Esto dependerá del tamaño y forma de las partículas, distribución y tipo de poro de las membranas. Como se observa en la tabla 1 los procesos de membrana tienen como fuerza motora a la presión. En primer lugar existe la Microfiltración, MF, donde las especies retenidas en las membranas son las partículas suspendidas, esto implica que las membranas de MF son de gran tamaño de poro y las presiones aplicadas son bajas. Bajando a una escala macromolecular está la UF, donde las especies retenidas son moléculas de gran tamaño, presentando membranas de menor tamaño de poro que las de MF y mayores presiones aplicadas. Finalmente la OR es considerada como el método más efectivo para la separación de moléculas en fase acuosa ya que todo soluto en agua es retenido en la membrana, dejando pasar sólo al disolvente, lo que implica membranas de poros muy pequeños y altas presiones aplicadas.

Tabla 1 Procesos Separación de Membrana

Proceso	Fuerza Motora	Especie Retenida	Especie Filtrada
Microfiltración	Presión	Partículas suspendidas, agua	Solutos disueltos, agua
Ultrafiltración	Presión	Moléculas grandes, Hidrocarburos, agua	Moléculas pequeñas, agua
Osmosis Reversa	Presión	Todo soluto en agua	Agua

Munir, 1998

En la figura 1 se esquematiza un sistema típico de separación por membranas como los antes mencionados. La alimentación es impulsada por una bomba generando la presión necesaria para que se produzca la separación en la zona de la membrana. Desde esta zona salen dos corrientes. Una de ellas, fracción filtrada, contiene a las moléculas de disolvente y a aquellas moléculas que lograron traspasar la membrana. La otra corriente, fracción retenida, contiene moléculas de disolvente y a todas aquellas moléculas que no cruzaron la membrana. Esta corriente generalmente es reincorporada al proceso de separación hasta que la alta concentración de las moléculas no filtrantes evita que el proceso continúe debido a que la membrana se bloquea. En este caso se debe remover la fase retenida y reiniciar el proceso.

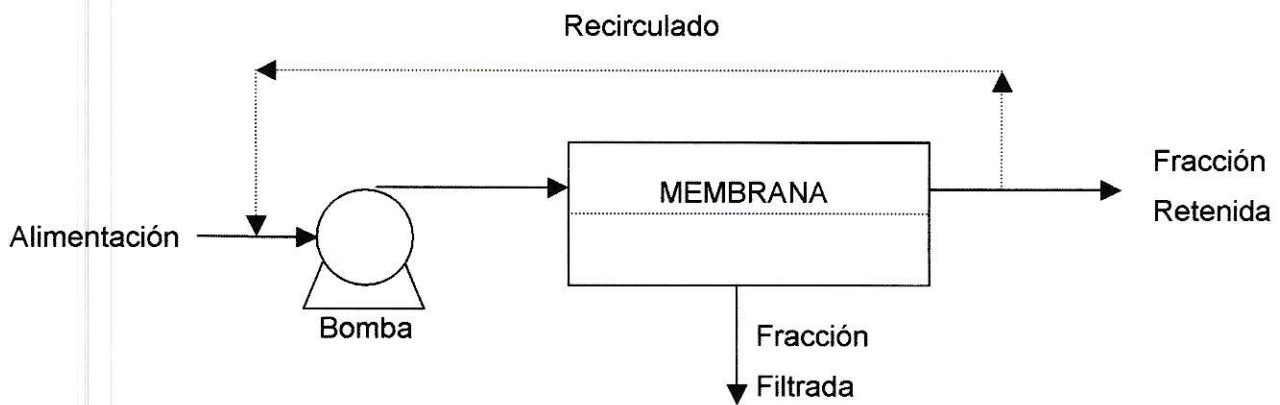


Figura 1.1: *Un proceso típico de separación por membranas.* La alimentación es bombeada al sistema de membranas donde se obtienen dos corrientes, una con el filtrado y la otra con la fracción retenida. Comúnmente esta última fracción es reincorporada al proceso.

A primera vista, para la eliminación de hidrocarburos solubilizados en fase acuosa, la OR aparece como la más adecuada. La membrana de OR retiene todas las moléculas en solución acuosa a excepción de las del disolvente, por lo tanto el filtrado estará libre de hidrocarburos y todo otro tipo de moléculas presentes en las aguas. Esto implica el uso de una membrana de tamaño de poro muy pequeño, altas presiones de trabajo (500-1500 psi), bajos flujos de filtrado, altos costos de operación y equipos. Sin embargo, las necesidades de la empresa son cumplir con la normativa pero a la vez no llegar a un nivel de purificación mucho mayor al que tenían las aguas antes de ser utilizadas.

Por otro lado las membranas de UF son capaces de retener moléculas que van desde los 0,001 a 0,02 μm , lo que implica membranas de tamaño de poro mayor a las de OR, bajas presiones de trabajo (<50 psi), altos flujos de filtrado, menores costos de operación y equipos más económicos que en OR. Trabajos previos han demostrado que esta tecnología es capaz de eliminar hidrocarburos solubilizados en aguas (Elmaleh et al. 1996, Rolchilgo 1995). Por esta razón y las antes expuestas es que se determinó que la UF es el método más adecuado para la eliminación de los hidrocarburos solubilizados en agua.

La componente más importante en el proceso de UF es la membrana. La elección de una membrana adecuada asegurará una separación eficiente con el mínimo gasto energético y de mantención del sistema. Las membranas de UF pueden ser de varios tipos y estar fabricadas de diversos materiales. De acuerdo a la figura 1.2, las membranas pueden ser divididas en dos grandes grupos; las microporosas y las asimétricas o recubiertas. Las membranas microporosas a su vez están divididas en dos grupos que son las isotrópicas y las anisotrópicas. Por su parte las membranas asimétricas también están divididas en dos grupos, las integralmente recubiertas y las parcialmente recubiertas.

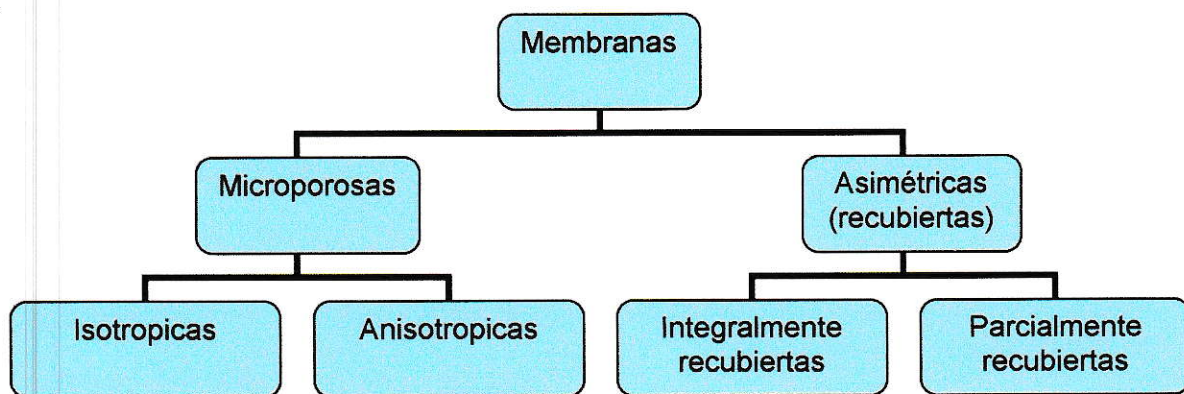


Figura 1.2: *Tipos de Membranas de UF.* Cada tipo de membrana tendrá características que la hacen adecuada para diferentes procesos. Esto le da gran versatilidad a la UF.

Tal como su nombre lo indica, las membranas microporosas consisten en una estructura atravesada por poros, los que pueden isotrópicos (con tamaño de poro uniforme en todo el cuerpo de la membrana) o anisotrópicos (donde el tamaño de los poros cambia de una superficie de la membrana a la otra). Estas membranas están diseñadas para retener a todas las partículas sobre su tamaño de poro. Por ejemplo, una membrana de 0,45 μm implica que ninguna partícula mayor que los 0,45 μm pasará a través de ella. Esto no significa que el tamaño de los poros sea de 0,45 μm o menor. De hecho se ha observado que los poros son mucho más grandes que las partículas que retienen y que además existe una distribución de tamaño de poro en la superficie de la membrana. Además, partículas del mismo tamaño que los poros pueden penetrar parcialmente a la membrana y bloquearlos. De hecho, los poros de mayor tamaño en una distribución tendrán el mayor flujo y con seguridad serán los que se tapan más rápidamente.

Las membranas asimétricas por otro lado, están caracterizadas por una delgada "piel" en su superficie. En estas membranas, la retención ocurre en la superficie, sin embargo, gracias a su estructura, las partículas o macromoléculas sobre el peso molecular de corte (MWCO) no penetran en la estructura de la membrana, evitando tapar los poros (lo que si ocurre en membranas microporosas), por lo tanto raramente este tipo de membrana tiene problemas de flujo. La mayoría de las membranas de UF tiene este tipo de estructura.

Aparte de las diferencias estructurales de las membranas, existen diferencias en los materiales utilizados para su fabricación. Estos materiales pueden ser polímeros orgánicos, compuestos inorgánicos o una mezcla de éstos. En la tabla 2 se describen algunos materiales utilizados en la fabricación de membranas, junto con sus ventajas y desventajas. En esta tabla no aparecen todos los materiales utilizados en la fabricación de membranas de UF, ya que se han reportado mas de 130 tipos diferentes. (Munir, 1998)

Tabla 2 Algunos Materiales Utilizados para la Fabricación de Membranas

Material	Ventajas	Desventajas
Acetato de Celulosa y Celulosa Regenerada	Hidrofóbica, Amplio rango de tamaños de poro, fácil fabricación, bajo costo	Rango de Temperatura Limitado (max. 30°C) pH limitado (3-6), Baja resistencia al cloro, susceptible a microorganismos
Compositos de Cerámicas (zirconio o alúmina)	Inertes a químicos y solventes comunes, amplios rangos de temperatura, pH y presión, larga vida operacional (10 a 14 años)	Fragilidad (no soportan golpes), requieren de gran capacidad de bombeo, alto precio
Polisulfonato (PS) y Polietersulfonato	Amplio rango de temperaturas (max. 75°C), amplio rango de pH (1-13), Buena resistencia al cloro, fácil fabricación, amplio rango de tamaños de poro	Bajas presiones (max. 100 psi), hidrofílicas (se tapan fácilmente)

Munir, 1998

De acuerdo a la tabla 2, los parámetros importantes al momento de elegir una membrana son; el pH y temperatura de la alimentación del sistema, la resistencia química y la vida operacional de la membrana. Además de estos parámetros, son de vital importancia las propiedades fisicoquímicas de los compuestos que se quieren separar como la polaridad y el tamaño de partícula.

Para separar hidrocarburos se utilizan membranas inorgánicas compuestas de carbono-zirconio y carbono-titanio, conocidas por el nombre de Carbosep. Estas membranas tienen formas tubulares donde la solución de alimentación va por el centro y el filtrado pasa hacia el exterior. En la figura 1.3 se muestra un esquema de este tipo de membranas. Varios de estos tubos son colocados dentro de uno mayor el cual a su vez está alojado en una cubierta metálica, permitiendo tener una gran superficie de membrana en un espacio reducido.

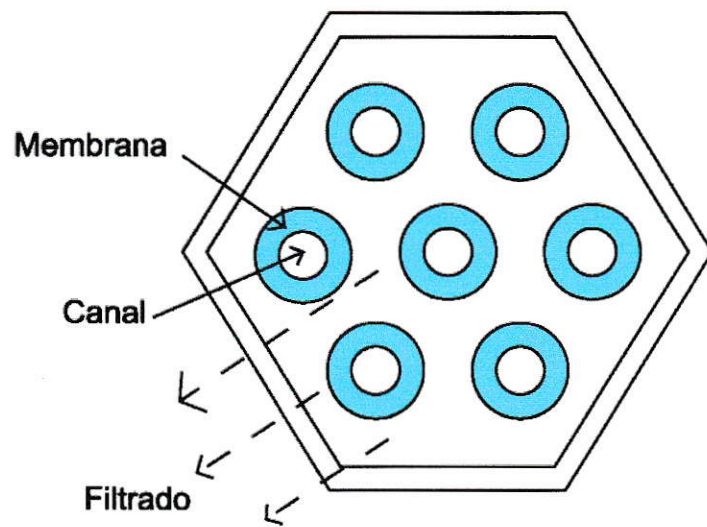


Figura 1.3: *Esquema de membranas Carbosep.* Estas membranas tienen formas tubulares donde la solución de alimentación va por el centro y el filtrado pasa hacia el exterior.

Existen casos donde se han utilizado este tipo de membranas para la eliminación de hidrocarburos solubilizados en agua de forma satisfactoria. En Estados Unidos, la Planta de maquinarias de W.R. Grace Company en Chicago producía más de 150m³ mensuales de aguas contaminadas con hidrocarburos y aceites. Instalando el sistema de UF se obtuvo un efluente con menos de 75ppm de aceites y grasas y menos de 10ppm de hidrocarburos permitiendo reutilizar esta agua (Rolchigo, 1995).

Otro caso es el tratamiento de más de 100m³ de aguas al día contaminadas con hidrocarburos provenientes de la Planta de General Motors en Toluca, México. El agua residual está constituida por fluidos de la sección mecánica, condensados de condensadores, aguas lluvia, limpiadores ácidos y alcalinos, aguas de lavado de procesos con una concentración de más de 1000ppm de aceites y grasas y más de 500ppm de sólidos suspendidos. Luego de pasar por el sistema de UF se obtiene un filtrado con menos de 100ppm de aceites y grasas y menos de 10ppm de hidrocarburos. (Rolchigo, 1995).

Finalmente en la Universidad de Montpellier II, Francia, se han efectuado ensayos con UF y membranas Carbosep para el tratamiento de aguas contaminadas con petróleo de origen iraní. Las aguas después de tratamiento biológico en un bioreactor presentaban 20ppm de hidrocarburos y 30ppm de sólidos suspendidos. Utilizando UF se obtuvo un filtrado libre de hidrocarburos, con menos de 10ppm de sólidos suspendidos (Elmaleh y Ghaffor, 1996).

Como se ha demostrado, la UF es un método de membranas adecuado para la eliminación de hidrocarburos solubilizados en agua. Sin embargo, este procedimiento puede ser mejorado si se agregan a las aguas contaminadas surfactantes que sean capaces de formar micromicelas las que pueden atrapar a moléculas pequeñas en sus estructuras, mejorando la eficiencia de la separación. En efecto este tipo de UF se denomina Ultrafiltración Micelar.

1.3 Ultrafiltración Micelar

Como se ha mencionado anteriormente, dentro de los procesos de separación por membranas, la UF es bastante atractiva por sus características especiales. Si bien es posible eliminar hidrocarburos solubilizados utilizando membranas inorgánicas, éstas son de alto costo. Sin embargo, al utilizar membranas de menor costo como las de polímeros orgánicos, no es posible retener compuestos orgánicos de bajo peso molecular e iones. Este problema se subsana, si tales sustratos son asociados a sistemas micelares. En efecto, por sobre la concentración micelar crítica (CMC) del surfactante, los microentornos las micelas pueden solubilizar sustratos orgánicos en su interior hidrofóbico y asociar iones a su parte polar externa.

Como las micelas pueden tener de 20 a 200 unidades monoméricas, el complejo micela-soluto de bajo peso molecular es de gran tamaño, pudiendo ser separado fácilmente mediante membranas de UF de poros grandes, con el consiguiente aumento de flujos y disminución de costos en materiales. A esta técnica se le denomina ultrafiltración mejorada por micelas y se la conoce por la sigla inglesa MEUF.

El la figura 1.4 se presenta un esquema de la MEUF donde se agrega un surfactante adecuado al agua contaminada, ajustando la concentración para que se formen micelas, es decir, por sobre su CMC. El sistema se deja en el tanque de mezcla por un determinado tiempo hasta que sean atrapadas la mayor cantidad de moléculas por parte de la micela. Luego se prosigue con la UF, obteniéndose un filtrado con una concentración mínima de contaminantes mientras que la fase retenida puede ser tratada por métodos convencionales para recuperar los solutos y los surfactantes utilizados.

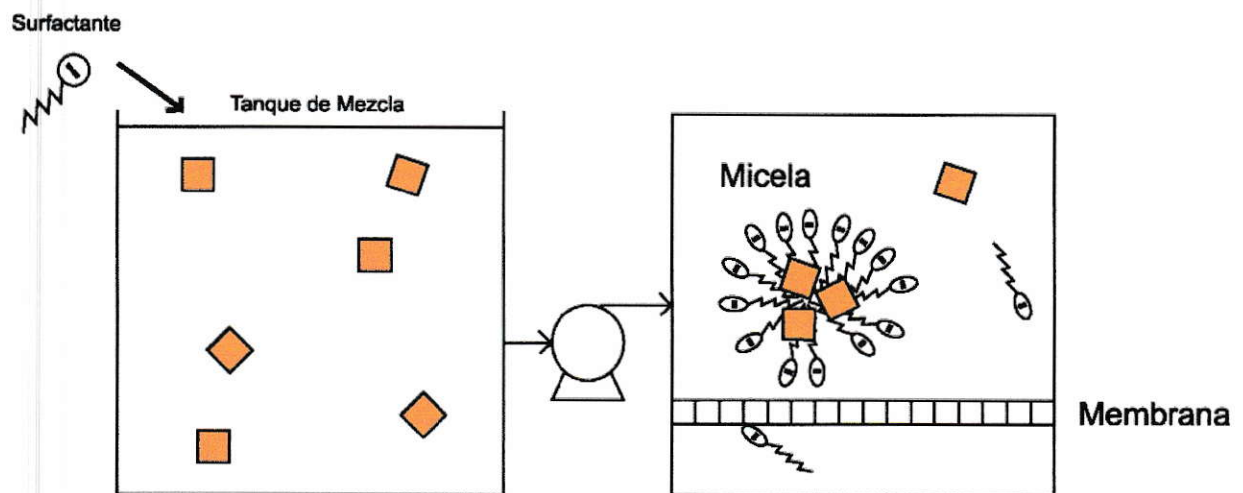


Figura 1.4: *Principios de MEUF.* Al alcanzar la CMC, el surfactante se asocia para formar una micela. Dentro de esta micela los compuestos orgánicos se solubilizan. Luego el complejo micela-orgánica es UF.

Los factores principales de los que depende la MEUF son; la capacidad de solubilización del soluto, el tipo y concentración del surfactante, tamaño de poro de la membrana y cambios de fases que pueden ocurrir a altas concentraciones de surfactante (Dunn, Schamehorn, 1985).

Surfactantes no iónicos (ej. polietoxialquilfenol TritonX-100) tienen bajos valores de CMC, forman grandes micelas permitiendo utilizar membranas de mayor tamaño de poro y en consecuencia un mayor flujo. Sin embargo, en solución acuosa, se esperaría una mayor solubilización en surfactantes iónicos. Los surfactantes aniónicos (dodecibenceno sulfonato de sodio, SDS) tienen grupos hidrofílicos negativamente cargados, forman micelas pequeñas y en consecuencia requieren de membranas con tamaños de poro pequeños. Además presentan alta CMC y baja capacidad de solubilización relativa, sin embargo, son los adecuados cuando se desea remover al mismo tiempo, compuestos orgánicos y cationes metálicos en solución (Dunn y col., 1989 y Klepac y col., 1991). Los surfactantes catiónicos (cloruro de hexadecilpiridino, CPC) presentan baja CMC, forman grandes micelas a temperatura ambiente y presentan una alta capacidad de solubilización (Dunn, Schamehorn 1985).

Las características de hidrofiliidad e hidrofobicidad de las membranas son muy importantes en la MEUF. Las membranas que tienen cargas opuestas a los surfactantes o que son hidrofóbicas muestran bajos flujos. Mientras más cercana la concentración del surfactante a la CMC, mayor es la disminución del flujo en membranas hidrofóbicas (Jonson, 1998). El rechazo aumenta con la concentración del surfactante, especialmente sobre la CMC (Akay, Wakeman 1993).

Por medio de esta técnica es posible eliminar los hidrocarburos solubilizados en solución acuosa, además es posible separar metales pesados, atrapándolos en la superficie de las micelas.

Se ha utilizado la MEUF para reducir la dureza del agua (Tabatabaia, Scamehorn 1995), remover alcoholes, benceno, hidrocarburos, fenoles, cadmio, cromo, cobre y zinc de soluciones acuosas. (Christian y col., 1998, Dunn y col., 1985, 1989, Geckeler y Volchek, 1996, Huang y Koseoglu, 1993, Klepac y col., 1991).

1.4 Características de Polímero

En trabajos previos se ha determinado, por mediciones de conductividad, que los polielectrolitos derivados del ácido maleico y olefina de rango C_6 a C_{16} de cadena lateral denominados como PA-nK₂, forman micelas intramoleculares cuyos tamaños aumentan con la longitud de la cadena lateral (Barraza, Martínez 2000). En otros trabajos, estos microentornos fueron caracterizados para toda la familia de copolímeros mediante mediciones de fluorescencia demostrando su formación y prevalencia en solución acuosa en todo el rango de pH, confirmando que el tamaño de la micromicela aumenta con la longitud de la cadena lateral (Olea y Barraza, 2001). También fueron determinados los números de agregación, esto es la cantidad de unidades monoméricas que forman una micela intramolecular, el grado de polimerización, esto es la cantidad de unidades monoméricas que forman una molécula de polímero, para cada uno de los PA-nK₂. Los resultados demostraron que el PA-16K₂, el copolímero con longitud de cadena lateral de 16 carbonos, presenta el mayor tamaño de microentorno y que el número de agregación encontrado, 20, es equivalente a su grado de polimerización, lo que implica que una sola molécula de polímero forma una micromicela.

Igualmente fue estudiada la solubilización del fenol dentro del microentorno polimérico obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 3.

Tabla 3 Constantes de Distribución de Fenol entre la fase acuosa y micelas moleculares de los PA-nK₂

Copolímero	K _s (molar)	K _x , x10 ⁻³ (fracción molar)
PA-8K ₂	38.4	2.13
PA-10K ₂	96.3	5.34
PA-12K ₂	131.2	7.28
PA-14K ₂	177.4	9.85
PA-16K ₂	215.7	12.01

En los datos presentados en la tabla 3 se observa claramente que el aumento en la longitud de la cadena lateral del copolímero tiene asociado un aumento en la capacidad para

solubilizar al fenol en el microentorno, por lo tanto, se deduce que el microentorno del PA-16K₂ es el más hidrofóbico de la serie.

En la tabla 4 se muestran los resultados obtenidos a partir de mediciones de solubilización de alquilfenoles en el microentorno del PA-16K₂.

Tabla 4 Constantes de Distribución de Fenol y p-alquilfenoles entre la fase acuosa y micelas moleculares del PA-16K₂

Sustrato	K _s (molar)	K _x , x10 ⁻⁴ (fracción molar)
Fenol	215,7	1,20
p-metilfenol	337,3	1,87
p-etilfenol	489,1	2,71
p-propilfenol	705,9	3,92

En la tabla 4 se observa claramente que la solubilidad de la especie orgánica aumenta con la longitud del radical alquílico; esto es, con el aumento de la hidrofobicidad en el alquilfenol. De forma equivalente se puede inferir que mientras más hidrofóbica sea la especie orgánica, mayor será su solubilización en el microentorno.

En resumen y a la luz de los datos presentados anteriormente, las características especiales del PA-16K₂, como lo son, el gran tamaño de microentorno en comparación con sus pares de cadena más corta, la formación de una micela por parte de una molécula de polímero y su evidente capacidad para solubilizar hidrocarburos de solución acuosa, hacen que sea el más adecuado para su uso en MEUF.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivos Generales

- Proveer de antecedentes acerca de la Ultrafiltración para el abatimiento de hidrocarburos en aguas contaminadas de la planta de Almacenaje y Distribución de Combustibles de Copec en el sector de Las Salinas.
- Luego de cumplido el primer objetivo, se procederá a estudiar de forma preliminar la factibilidad de utilizar un polielectrolito anfifílico para separar hidrocarburos utilizando la MEUF.

1.5.2 Objetivos Específicos

- Poner a punto un método de extracción de hidrocarburos en solución acuosa.
- Determinación preliminar de la capacidad de solubilización de hidrocarburos totales de un polímero anfipático derivado del anhídrido maleico y olefinas.

2 Parte Experimental

2.1 Obtención del Polímero

El polímero anfipático utilizado en este estudio es una sal dipotásica de poli (ácido maleico-co-1-octadeceno) de cadena lateral de 16 carbonos (PA-16K₂).

El polímero neutro poli(ácido maléico-co-1-olefina), fue sintetizado mediante polimerización radicalaria en benceno y bajo atmósfera de nitrógeno a 60 °C, utilizando peróxido de benzoilo como iniciador, cuyo peso molecular promedio fue estimado en 10.000 mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). (Barraza y Martínez, 2000)

La obtención de la sal de potasio del polímero neutro se efectuó solubilizando el polímero en agua bidestilada a 80°C, adicionando gota a gota solución de KOH concentrada para lograr la hidrólisis del polímero. Luego se precipitó la sal de potasio agregando metanol frío. Posteriormente el precipitado fue lavado varias veces con metanol y posteriormente purificado mediante ultrafiltración. El polímero tiene un peso molecular monomérico de 444,4 gr/mol.

En la figura 2.1 se muestra la estructura del PA-16K₂

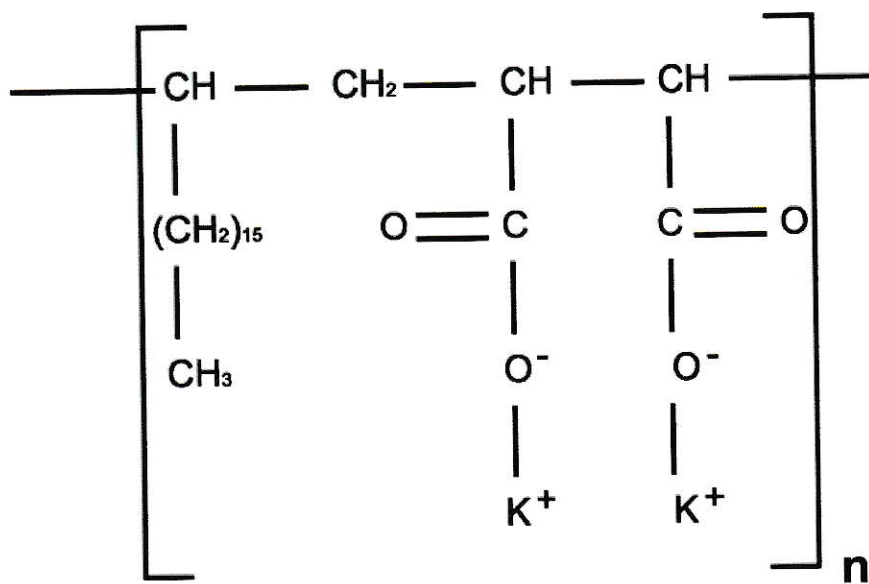


Figura 2.1: Estructura del PA-16K₂.

2.2 Procedimiento para la Determinación de Hidrocarburos Retenidos en MEUF

Utilizando diesel comercial obtenido de Copec, se preparó un sistema donde se mantuvo este diesel en contacto con agua a temperatura controlada por un tiempo determinado, obteniendo así muestras sintéticas de agua saturada con hidrocarburos de diesel. Estas muestras fueron utilizadas para todos los experimentos efectuados en este trabajo. Se decidió trabajar de esta forma ya que controlando la temperatura y tiempo de contacto del agua con diesel se obtienen muestras de composición similar en cuanto a hidrocarburos solubilizados en agua. No se fue posible realizar ensayos con muestras reales por motivos de tiempo, sin embargo, dadas las condiciones aplicadas a las muestras se puede asumir que representarían un caso de alta solubilización de hidrocarburos de diesel en agua. Luego se puso a punto un método de extracción adecuado para separar hidrocarburos solubilizados en agua.

Para determinar la concentración de hidrocarburos solubilizados en agua se tomaron volúmenes iguales de agua saturada con diesel los que fueron extraídos con CH_2Cl_2 de acuerdo a la normativa EPA 3510C. Se preparó una curva de calibración, solubilizando diferentes volúmenes de diesel en diclorometano (extractante) para luego efectuar el análisis. El análisis de la concentración de los HC se hizo en un cromatógrafo de gases, equipado con un detector FID de acuerdo al método EPA 8015 (Ver Anexo A).

Posteriormente, a volúmenes iguales de agua saturada con diesel se les agregó polielectrólito PA-16K2 en cantidades crecientes. Se separó la fase micromicelar con HC mediante UF. La extracción de los HC del ultrafiltrado y el análisis de la concentración de los HC, se hizo siguiendo los mismos procedimientos mencionados anteriormente. La figura 2.2 resume los procedimientos efectuados para la determinación de hidrocarburos retenidos en MEUF.

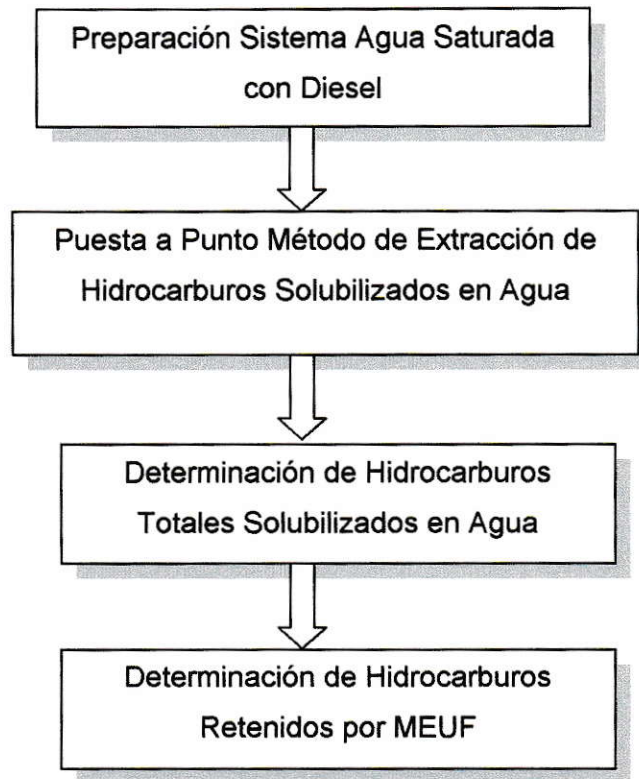


Figura 2.2: *Procedimiento para la Determinación de Hidrocarburos Retenidos en MEUF.*

2.2.1 Preparación del Sistema Agua Saturada con Diesel

En un matraz Erlenmeyer se agregaron 250 mL de Diesel y se llevó a dos litros con agua bidestilada manteniéndose a 25°C en un baño termoregulado, dejando reposar el sistema por al menos 24 horas con agitación moderada utilizando un agitador magnético.

Para efectos de toma de muestra, el matraz fue equipado con un sistema de sifón. Este sistema funciona inyectando aire a la parte superior del matraz lo que ejerce presión sobre los líquidos. Esta presión permite que la solución de agua saturada con diesel (parte inferior del matraz) suba por el tubo central del sistema sin tener contacto directo con la fase orgánica y de este modo obtener sólo muestras de diesel solubilizado en agua. La figura 2.3 es un diagrama del sistema utilizado. El termocalefactor y la placa agitadora se mantuvieron funcionando constantemente.

Es interesante notar que las muestras de agua siempre eran cristalinas pero con un fuerte olor a combustible.

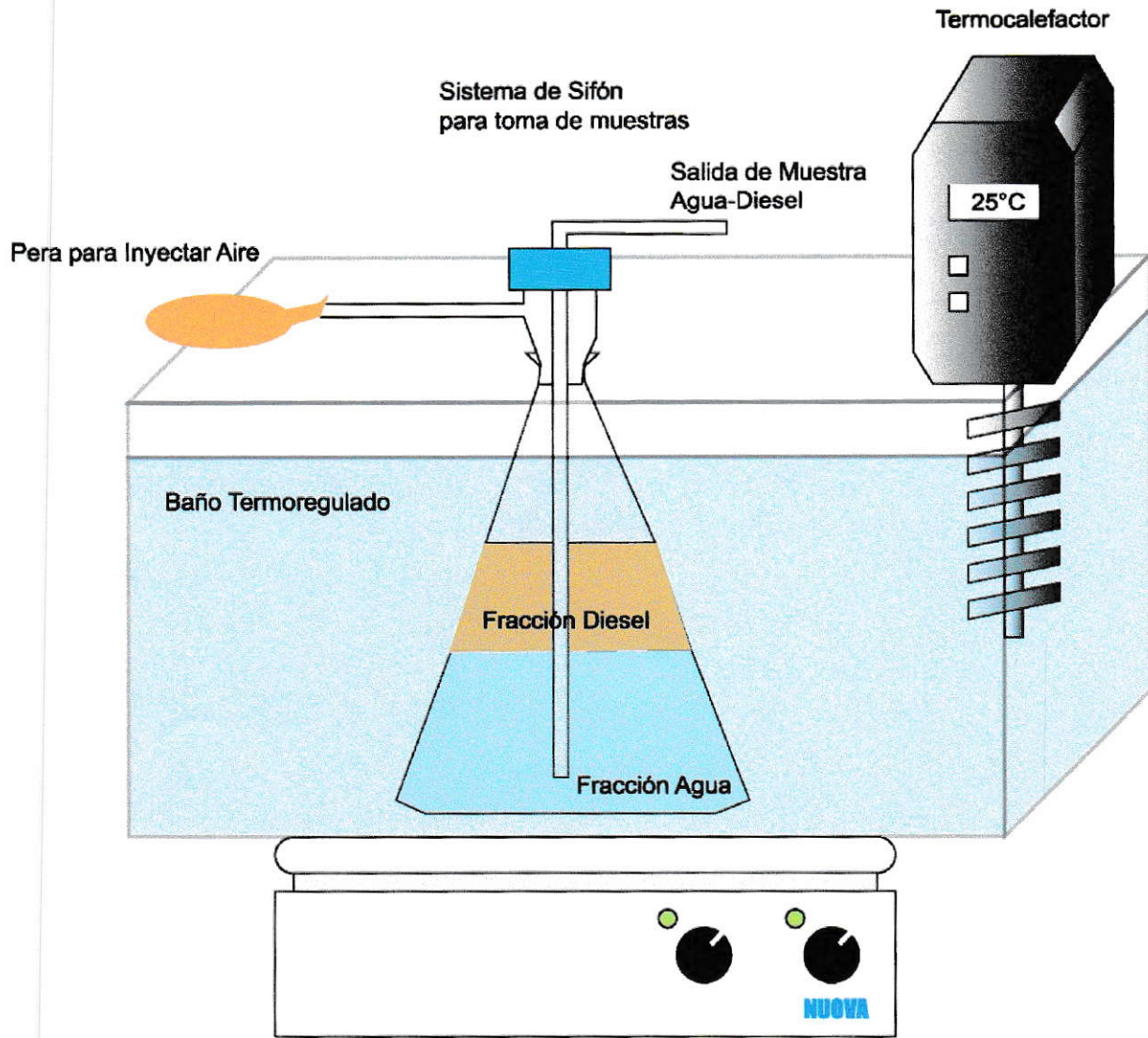


Figura 2.3: *Sistema Agua Saturada con Diesel.* Una vez instalado el sistema se deja reposar por 24 horas a 25°C con agitación moderada.

2.2.2 Puesta a Punto Método de Extracción de Hidrocarburos Solubilizados en Agua

Para poner a punto un procedimiento de extracción se tomaron en cuenta dos métodos: el Standard Methods for Water and Wastewater Examination, Método 5520 "Oils and Grease"(SM) y el método EPA 3510C "Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction" (EPA). Ambos procesos de extracción son similares en los procedimientos a efectuar. El SM propone la utilización de n-hexano o ter-butileter como extractante, en cambio el método EPA propone la utilización de diclorometano. La mayor diferencia entre estos métodos es el tipo de análisis propuesto a la muestra extraída. El SM propone que la preparación del extracto para la determinación de hidrocarburos totales se efectúe agregando silica gel al extracto, lo que adsorbe todos los ácidos grasos selectivamente. Los compuestos que no son adsorbidos por la silica gel son designados como hidrocarburos. El extracto luego puede ser analizado por espectrometría infrarroja o gravimetría. El análisis por gravimetría implica secar y masar el extracto. Esto fué considerado inadecuado ya que gran cantidad de hidrocarburos de diesel solubilizados en la muestra son volátiles y semi-volátiles por lo tanto parte de ellos se perderían en este proceso, con el consiguiente error en las medidas.

Por otra parte el método de extracción EPA propone el método 8015B para el análisis de hidrocarburos por cromatografía gaseosa utilizando un detector de ionización en llama, FID. La ventaja de este método por sobre el SM es que el análisis por cromatografía cubre el rango de compuestos orgánicos de Gasolinas y Diesel, haciéndolo más específico. Además el laboratorio cuenta con el instrumental adecuado para efectuar este análisis.

En resumen se eligió el método de extracción EPA 3510C debido a su integración con el método 8015B para determinar hidrocarburos no halogenados volátiles y semivolátiles de petróleo. Ambos métodos se adjuntan en el Anexo A.

De acuerdo al método de extracción elegido, se debe trabajar con 1 litro de muestra.

Se agregaron 60 ml de diclorometano al embudo de separación, con el agua saturada con hidrocarburos y se agitó el sistema vigorosamente por dos minutos. Debido a que el diclorometano produce una alta presión, es necesario abrir la llave del embudo para dejar

escapar gas cada cierto tiempo. Una vez finalizado el tiempo se dejó reposar el sistema por 20 minutos para luego obtener la fase orgánica (fase inferior) y conservarla hasta finalizar la extracción. Este proceso se repite 2 veces más, con un total de 3 extracciones. Finalizado el proceso se conserva la muestra en un recipiente cerrado herméticamente y refrigerado. El proceso de extracción se resume en la figura 2.4. En total, todo el proceso de extracción de la muestra demora dos horas aproximadamente.

Para la eliminación del agua del extracto, éste se hizo pasar por una columna de secado de sulfato de sodio y se agregaron 20 ml extra de diclorometano para arrastrar el extracto que hubiese quedado retenido en la columna. Finalizado el proceso se conserva la muestra en un recipiente cerrado herméticamente y refrigerado.

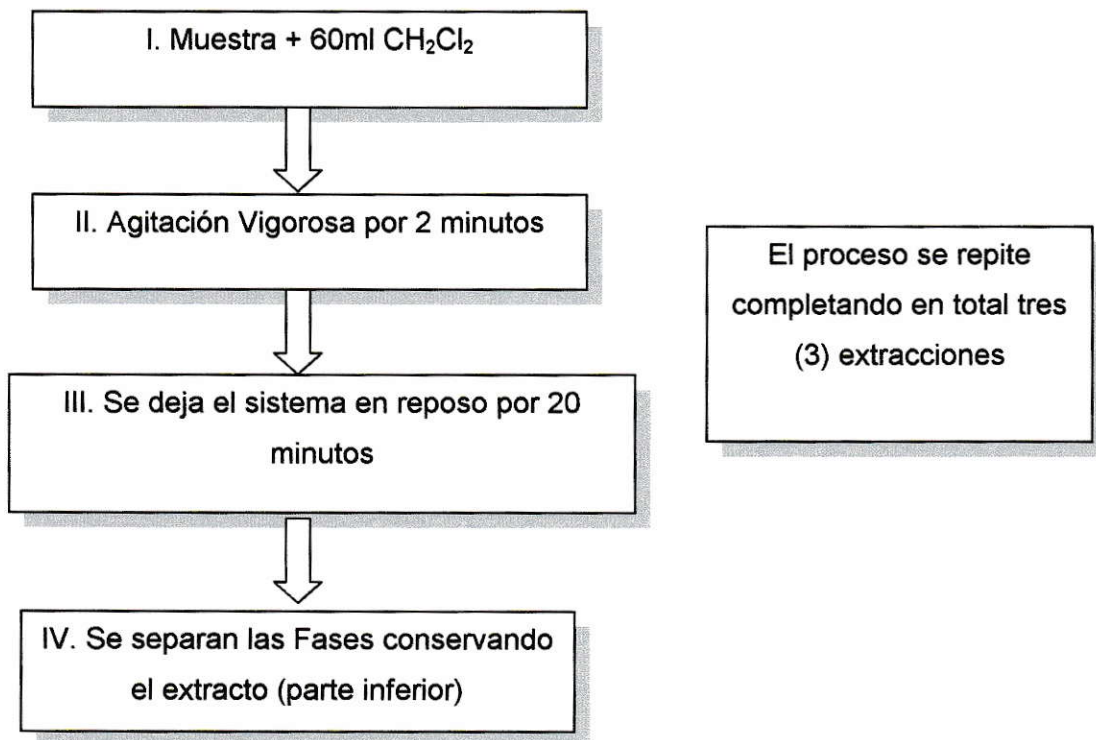


Figura 2.4: *Proceso de Extracción.* El proceso de extracción fue efectuado de acuerdo a la normativa EPA 3510C

Para la concentración del extracto se montó un sistema de Kuderna-Danish (KD) el cual se esquematiza en la figura 2.5.

El KD consiste en un tubo concentrador graduado de 15 mL, un recipiente de evaporación de 500 mL el cual se une a un tubo concentrador mediante resortes, una columna Snyder de tres bolas, una columna de refrigeración simple y un balón receptor de solvente. Además, para calentar el sistema, se fabricó en el laboratorio un calentador especial concéntrico. Previo al inicio de la concentración de la muestra, el sistema se pone en marcha con diclorometano puro durante 10 minutos para preparar el sistema, el que luego es retirado del sistema.

La muestra se vierte dentro del recipiente de evaporación y se cierra el sistema. Se calienta la muestra 20 grados por sobre el punto de ebullición del solvente. La concentración finaliza cuando se ha llevado la muestra hasta 7 u 8 mL. Se deja enfriar el sistema, se vierte el concentrado a un matraz de aforo y se lleva a 10 mL con diclorometano puro. El solvente recuperado es utilizado nuevamente.

La muestra es sellada y conservada en frío hasta la inyección al cromatógrafo de gases Perkin Elemer 3920 con detector FID y una columna de separación SP2100, 5% en 80/100 SUPELCOPORT.

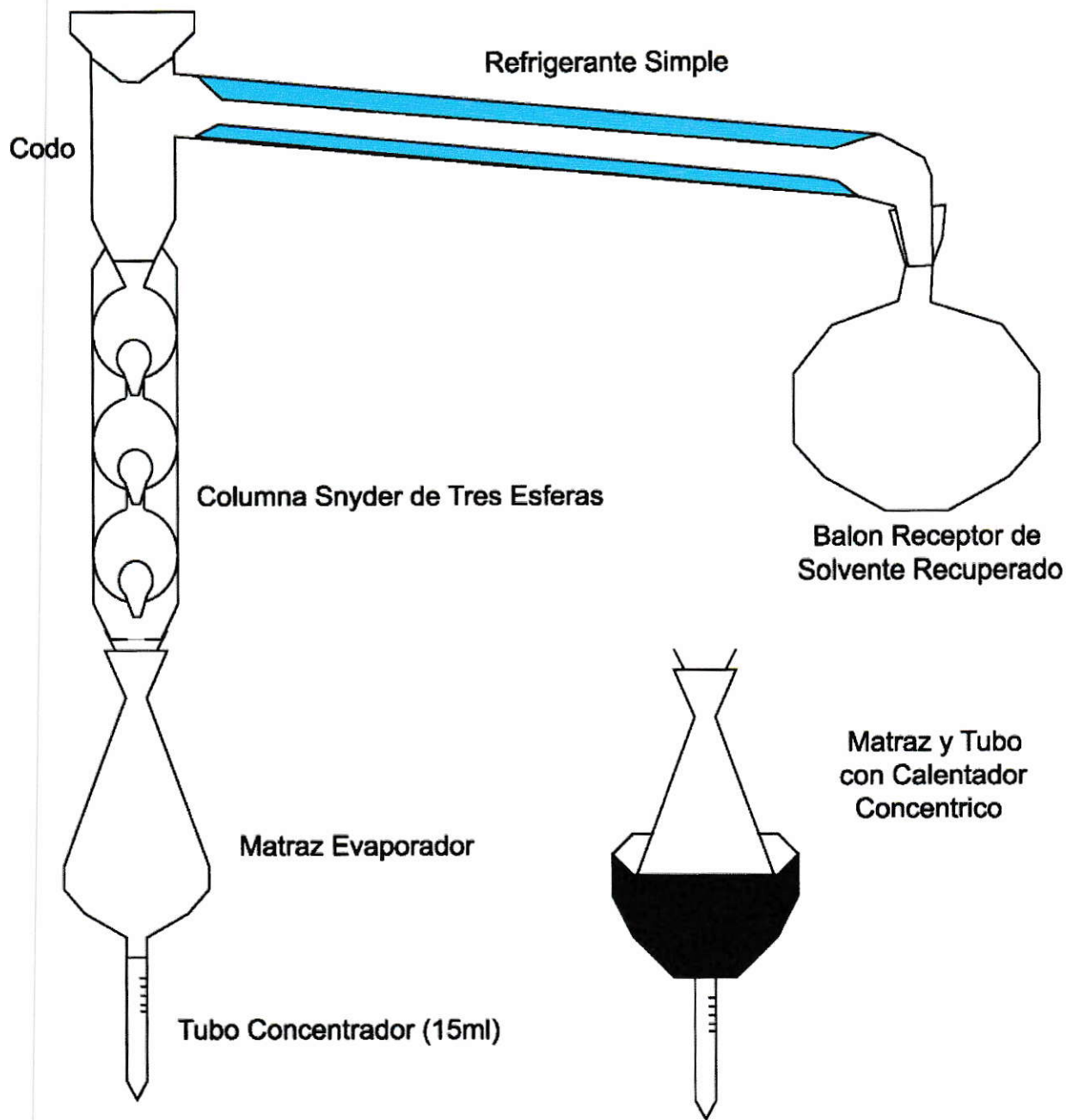


Figura 2.5: *Sistema de Concentración de las muestras.* El calentador concéntrico fue fabricado en el laboratorio. La temperatura fue regulada mediante un regulador de voltaje.

2.2.3 Preparación de las Muestras con Polímero

Se tomó un litro de agua saturada con diesel el cual fue vertido en una botella de tapa rosca. Luego se agregó un volumen determinado de solución de polímero. Se cerró la botella y se agitó el sistema vigorosamente por 10 min. Las concentraciones agregadas de polímero fluctúan entre 0 y 6000 mg/L aproximadamente.

Se ultrafiltraron las muestras en una celda de ultrafiltración (Amicon 52) con una membrana Amicon – Millipore de polietersulfonato de PM 5000. En la celda se colocaron 10 mL de agua bidestilada y se llenaron con la solución hasta completar 50 mL. Luego se selló la celda y se aplicaron 60 psi de presión de aire con agitación constante. Este procedimiento fue repetido hasta ultrafiltrar toda la muestra más 100 mL de agua bidestilada. Cada vez que quedaran 10 mL en la celda se interrumpía el proceso para rellenar la celda. En la figura 2.6 se muestra un diagrama de las celdas de UF.

A las muestras ultrafiltradas se les aplicó el mismo procedimiento de extracción y concentración mencionado anteriormente, en el punto 2.2.2.

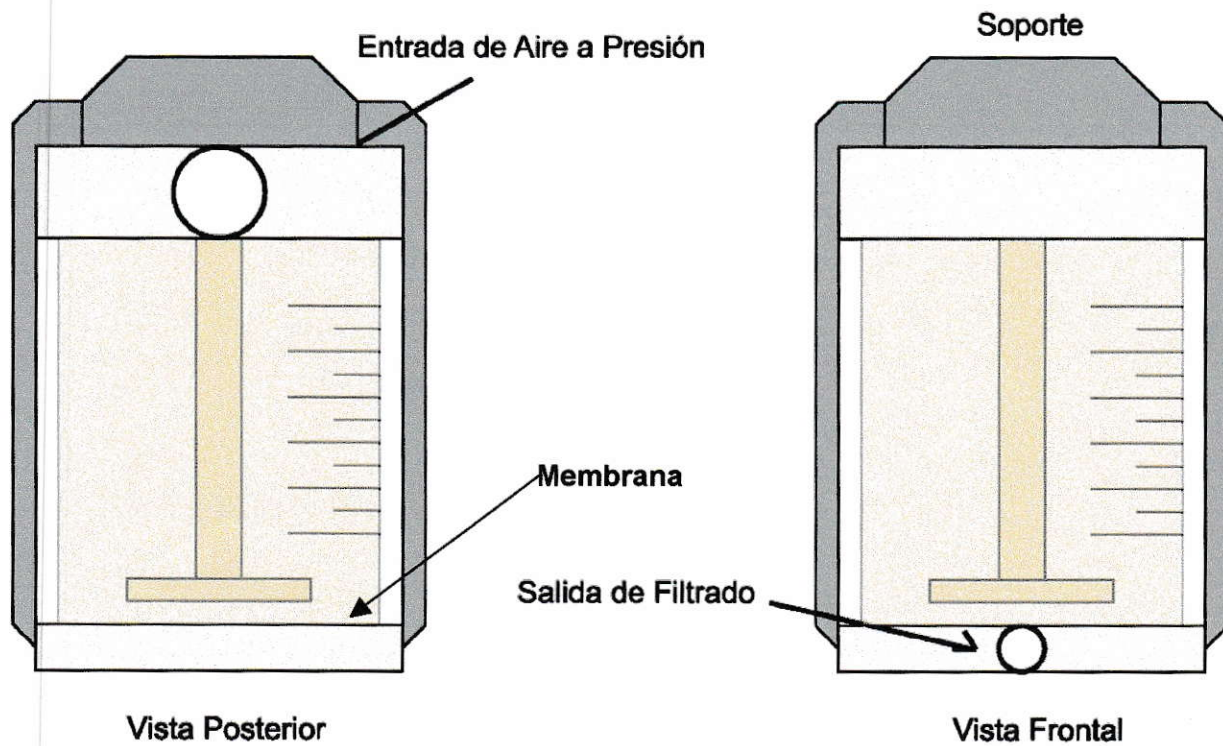


Figura 2.6: *Celda de UF Amicon 52.* La celda se coloca sobre un agitador magnético. La presión máxima aplicable es de 75 psi.

2.2.4 Análisis Cromatográfico

2.2.4.1 Condiciones de Análisis

Las muestras de la curva de calibración, diesel solubilizado en agua y muestras de diesel con polímero fueron analizadas con las siguientes condiciones cromatográficas:

Utilizando una jeringa (Hamilton) de 10 μL se inyectó 1 μL de cada muestra al cromatógrafo para determinar la concentración total de hidrocarburos de petróleo.

Las condiciones de trabajo del cromatógrafo fueron las siguientes:

- Temperatura inicial de la columna: 80 °C.
- Temperatura final de la columna: 256 °C.
- Velocidad: 8 °C / min.
- Gas transportador: Nitrógeno ultrapuro.
- Columna de separación: SP2100, 5% en 80/100 SUPELCOPORT.
- Integrador: Merck Hitachi D-5229 GPC.

En la figura 2.7 se muestra un cromatograma de una muestra preparada para la curva de calibración con 30ppm de diesel. La integración del área se hace desde $t = 7.10$ min hasta $t = 25.10$ min, donde son detectados los hidrocarburos de diesel.

El límite de detección del método es de 7 $\mu\text{g/L}$ de hidrocarburos totales.

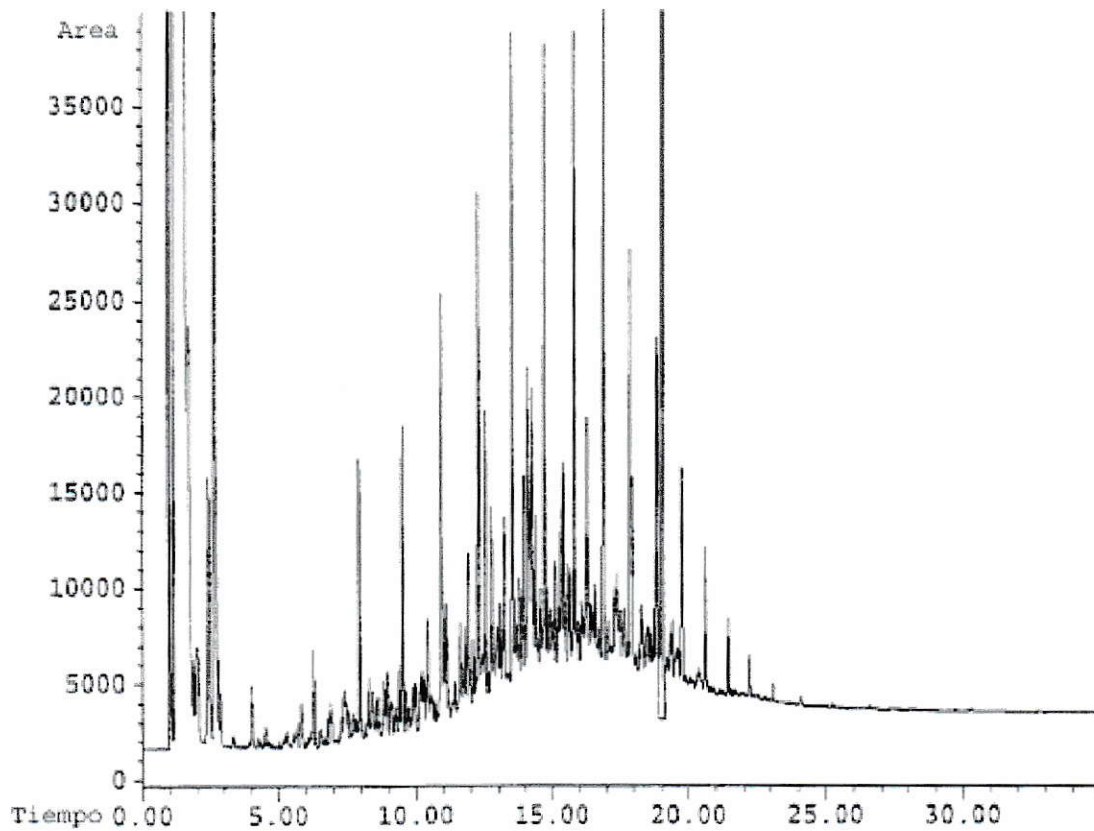


Figura 2.7 *Cromatograma muestra estándar 30ppm Diesel.* De acuerdo al método se integra desde $t = 7.10$ hasta $t = 25.10$ min, donde se detectan los hidrocarburos de diesel.

2.2.5 Curva de Calibración

Para elaborar la curva de calibración absoluta se prepararon 5 estándares de diesel en diclorometano en un rango de concentración desde 0 a aproximadamente 600 mg/L de diesel. Para ello se vertieron 10ml de diclorometano en matraces de aforo de 10ml los cuales fueron masados en una balanza analítica Mettler H35. Luego, utilizando una jeringa Hamilton se agregaron diferentes alícuotas de diesel para posteriormente masar nuevamente los matraces. La diferencia entre estas masas es la cantidad de diesel agregado en miligramos.

Luego, utilizando la jeringa Hamilton se tomó 1 μL de cada uno de los estándares para analizar en el cromatógrafo de gases.

Los resultados de estas mediciones se muestran en el capítulo 3 Resultados y Discusión.

3 Resultados y Discusión

3.1 Informe de Ultrafiltración entregado a Copec

Con todos los antecedentes estudiados sobre la ultrafiltración y sus buenos resultados para el abatimiento de hidrocarburos en agua, se preparó un informe técnico sobre el uso de la UF, aplicable a la planta de almacenamiento y distribución de combustibles de las Salinas. En este informe se reportaron las características principales de un sistema de separación de membranas, los requerimientos energéticos que éstos sistemas tienen, los principios fisicoquímicos de la separación, los problemas más comunes, los tipos de membrana y los costos asociados a cada uno de estos sistemas.

Para el tratamiento de las aguas contaminadas, se recomendó utilizar un sistema de ultrafiltración equipado con membranas inorgánicas Carbosep o equivalentes. Una copia del informe entregado a Copec se adjunta como Anexo 2, Informe Entregado a Copec.

3.2 Resultados Experimentales

La figura 3.1 muestra los cromatogramas con que se construyó la curva de calibración la cual fue obtenida mediante la preparación de estándares de diesel disuelto en CH_2Cl_2 y su posterior análisis por cromatografía gaseosa de acuerdo al método EPA 8015B

La figura 3.2 representa la curva de calibración. Esta curva fue utilizada para determinar las concentraciones de hidrocarburos en fase acuosa en los experimentos posteriores.

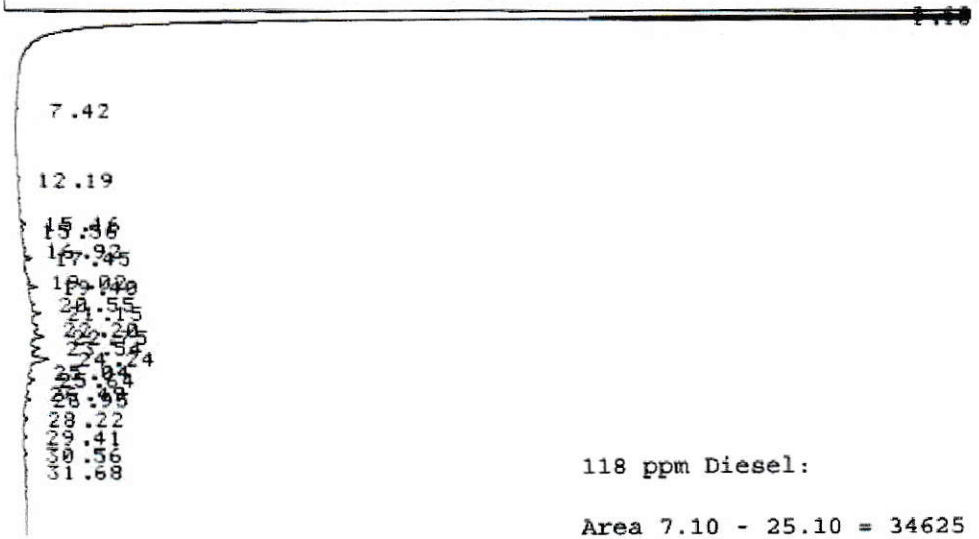
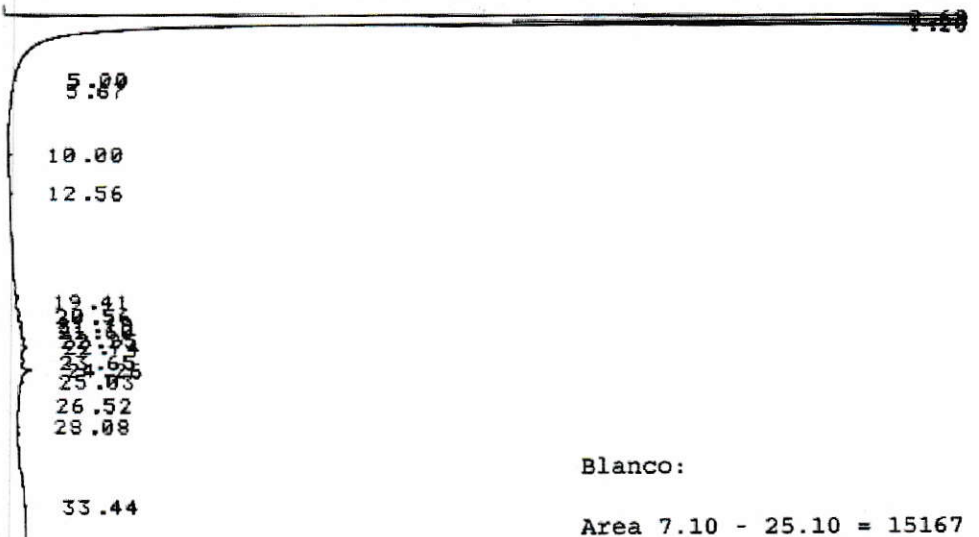


Figura 3.1 *Cromatogramas Curva de Calibración.* Se prepararon estándares de diesel en CH₂Cl₂ cubriendo un rango de concentraciones desde 0 a 700 ppm aproximadamente.

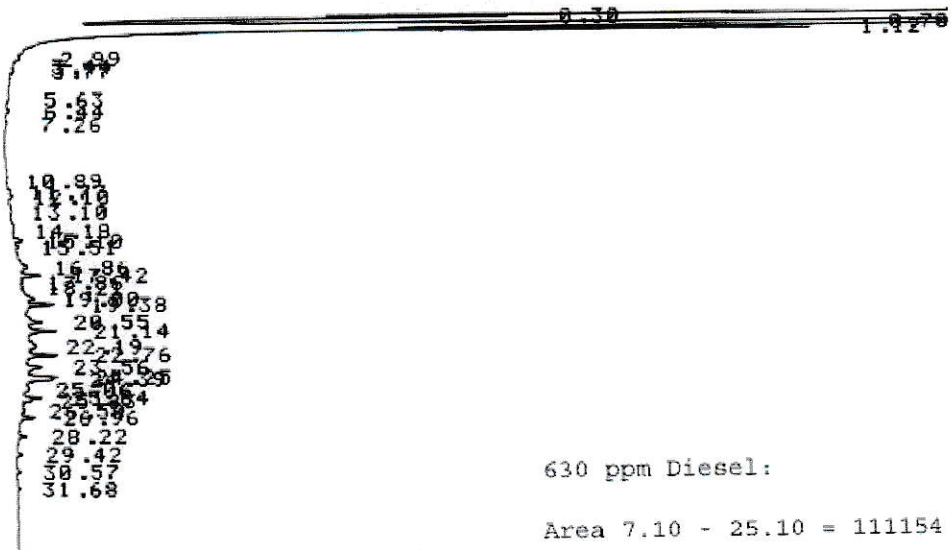
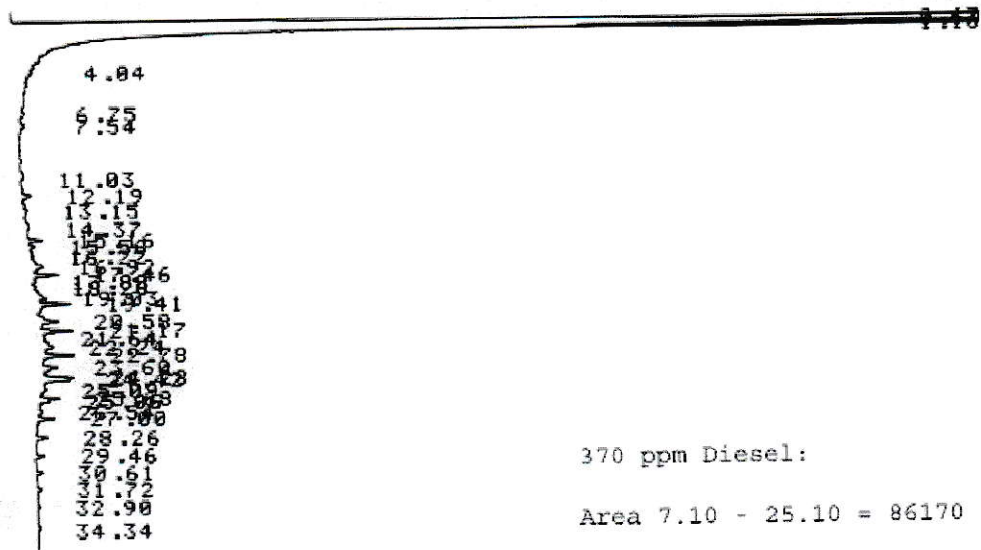


Figura 3.1 (cont.)



Figura 3.1 (cont.)

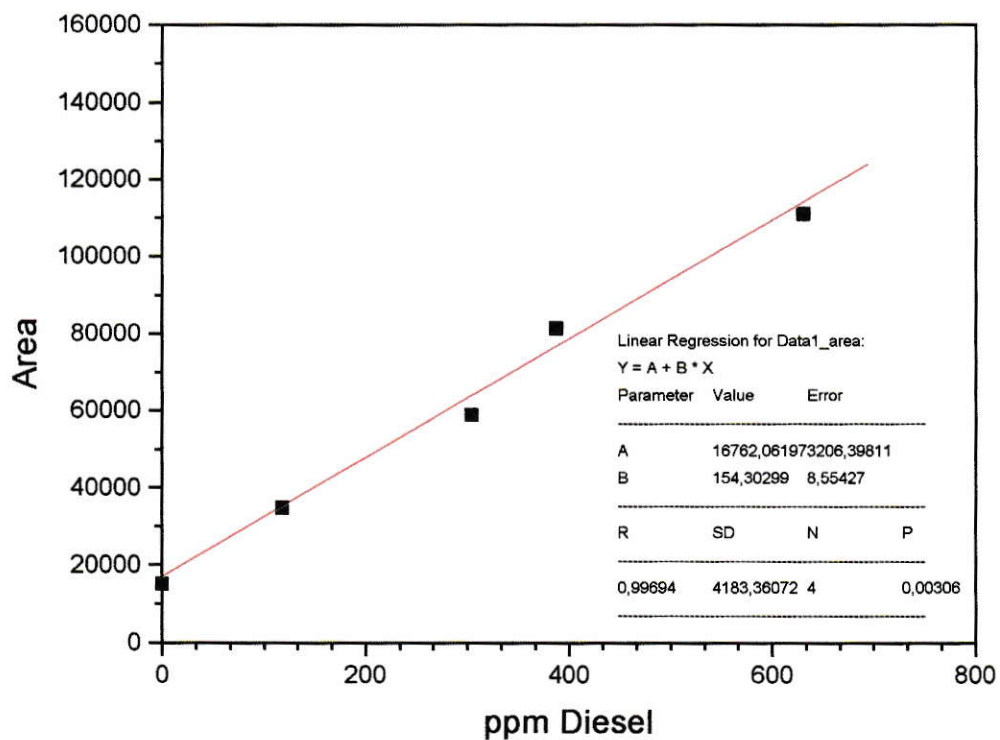


Figura 3.2 *Curva de Calibración.* Se prepararon estándares de diesel en CH_2Cl_2 cubriendo un rango de concentraciones desde 0 a 700 ppm aproximadamente.

La concentración de hidrocarburos en agua saturada con diesel fue determinada mediante los métodos descritos en la sección 2. Muestras de agua saturada con hidrocarburos de diesel fueron extraídas y concentradas de acuerdo al método EPA 3510C y analizadas de acuerdo al método EPA 8015B. Los resultados obtenidos son mostrados en la tabla 5. La sigla de las muestras DA significa diesel – agua.

Tabla 5 Diesel Solubilizado en Agua

Muestra	Volúmen (ml)	Area	Concentración (mg/L)
DA1	1000	83176	430,3
DA2	1000	86256	450,4
DA3	1000	85640	446,4

De la tabla 5 se observa que la concentración de hidrocarburos solubilizados en agua a 25°C puede alcanzar valores de hasta 450 ppm aproximadamente. De acuerdo a la normativa vigente para emisiones, aguas que contengan estas cantidades de hidrocarburos no puede ser eliminadas por los sistemas de alcantarillados ni emitidas a cuerpos de agua. En el caso de ser eliminadas a través de pozos de infiltración, es posible que las napas subterráneas sean contaminadas y en consecuencia pozos de agua para consumo humano. Los efectos de la ingesta de hidrocarburos por vía oral son bronconeumonía, bronquitis, pneumonitis, tos, disnea y hipoxia (EPA, Tox. Prof. 1996). Por esta razón es de vital importancia el tratamiento de las aguas contaminadas con hidrocarburos ya que presentan un riesgo para la salud pública.

Luego de determinar la concentración de hidrocarburos que se solubilizan en aguas, se procedió a medir la disminución de estos, producto de la solubilización en las micromicelas que forma el polímero. Para ello se agregaron cantidades crecientes de una solución de concentración conocida de polímero, se ultrafiltró la muestra y luego se analizó la cantidad de hidrocarburos en el filtrado. Los resultados son mostrados en la tabla 6.

Tabla 6 Muestras con Polímero

Polímero agregado (ppm)	Area	Diesel en Filtrado (ppm)	% HC retenidos
0	85734	447	0
500	61046	287	36
1085	44999	183	59
1585	40524	154	66
2113	41450	160	64
3096	35587	122	73
4036	30958	92	80
5700	29878	85	81

De la tabla 6 se desprende que al aumentar la concentración de polímero, disminuye la concentración de hidrocarburos en el filtrado. La concentración de hidrocarburos más baja, alcanzada en las condiciones experimentales presentadas, es de 85 ppm. Es evidente que existe una interacción entre los hidrocarburos en solución y el polímero. Esta interacción sería la solubilización de ellos en el microentorno hidrofóbico formado por la estructura que adopta el polímero en solución acuosa. En la figura 3.3 se muestran estos resultados.

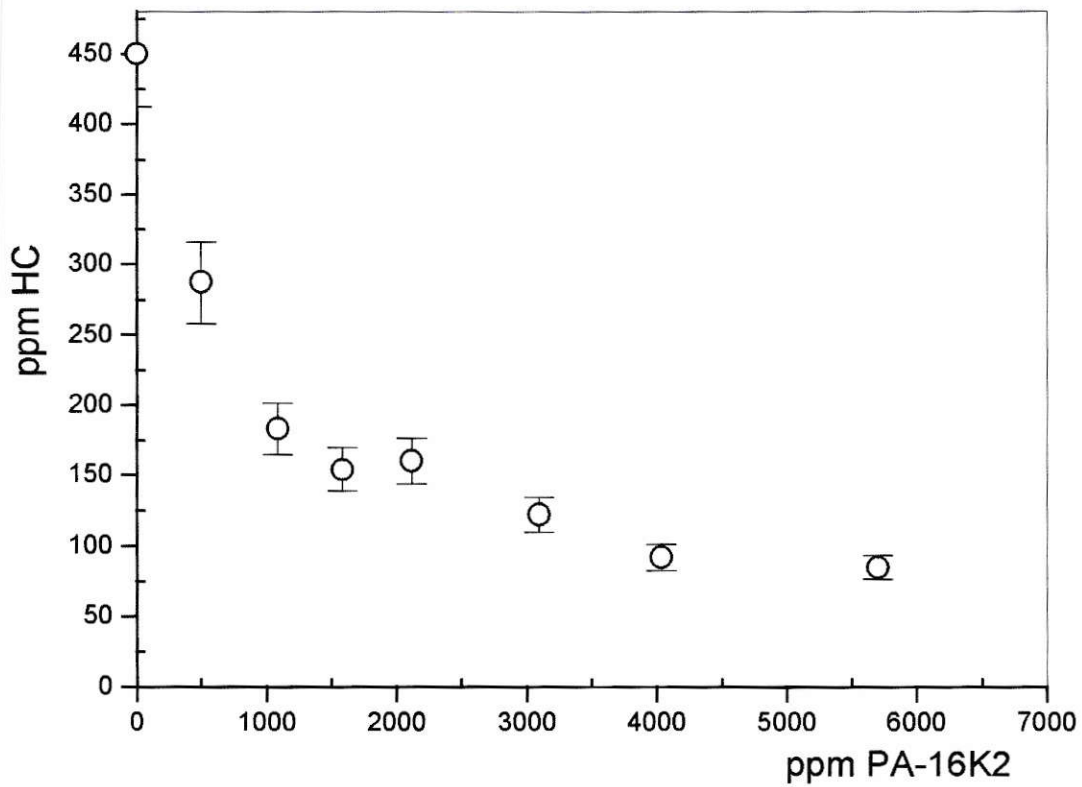


Figura 3.3 *Hidrocarburos Totales en Filtrado.* A medida que se aumentó la concentración de copolímero agregado, menor fue la cantidad de HC en el filtrado.

En la figura 3.3 se observa que la adición de PA-16K2 en el rango de 0 a 6000 ppm produce una rápida disminución de la concentración de los HC en el ultrafiltrado en el rango 0 a 450 ppm y ésta tiende a estabilizarse en ~ 85 ppm.

En la figura 3.4 se representa el porcentaje de HC totales retenidos en las micelas intramoleculares en función de la concentración de PA-16K₂ adicionado. Para determinar este porcentaje se tomó como referencia la concentración máxima de hidrocarburos solubilizados en agua obtenidas a partir de muestras, esto es 450 ppm. El resultado obtenido para cada muestra fue restado a 450 para obtener la cantidad de hidrocarburos que fueron retenidos por el polímero, luego se determinó el porcentaje a que esta fracción corresponde. La figura muestra que el máximo de retención de HC totales desde agua saturada, alcanza a un 81 %, mediante esta técnica de MEUF.

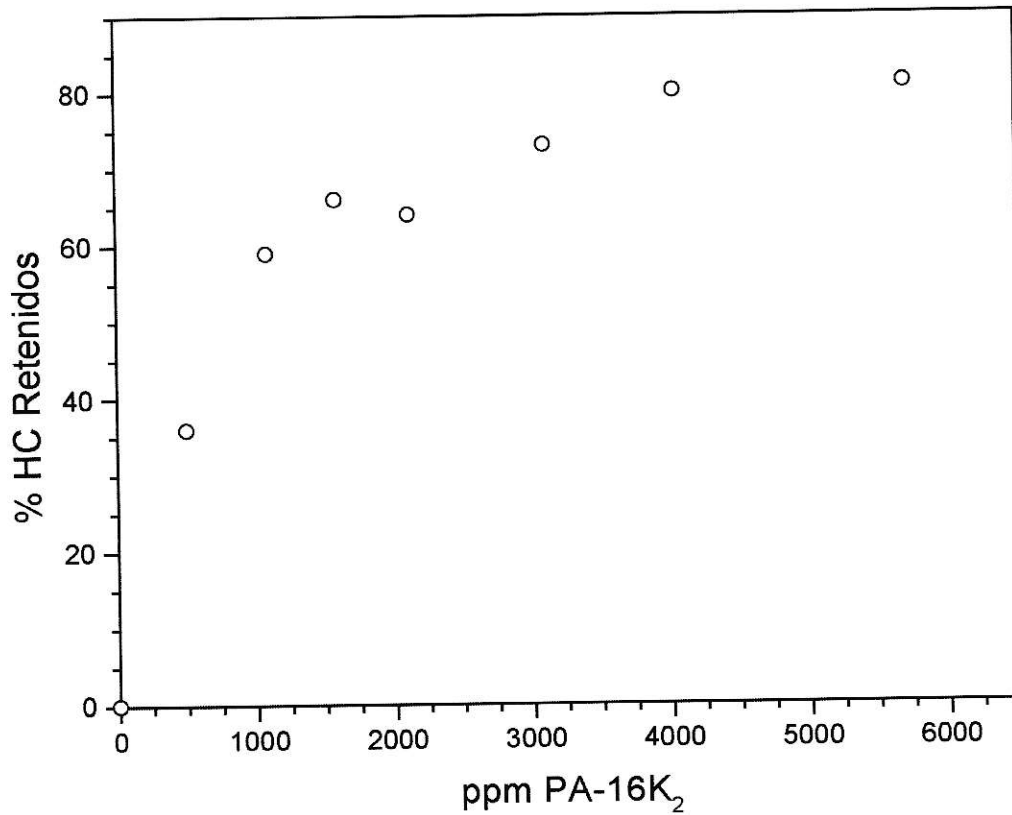


Figura 3.4 *Porcentaje de Hidrocarburos Totales Retenidos.* Este porcentaje fue determinado tomando como referencia la concentración máxima encontrada de hidrocarburos solubilizados a 25°C.

Al aumentar la concentración de polímero, mayor es la cantidad de microentornos donde se pueden solubilizar los hidrocarburos. A pesar de esto, no fue posible la solubilización total de los hidrocarburos en solución. Esto puede ser producto de varios factores que afectan al sistema en forma simultánea.

En primer lugar, es posible que la velocidad de desplazamiento con que los hidrocarburos migran hacia los microentornos sea diferente para cada molécula. Más adelante en este trabajo se mostrará que el Diesel es una compleja mezcla de hidrocarburos por lo que es posible que moléculas de tamaño relativo mayor presenten una velocidad de migración menor y por lo tanto demoren más tiempo en alcanzar la micromicela. Este efecto podría ser determinado efectuando estudios detallados donde se varíe el tiempo de mezcla de la solución polimérica con la muestra contaminada o sometiendo a la muestra a más de un "lavado" con solución polimérica ya que es sabido que en procesos de extracción por solventes se alcanza una mayor eficiencia por medio de varias extracciones consecutivas. En el caso de este trabajo se efectuó sólo un lavado con agitación constante por 10 minutos para cada muestra.

Por otro lado, puede existir un impedimento físico para el paso de las moléculas de hidrocarburos hacia el interior de las micromicelas. La estructura que adopta el polímero en la solución acuosa deja los grupos carboxilo hacia la superficie y la cadena alquílica hacia el interior. De esta forma se produce una densidad de carga negativa en la superficie del microentorno. Moléculas de diesel que tengan uno o más grupos bencénicos serán relativamente repelidos por esta densidad de carga negativa disminuyendo la probabilidad de solubilizarse en la micromicela.

También, los compuestos del Diesel que se solubilizan en agua alcanzarán un reparto entre la micromicela y el seno de la solución. Estas moléculas presentan cierto carácter anfipático y por lo tanto tenderán a distribuirse entre la microfase y el seno de la solución.

Por último, en los experimentos se utilizó una membrana de polisulfonato. Para el abatimiento de hidrocarburos, se recomienda la utilización de membranas inorgánicas de compuestos carbono – zirconio (Munir, 1998), por lo tanto los hidrocarburos que se

solubilizaron en la micromicela pasaron libremente por la membrana utilizada ya que ésta evitaba solamente el paso de las moléculas de polímero.

Estos factores interactuando en conjunto podrían explicar el abatimiento parcial de los hidrocarburos en solución.

Como fue mencionado anteriormente, la composición del Diesel es una de las razones por las cuales no fue posible la remoción total de los hidrocarburos en solución. A modo de ejemplo, en la tabla 7, se muestra la composición en porcentaje peso / peso, la composición de seis tipos de combustible comercial Diesel en Estados Unidos.

Tabla 7 Composición de Hidrocarburos en algunos tipos de Diesel (Briker, Ring 2001)

Hidrocarburos	Diesel 1 (%p/p)	Diesel 2 (%p/p)	Diesel 3 (%p/p)	Diesel 4 (%p/p)	Diesel 5 (%p/p)	Diesel 6 (%p/p)
Saturados	89,8	89,8	80,1	80,6	71,2	71,2
Iso y n-alcanos	48,9	44,4	42,7	35,5	37,4	33,4
Cicloalcanos	40,9	45,4	37,4	45,1	33,8	37,8
Aromáticos	10,2	10,2	19,9	19,4	28,8	28,8
Monoaromáticos	9,1	7,3	15,4	15,8	21,5	24,5
Alquilbencenos	5,0	2,8	7,6	8,0	9,5	12,6
Benzocicloalcanos	4,0	3,4	6,4	6,1	9,4	10,3
Benzodicycloalcanos	0,1	1,1	1,4	1,7	2,6	1,6
Diaromáticos	1,1	2,8	4,3	3,6	6,9	4,2
Naftalenos	0,8	1,6	2,7	2,7	4,2	3,0
Naftocicloalcanos	0,2	0,8	1,2	0,5	1,9	0,8
Fluorenos	0,1	0,4	0,4	0,4	0,8	0,4
Triaromáticos	0,0	0,1	0,1	0,0	0,3	0,1
Fenantrenos	0,0	0,1	0,1	0,0	0,3	0,1
Fenantrocicloalcanos	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Tetraromáticos	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Pirenos/benzofluorenos	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Crisenos	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Pentaaromáticos	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Criisocicloalcanos	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Benzopirenos	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Dibencentetracenos	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Total	100	100	100	100	100	100

Se observa en la tabla 7 la fluctuación de las concentraciones de los compuestos aromáticos y diaromáticos desde un 9,1 % en peso para la muestra de Diesel 1 hasta 24,5 % para la muestra de Diesel 6. La proporción de los compuestos en el diesel variará de acuerdo a su procedencia, sin embargo, los componentes son, en la mayoría de las veces, los mismos.

Es importante mencionar que también se ha publicado el uso de MEUF y de otros surfactantes como alquilfenoles polyetoxilados, Triton – X, SDS y CPC que forman micelas para la eliminación de metales pesados de soluciones acuosas (Christian y col., 1998, Dunn y col., 1985, 1989, Geckeler y Volchek, 1996, Huang y Koseoglu, 1993, Klepac y col., 1991).

El PA-16K₂ tiene en su superficie grupos carboxílicos cargados negativamente siendo posible atrapar metales catiónicos, por lo tanto, también puede ser utilizado para eliminar metales pesados o hidrocarburos y metales al mismo tiempo, lo que puede ser tema de estudios posteriores. En efecto experimentos preliminares, confirman la capacidad del PA-16K₂ para atrapar iones metálicos como cobre, cadmio, níquel, plata, etc.

4 Conclusiones

La Ultrafiltración es una técnica adecuada para abatir hidrocarburos solubilizados en aguas contaminadas provenientes de la planta de almacenamiento y distribución de combustibles de Copec en el sector de Las Salinas, debido a su efectividad, operación automatizada y bajo costo de mantención. Con los antecedentes recolectados se elaboró un informe que fue entregado a Copec indicando las características más importantes de la Ultrafiltración.

Se estudió la factibilidad de utilizar al PA-16K₂ en el proceso de UF ya que presenta una alta capacidad de solubilización de compuestos orgánicos en solución acuosa además de presentar ventajas como formar una micromicela a partir de una molécula de polímero y pudo demostrarse que este polímero es adecuado para abatir hidrocarburos solubilizados en agua. Sin embargo, durante los experimentos presentados no fue posible eliminar la totalidad de los hidrocarburos solubilizados en agua a 25°C (sólo fue posible eliminar un 80% de los hidrocarburos), esto se debe a varios efectos fisicoquímicos que actúan simultáneamente, como diferencias en la velocidad de desplazamiento en solución de las distintas moléculas de Diesel, un impedimento electroestático que las moléculas más polares sienten al intentar introducirse en la micromicela y el reparto que se produce entre la microfase y el seno de la solución. Estudios más detallados podrían identificar las condiciones adecuadas para lograr una mayor eficiencia en el abatimiento de hidrocarburos solubilizados de agua. Parámetros importantes a considerar en estos estudios son: velocidad del equilibrio de solubilización de los hidrocarburos en la micela y tipo de membrana de UF a utilizar.

5 Bibliografía

- Akay, G., Wakeman R.J., 1993, Chem. Eng. Res. & Design 71: 411.
- Barraza, R.G. y Martínez R., 2000 Bol. Soc. Chil. Quim., 45:563.
- Briker, Y., Ring, Z., Iachelli A., McLean, N., Rahimi, P.M., Fairbridge, 2001, C. Energy and Fuels, 15: 23-37.
- Cheryan Munir, *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Technomic Publishing Company, (1998).
- Christian, S.D., Bhat, S.N., Tucker, E.E., Scamehorn, J.F., El-Sayed, D.A. 1988. AIChE J. 34:189.
- Dunn, R.O., Schamehorn, J.F., Christian, S.D., 1985 Separation Sci. Technol. 20: 287
- Dunn, R.O., Schamehorn, J.F., Christian, S.D., 1989 Colloids and Surfaces, 35: 49.
- Elmaleh, S., Ghaffor, N. 1996. J. Membrane Sci. 118:111.
- EPA Method 3510C 1996 Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction.
- EPA Method 8015B 1996 Nonhalogenated Organics using GS/FID.
- EPA Toxicological Profiles CD-ROM, 1996.
- Geckeler, K.E. y Volchek, K. 1996 Environmental Sci. and Technol. 30:725.
- Huang, Y.C. and Koseoglu, S.S. 1993. Waste Management 13:481.
- Jonsson, A.S., Jonsson C., 1991 J. Membrane Sci. 56: 49.
- Klepac, J., Simmons, D.L., Taylor, R.W., Scamehorn, J.F. and Christian, S.D. 1991 Separation Sci. Technol. 26:165.
- Lecomte P., Mariotti, C., 1997 Handbook of Diagnostic Procedures por Petroleum – Contaminated Sites.
- Madigan, M., Martinko, J., Parker, J. 2000 Brock Biology of Microorganisms 9th Edition.

- Nyer, Evan K., 1993 Practical Techniques for Groundwater and Soil Remediation, Lewis Publishers.
- Olea, A.F., Barraza, R.G., Fuentes, I., Acevedo, B., Martinez, F. 2001 Macromolecules, En presa.
- Rolchilgo, P.M. 1995. Membrex Conference, Membrex Inc. Fairfield N.J. Estados Unidos.
- Tabatabaia, A., Scamehorn, J.F., 1995 J. Membrane Sci. 100: 193.

ANEXO A

Métodos EPA de Extracción y Análisis Utilizados

METHOD 3510C

SEPARATORY FUNNEL LIQUID-LIQUID EXTRACTION

1.0 SCOPE AND APPLICATION

1.1 This method describes a procedure for isolating organic compounds from aqueous samples. The method also describes concentration techniques suitable for preparing the extract for the appropriate determinative methods described in Section 4.3 of Chapter Four.

1.2 This method is applicable to the isolation and concentration of water-insoluble and slightly water-soluble organics in preparation for a variety of chromatographic procedures.

1.3 This method is restricted to use by or under the supervision of trained analysts. Each analyst must demonstrate the ability to generate acceptable results with this method.

2.0 SUMMARY OF METHOD

2.1 A measured volume of sample, usually 1 liter, at a specified pH (see Table 1), is serially extracted with methylene chloride using a separatory funnel.

2.2 The extract is dried, concentrated (if necessary), and, as necessary, exchanged into a solvent compatible with the cleanup or determinative method to be used (see Table 1 for appropriate exchange solvents).

3.0 INTERFERENCES

3.1 Refer to Method 3500.

3.2 The decomposition of some analytes has been demonstrated under basic extraction conditions. Organochlorine pesticides may dechlorinate, phthalate esters may exchange, and phenols may react to form tannates. These reactions increase with increasing pH, and are decreased by the shorter reaction times available in Method 3510. Method 3510 is preferred over Method 3520 for the analysis of these classes of compounds. However, the recovery of phenols may be optimized by using Method 3520, and performing the initial extraction at the acid pH.

4.0 APPARATUS AND MATERIALS

4.1 Separatory funnel - 2-liter, with polytetrafluoroethylene (PTFE) stopcock.

4.2 Drying column - 20 mm ID Pyrex® chromatographic column with Pyrex® glass wool at bottom and a PTFE stopcock.

NOTE: Fritted glass discs are difficult to decontaminate after highly contaminated extracts have been passed through. Columns without frits may be purchased. Use a small pad of Pyrex® glass wool to retain the adsorbent. Prewash the glass wool pad with 50 mL of acetone followed by 50 mL of elution solvent prior to packing the column with adsorbent.

4.3 Kuderna-Danish (K-D) apparatus.

4.3.1 Concentrator tube - 10-mL, graduated (Kontes K-570050-1025 or equivalent). A ground-glass stopper is used to prevent evaporation of extracts.

4.3.2 Evaporation flask - 500-mL (Kontes K-570001-500 or equivalent). Attach to concentrator tube with springs, clamps, or equivalent.

4.3.3 Snyder column - Three-ball macro (Kontes K-503000-0121 or equivalent).

4.3.4 Snyder column - Two-ball micro (Kontes K-569001-0219 or equivalent).

4.3.5 Springs - 1/2 inch (Kontes K-662750 or equivalent).

NOTE: The following glassware is recommended for the purpose of solvent recovery during the concentration procedures requiring the use of Kuderna-Danish evaporative concentrators. Incorporation of this apparatus may be required by State or local municipality regulations that govern air emissions of volatile organics. EPA recommends the incorporation of this type of reclamation system as a method to implement an emissions reduction program. Solvent recovery is a means to conform with waste minimization and pollution prevention initiatives.

4.4 Solvent vapor recovery system (Kontes K-545000-1006 or K-547300-0000, Ace Glass 6614-30, or equivalent).

4.5 Boiling chips - Solvent-extracted, approximately 10/40 mesh (silicon carbide or equivalent).

4.6 Water bath - Heated, with concentric ring cover, capable of temperature control ($\pm 5^{\circ}\text{C}$). The bath should be used in a hood.

4.7 Vials - 2-mL, glass with PTFE-lined screw-caps or crimp tops.

4.8 pH indicator paper - pH range including the desired extraction pH.

4.9 Erlenmeyer flask - 250-mL.

4.10 Syringe - 5-mL.

4.11 Graduated cylinder - 1-liter.

5.0 REAGENTS

5.1 Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents shall conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society, where such specifications are available. Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination. Reagents should be stored in glass to prevent the leaching of contaminants from plastic containers.

5.2 Organic-free reagent water - All references to water in this method refer to organic-free reagent water, as defined in Chapter One.

5.3 Sodium hydroxide solution (10 N), NaOH. Dissolve 40 g NaOH in organic-free reagent water and dilute to 100 mL. Other concentrations of hydroxide solutions may be used to adjust sample pH, provided that the volume added does not appreciably change (e.g., <1%) the total sample volume.

5.4 Sodium sulfate (granular, anhydrous), Na₂SO₄. Purify by heating to 400°C for 4 hours in a shallow tray, or by precleaning the sodium sulfate with methylene chloride. If the sodium sulfate is precleaned with methylene chloride, a method blank must be analyzed, demonstrating that there is no interference from the sodium sulfate. Other concentrations of acid solutions may be used to adjust sample pH, provided that the volume added does not appreciably change (e.g., <1%) the total sample volume.

5.5 Sulfuric acid solution (1:1 v/v), H₂SO₄. Slowly add 50 mL of H₂SO₄ (sp. gr. 1.84) to 50 mL of organic-free reagent water.

5.6 Extraction/exchange solvents - All solvents must be pesticide quality or equivalent.

5.6.1 Methylene chloride, CH₂Cl₂, boiling point 39°C.

5.6.2 Hexane, C₆H₁₄, boiling point 68.7°C.

5.6.3 2-Propanol, CH₃CH(OH)CH₃, boiling point 82.3°C.

5.6.4 Cyclohexane, C₆H₁₂, boiling point 80.7°C.

5.6.5 Acetonitrile, CH₃CN, boiling point 81.6°C.

6.0 SAMPLE COLLECTION, PRESERVATION, AND HANDLING

See the introductory material to this chapter, Organic Analytes, Sect. 4.1.

7.0 PROCEDURE

7.1 Using a 1-liter graduated cylinder, measure 1 liter (nominal) of sample. Alternatively, if the entire contents of the sample bottle are to be extracted, mark the level of sample on the outside of the bottle. If high analyte concentrations are anticipated, a smaller sample volume may be taken and diluted to 1-L with organic-free reagent water, or samples may be collected in smaller sample bottles and the whole sample used.

7.2 Pipet 1.0 mL of the surrogate spiking solution into each sample in the graduated cylinder (or sample bottle) and mix well. (See Method 3500 and the determinative method to be used for details on the surrogate standard solution and matrix spiking solution).

7.2.1 For the sample in each batch (see Chapter One) selected for use as a matrix spike sample, add 1.0 mL of the matrix spiking standard.

7.2.2 If Method 3640, Gel-Permeation Cleanup, is to be employed, add twice the volume of the surrogate spiking solution and the matrix spiking standard, since half of the extract is not recovered from the GPC apparatus. (Alternatively, use 1.0 mL of the spiking solutions and concentrate the final extract to half the normal volume, e.g., 0.5 mL instead of 1.0 mL).

7.3 Check the pH of the sample with wide-range pH paper and adjust the pH, if necessary, to the pH indicated in Table 1, using 1:1 (v/v) sulfuric acid or 10 N sodium hydroxide. Lesser strengths of acid or base solution may be employed, provided that they do not result in a significant change (<1%) in the volume of sample extracted (see Secs. 5.3 and 5.5).

7.4 Quantitatively transfer the sample from the graduated cylinder (or sample bottle) to the separatory funnel. Use 60 mL of methylene chloride to rinse the cylinder (or bottle) and transfer this rinse solvent to the separatory funnel. If the sample was transferred directly from the sample bottle, refill the bottle to the mark made in Sec. 7.1 with water and then measure the volume of sample that was in the bottle.

7.5 Seal and shake the separatory funnel vigorously for 1 - 2 minutes with periodic venting to release excess pressure. Alternatively, pour the exchange solvent into the top of the Snyder column while the concentrator remains on the water bath in Sec. 7.11.4.

NOTE: Methylene chloride creates excessive pressure very rapidly; therefore, initial venting should be done immediately after the separatory funnel has been sealed and shaken once. The separatory funnel should be vented into a hood to avoid exposure of the analyst to solvent vapors.

7.6 Allow the organic layer to separate from the water phase for a minimum of 10 minutes. If the emulsion interface between layers is more than one-third the size of the solvent layer, the analyst must employ mechanical techniques to complete the phase separation. The optimum technique depends upon the sample and may include stirring, filtration of the emulsion through glass wool, centrifugation, or other physical methods. Collect the solvent extract in an Erlenmeyer flask. If the emulsion cannot be broken (recovery of < 80% of the methylene chloride, corrected for the water solubility of methylene chloride), transfer the sample, solvent, and emulsion into the extraction chamber of a continuous extractor and proceed as described in Method 3520, Continuous Liquid-Liquid Extraction.

7.7 Repeat the extraction two more times using fresh portions of solvent (Secs. 7.2 through 7.5). Combine the three solvent extracts.

7.8 If further pH adjustment and extraction is required, adjust the pH of the aqueous phase to the desired pH indicated in Table 1. Serially extract three times with 60 mL of methylene chloride, as outlined in Secs. 7.2 through 7.5. Collect and combine the extracts and label the combined extract appropriately.

7.9 If performing GC/MS analysis (Method 8270), the acid/neutral and base extracts may be combined prior to concentration. However, in some situations, separate concentration and analysis of the acid/neutral and base extracts may be preferable (e.g. if for regulatory purposes the presence or absence of specific acid/neutral or base compounds at low concentrations must be determined, separate extract analyses may be warranted).

7.10 Perform the concentration (if necessary) using the Kuderna-Danish Technique (Secs. 7.11.1 through 7.11.6).

7.11 K-D technique

7.11.1 Assemble a Kuderna-Danish (K-D) concentrator (Sec. 4.3) by attaching a 10-mL concentrator tube to a 500-mL evaporation flask.

7.11.2 Attach the solvent vapor recovery glassware (condenser and collection device) (Sec. 4.4) to the Snyder column of the K-D apparatus following manufacturer's instructions.

7.11.3 Dry the extract by passing it through a drying column containing about 10 cm of anhydrous sodium sulfate. Collect the dried extract in a K-D concentrator. Rinse the Erlenmeyer flask, which contained the solvent extract, with 20 - 30 mL of methylene chloride and add it to the column to complete the quantitative transfer.

7.11.4 Add one or two clean boiling chips to the flask and attach a three-ball Snyder column. Prewet the Snyder column by adding about 1 mL of methylene chloride to the top of the column. Place the K-D apparatus on a hot water bath (15 - 20°C above the boiling point of the solvent) so that the concentrator tube is partially immersed in the hot water and the entire lower rounded surface of the flask is bathed with hot vapor. Adjust the vertical position of the apparatus and the water temperature as required to complete the concentration in 10 - 20 minutes. At the proper rate of distillation the balls of the column will actively chatter, but the chambers will not flood. When the apparent volume of liquid reaches 1 mL, remove the K-D apparatus from the water bath and allow it to drain and cool for at least 10 minutes.

7.11.5 If a solvent exchange is required (as indicated in Table 1), momentarily remove the Snyder column, add 50 mL of the exchange solvent, a new boiling chip, and reattach the Snyder column. Alternatively, pour the exchange solvent into the top of the Snyder column while the concentrator remains on the water bath in Sec. 7.11.4. Concentrate the extract, as described in Sec. 7.11.4, raising the temperature of the water bath, if necessary, to maintain proper distillation.

7.11.6 Remove the Snyder column and rinse the flask and its lower joints into the concentrator tube with 1 - 2 mL of methylene chloride or exchange solvent. If sulfur crystals are a problem, proceed to Method 3660 for cleanup. The extract may be further concentrated by using the technique outlined in Sec. 7.12 or adjusted to 10.0 mL with the solvent last used.

7.12 If further concentration is indicated in Table 1, either the micro-Snyder column technique (7.12.1) or nitrogen blowdown technique (7.12.2) is used to adjust the extract to the final volume required.

7.12.1 Micro-Snyder column technique

If further concentration is indicated in Table 1, add another clean boiling chip to the concentrator tube and attach a two-ball micro-Snyder column. Prewet the column by adding 0.5 mL of methylene chloride or exchange solvent to the top of the column. Place the K-D apparatus in a hot water bath so that the concentrator tube is partially immersed in the hot water. Adjust the vertical position of the apparatus and the water temperature, as required, to complete the concentration in 5 - 10 minutes. At the proper rate of distillation the balls of the column will actively chatter, but the chambers will not flood. When the apparent volume of liquid reaches 0.5 mL, remove the K-D apparatus from the water bath and allow it to drain and cool for at least 10 minutes. Remove the Snyder column, rinse the flask and its lower joints into the concentrator tube with 0.2 mL of methylene chloride or the exchange solvent, and adjust the final volume as indicated in Table 1, with solvent.

7.12.2 Nitrogen blowdown technique

7.12.2.1 Place the concentrator tube in a warm bath (35°C) and evaporate the solvent to the final volume indicated in Table 1, using a gentle stream of clean, dry nitrogen (filtered through a column of activated carbon).

CAUTION: New plastic tubing must not be used between the carbon trap and the sample, since it may introduce contaminants.

7.12.2.2 The internal wall of the tube must be rinsed several times with methylene chloride or appropriate solvent during the operation. During evaporation, the tube must be positioned to avoid water condensation (i.e., the solvent level should be below the level of the water bath). Under normal procedures, the extract must not be allowed to become dry.

CAUTION: When the volume of solvent is reduced below 1 mL, semivolatile analytes may be lost.

7.13 The extract may now be analyzed for the target analytes using the appropriate determinative technique(s) (see Sec. 4.3 of this Chapter). If analysis of the extract will not be performed immediately, stopper the concentrator tube and store refrigerated. If the extract will be stored longer than 2 days it should be transferred to a vial with a PTFE-lined screw-cap or crimp top, and labeled appropriately.

8.0 QUALITY CONTROL

8.1 Any reagent blanks, matrix spikes, or replicate samples should be subjected to exactly the same analytical procedures as those used on actual samples.

8.2 Refer to Chapter One for specific quality control procedures and Method 3500 for extraction and sample preparation procedures.

9.0 METHOD PERFORMANCE

Refer to the determinative methods for performance data.

10.0 REFERENCES

None.

TABLE 1
SPECIFIC EXTRACTION CONDITIONS FOR VARIOUS DETERMINATIVE METHODS

Deter- minative method	Initial extraction pH	Secondary extraction pH	Exchange solvent required for analysis	Exchange solvent required for cleanup	Volume of extract required for cleanup (mL)	Final extract volume for analysis (mL) ^a
8041	□2	none	2-propanol	hexane	1.0	1.0, 0.5 ^b
8061	5-7	none	hexane	hexane	2.0	10.0
8070	as received	none	methanol	methylene chloride	2.0	10.0
8081	5-9	none	hexane	hexane	10.0	10.0
8082	5-9	none	hexane	hexane	10.0	10.0
8091	5-9	none	hexane	hexane	2.0	1.0
8100	as received	none	none	cyclohexane	2.0	1.0
8111	as received	none	hexane	hexane	2.0	10.0
8121	as received	none	hexane	hexane	2.0	1.0
8141	as received	none	hexane	hexane	10.0	10.0
8270 ^{c,d}	<2	>11	none	-	-	1.0
8310	as received	none	acetonitrile	-	-	1.0
8321	as received	none	methanol	-	-	1.0
8325	7.0	none	methanol	-	-	1.0
8410	as received	none	methylene chloride	methylene chloride	10.0	0.0 (dry)

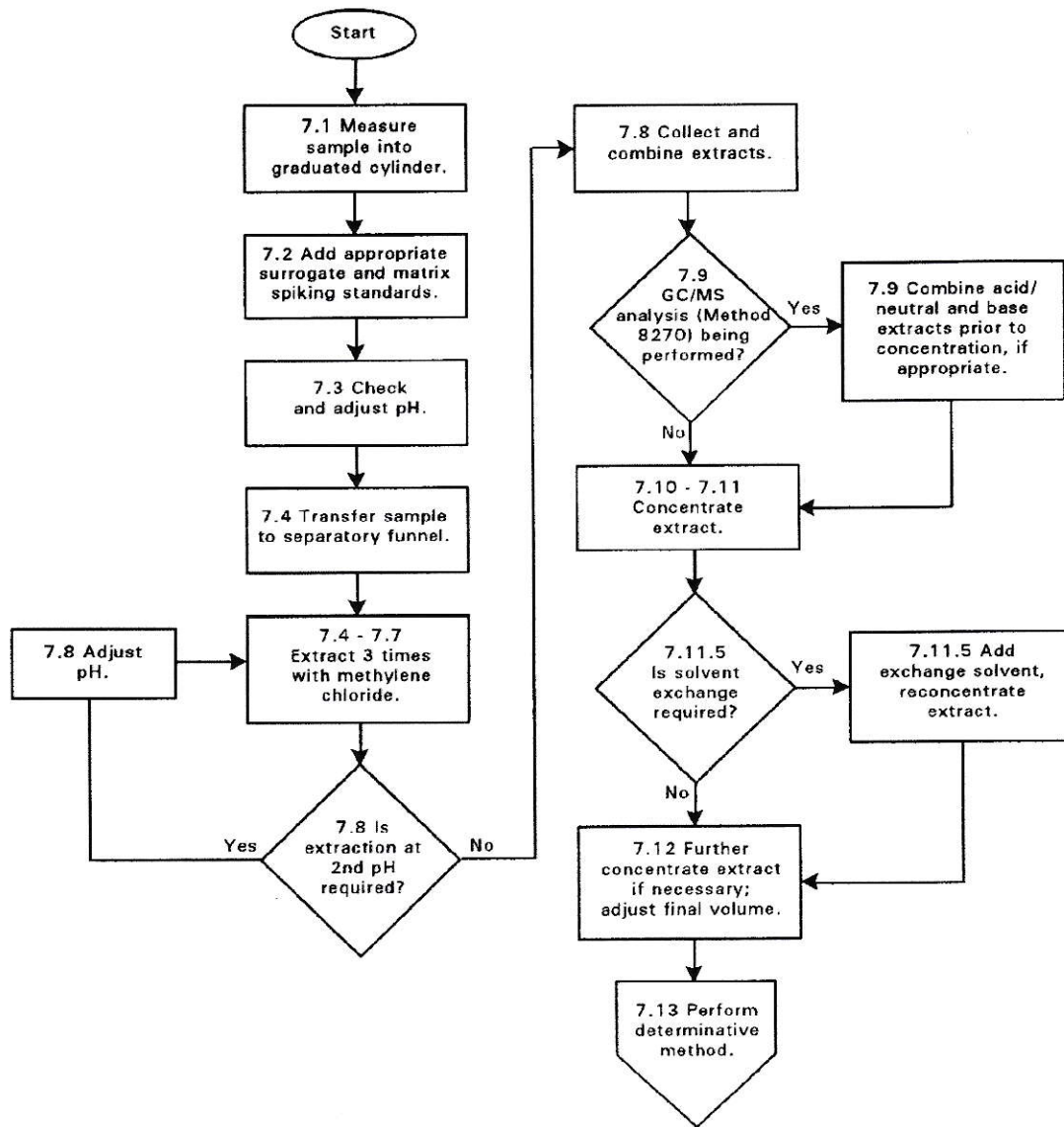
^a For methods where the suggested final extract volume is 10.0 mL, the volume may be reduced to as low as 1.0 mL to achieve lower detection limits.

^b Phenols may be analyzed, by Method 8041, using a 1.0 mL 2-propanol extract by GC/FID. Method 8041 also contains an optional derivatization procedure for phenols which results in a 0.5 mL hexane extract to be analyzed by GC/ECD.

^c The specificity of GC/MS may make cleanup of the extracts unnecessary. Refer to Method 3600 for guidance on the cleanup procedures available if required.

^d Extraction pH sequence may be reversed to better separate acid and neutral waste components. Excessive pH adjustments may result in the loss of some analytes (see Sec. 3.2).

METHOD 3510C
SEPARATORY FUNNEL LIQUID-LIQUID EXTRACTION



METHOD 8015B

NONHALOGENATED ORGANICS USING GC/FID

1.0 SCOPE AND APPLICATION

1.1 Method 8015 is used to determine the concentration of various nonhalogenated volatile organic compounds and semivolatile organic compounds by gas chromatography. The following compounds can be determined quantitatively by this method:

Compound Name	CAS No. ^a	Appropriate Technique		
		Purge-and-Trap	Direct Injection	Solvent Extraction
Acetone	67-64-1	pp	b,d	
Acetonitrile	75-05-8	pp	b,d	
Acrolein	107-02-8	pp	b,d	
Acrylonitrile	107-13-1	pp	b,d	
Allyl alcohol	107-18-6	ht	b,d	
1-Butanol (n-Butyl alcohol)	71-36-3	ht	b,d	
t-Butyl alcohol	75-65-0	pp	b,d	
2-Chloroacrylonitrile (I.S.)	920-37-6	NA	d	NA
Crotonaldehyde	123-73-9	pp	b,d	
Diethyl ether	60-29-7	b	b	
1,4-Dioxane	123-91-1	pp	b,d	
Ethanol	64-17-5		b,d	
Ethyl acetate	141-78-6		b,d	
Ethylene glycol	107-21-1		b	
Ethylene oxide	75-21-8		b,d	
Hexafluoro-2-propanol (I.S.)	920-66-1	NA	d	NA
Hexafluoro-2-methyl-2-propanol (I.S.)	515-14-6	NA	d	NA
Isobutyl alcohol	78-83-1	pp	b,d	
Isopropyl alcohol	67-63-0	pp	b,d	
Methanol	67-56-1		b,d	
Methyl ethyl ketone (MEK)	78-93-3	pp	b,d	
Methyl isobutyl ketone (MIBK)	108-10-1	pp	b,d	
N-Nitroso-di-n-butylamine	924-16-3	pp	b,d	b
Paraldehyde	123-63-7	pp	b,d	
2-Pentanone	107-87-9	pp	b,d	
2-Picoline	109-06-8	pp	b,d	
1-Propanol	71-23-8	pp	b,d	
Propionitrile	107-12-0	ht	d	

Compound Name	CAS No. ^a	Appropriate Technique		
		Purge-and-Trap	Direct Injection	Solvent Extraction
Pyridine	110-86-1	I	b,d	b
o-Toluidine	95-53-4	I	b,d	b

- ^a Chemical Abstract Services Registry Number.
^b Adequate response using this technique
^d Amenable to concentration by azeotropic distillation (Method 5031)
^{ht} Method analyte only when purged at 80°C
^I Inappropriate technique for this analyte
^{pp} Poor purging efficiency, resulting in high EQLs
^{NA} Not available
^{I.S.} Internal standard appropriate for Method 5031

1.2 This method may also be applicable to the analysis of petroleum hydrocarbons, including gasoline range organics (GROs) and diesel range organics (DROs). GROs correspond to the range of alkanes from C₆ to C₁₀ and covering a boiling point range of approximately 60°C - 170°C (Reference 6). DROs correspond to the range of alkanes from C₁₀ to C₂₈ and covering a boiling point range of approximately 170°C - 430°C (Reference 6). The identification of specific fuel types may be complicated by environmental processes such as evaporation, biodegradation, or when more than one fuel type is present. Methods from other sources may be more appropriate for GROs and DROs, since these hydrocarbons are not regulated under RCRA. Consult State and local regulatory authorities for specific requirements.

1.3 This method is restricted for use by, or under the supervision of, analysts experienced in the use of gas chromatographs and skilled in the interpretation of gas chromatograms. In addition, if this method is used for the analysis of petroleum hydrocarbons, it is limited to analysts experienced in the interpretation of hydrocarbon data. Each analyst must demonstrate the ability to generate acceptable results with this method.

1.4 The method can also be used as a screening tool (for both volatile and semivolatile organics) to obtain semiquantitative data for the prevention of sample overload during quantitative analysis on a GC/MS system. This may be accomplished using an automated (Method 5021) headspace method or by direct injection if a solvent extraction method has been utilized for sample preparation. Single point calibration would be acceptable in this situation. Performance data are not provided for screening.

2.0 SUMMARY OF METHOD

2.1 Method 8015 provides gas chromatographic conditions for the detection of certain nonhalogenated volatile and semivolatile organic compounds.

2.1.1 Samples may be introduced into the GC:

- following solvent extraction (Methods 3510, 3520, 3540, 3541, 3545, 3550, or 3560)

- by direct injection (aqueous samples) including the concentration of analytes by azeotropic distillation (Method 5031)
- by purge-and-trap (Methods 5030 or 5035), or
- by vacuum distillation (Method 5032)

2.1.2 Ground or surface water samples must generally be analyzed in conjunction with Methods 5030, 5031, 5032, 3510, 3520, or other appropriate preparatory methods to obtain the necessary quantitation limits. Method 3535 (solid-phase extraction) may also be applicable to the target analytes, but has not yet been validated by EPA in conjunction with Method 8015.

2.1.3 Diesel range organics (DROs) may be prepared by an appropriate solvent extraction method.

2.1.4 Gasoline range organics (GROs) may be introduced into the GC/FID by purge-and-trap, automated headspace, vacuum distillation, or other appropriate technique.

2.2 An appropriate column and temperature program is used in the gas chromatograph to separate the organic compounds. Detection is achieved by a flame ionization detector (FID).

2.3 The method allows the use of packed or capillary columns for the analysis and confirmation of the non-halogenated individual analytes. Columns and conditions listed have been demonstrated to provide separation of those target analytes. Analysts may change these conditions as long as they demonstrate adequate performance.

2.4 Fused silica capillary columns are necessary for the analysis of petroleum hydrocarbons.

3.0 INTERFERENCES

3.1 When analyzing for volatile organics, samples can be contaminated by diffusion of volatile organics (particularly chlorofluorocarbons and methylene chloride) through the sample container septum during shipment and storage. A trip blank prepared from organic-free reagent water and carried through sampling and subsequent storage and handling must serve as a check on such contamination.

3.2 Contamination by carryover can occur whenever high-concentration and low-concentration samples are analyzed in sequence. To reduce the potential for carryover, the sample syringe or purging device must be rinsed out between samples with an appropriate solvent. Whenever an unusually concentrated sample is encountered, it should be followed by injection of a solvent blank to check for cross contamination.

3.2.1 Clean purging vessels with a detergent solution, rinse with distilled water, and then dry in a 105°C oven between analyses. Clean syringes or autosamplers by flushing all surfaces that contact samples using appropriate solvents.

3.2.2 All glassware must be scrupulously cleaned. Clean all glassware as soon as possible after use by rinsing with the last solvent used. This should be followed by detergent washing with hot water, and rinses with tap water and organic-free reagent water. Drain the glassware and dry in an oven at 130°C for several hours or rinse with methanol and drain. Store dry glassware in a clean environment.

3.3 The flame ionization detector (FID) is a non-selective detector. There is a potential for many non-target compounds present in samples to interfere with this analysis.

4.0 APPARATUS AND MATERIALS

4.1 Gas chromatograph

4.1.1 Gas Chromatograph - Analytical system complete with gas chromatograph suitable for solvent injections or purge-and-trap sample introduction and all required accessories, including detectors, column supplies, recorder, gases, and syringes. A data system for measuring peak heights and/or peak areas is recommended.

4.1.2 Recommended GC Columns

4.1.2.1 Column 1 - 8 ft x 0.1 in. ID stainless steel or glass column packed with 1% SP-1000 on Carbopack-B 60/80 mesh or equivalent.

4.1.2.2 Column 2 - 6 ft x 0.1 in. ID stainless steel or glass column packed with n-octane on Porasil-C 100/120 mesh (Durapak) or equivalent.

4.1.2.3 Column 3 - 30 m x 0.53 mm ID fused silica capillary column bonded with DB-Wax (or equivalent), 1- μ m film thickness.

4.1.2.4 Column 4 - 30 m x 0.53 mm ID fused silica capillary column chemically bonded with 5% methyl silicone (DB-5, SPB-5, RTx, or equivalent), 1.5- μ m film thickness.

4.1.2.4.1 Capillary columns are needed for petroleum hydrocarbon analyses. Laboratories may use other capillary columns (e.g. 0.25-0.32 mm ID capillary columns) if they document method performance data (e.g. chromatographic resolution and MDLs) if appropriate for the intended use of the data.

4.1.2.4.2 Wide-bore columns should be installed in 1/4-inch injectors, with deactivated liners designed specifically for use with these columns.

4.1.3 Detector - Flame ionization (FID)

4.2 Sample introduction and preparation apparatus

4.2.1 Refer to the 5000 series sample preparation methods for the appropriate apparatus.

4.2.2 Samples may also be introduced into the GC via injection of solvent extracts or direct injection of aqueous samples.

4.3 Syringes

4.3.1 A 5-mL Luer-Lok glass hypodermic and a 5-mL gas-tight syringe with shutoff valve for volatile analytes.

4.3.2 Microsyringes - 10- and 25- μ L with a 0.006 in. ID needle (Hamilton 702N or equivalent) and 100- μ L.

4.4 Volumetric flasks, Class A - Appropriate sizes with ground glass stoppers.

4.5 Analytical balance - 0 - 160 g capacity, capable of measuring differences of 0.0001 g.

5.0 REAGENTS

5.1 Reagent grade chemicals shall be used whenever possible. Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents shall conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society, where such specifications are available. Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

5.2 Organic-free reagent water - All references to water in this method refer to organic-free reagent water, as defined in Chapter One.

5.3 Methanol, CH₃OH. Pesticide quality or equivalent. Store away from other solvents.

5.4 Fuels, e.g., gasoline or diesel. Purchase from a commercial source. Low boiling components in fuel evaporate quickly. If available, obtain fuel from the leaking tank on site.

5.5 Alkane standard. A standard containing a homologous series of n-alkanes for establishing retention times (e.g., C₁₀-C₃₂ for diesel).

5.6 Stock standards - Stock solutions may be prepared from pure standard materials or purchased as certified solutions. When methanol is a target analyte or when using azeotropic distillation for sample preparation, standards should not be prepared in methanol. Standards must be replaced after 6 months or sooner, if comparison with check standards indicates a problem.

5.7 Secondary dilution standards - Using stock standard solutions, prepare secondary dilution standards, as needed, that contain the compounds of interest, either singly or mixed together. The secondary dilution standards should be prepared at concentrations such that the aqueous calibration standards prepared in Sec. 5.8 will bracket the working range of the analytical system. Secondary dilution standards should be stored with minimal headspace for volatiles and should be checked frequently for signs of degradation or evaporation, especially just prior to preparing calibration standards from them.

5.8 Calibration standards - Calibration standards at a minimum of five different concentrations are prepared in water (purge-and-trap or direct injection) or in methylene chloride (solvent injection) from the secondary dilution of the stock standards. One of the standards should be at or below the concentration equivalent to the appropriate quantitation limit for the project. The remaining concentrations should correspond to the expected range of concentrations found in real samples or should define the working range of the GC. Each standard should contain each analyte for detection by this method (e.g., some or all of the compounds listed in Sec. 1.1 may be included). Volatile organic standards are prepared in organic-free reagent water. In order to prepare accurate aqueous standard solutions, the following precautions must be observed:

5.8.1 Do not inject more than 20 μ L of methanolic standards into 100 mL of water.

5.8.2 Use a 25- μ L Hamilton 702N microsyringe or equivalent (variations in needle geometry will adversely affect the ability to deliver reproducible volumes of methanolic standards into water).

5.8.3 Rapidly inject the primary standard into the filled volumetric flask. Remove the needle as fast as possible after injection.

5.8.4 Mix diluted standards by inverting the flask three times only.

5.8.5 Fill the sample syringe from the standard solution contained in the expanded area of the flask (do not use any solution contained in the neck of the flask).

5.8.6 Never use pipets to dilute or transfer samples or aqueous standards when diluting volatile organic standards.

5.8.7 Aqueous standards used for purge-and-trap analyses (Method 5030) are not stable and should be discarded after 1 hour, unless held in sealed vials with zero headspace. If so stored, they may be held for up to 24 hours. Aqueous standards used for azeotropic distillation (Method 5031) may be stored for up to a month in polytetrafluoroethylene (PTFE)-sealed screw-cap bottles with minimal headspace, at 4°C, and protected from light.

5.9 Internal standards (if internal standard calibration is used) - To use this approach, the analyst must select one or more internal standards that are similar in analytical behavior to the compounds of interest. The analyst must further demonstrate that the measurement of the internal standard is not affected by method or matrix interferences. Because of these limitations, no internal standard can be suggested that is applicable to all samples. The following internal standards are recommended when preparing samples by azeotropic distillation: 2-chloroacrylonitrile, hexafluoro-2-propanol and hexafluoro-2-methyl-2-propanol.

5.10 Surrogate standards - Whenever possible, the analyst should monitor both the performance of the analytical system and the effectiveness of the method in dealing with each sample matrix by spiking each sample, standard, and blank with one or two surrogate compounds which are not affected by method interferences.

6.0 SAMPLE COLLECTION, PRESERVATION, AND HANDLING

See the introductory material to this chapter, Organic Analytes, Sec. 4.1.

7.0 PROCEDURE

7.1 Introduction/preparation methods

Various alternate methods are provided for sample introduction. All internal standards, surrogates, and matrix spikes (when applicable) must be added to samples before introduction into the GC/FID system. Follow the introduction method on when to add standards.

7.1.1 Direct injection - This involves direct syringe injection into the GC injection port.

7.1.1.1 Volatile organics (includes gasoline range organics [GROs])

This may involve injection of an aqueous sample containing a very high concentration of analytes; injection of aqueous concentrates from Method 5031 (azeotropic distillation for nonpurgeable volatile organics); and injection of an organic solvent waste. Direct injection of aqueous samples (non-concentrated) has very limited applications. It is only permitted for the determination of volatiles at the toxicity characteristic (TC) regulatory limits or at concentrations in excess of 10,000 µg/L. It may also be used in conjunction with the test for ignitability in aqueous samples (along with Methods 1010 and 1020) to determine if alcohol is present at > 24%.

7.1.1.2 Semivolatile organics (includes diesel range organics [DROs])

This may involve syringe injection of extracts of aqueous samples prepared by Methods 3510 or 3520 or extracts of soil/solids prepared by Methods 3540, 3541, 3545, 3550 or 3560.

WARNING: Ultrasonic extraction (Method 3550) is not as rigorous a method as the other extraction methods for soil/solids. This means it is very critical that the method be followed explicitly to achieve extraction efficiency which approaches that of Soxhlet extraction. Consult Method 3550 for information on the critical aspects of this extraction procedure.

7.1.2 Purge and trap - this includes purge and trap for aqueous samples (Method 5030) and purge and trap for solid samples (Method 5035). Method 5035 also provides techniques for extraction of solid and oily waste samples by methanol (and other water miscible solvents) with subsequent purge and trap from an aqueous matrix using Method 5030. Normally purge and trap for aqueous samples is performed at ambient temperatures while soil/solid samples utilize a 40°C purge to improve extraction efficiency. Occasionally, there may be a need to perform a heated purge for aqueous samples to lower detection limits; however, a 25-mL sample should provide the sensitivity needed in most situations.

7.1.3 Vacuum distillation - this is a device for the introduction of volatile organics from aqueous, solid or tissue samples (Method 5032) into the GC/FID system.

7.1.4 Automated static headspace - this is a device for the introduction of volatile organics from solid samples (Method 5021) into the GC/FID system.

7.2 Chromatographic conditions (recommended)

7.2.1 Column 1

Carrier gas (Helium) flow rate: 40 mL/min

Temperature program:

Initial temperature: 45°C, hold for 3 minutes

Program: 45°C to 220°C at 8°C/min

Final temperature: 220°C, hold for 15 minutes.

7.2.2 Column 2

Carrier gas (Helium) flow rate: 40 mL/min
Temperature program:
 Initial temperature: 50°C, hold for 3 minutes
 Program: 50°C to 170°C at 6°C/min
 Final temperature: 170°C, hold for 4 minutes.

7.2.3 Column 3

Carrier gas (Helium) flow rate: 15 mL/min
Temperature program:
 Initial temperature: 45°C, hold for 4 minutes
 Program: 45°C to 220°C at 12°C/min
 Final temperature: 220°C, hold for 3 minutes.

7.2.4 Column 4 (DROs)

Carrier gas (Helium) flow rate: 5-7 mL/minute
Makeup gas (Helium) flow rate: 30 mL/min
Injector temperature: 200°C
Detector temperature: 340°C
Temperature program:
 Initial temperature: 45°C, hold 3 minute
 Program: 45°C to 275°C at 12°C/min
 Final temperature: 275°C, hold 12 min

7.2.5 Column 4 (GROs)

Carrier gas (Helium) flow rate: 5-7 mL/minute
Makeup gas (Helium) flow rate: 30 mL/min
Injector temperature: 200°C
Detector temperature: 340°C
Temperature program:
 Initial temperature: 45°C, hold 1 minute
 Program: 45°C to 100°C at 5°C/min
 Final temperature: 100°C to 275°C, at 8°C/min
 Final hold: 5 min

7.3 Initial calibration

7.3.1 Set up the sample introduction system as outlined in the method of choice (see Sec. 7.1). A different calibration curve is necessary for each sample introduction mode because of the differences in conditions and equipment. Establish chromatographic operating parameters that provide instrument performance equivalent to that documented in this method. Prepare calibration standards using the procedures described above (Sec. 5.8). The external standard technique is described below. Analysts wishing to use the internal standard technique are referred to Method 8000. Recommended internal standards for the non-purgeable volatiles include hexafluoro-2-propanol, hexafluoro-2-methyl-2-propanol, and 2-chloroacrylonitrile.

7.3.2 External standard calibration procedure for single component analytes

7.3.2.1 For each analyte and surrogate of interest, prepare calibration standards at a minimum of five different concentrations by adding volumes of one or more stock standards to a volumetric flask and diluting to volume with an appropriate solvent. One of the external standards should be at a concentration at or below the quantitation limit necessary for the project (based on the concentration in the final volume specified in the preparation method, with no dilutions). The other concentrations should correspond to the expected range of concentrations found in real samples or should define the working range of the detector.

7.3.2.2 Introduce each calibration standard using the technique that will be used to introduce the actual samples into the gas chromatograph. Tabulate peak height or area responses against the mass injected. Calculate the calibration factor (CF) for each single component analyte as described in Method 8000.

7.3.3 External standard calibration procedure for DROs and GROs

The calibration of DROs and GROs is markedly different from that for single component analytes. In particular, the response used for calibration must represent the entire area of the chromatogram within the retention time range for the fuel type (DROs or GROs), including the unresolved complex mixture that lies below the individual peaks. See Sec. 7.7.2 for information on calculating this area.

7.3.3.1 For each fuel type, prepare calibration standards at a minimum of five different concentrations by adding volumes of one or more stock standards to a volumetric flask and diluting to volume with an appropriate solvent. One of the external standards should be at a concentration at or below the quantitation limit necessary for the project (based on the concentration in the final volume specified in the preparation method, with no dilutions). The other concentrations should correspond to the expected range of concentrations found in real samples or should define the working range of the detector.

NOTE: Whenever possible, the calibration should be performed using the specific fuel that is contaminating the site (e.g., a sample of the fuel remaining in the tank suspected of leaking). Where such samples are not available or not known, use recently purchased commercially-available fuel. A qualitative screening injection and GC run may be performed to identify unknown fuels.

7.3.3.2 Introduce each calibration standard using the technique that will be used to introduce the actual samples into the gas chromatograph. Determine the area of the response as described in Sec. 7.7.2. Calculate the calibration factor (CF) for each fuel type as shown below:

$$\text{Calibration Factor} = \frac{\text{Total Area within Retention Time Range}}{\text{Mass injected (in nanograms)}}$$

7.3.4 Calibration linearity

The linearity of the calibration must be assessed. This applies to both the single component analytes and the fuel types.

7.3.4.1 If the percent relative standard deviation (%RSD) of the calibration factor is less than 20% over the working range, linearity through the origin can be assumed, and the average calibration factor can be used in place of a calibration curve.

7.3.4.2 If the % RSD is more than 20% over the working range, linearity through the origin cannot be assumed. See Method 8000 for other calibration options that may be employed.

7.4 Retention time windows

Single component target analytes (see Sec. 1.1) are identified on the basis of retention time windows. GROs and DROs are distinguished on the basis of the ranges of retention times for characteristic components in each type of fuel.

7.4.1 Before establishing retention time windows, make sure that the chromatographic system is functioning reliably and that the operating parameters have been optimized for the target analytes and surrogates in the sample matrix to be analyzed. Establish the retention time windows for single component target analytes using the procedure described in Sec. 7.0 of Method 8000.

7.4.2 The retention time range for GROs is defined during initial calibration. Two specific gasoline components are used to establish the range, 2-methylpentane and 1,2,4-trimethylbenzene. Use the procedure described in Sec. 7.0 of Method 8000 to establish the retention time windows for these two components. The retention time range is then calculated based on the lower limit of the RT window for the first eluting component and the upper limit of the RT window for the last eluting component.

7.4.3 The retention time range for DROs is defined during initial calibration. The range is established from the retention times of the C₁₀ and C₂₈ alkanes. Use the procedure described in Sec. 7.0 of Method 8000 to establish the retention time windows for these two components. The retention time range is then calculated based on the lower limit of the RT window for the first eluting component and the upper limit of the RT window for the last eluting component.

7.5 Calibration verification

7.5.1 The working calibration curve, and retention times must be verified at the beginning of each 12-hour work shift as a minimum requirement. Verification is accomplished by the measurement of one or more calibration standards (normally mid-concentration) that contain all of the target analytes and surrogates when individual target analytes are being analyzed. Verification is accomplished by the measurement of the fuel standard and the hydrocarbon retention time standard when petroleum hydrocarbons are being analyzed. Additional analyses of the verification standard(s) throughout a 12-hour shift are strongly recommended, especially for samples that contain visible concentrations of oily material. See Sec. 7.0 "calibration verification" of Method 8000 for more detailed information.

7.5.2 Calculate the % difference as detailed in Sec. 7.0 of Method 8000. If the response for any analyte is within $\pm 15\%$ of the response obtained during the initial calibration, then the initial calibration is considered still valid, and analyst may continue to use the mean CF or RF values from the initial calibration to quantitate sample results. For analyses employing azeotropic distillation as the sample introduction technique, the % difference may be up to $\pm 20\%$. If the response for any analyte varies from the predicted response by more

than $\pm 15\%$ ($\pm 20\%$ for azeotropic distillation), corrective action must be taken to restore the system or a new calibration curve must be prepared for that compound.

7.5.3 All target analytes and surrogates or n-alkanes in the calibration verification analyses must fall within previously established retention time windows. If the retention time of any analyte does not fall within the $\pm 3\sigma$ window, corrective action must be taken to restore the system or a new calibration curve must be prepared for that compound.

7.5.4 Solvent blanks and any method blanks should be run with calibration verification analyses to confirm that laboratory contamination does not cause false positives.

7.6 Gas chromatographic analysis

7.6.1 Samples are analyzed in a set referred to as an analysis sequence. The sequence begins with calibration verification followed by sample extract analyses. Additional analyses of the verification standard(s) throughout a 12-hour shift are strongly recommended, especially for samples that contain visible concentrations of oily material. A verification standard is also necessary at the end of a set. The sequence ends when the set of samples has been injected or when retention time and/or % difference QC criteria are exceeded.

If the criteria are exceeded, inspect the gas chromatographic system to determine the cause and perform whatever maintenance is necessary before recalibrating and proceeding with sample analysis. All sample analyses performed using external standard calibration must be bracketed with acceptable data quality analyses (e.g., calibration and retention time criteria). Therefore, all samples must be reanalyzed that fall within the standard that exceeded criteria and the last standard that was acceptable.

7.6.2 Samples are analyzed with the same instrument configuration as is used during calibration. When using Method 5030 for sample introduction, analysts are cautioned that opening a sample vial or drawing an aliquot from a sealed vial (thus creating headspace) will compromise samples analyzed for volatiles. Therefore, it is recommended that analysts prepare two samples for purge-and-trap analysis. The second sample can be stored for 24 hours to ensure that an uncompromised sample is available for analysis or dilution, if the analysis of the first sample is unsuccessful or if results exceed the calibration range of the instrument. Distillates from Method 5031 may be split into two portions and held at 4°C prior to analysis. It is recommended that the distillate be analyzed within 24 hours of distillation. Distillates must be analyzed within 7 days of distillation.

7.6.3 Sample concentrations are calculated by comparing sample response data with the initial calibration of the system (Sec. 7.3). Therefore, if sample response exceeds the limits of the initial calibration range, a dilution of the sample must be analyzed. For volatile organic aqueous samples, the dilution must be performed on a second aliquot of the sample which has been properly sealed and stored prior to use and reanalysis. Extracts should be diluted so that all peaks are on scale, as overlapping peaks are not always evident when peaks are off scale. Computer reproduction of chromatograms, manipulated to ensure all peaks are on scale over a 100-fold range, are acceptable as long as calibration limits are not exceeded. Peak height measurements are recommended over peak area integration when overlapping peaks cause errors in area integration.

7.6.4 Tentative identification of a single component analyte occurs when a peak from a sample extract falls within the daily retention time window. Confirmation is required on a second column or by GC/MS. Since the flame ionization detector is non-specific, it is highly

recommended that GC/MS confirmation be performed on single component analytes unless historical data are available to support the identification(s).

7.6.5 Second column confirmation is generally not necessary for petroleum hydrocarbon analysis. However, if analytical interferences are indicated, analysis using the second GC column is required. Also, the analyst must ensure that the sample hydrocarbons fall within the retention time range established during the initial calibration.

NOTE: Identification of fuels, especially gasoline, is complicated by their inherent volatility. The early eluting compounds in fuels are obviously the most volatile and the most likely to have weathered unless sampled immediately following a spill. The most highly volatile fraction of gasoline constitutes 50% of the total peak area of a gasoline chromatogram. This fraction is least likely to be present in an environmental sample or present in only very low concentration in relation to the remainder of a gasoline chromatogram.

7.6.6 The performance of the entire analytical system should be checked every 12 hours, using data gathered from analyses of blanks, standards, and replicate samples. Significant peak tailing must be corrected. Tailing problems are generally traceable to active sites on the column, cold spots in a GC, the detector operation, or leaks in the system. See Sec. 7.9 for GC/FID system maintenance. Follow manufacturer's instructions for maintenance of the introduction device.

7.7 Calculations

7.7.1 The concentration of each analyte in the sample may be determined by calculating the amount of standard purged or injected, from the peak response, using the calibration curve or the mean CF or RF from the initial curve.

7.7.2 While both diesel fuel and gasoline contain a large number of compounds that will produce well resolved peaks in a GC/FID chromatogram, both fuels contain many other components that are not chromatographically resolved. This unresolved complex mixture results in the "hump" in the chromatogram that is characteristic of these fuels. In addition, although the resolved peaks are important for the identification of the specific fuel type, the area of the unresolved complex mixture contributes a significant portion of the area of the total response.

7.7.2.1 For the analysis of DROs, sum the area of all peaks eluting between C_{10} and C_{28} . This area is generated by projecting a horizontal baseline between the retention times of C_{10} and C_{28} .

7.7.2.2 Because the chromatographic conditions employed for DRO analysis can result in significant column bleed and a resulting rise in the baseline, it is appropriate to perform a subtraction of the column bleed from the area of the DRO chromatogram. In order to accomplish this subtraction, a methylene chloride blank should be analyzed during each 12-hour analytical shift during which samples are analyzed for DROs. The area of this chromatogram is measured in the same fashion as is used for samples (see Sec. 7.7.2.1), by projecting a horizontal baseline across the retention time range for DROs. This area is then subtracted from the area measured for the sample and the difference in areas is used to calculate the DRO concentration, using the equations in Method 8000.

7.7.2.3 For the analysis of GROs, sum the area of all peaks eluting between 2-methylpentane and 1,2,4-trimethyl benzene. This area is used to calculate the GRO concentration, using the equations in Method 8000. Column bleed subtraction is not generally required for GRO analysis.

7.7.3 Refer to Method 8000, Sec. 7.0 for calculation formulae. The formulae cover external and internal standard calibration, aqueous and non-aqueous samples and linear and non-linear calibration curves.

7.8 Screening

7.8.1 Method 8015 with single-point calibration can also be used for GC/FID screening in order to reduce instrument down-time when highly contaminated samples are analyzed using GC/MS (e.g., Methods 8260 and 8270).

7.8.2 The same configuration of introduction device interfaced to the GC/MS may be utilized for the GC/FID or alternative configurations are acceptable.

7.8.3 Establish that the system response and chromatographic retention times are stable. Analyze the high-point GC/MS calibration standard.

7.8.4 Analyze samples or sample extracts. Compare peak heights in the sample chromatograms with the high-point standard to establish that no compound with the same retention time as a target analyte exceeds the calibration range. However, the FID is much less sensitive to halogenated compounds than the GC/MS system, therefore, the above comparison is not an absolute certainty.

7.8.5 It is recommended that the high-point standard should be run at least every 12 hours to confirm the stability of instrument response and chromatographic retention times. However, there is no QC requirement for screening.

7.9 Instrument Maintenance

7.9.1 Injection of sample extracts from waste sites often leaves a high boiling residue in: the injection port area, splitters when used, and the injection port end of the chromatographic column. This residue effects chromatography in many ways (i.e., peak tailing, retention time shifts, analyte degradation, etc.) and, therefore, instrument maintenance is very important. Residue buildup in a splitter may limit flow through one leg and therefore change the split ratios. If this occurs during an analytical run, the quantitative data may be incorrect. Proper cleanup techniques will minimize the problem and instrument QC will indicate when instrument maintenance is required.

7.9.2 Suggested chromatograph maintenance

Corrective measures may require any one or more of the following remedial actions. Also see Sec. 7.0 in Method 8000 for additional guidance on corrective action for capillary columns and the injection port.

7.9.2.1 Splitter connections - For dual columns which are connected using a press-fit Y-shaped glass splitter or a Y-shaped fused-silica connector, clean and deactivate the splitter or replace with a cleaned and deactivated splitter. Break off the first few inches (up to one foot) of the injection port side of the column. Remove the

columns and solvent backflush according to the manufacturer's instructions. If these procedures fail to eliminate the degradation problem, it may be necessary to deactivate the metal injector body and/or replace the columns.

7.9.2.2 Column rinsing - The column should be rinsed with several column volumes of an appropriate solvent. Both polar and nonpolar solvents are recommended. Depending on the nature of the sample residues expected, the first rinse might be water, followed by methanol and acetone; methylene chloride is a satisfactory final rinse and in some cases may be the only solvent required. The column should then be filled with methylene chloride and allowed to remain flooded overnight to allow materials within the stationary phase to migrate into the solvent. The column is then flushed with fresh methylene chloride, drained, and dried at room temperature with a stream of ultrapure nitrogen passing through the column.

8.0 QUALITY CONTROL

8.1 Refer to Chapter One and Method 8000 for specific quality control (QC) procedures. Quality control procedures to ensure the proper operation of the various sample preparation and/or sample introduction techniques can be found in Methods 3500 and 5000. Each laboratory should maintain a formal quality assurance program. The laboratory should also maintain records to document the quality of the data generated.

8.2 Quality control procedures necessary to evaluate the GC system operation are found in Method 8000, Sec. 7.0 and include evaluation of retention time windows, calibration verification and chromatographic analysis of samples.

8.3 Initial Demonstration of Proficiency - Each laboratory must demonstrate initial proficiency with each sample preparation and determinative method combination it utilizes, by generating data of acceptable accuracy and precision for target analytes in a clean matrix. The laboratory must also repeat the following operations whenever new staff are trained or significant changes in instrumentation are made. See Method 8000, Sec. 8.0 for information on how to accomplish this demonstration.

8.4 Sample Quality Control for Preparation and Analysis - The laboratory must also have procedures for documenting the effect of the matrix on method performance (precision, accuracy, and detection limit). At a minimum, this includes the analysis of QC samples including a method blank, a matrix spike, a duplicate, and a laboratory control sample (LCS) in each analytical batch and the addition of surrogates to each field sample and QC sample.

8.4.1 Documenting the effect of the matrix should include the analysis of at least one matrix spike and one duplicate unspiked sample or one matrix spike/matrix spike duplicate pair. The decision on whether to prepare and analyze duplicate samples or a matrix spike/matrix spike duplicate must be based on a knowledge of the samples in the sample batch. If samples are expected to contain target analytes, then laboratories may use one matrix spike and a duplicate analysis of an unspiked field sample. If samples are not expected to contain target analytes, laboratories should use a matrix spike and matrix spike duplicate pair.

8.4.2 A Laboratory Control Sample (LCS) should be included with each analytical batch. The LCS consists of an aliquot of a clean (control) matrix similar to the sample matrix and of the same weight or volume. The LCS is spiked with the same analytes at the same concentrations as the matrix spike. When the results of the matrix spike analysis indicate a

potential problem due to the sample matrix itself, the LCS results are used to verify that the laboratory can perform the analysis in a clean matrix.

8.4.3 See Method 8000, Sec. 8.0 for the details on carrying out sample quality control procedures for preparation and analysis.

8.5 Surrogate recoveries - The laboratory must evaluate surrogate recovery data from individual samples versus the surrogate control limits developed by the laboratory. See Method 8000, Sec. 8.0 for information on evaluating surrogate data and developing and updating surrogate limits.

8.6 It is recommended that the laboratory adopt additional quality assurance practices for use with this method. The specific practices that are most productive depend upon the needs of the laboratory and the nature of the samples. Whenever possible, the laboratory should analyze standard reference materials and participate in relevant performance evaluation studies.

9.0 METHOD PERFORMANCE

9.1 Specific method performance information for non-purgeable volatiles prepared using the azeotropic microdistillation technique from Method 5031 is included in Tables 1, 3 and 4 for aqueous matrices and in Tables 2 and 5 for solid matrices.

9.2 Specific method performance information is provided for diesel fuel spiked into soil in Tables 6 and 7.

10.0 REFERENCES

1. Bellar, T.A., and J.J. Lichtenberg. "Determining Volatile Organics at Microgram-per-Liter Levels by Gas Chromatography", *J. Amer. Water Works Assoc.*, 66(12), pp. 739-744 (1974).
2. Bellar, T.A., and J.J. Lichtenberg. "Semi-Automated Headspace Analysis of Drinking Waters and Industrial Waters for Purgeable Volatile Organic Compounds", in Van Hall, ed., *Measurement of Organic Pollutants in Water and Wastewater*, ASTM STP 686, pp. 108-129, 1979.
3. Development and Application of Test Procedures for Specific Organic Toxic Substances in Wastewaters: Category 11 - Purgeables and Category 12 - Acrolein, Acrylonitrile, and Dichlorodifluoromethane, Report for EPA Contract 68-03-2635.
4. Bruce, M.L., R.P. Lee, and M.W. Stevens. "Concentration of Water Soluble Volatile Organic Compounds from Aqueous Samples by Azeotropic Microdistillation", *Environ. Sci. Technol.* 1992, 26, 160-163.
5. Tsang, S.F., N. Chau, P.J. Marsden, and K.R. Carter. "Evaluation of the EnSys PETRO RISc kit for TPH", Report for EnSys, Inc., Research Triangle Park, NC, 27709, 1992.
6. "Interlaboratory Study of Three Methods for Analyzing Petroleum Hydrocarbons in Soils," API Publication Number 4599, American Petroleum Institute, March 1994.

TABLE 1

METHOD DETECTION LIMITS FOR NON-PURGEABLE VOLATILE COMPOUNDS
IN AQUEOUS MATRICES BY AZEOTROPIC MICRODISTILLATION (METHOD 5031)

Analyte	MDL ($\mu\text{g/L}$) ^a		
	Reagent Water	Ground Water	TCLP Leachate
Acetone ^b	48	16	63
Acetonitrile	15	6	14
Acrolein	13	15	7
Acrylonitrile	8	9	14
1-Butanol	14	8	7
t-Butyl alcohol	8	7	17
1,4-Dioxane	12	15	16
Ethanol	18	12	13
Ethyl acetate	9	8	16
Ethylene oxide	8	9	10
Isobutyl alcohol	11	8	4
Isopropyl alcohol	18	17	7
Methanol	21	21	22
Methyl ethyl ketone	4	5	9
Methyl isobutyl ketone	4	2	8
2-Pentanone	2	2	7
1-Propanol	--	7	--
Propionitrile	10	6	13
Pyridine	11	9	21

^a Produced by analysis of 7 aliquots of water spiked at 25 $\mu\text{g/L}$, using internal standard calibration.

^b Problematic due to transient laboratory contamination.

TABLE 2

METHOD DETECTION LIMITS FOR NON-PURGEABLE VOLATILE COMPOUNDS
IN SOLID MATRICES BY AZEOTROPIC MICRODISTILLATION (METHOD 5031)

Analyte	MDL (mg/kg)	
	Incinerator Ash	Kaolin
Acrylonitrile	0.42	0.09
1-Butanol	0.23	0.09
t-Butyl alcohol	0.34	0.13
1,4-Dioxane	0.31	0.16
Ethanol	0.47	0.19
Ethyl acetate	0.18	0.07
Isopropyl alcohol	0.40	0.19
Methanol	0.46	0.31
Methyl ethyl ketone	0.27	0.12
Methyl isobutyl ketone	0.12	0.05
2-Pentanone	0.16	0.07
Pyridine	0.20	0.08

The MDLs calculated for this table were produced by the analysis of 7 replicates spiked at 0.50 mg/kg, using internal standard calibration.

TABLE 3

METHOD PERFORMANCE DATA FOR NON-PURGEABLE VOLATILES IN GROUND WATER BY AZEOTROPIC MICRODISTILLATION (METHOD 5031)

Compound	<u>Low Conc.^a</u>		<u>Medium Conc.^b</u>		<u>High Conc.^c</u>	
	Average ^d %Rec	%RSD	Average ^d %Rec	%RSD	Average ^d %Rec	%RSD
Acetone ^e	126	17	N/A	--	N/A	--
Acetonitrile	147	5	105	8	92	9
Acrolein	146	13	120	27	80	20
Acrylonitrile	179	7	143	28	94	21
1-Butanol	127	8	86	8	90	9
t-Butyl alcohol	122	7	N/A	--	N/A	--
1,4-Dioxane	124	16	96	10	99	8
Ethanol	152	10	N/A	--	N/A	--
Ethyl Acetate	142	7	135	33	92	25
Ethylene oxide	114	10	N/A	--	N/A	--
Isobutyl alcohol	122	8	87	13	89	13
Isopropyl alcohol	167	13	N/A	--	N/A	--
Methanol	166	14	94	9	95	7
Methyl ethyl ketone	105	6	N/A	--	N/A	--
Methyl isobutyl ketone	66	4	N/A	--	N/A	--
2-Pentanone	94	3	N/A	--	N/A	--
1-Propanol	N/A	--	91	7	91	7
Propionitrile	135	5	102	14	90	14
Pyridine	92	12	N/A	--	N/A	--

^a 25 µg/L spikes, using internal calibration.

^b 100 µg/L spikes, using internal calibration.

^c 750 µg/L spikes, using internal calibration.

^d Average of 7 replicates

^e Problematic due to transient laboratory contamination.

N/A Data not available

TABLE 4

METHOD PERFORMANCE DATA FOR NON-PURGEABLE VOLATILES IN TCLP
LEACHATE BY AZEOTROPIC MICRODISTILLATION (METHOD 5031)

Compound	<u>Low Conc.</u> ^a		<u>Medium Conc.</u> ^b		<u>High Conc.</u> ^c	
	Average ^d		Average ^d		Average ^d	
	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD
Acetone ^e	99	91	N/A	--	N/A	--
Acetonitrile	107	17	111	10	95	11
Acrolein	88	10	109	29	87	41
Acrylonitrile	133	13	123	29	103	38
1-Butanol	119	7	89	12	86	8
t-Butyl alcohol	70	31	N/A	--	N/A	--
1,4-Dioxane	103	20	103	16	102	7
Ethanol	122	13	N/A	--	N/A	--
Ethyl Acetate	164	12	119	29	107	41
Ethylene oxide	111	12	N/A	--	N/A	--
Isobutyl alcohol	115	4	86	13	82	13
Isopropyl alcohol	114	8	N/A	--	N/A	--
Methanol	107	10	102	6	N/A	--
Methyl ethyl ketone	87	13	N/A	--	N/A	--
Methyl isobutyl ketone	78	13	N/A	--	N/A	--
2-Pentanone	101	8	N/A	--	N/A	--
1-Propanol	N/A	--	98	10	89	7
Propionitrile	100	16	100	11	90	17
Pyridine	46	59	N/A	--	N/A	--

^a 25 µg/L spikes, using internal calibration.

^b 100 µg/L spikes, using internal calibration.

^c 750 µg/L spikes, using internal calibration.

^d Average of 7 replicates

^e Problematic due to transient laboratory contamination.

N/A Data not available

TABLE 5

METHOD PERFORMANCE DATA FOR NON-PURGEABLE VOLATILE COMPOUNDS
IN SOLID MATRICES BY AZEOTROPIC MICRODISTILLATION (METHOD 5031)

	Incinerator Ash				Kaolin			
	Low Conc. ^a		High Conc. ^b		Low Conc. ^a		High Conc. ^b	
	Average ^c	Average ^c	Average ^c	Average ^c	Average ^c	Average ^c	Average ^c	Average ^c
	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD
Acrylonitrile	50	53	10	31	102	6	12	52
1-Butanol	105	14	61	12	108	5	58	25
t-Butyl alcohol	101	21	60	13	97	9	59	23
1,4-Dioxane	106	19	48	18	105	10	48	25
Ethanol	117	25	52	20	108	11	48	24
Ethyl acetate	62	19	39	12	90	5	41	25
Isopropyl alcohol	119	21	61	15	108	11	58	24
Methanol	55	53	33	28	117	17	37	22
Methyl ethyl ketone	81	21	40	12	91	8	42	20
Methyl isobutyl ketone	68	11	57	14	71	5	55	23
2-Pentanone	79	13	54	10	91	5	54	19
Pyridine	52	24	44	20	50	10	49	31

^a 0.5 mg/kg spikes, using internal calibration.

^b 25 mg/kg spikes, using internal calibration.

^c Average of 7 replicates

TABLE 6

RESULTS FROM ANALYSIS^a OF LOW AROMATIC DIESEL^b BY GC/FID
(5 replicates/test)

Spike Concentration	Analysis Results
12.5 ppm	ND
75 ppm	54 ± 7 ppm
105 ppm	90 ± 15 ppm
150 ppm	125 ± 12 ppm
1000 ppm	960 ± 105 ppm

- ^a Samples were prepared using 2 g aliquots of sandy loam soil spiked with known amounts of low aromatic diesel. Extractions were accomplished using methylene chloride as a solvent (Method 3550, high concentration option).
- ^b Low aromatic diesel is sold in California (Section 2256, CCR). For this study it was purchased at a gas station in San Diego, California.

TABLE 7

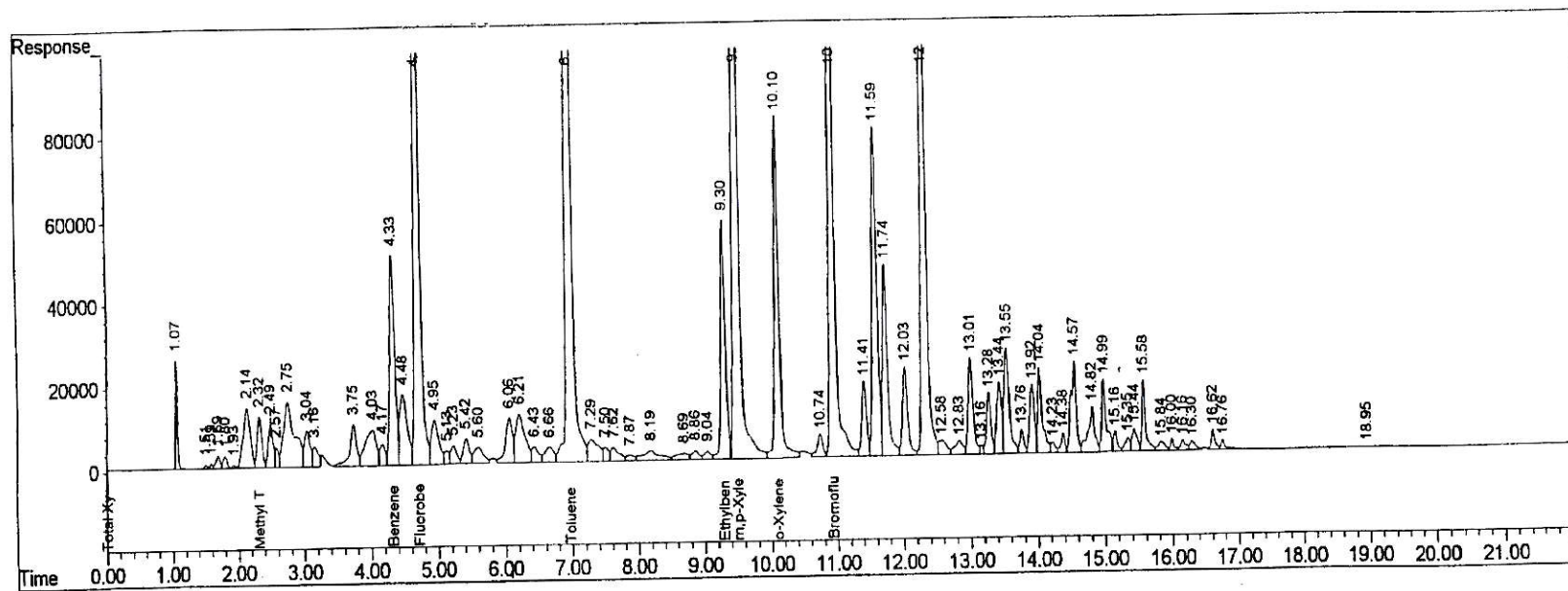
RESULTS FROM ANALYSIS^a OF LOW AROMATIC DIESEL^b BY GC/FID
(5 replicates/test)

Spike Concentration	Analysis Results
25 ppm	51.2 ± 6.4 ppm
75 ppm	75.9 ± 7.8 ppm
125 ppm	98.9 ± 5.2 ppm
150 ppm	162 ± 10.4 ppm

- ^a Samples were prepared using 10 g aliquots of sandy loam soil spiked with known amounts of regular #2 diesel purchased at a gas station in Northern Virginia. Extractions were accomplished using methylene chloride as a solvent (Method 3550).

FIGURE 1

CHROMATOGRAM OF A 300 PPM GASOLINE STANDARD



81

FIGURE 2
CHROMATOGRAM OF A 30 PPM DIESEL STANDARD

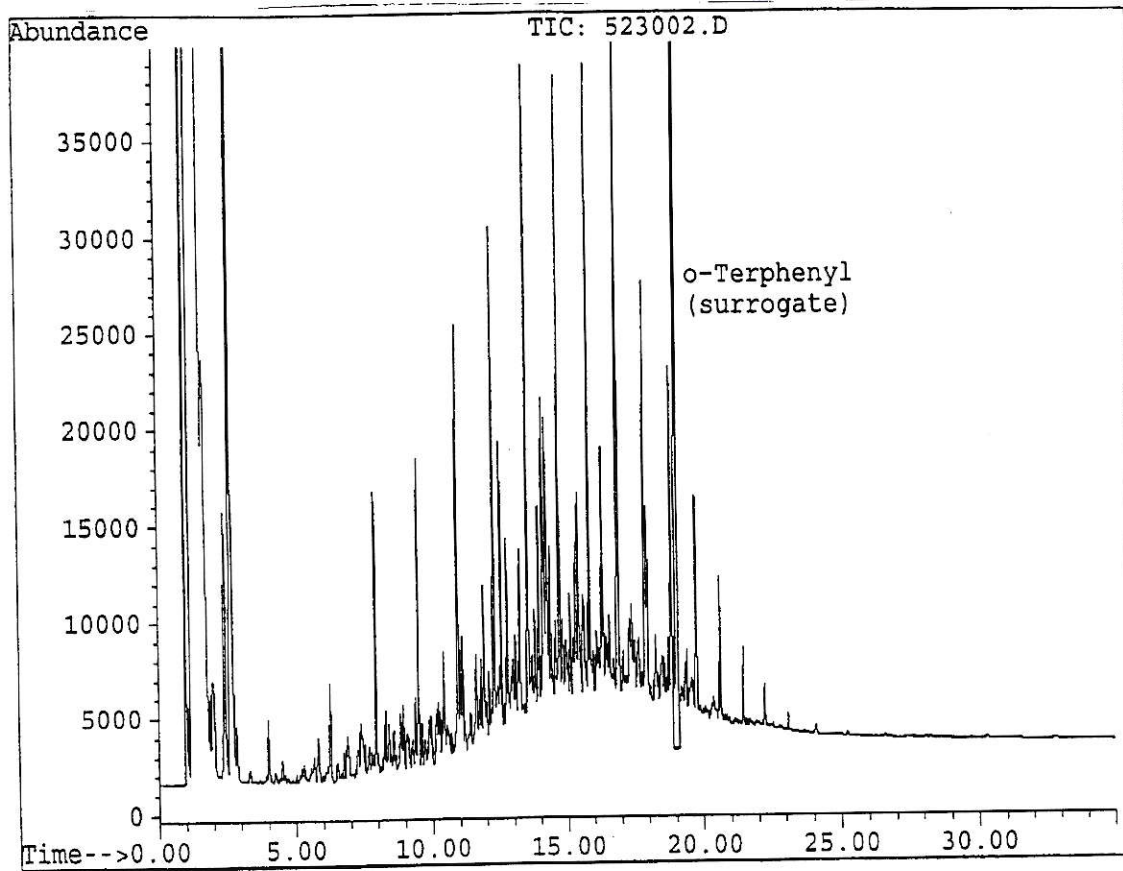


FIGURE 3

CHROMATOGRAM OF A 30 PPM DIESEL STANDARD WITH THE
BASELINE PROJECTED BETWEEN C₁₀ AND C₁₈

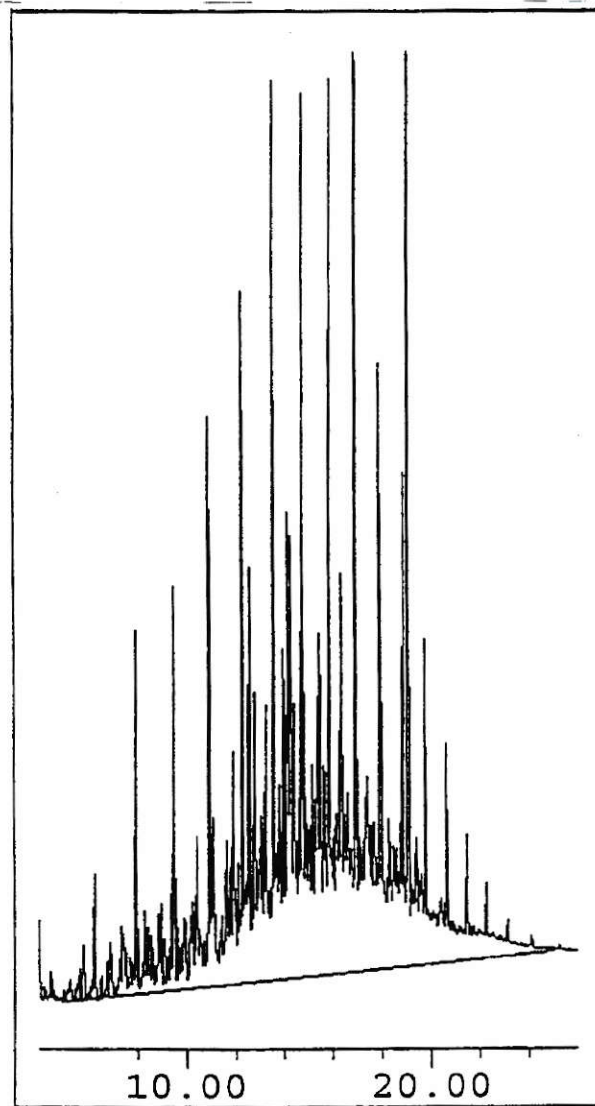
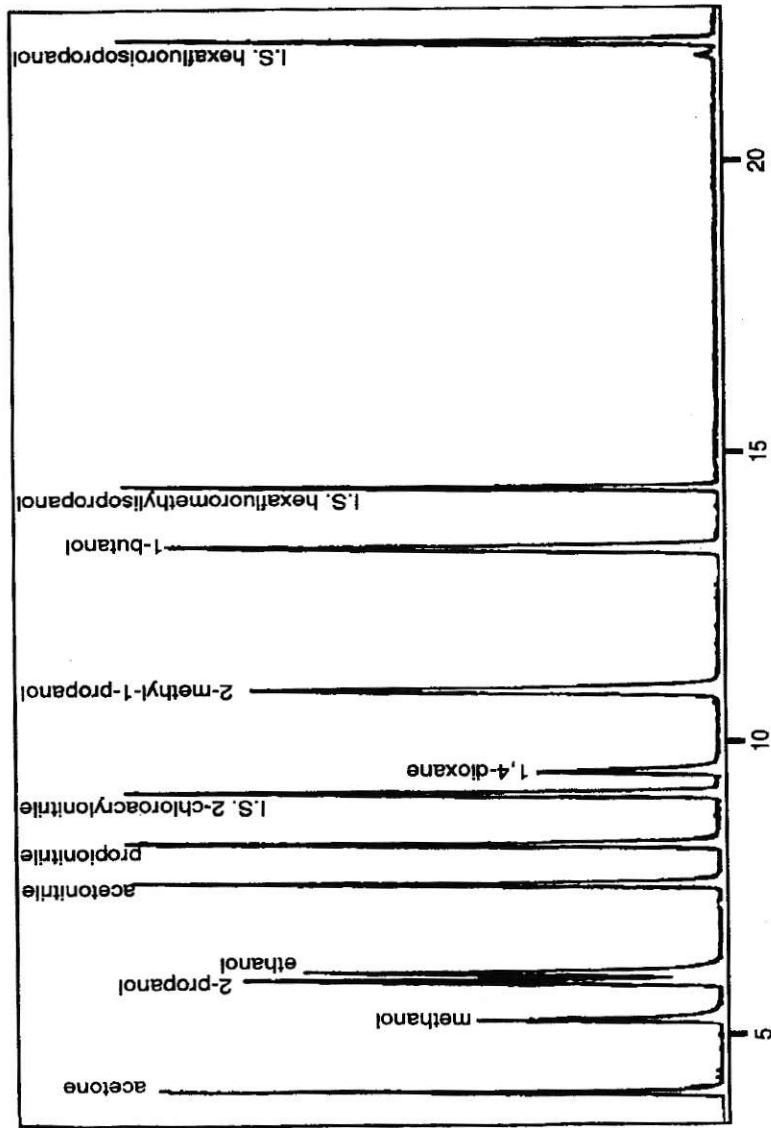


FIGURE 4

CHROMATOGRAM OF SEVERAL NONPURGEABLE VOLATILE COMPOUNDS IN SPIKED REAGENT WATER USING AZEOTROPIC MICRODISTILLATION (METHOD 5031)

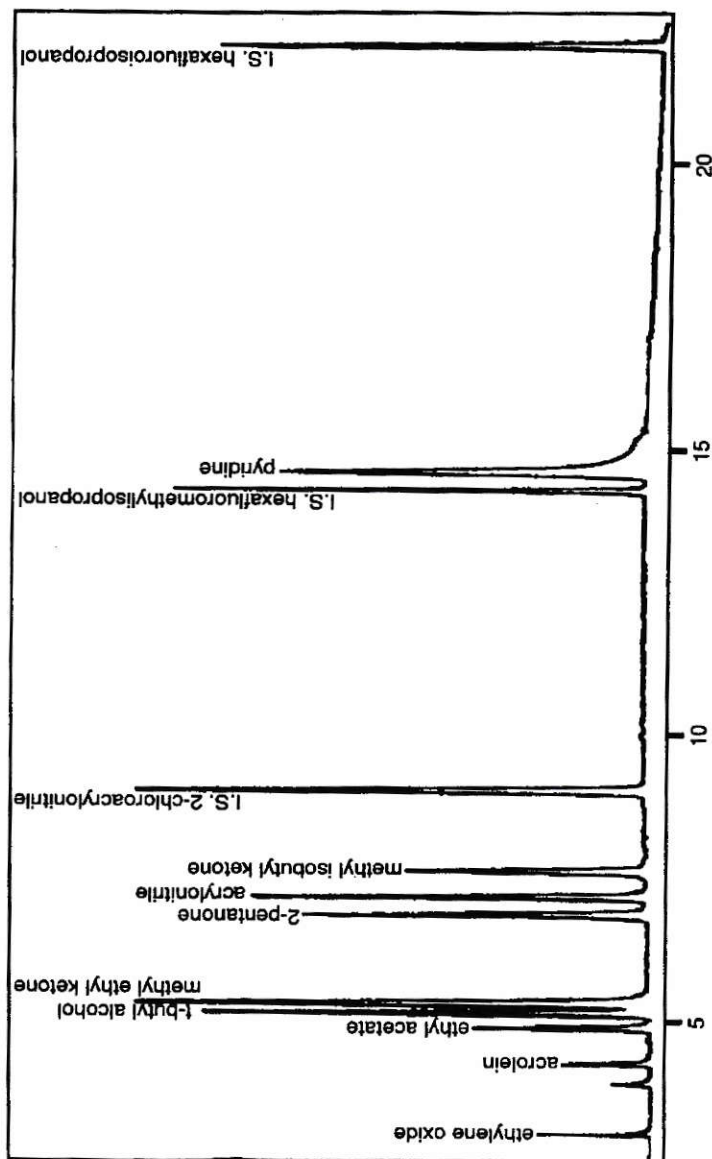


Mix 1: Analytes distilled at 0.25mg/L, Internal Stds. at 2.5 mg/L

Conditions: J&W DB-Wax column with 0.53 ID
Temperature program: 30°C for 2 min.
3°C/min. to 100°C and held for 0 min.
25°C/min. to 200°C and held for 4 min.

FIGURE 5

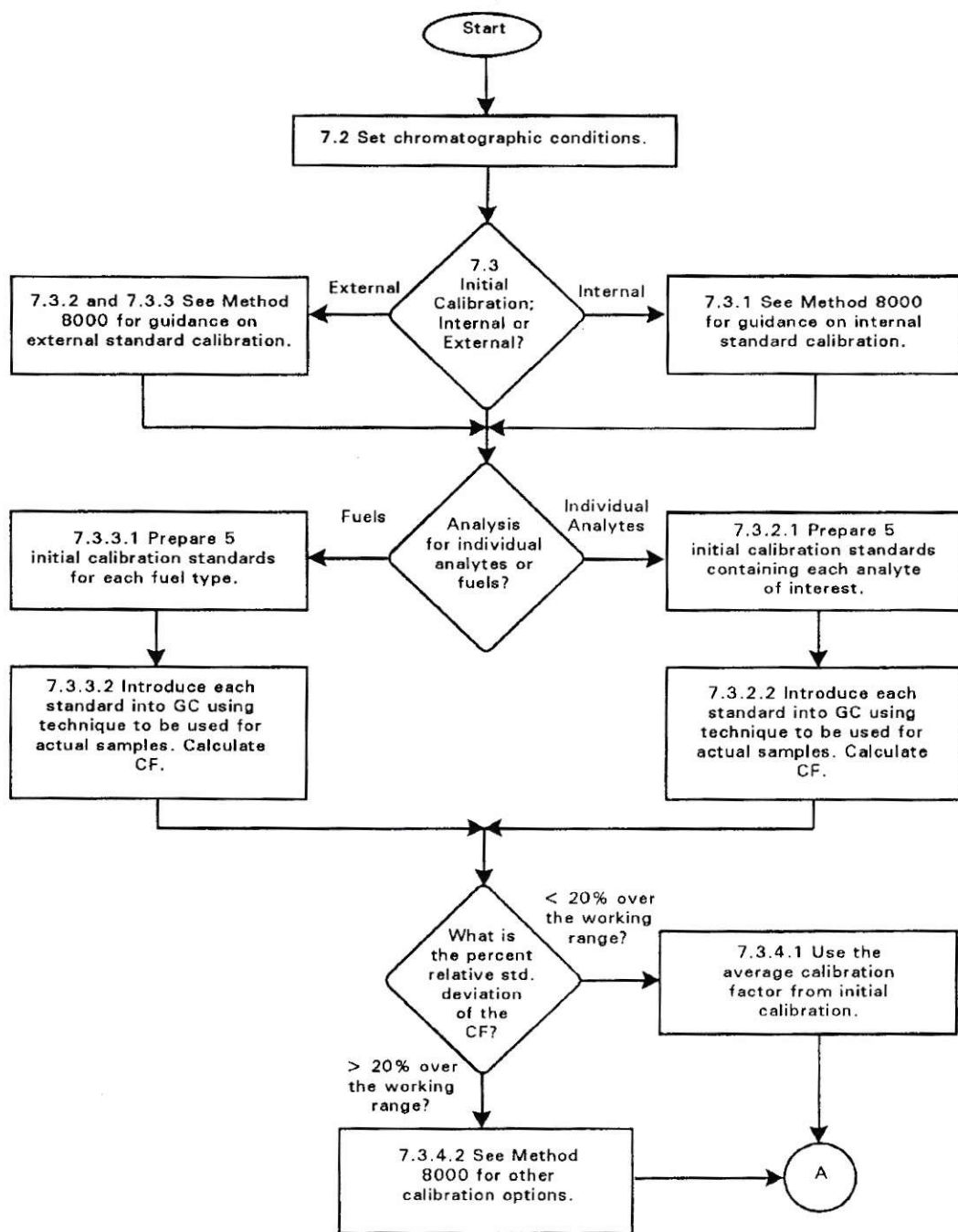
CHROMATOGRAM OF SEVERAL NONPURGEABLE VOLATILE COMPOUNDS IN SPIKED REAGENT WATER USING AZEOTROPIC MICRODISTILLATION (METHOD 5031)



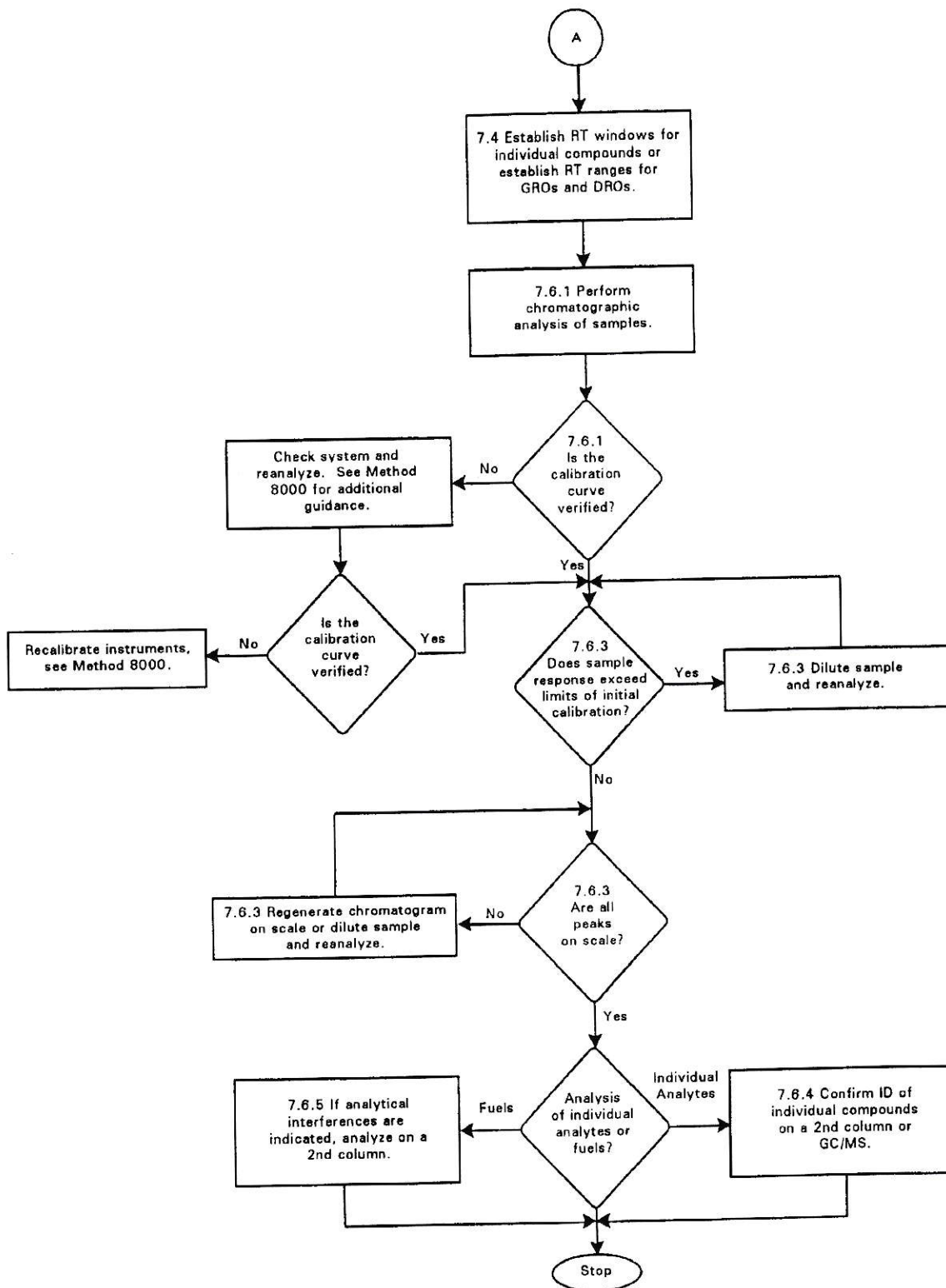
Mix 2: Analytes distilled at 0.25mg/L, Internal Stds. at 2.5 mg/L

Conditions: J&W DB-Wax column with 0.53 ID
Temperature program: 30°C for 2 min.
3°C/min. to 100°C and held for 0 min.
25°C/min. to 200°C and held for 4 min.

METHOD 8015B
NONHALOGENATED ORGANICS USING GC/FID



METHOD 8015B
(continued)



ANEXO B

Informe Entregado a Copec

INFORME ULTRAFILTRACIÓN

Preparado para COPEC

Índice de Contenido

Capítulo	Página
1. Introducción	2
2. Procesos Generadores de Contaminación	3
3. Procesos de Separación por Membranas	4
4. Fundamentos Teóricos	9
5. Planta Piloto	11
6. Costos	13
7. Conclusiones	15
8. Bibliografía	16

1. Introducción

La tecnología más adecuada para la eliminación de hidrocarburos solubilizados en agua es la ultrafiltración^{1,3,9,10}. Este sistema de separación está basado en la filtración a través de una membrana a partir de una presión aplicada, obteniendo como producto 2 fracciones. Una fase retenida, la cual presenta un aumento en la concentración la sustancia que se desea eliminar y una fase filtrada la cual esta prácticamente libre de la sustancia en cuestión.

Desde un punto de vista industrial, los costos capitales de los procesos de separación en función de pesos por capacidad de volumen a tratar instalada, no aumentan de forma considerable con la disminución de tamaño de las plantas². Es decir si se requiere de un sistema pequeño para tratamiento de aguas, la inversión en un sistema de separación por membranas será pequeña. Este factor hace que los procesos de separación por membranas sean interesantes cuando se habla de pequeñas plantas de proceso. Mejor aún, en casos donde no se requiere de tratamiento previo, el sistema de tratamiento por membranas es simple de instalar y requiere solamente de una bomba para la alimentación, los módulos con las membranas y algunos tanques de retención².

De acuerdo al National Research Council (Epa 1997), la mayoría de los expertos están de acuerdo que los procesos de separación por membranas serán utilizados con gran frecuencia en pequeños sistemas a medida que la complejidad del tipo de tratamiento aumente.

En los recientes años, los procesos de separación por membranas han sido más atractivos dados los aumentos en las exigencias y normativas de la calidad de agua. Estos procesos tienen una excelente capacidad de separación y tienen la capacidad de cumplir con todas normativas existentes y las que vendrán³.

El tratamiento de aguas, tradicionalmente ha enfocado su acción en procesos de separación sólido-líquido, dejando de lado los procesos para la remoción de contaminantes solubilizados en agua³. De esta forma se ha querido hacer que los expertos en tratamiento de aguas enfoquen sus esfuerzos a nuevos métodos no tradicionales donde se incluyen los procesos de membrana de tal forma de lograr la separación de contaminantes solubilizados en agua⁴.

En el siguiente trabajo se discuten diversos aspectos de la ultrafiltración, aplicada a la eliminación de hidrocarburos solubilizados en agua producidos por las plantas de distribución y almacenamiento de Copec. Esto se desarrolla en tiempos donde una nueva normativa regula las descargas de contaminantes a las napas subterráneas.

2. Procesos generadores de la contaminación

Los procesos generadores de aguas contaminadas de con hidrocarburos son tres:

*2.1 Llenado de Estanques desde Buques Tanque**

Al ser una planta de almacenamiento de combustibles, se cuenta con estanques de gran capacidad que son llenados de 2 formas. Una de ellas es a través de una tubería que viene desde la Refinería de petróleos de Con-Con. El segundo modo de cargado de los estanques es a través de tuberías submarinas que conducen los combustibles desde buques tanque.

Los buques tanque llegan a boyas ubicadas frente a la planta. Allí se conectan a las tuberías y comienzan a descargar. Las tuberías subterráneas deben estar llenas de líquido para evitar salir a flote. No se puede tenerlas llenas con el mismo combustible ya que cualquier fuga o rotura generaría un daño irreparable a las costas adyacentes. En cambio estas tuberías quedan llenas de agua. El problema surge cuando comienza el llenado, la primera fracción de combustible arrastra el agua. Esta fracción es eliminada ya que no cumple con los estándares de calidad de los combustibles.

*2.2 Vaciado de Estanques de Almacenamiento**

Los tanques de almacenamiento son grandes estructuras capaces de almacenar miles de litros de combustible. Tiene forma de cilindro y la parte superior tiene movilidad vertical para generar presión sobre el material almacenado. En la parte inferior cuentan con una entrada y una salida. El nivel inferior del estanque tiene un sello de agua. Cada vez que es necesario vaciar un estanque, la fracción de agua que ha estado en contacto con combustible es eliminada, generando la segunda fuente de aguas contaminadas con hidrocarburos.

*2.3 Limpieza de Patios de Carga**

La superficie dónde se llevan a cabo los procesos de llenado de los camiones cisterna se denomina patio de carga. Es común que mientras se llenan los camiones ocurran procesos de derrame al suelo. Luego de cierto tiempo de operación, el Jefe de Planta ordena la limpieza de los patios por razones de seguridad. El lavado se efectúa con agua, produciéndose la tercera fuente de aguas contaminadas con hidrocarburos.

* datos entregados por Copec.

3. Procesos de Separación por Membranas: Utilización de UF

La filtración está definida como la separación de dos o más componentes producto de una diferencia de tamaños. Comúnmente se entiende como la separación de un sólido no disuelto de una solución acuosa o gaseosa. La utilización de membranas aumenta el rango de utilización de la filtración, incluyendo separación de solutos disueltos en solución acuosa y la separación de mezclas de gases.

La función principal de una membrana es de actuar como una barrera selectiva. De esta forma permite el paso de ciertas sustancias y retiene a otras.

Las membranas pueden ser clasificadas de varias maneras; (a) por su naturaleza es decir naturales vs sintéticas, (b) por su estructura porosas vs no porosas, por sus características morfológicas o como membranas líquidas, (c) por su campo de aplicación separaciones en fase gaseosa, gas - líquido, líquido - líquido, etc. (d) por su mecanismo de acción difusivas, intercambio iónico, osmóticas o no selectivas (inertes)¹.

Las membranas también pueden modificar ya sea física o químicamente a los productos filtrados (como por ejemplo en membranas de intercambio iónico), conducir electricidad, prevenir permeación (por ejemplo en aplicaciones de empaquetamiento) o regular la razón de permeación (por ejemplo en tecnologías de liberación controlada)¹.

Tabla 3.1 Características de procesos de Membrana¹

Proceso	Fuerza Causante	Especie Retenida	Especie Filtrada
Ósmosis	Potencial Químico	Solutos, Agua	Agua
Diálisis	Diferencia de concentración	Moléculas de gran tamaño, agua	Moléculas pequeñas, agua
Microfiltración	Presión	Partículas suspendidas, agua	Solutos disueltos, agua
Ultrafiltración	Presión	Moléculas grandes, agua	Moléculas pequeñas, agua
Nanofiltración	Presión	Moléculas pequeñas, sales divalentes, ácidos disociados, agua	Iones monovalentes, ácidos no disociados, agua
Ósmosis Reversa	Presión	Todo soluto en agua	Agua
Electrodiálisis	Voltaje / Corriente	Solutos iónicos, agua	no Solutos ionizados, agua
Perevaporación	Presión	Moléculas volátiles, agua	no Moléculas volátiles, agua

Los procesos de separación por membranas más efectivos – osmosis reversa (OR), nanofiltración (NF), ultrafiltración (UF), microfiltración (MF), diálisis, electrodiálisis (ED) y per-evaporación (PE) cubren un amplio rango de tamaños moleculares o de partículas y aplicaciones. La tabla 3.1 muestra las características de varios procesos de membrana.

Osmosis es el transporte de un solvente a través de una membrana semipermeable desde una zona diluida de la solución hacia la zona concentrada de la solución. El fenómeno causante de tal efecto es la diferencia de potencial químico entre cada lado de la membrana. Con una membrana semipermeable ideal, solamente agua debería atravesarla. Por otro lado la técnica de diálisis es primordialmente utilizada para la purificación de macromoléculas. El proceso responsable de este fenómeno es la diferencia de concentración de especies permeables entre la solución dentro de una bolsa. La electrodiálisis se basa principalmente en la fuerza electromotriz y membranas selectivas para lograr una separación efectiva entre especies cargadas¹.

Lo que distingue a los principales métodos de separación por membranas; microfiltración, ultrafiltración y nanofiltración, es la aplicación de una presión hidráulica para acelerar el proceso de transporte. Sin embargo es la membrana la encargada de controlar que especies la atraviesan y cuales no lo hacen.

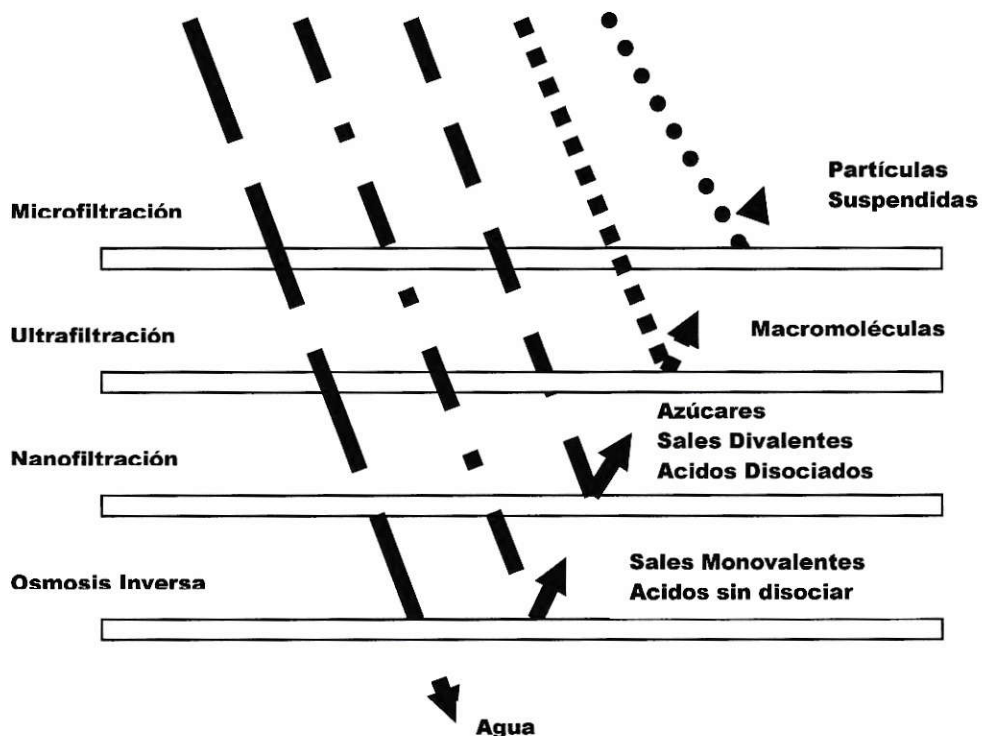


Figura 3.2 Procesos de membrana efectuados por presión y sus características de separación¹

Idealmente definida, la osmosis inversa retiene todos los componentes excepto el solvente que comúnmente es agua mientras que la ultrafiltración retiene moléculas dentro del rango de 0,001 a 0,02 μm . La microfiltración por otro lado está diseñada para lograr separar moléculas dentro del orden del micrón, estas son partículas suspendidas de entre 0,10 a 5 μm . De esta forma, la osmosis reversa es considerada una técnica eliminación de agua de hidratación mientras que la ultrafiltración esencialmente puede ser vista como una técnica utilizada simultáneamente para purificar, concentrar y fraccionar macromoléculas o suspensiones coloidales finas. La microfiltración es utilizada mayoritariamente como una técnica de clarificación, separando moléculas suspendidas de sustancias disueltas¹.

La nanofiltración es una técnica relativamente nueva que utiliza membranas cargadas con poros de mayor tamaño que los de OR pero suficientemente pequeños como para no permitir el paso de compuestos orgánicos como azúcares. También presenta la singular característica de ser capaz de separar especies disociadas de las especies no disociadas de compuestos como por ejemplo ácido láctico, acético que pasan libremente a pH bajo pero son retenidos cuando a pH mayores cuando están como sus respectivas sales¹.

Las membranas utilizadas en todas estas técnicas son clasificadas de diferentes formas. En cuanto a aquellas utilizadas en UF son referidas por su "Peso molecular de corte" (MWCO en Inglés). En los principios de la utilización de las tecnologías de membrana, las de ultrafiltración eran caracterizadas en función de las permeabilidades que presentaban frente a compuestos como proteínas y polietilenglicol, los cuales a su vez eran caracterizados en función de sus pesos moleculares. Aunque es conocido que el peso molecular no es indicativo del tamaño de la proteína y aunque los fabricantes de membranas actualmente utilizan dextranos en vez de proteínas para caracterizar las membranas de UF, aún se utiliza esta terminología(NWCO). Entonces se puede decir que la UF cubre el rango de partículas entre 500 en peso molecular hasta 500.000 daltons.

La primera vez que se desarrollaron los procesos de UF y OR en los años 60 a los que luego se unieron la MF y NF, constituyeron los primeros procesos de separación continua que no implicaban cambios de fase. Esto es lo más interesante si se piensa en las aplicaciones en diferentes industrias como la alimenticia, farmacéutica y biológica.

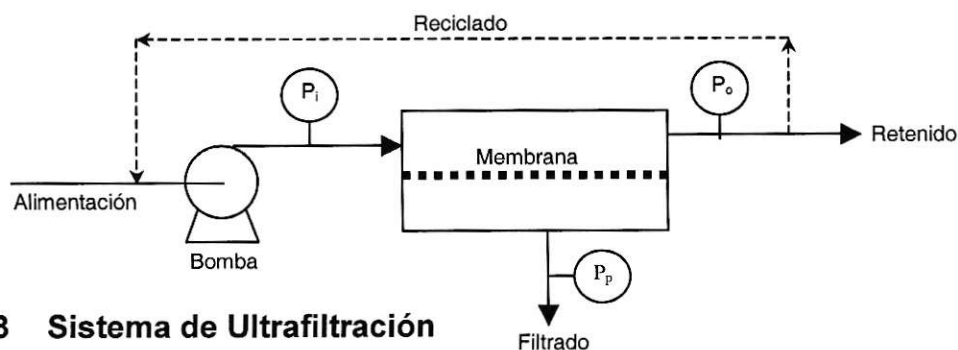


Figura 3.3 Sistema de Ultrafiltración

En su forma más simple, la tecnología de membranas consiste en una solución de alimentación que es bombeada sobre la superficie de una membrana con las características químicas apropiadas. En MF y UF, la gradiente de presión a través de la membrana fuerza a las moléculas pequeñas y a las del solvente a través de ella, mientras que las moléculas de mayor tamaño son retenidas. Entonces la alimentación se divide en dos corrientes de producto. Una de ellas con los productos retenidos será enriquecida en las moléculas que son retenidas por la membrana (moléculas de mayor tamaño) mientras que la segunda corriente, la cual atraviesa la membrana será "limpiada" sucesivamente de las moléculas más grandes. De hecho, la concentración de solutos en la fase permeable puede ser la misma o superior que en la fase impermeable, dependiendo como la membrana separa o rechaza tal soluto. Sin embargo ya que se producen 2 corrientes de salida, la fase retenida ahora tiene un menor volumen, resultando en una purificación de las especies retenidas.

Una ventaja que presenta al UF es la baja presión hidráulica que se requiere para que el sistema funcione. Tomando en cuenta que la UF trabaja con moléculas relativamente grandes como polímeros naturales y compuestos coloidalmente dispersos las presiones involucradas en el proceso de UF son relativamente bajas. En contraposición las presiones que se deben aplicar a procesos de OR son mucho mayores, dentro del orden de 500 a 1500 psi. La NF utilizada como técnica desaladora y desacidificadora, requiere de menor presión aunque de todas formas es elevada entre 150 y 450 psi. La UF y MF por otro lado requiere de mucho menores presiones, lo que disminuye los costos de operación y los equipos en un margen bastante considerable.

Otra ventaja que presentan los procesos que utilizan membranas, comparados a los procesos tradicionales es la ausencia de un cambio de fase o de estado del solvente durante el proceso. La evaporación y la concentración por congelamiento son métodos conocidos para lograr tal efecto en productos líquidos. La evaporación requiere de grandes cantidades de energía, del orden de 540 kcal/kg mientras que el congelamiento requiere de alrededor de 144 BTU/lb de agua congelada, solamente para lograr el cambio de líquido a vapor y de líquido a sólido respectivamente. Considerando que las separaciones por membranas no requieren de un cambio en el estado físico del solvente para lograr su objetivo se logra un efectivo ahorro en energía.

Es necesario hacer notar que cuando se comparan los procesos de membrana y la evaporación, los ahorros en energía no necesariamente implican ahorro en costo. Esto se debe a que la tecnología de evaporación, se ha desarrollado bastante a lo largo del tiempo y actualmente se utilizan evaporadores de múltiple que hacen el muy eficiente y se logra un gran ahorro en energía.

Otra ventaja es que las separaciones por membranas no requieren de elementos conductores de calor o generadores de calor ya que solamente se requiere de una fuente de energía eléctrica para hacer funcionar la bomba y el proceso comienza a efectuarse. Otra ventaja es que los procesos de membrana

pueden ser efectuados a temperatura ambiente, aunque puede ser que a veces se requiera de una temperatura moderadamente baja (por ejemplo para la prevención de crecimiento bacterial o la denaturación de compuestos termosensibles) o alta (por ejemplo para disminuir la viscosidad de la fase retenida, lo que disminuye los costos de bombeo, para mejorar la transferencia de masa y el flujo). Finalmente se puede decir que como las pequeñas moléculas son capaces de atravesar la membranas de UF y MF, su concentración en ambos lados del sistema se mantiene constante, evitando cambios en el microentorno, por ejemplo cambios en el pH o fuerza iónica, una particular ventaja cuando se trata de purificar proteínas.

4. Fundamentos Teóricos: Parámetros de Diseño

4.1 Aspectos físicos del proceso de ultrafiltración

El flujo del filtrado J , es un parámetro importante cuando se diseña y analiza económicamente un sistema de ultrafiltración. La hidrodinámica de la membrana tendrá un gran efecto sobre la transferencia de masa, separación y fouling de los sistemas de membrana.

En general el transporte del solvente puro a través de la membrana porosa es directamente proporcional a la presión transmembrana aplicada. (ΔP) Existen ecuaciones como la de Hagen-Poiseuille para describir este flujo convectivo (J_0):

$$J_0 = \frac{\Delta P}{\eta_0 \cdot R_m} \quad (1)$$

donde η_0 es la viscosidad del solvente y R_m es la resistencia intrínseca de la membrana limpia.

Cuando hay solutos presentes en la solución, el flujo del filtrado decrece debido a que la membrana se satura⁷. Esta disminución del flujo es un fenómeno bastante complejo que involucra: la absorción de macromoléculas en la superficie y cuerpo de la membrana, polarización de la concentración de solutos en las cercanías de la membrana y la formación de una capa tipo gel en la superficie de la membrana⁸. Se han utilizado varios modelos para describir la saturación de la membrana.

La ley de Darcy (conocida también como la teoría de la resistencia en serie) es ampliamente utilizada y resume en una ecuación el flujo del filtrado, la presión aplicada y la resistencia por saturación⁹:

$$J = \frac{\Delta P}{\eta(R'_m + R_p)} \quad (2)$$

donde η es la viscosidad de la solución y $R'_m (=R_m + R_f)$ es la resistencia intrínseca de la membrana que incluye la resistencia de saturación de la membrana (R_f) debida a interacciones específicas soluto-membrana. R_p es la resistencia causada por la capa de polarización de la concentración la que a su vez está compuesta por dos resistencias, la resistencia causada por la capa tipo gel y R_b asociada a la capa límite. La resistencia intrínseca de la membrana no es afectada por los parámetros de operación mientras que la capa de polarización si es afectada por la presión aplicada. Cuando R_p es descartable el flujo del filtrado estará dado por:

$$J = \frac{\Delta P}{\eta R'_m} = \frac{\Delta P}{\eta(R_m + R_f)} \quad (3)$$

4.2 Parámetros de Diseño

Para lograr una estimación cuantitativa relativa al grado de purificación que se logrará en el proceso de ultrafiltración, se debe modelar el sistema. El coeficiente de rechazo observado en cualquier momento del proceso se define como

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_r} \quad (4)$$

donde C_p y C_r son las concentraciones en la parte filtrada y retenida respectivamente.

Durante la operación del proceso de ultrafiltración existirá un volumen de rechazo ya que los contaminantes no se degradan o destruyen. Por esto los datos de ultrafiltración pueden ser expresados en términos de razón de volumen de concentración (VCR) o factor de concentración (CF):

$$VCR = CF = \frac{V_o}{V_r} = 1 + \frac{V_p}{V_r} \quad (5)$$

donde V_o es el volumen del tanque de alimentación, V_r y V_p son los volúmenes de la fracción retenida y la filtrada respectivamente.

El balance de material en cualquier momento durante el proceso de ultrafiltración está dado por:

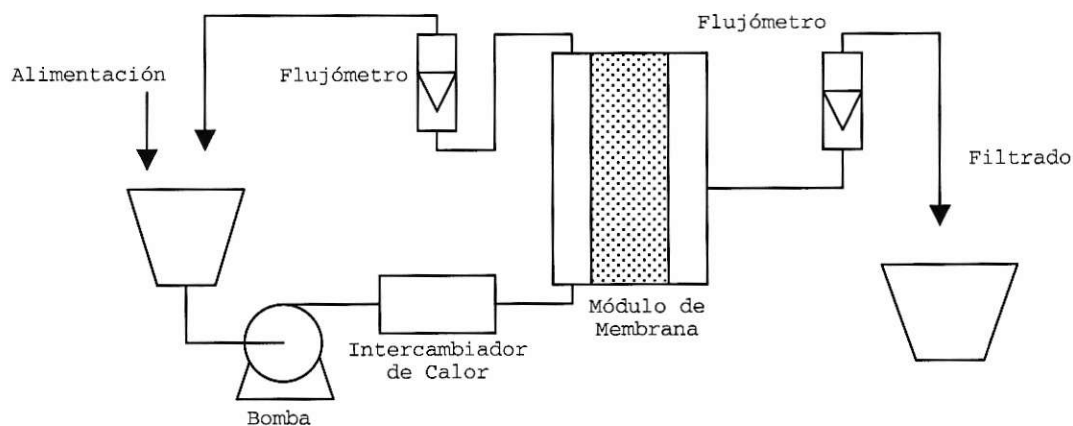
$$\log(SCR) = \log\left(\frac{C_p}{C_0}\right) = R \cdot \log(CF) \quad (6)$$

donde SCR es la razón de concentración de soluto, C_0 es la concentración inicial de soluto en la alimentación y C_p es la concentración del soluto en el filtrado. La ecuación 6 muestra que la concentración del soluto en la fase retenida en cualquier tiempo o punto del proceso de ultrafiltración es función del factor de concentración y el coeficiente de rechazo.

5. Planta Piloto

Se estudio el caso de una planta piloto diseñada para la eliminación de hidrocarburos solubilizados y emulsionados en agua¹⁰. Esta planta estaba constituida por una membrana en espiral con un soporte de polisulfonato sobre el que se deposita un film de poliamida con un peso molecular de corte de 1000, este sistema se aloja en una carcasa de acero inoxidable. Las filtración fue de tipo flujo cruzado (Cross Flow Ultrafiltration). Los otros componentes del sistema son; 2 estanques de 150 litros cada uno utilizados como alimentación y receptor del filtrado respectivamente, flujómetros para la medición de los flujos de las fracciones retenidas y filtradas, una bomba rotatoria de seis aspas con una presión máxima de descarga de 6×10^3 Pa y una capacidad máxima de $6 \text{ m}^3/\text{h}$ y un intercambiador de calor de placas para controlar la temperatura de entrada al sistema.

Figura 5.1 Diagrama de la planta piloto.



Las condiciones de trabajo fueron las siguientes:

Flujo Alimentación	$3 \text{ m}^3/\text{h}$
Presión Transmembrana	400 kPa
Temperatura	$35 \text{ }^\circ\text{C}$
CF	3

El modo de operación es tipo batch es decir no continuo. La fracción devuelta completamente al tanque de alimentación. Así la concentración de los contaminantes aumenta de forma continua con el tiempo de operación. Debido a las capacidades operacionales de la planta piloto la razón de concentración (VCR) o factor de concentración (CF) se fijó en el valor de 3.

Tabla 5.2 Datos fisicoquímicos de las aguas residuales

apariciencia	turbia
pH	9,5
DQO (mg O ₂ / L)	1500
hidrocarburos, (mg/L)	HC 170
turbidez (g/L de BaSO ₄)	0,45
densidad a 20°C (g/cm ³)	1,006

Una vez efectuado el proceso de ultrafiltración se determinaron las siguientes características para la fracción retenida y filtrada del sistema:

Tabla 5.3 Datos fisicoquímicos de fracciones retenidas y filtradas respectivamente.

Parámetro Fis.quim.	Fracción Retenida	Fracción Filtrada
pH	9,5	9,5
DQO (ppm)	4029	354
HC (ppm)	508	1,5
DBO (ppm)	960	94,2

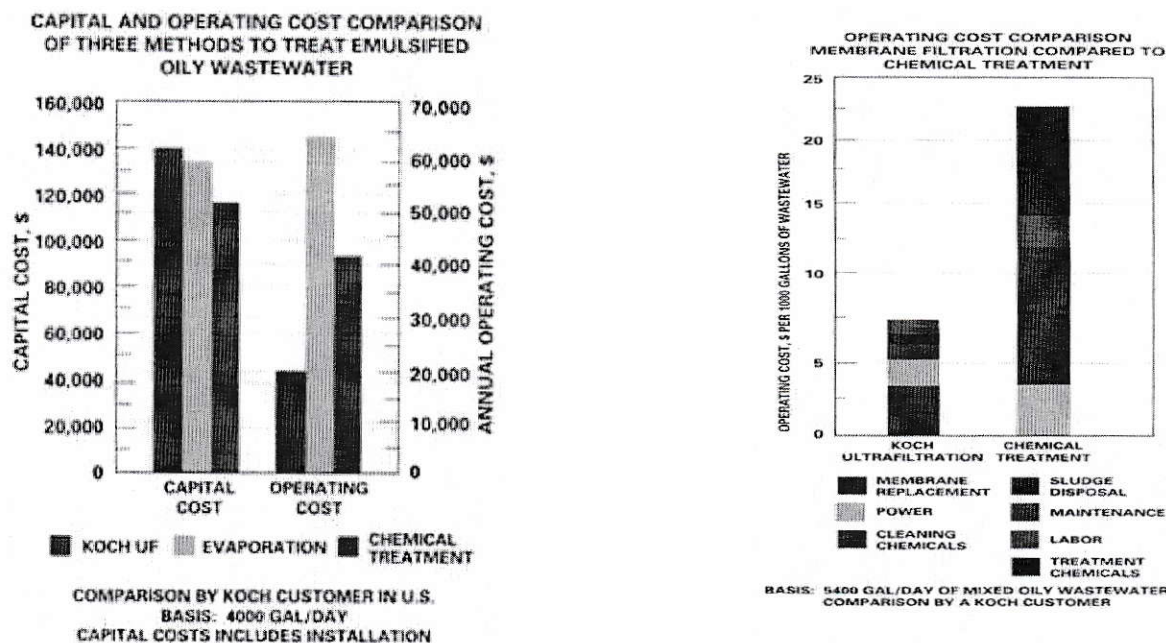
Los datos muestran una disminución significativa de la concentración de hidrocarburos. En comparación con los valores iniciales se observa la eliminación de un 99% para los hidrocarburos y un 76% para la DQO. Se observa que la fracción retenida queda con una mayor concentración de los contaminantes pero es un volumen varias veces menor (3 a 5% del volumen original¹) al de la alimentación inicial permitiendo una fácil eliminación o disposición.

El costo de una planta de ultrafiltración a escala industrial varía de acuerdo a los requerimientos que esta tenga. Es de extrema importancia la elección del tipo de membrana ya que afectará de manera radical la eficiencia y efectividad del proceso. Aguas residuales de refinerías de petróleo aún después de un tratamiento biológico convencional pueden contener alrededor de 20ppm de hidrocarburos totales y 30ppm de sólidos suspendidos. Ultrafiltrando con una membrana Carbosep M9 se logró eliminar por completo estos contaminantes¹¹

6. Costos

El costo de un sistema de ultrafiltración varía de acuerdo al tamaño de la instalación, tipo de membranas y tipo de contaminante a eliminar. Ciertos efluentes pueden necesitar un tratamiento previo a la entrada al sistema de ultrafiltración aumentando el valor del sistema de tratamiento.

Un punto que se debe tener en consideración para este tipo de sistemas es que el costo inicial es elevado. El valor del equipo de ultrafiltración es mucho más elevado al que tendrían tratamientos químicos convencionales. Sin embargo la inversión se recupera rápidamente ya que los costos de operación son muy bajos en comparación a otros métodos. Esto se debe a la larga vida de las membranas, se han reportado sistemas que llevan más de 7 años utilizando las primeras membranas que se adquirieron¹. Otro factor importante para lograr este bajo costo es el grado de automatización que estos sistemas pueden alcanzar. Un sistema típico puede estar en un 90% automatizado.



Figuras 6.1 y 6.2 Comparaciones entre Costos de Diferentes Tecnologías de tratamiento de aguas contaminadas con hidrocarburos¹²

En la figura 6.1 se hace una comparación entre los costos capitales de operación de tres tipos de tecnologías de tratamiento de aguas contaminadas con hidrocarburos. Se puede apreciar que el costo capital de un sistema de ultrafiltración es el más alto de todos. Sin embargo cuando se habla de costos de operación se observa que la ultrafiltración está muy por debajo de los otros tratamientos. Por lo tanto en el corto plazo la inversión inicial es recuperada.

La figura 6.2 muestra un desglose de los ítem en que se invierte cuando se habla de costos de operación. Es importante analizar que en caso de ultrafiltración el costo más significativo es la reposición de las membranas. Esto tiene una ventaja ya que seleccionando la membrana de forma adecuada y dando al sistema la mantención requerida, el tiempo de vida de una membrana puede ser largo (3 o más años) quedando reducido el costo a la energía necesaria y los agentes de limpieza. En cambio para el tratamiento químico los mayores costos de operación se deben a los reactivos y la disposición de los lodos generados por el proceso. Quedando en evidencia otra importante ventaja que presenta la ultrafiltración y es que el remanente es un pequeño volumen de líquido el cual se elimina fácilmente.

Tabla 6.3 Estimación de Costos de un sistema de Ultrafiltración¹²

Parámetros: 76m ³ de aguas contaminadas con hidrocarburos al día.	
Sistema UF: Un módulo de 1'' con 276 membranas HFP, 248 tubos, 50m ² de área, bomba de circulación de 40 HP; costo US\$138.000	
Modo de Operación: Reciclado semi batch, 24 horas al día, 250 días al año 4 horas a la semana para limpieza	
Item	Costo Anual (US\$)
Reposición de membrana, vida media de 3 años @ US\$300 por tubo	24.800
Energía @ 0,05/kWh, 50% eficiencia	18.000
8 horas por semana de personal @ US\$20/hora	8.000
Mantenimiento, 1% del costo capital	1.380
Costo de limpieza (Detergente Líquido al 0,5% @ US\$5/kg, 4,72kg/semana)	1.185
Costo Total Anual	53.365
Costo por unidad de agua contaminada tratada (US\$/m ³)	2.8

En la tabla 6.3 se muestra el costo de la implementación y operación de un sistema de ultrafiltración. Es interesante observar el valor del costo por unidad de agua contaminada tratada. Esto da un valor de 1,68 pesos por litro de agua tratada, libre de hidrocarburos.

7. Conclusiones

El proceso de ultrafiltración es el más adecuado para eliminar hidrocarburos solubilizados y emulsionados en solución acuosa. Esto queda demostrado por ventajas como bajo costo de operación, remanentes de fácil disposición, alta eficiencia y bajo costo por unidad de residuo tratado.

Durante el último tiempo ha estado en estudio una modificación al proceso de ultrafiltración, esto se conoce como Micellar Enhanced Ultrafiltration (Ultrafiltración mejorada por micelas). Esta nueva técnica incorpora la utilización de surfactantes en el proceso de ultrafiltrado. Así se consigue eliminar contaminantes que no se podrían por ultrafiltración tradicional ya que el tamaño de poro de las membranas los deja pasar. Cuando los surfactantes sobrepasan cierta concentración (se conoce como la concentración micelar crítica CMC), forman estructuras micelares donde quedan atrapadas sustancias de tamaños inferiores. El problema de esto es que la formación de micelas está en equilibrio con moléculas de surfactante libre, el cual pasará por la membrana y contaminará el filtrado.

En la el Laboratorio de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile se están estudiando ciertos polímeros capaces de formar estas micelas pero no requieren de una concentración micelar crítica y además presentan una alta afinidad por contaminantes hidrocarbonados donde se encuentran residuos de diesel y gasolina.

8. Bibliografía

1. Cheryan Munir, *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Technomic Publishing Company, (1998)
2. EPA, 815-R-98-002, *Small System Compliance Technology List for the Non-Microbial Contaminants Regulated Before 1996* (1998)
3. EPA, *Tech Brief: Filtration*, item #DWBLPE50 (1999)
4. EPA, *Safe Drinking Water Act*, (1996)
5. Shell, Material Safety Data Sheet, *Automotive Diesel Fuel* (1995)
6. Nyer Evan K., *Practical Techniques for Groundwater and Soil Remediation*, Lewis Publishers (1993)
7. Song L., Elimelech M., *J. Chem Soc., Faraday Trans*, (1995), 91, 3389-3398.
8. Ko M. K., Pellegrino J, *J. Membr. Sci.*, (1992), 74, 141-152.
9. Belfor G., Davis R. H., Zydney A. L., *J. Membr. Sci.*, (1994), 96, 1-58.
10. Marchese J., Ochoa N. A., *Env. Sci. and Tech.*, (2000), 34, 2990-2996.
11. Elmaleh S., Ghaffor N., *J. Membrane Sci.*, (1996), 118, 111.
12. Koch Membrane Systems, www.kochmembrane.com (2000)