



Especialización en Química con mención en Diagnóstico Ambiental

Trabajo Final

“Análisis multi isotópico una herramienta útil para el estudio del petróleo en ambientes contaminados. Caso de estudio: Comodoro Rivadavia”



Alumna: Lic. Gatti Carmen

Director: Dra. Ríos Stella Maris

Año 2022

INDICE

RESUMEN	5
1. INTRODUCCION.....	6
2. PROCESOS Y PROCEDIMIENTOS.....	9
2.1 Principales actividades de la industria petrolera.....	9
2.2 Principales actividades que generan contaminación al medio ambiente en la industria petrolera	11
3. EFECTOS DE LOS DERRAMES DE PETROLEO.....	13
3.1 Composición del petróleo.....	13
3.2 Cambios en la composición de los hidrocarburos derramados en el suelo.....	15
3.3 Efectos genéricos de los derrames de petróleo sobre el ambiente	15
3.4 Efectos sobre la salud humana	19
3.5 Niveles guía	21
4. DESCRIPCION DE ISOTOPOS ESTABLES EMPLEADOS EN CIENCIAS FORENSES AMBIENTALES	22
4.1 Generalidades	22
4.2 Isótopos estables naturales	22
4.3 Expresión de la abundancia isotópica.....	23
4.3.1 Descripción de la abundancia de los isótopos de carbono	24
4.3.2 Descripción de la abundancia de los isótopos de hidrógeno.....	25
4.3.3 Descripción de la abundancia de los isótopos de oxígeno	26
4.3.4 Descripción de la abundancia de los isótopos de azufre	27
4.3.5 Descripción de la abundancia de los isótopos de nitrógeno	28
4.4 Fraccionamiento isotópico.....	29
4.5 Aplicación de isotopos estables en caracterización de derrames de petróleo	30
5. METODOLOGIA ANALITICA	31
5.1 Técnicas de muestreo	31
5.2 Preparación de la muestra.....	39
5.3 Medición y cuantificación de los analitos de hidrocarburos del petróleo.....	40
5.4 Espectrometría de masas de relaciones isotópicas herramienta para el análisis forense	44
5.4.1 Descripción del equipo IRMS	45
5.4.2 Componentes principales del IRMS y su funcionamiento	45
5.4.3 Sistemas de preparación de muestras para análisis IRMS.....	47
5.4.4 Sistemas de introducción de muestras al IRMS.....	50

5.5	Aplicaciones ambientales de IRMS	54
5.6	Disponibilidad de laboratorios.....	55
5.6.1	INGEIS.....	55
5.6.2	CNEA.....	55
5.6.3	LIECA	56
6.	ESTUDIO DE CASOS	57
6.1	Estudios isotópicos con antecedentes internacionales	57
6.1.1	Caso 1: Para correlacionar hidrocarburos derramados (subproductos del petróleo) en el medio ambiente con posibles fuentes sospechosas.....	57
6.1.2	Caso 2: Identificación de la fuente de los derrames de petróleo utilizando el análisis de isótopos de carbono de compuestos específicos basado en el derrame de petróleo "7-16" en Dalian, China. 58	
6.1.3	Caso 3: identificación del origen de residuos (bolas) de alquitrán en las playas de Prince William Sound (Alaska), recolectados varios años después del accidente del Exxon Valdez.....	59
6.1.4	Caso 4: Discriminación del origen del gasoil involucrado en un caso de robo utilizando huellas dactilares de isótopos estables en el combustible, en la Isla Sur de Nueva Zelanda.....	60
6.1.5	Caso 5: Identificación de las fuentes de petróleo crudo derramado en las cercanías de una playa de tanques en el oeste de los EE. UU.	61
6.1.6	Caso 6: Estudio isotópico ($\delta^{13}\text{C}$) del material orgánico (biogénico y antrópico) de sedimentos marinos.....	61
6.1.7	Caso 7: Identificación del origen de la presencia de alquitranes en playas de la ciudad de los Ángeles	61
6.2	Estudios isotópicos con antecedentes regionales	62
6.2.1	Caso 8: Identificación del posible origen del sulfuro de hidrógeno (H_2S) en el gas producido asociado al petróleo en un campo petrolífero de la Cuenca del Golfo de San Jorge, Argentina.....	62
6.2.2	Caso 9: Estudio de los procesos de salinización en zonas de la ciudad de Comodoro Rivadavia y Rada Tilly Chubut Argentina	62
6.2.3	Caso 10: Determinación del posible origen de aguas subterráneas en áreas de explotación petrolera en las provincias de Chubut y Santa Cruz	63
6.3	Estudio de análisis multi isotópico.....	66
7.	TRATAMIENTOS	68
7.1	Generalidades	68
7.2	Selección de tecnología de tratamiento	69
7.3	Tratamientos y tecnologías aplicadas en la provincia de Chubut.....	70
7.4	Tratamiento de derrames de hidrocarburos	71
7.4.1	Tratamientos biológicos.....	71

7.4.2	Tratamientos fisicoquímicos	78
7.4.3	Tratamientos térmicos.....	80
7.4.4	Atenuación natural	81
8.	LEGISLACION	82
8.1	Marco Legislativo Ambiental a nivel nacional.....	82
8.1.1	Normativa regulatoria de recomposición de daños ambientales.....	82
8.1.2	Normativa de presupuestos mínimos aplicables a la actividad petrolera	83
8.1.3	Normativa ambiental específica a la actividad petrolera	83
8.2	Marco Legislativo Ambiental a nivel provincial	86
8.2.1	Normativa regulatoria de recomposición de daños ambientales.....	86
8.2.2	Normativa ambiental específica a la actividad petrolera	86
8.3	Marco Legislativo Ambiental a nivel municipal	87
8.3.1	Normativa ambiental específica a la actividad petrolera	88
9.	CONCLUSIONES	88
10.	RECOMENDACIONES.....	89
11.	ANEXO	92
12.	GLOSARIO.....	96
13.	BIBLIOGRAFIA.....	98

RESUMEN

La industria petrolera es la actividad económica preponderante en la región, por sus impactos medioambientales es estricto el control que debe ejercerse sobre las buenas prácticas de operación. La ocurrencia de derrames de petróleo afecta al entorno y genera la responsabilidad legal de recomposición, en la medida que esto sea posible. Aunque se es consciente que en muchas oportunidades el daño es irreversible. Por lo tanto, con este trabajo se propone contribuir, con conocimiento actualizado y según el avance técnico científico actual, al tratamiento de problemáticas típicamente regionales, como lo son los derrames de petróleo y pasivos ambientales, utilizando metodologías no tradicionales.

A lo largo del trabajo, se describen brevemente las etapas de operación de la industria donde se generan los impactos ambientales, los tipos de contaminantes y sus efectos en el suelo, aire, agua, biota y en la salud de la población expuesta. Se realiza una descripción de los isótopos estables utilizados en aplicación forense, indicando los fundamentos teóricos que sustentan su efectiva utilización en estudios ambientales para la identificación de fuentes de derrames de petróleo. Se describe la metodología analítica de espectrometría de masas de relaciones isotópicas (IRMS) desde las consideraciones en la toma y preparación de muestras, hasta el funcionamiento de los distintos equipos para el análisis isotópico, como también la oferta analítica de laboratorios disponibles en Argentina que permite poder contar con análisis químicos e isotópicos en forma rápida y confiable.

Además, se recopilan estudios de casos de aplicación internacional y regional que avalan la incorporación de estas técnicas en las ciencias forenses ambientales a la problemática actual.

Finalizando el trabajo, se incorpora una revisión legislativa compilándose las leyes que regulan la actividad petrolera desde los ámbitos nacional, provincial y municipal indicándose un pequeño análisis sobre la aplicabilidad de las diferentes normativas específicas, y se describen los tratamientos de saneamiento permitidos en la provincia específicamente para suelos contaminados con hidrocarburos.

En conclusión, se propone la técnica IRMS como herramienta de utilidad para complementar las técnicas convencionales y apoyar la interpretación de los especialistas en diagnóstico ambiental, proponiendo un protocolo con procedimientos actualizados que sirva para que los organismos regionales de control y/o peritajes judiciales puedan considerarlo al momento de la determinación de responsabilidades y subsiguientes obligaciones de remediación.

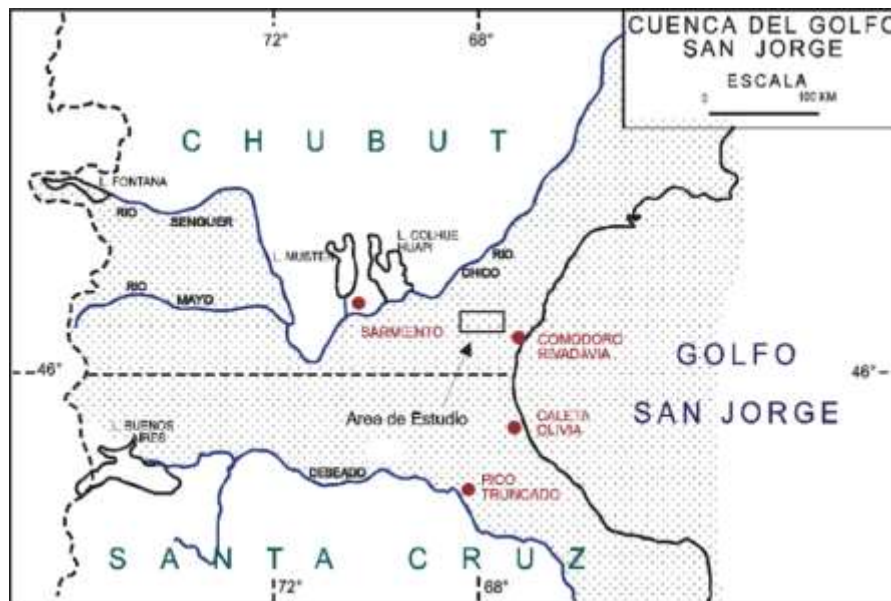
1. INTRODUCCION

La actividad económica más importante en la Patagonia Central es la industria petrolera localizada en un área geográfica específica de la Cuenca del Golfo San Jorge, con epicentro en la Ciudad de Comodoro Rivadavia.

La cuenca del Golfo San Jorge (Figura 1) se ubica en el centro de la Patagonia, es la más antigua y prolífica productora de hidrocarburos de Argentina. Se extiende en dirección Este-Oeste entre los 44 y los 47° de latitud Sur y entre los 65 y 71° de longitud Oeste, comprendiendo territorio que pertenece a las provincias del Chubut y de Santa Cruz. Abarca una superficie estimada de 180.000 km², de los cuales una tercera parte corresponde al sector de costa afuera. (Sylwan et al, 2011)

Figura 1

Ubicación geográfica de la Cuenca del Golfo San Jorge.



Fuente: Obtenido de (Acosta y Estrada, 2005)

El desarrollo de la explotación petrolera en esta cuenca comienza con el descubrimiento de petróleo en el año 1907, en el primer pozo perforado en cercanías de Comodoro Rivadavia y hasta la actualidad no ha cesado. Según datos de la Instituto Argentino de Energía la producción de petróleo en agosto de 2020 en la Cuenca del Golfo San Jorge fue de 32,1 Mm³/d que representa el 43 % del total de petróleo producido en el país, siendo la segunda cuenca productora en importancia (Instituto Argentino de Energía, 2020).

La industria del petróleo genera diversos niveles de contaminación por la liberación de hidrocarburos accidental o intencionada en el ambiente, provocando efectos adversos sobre el hombre y sobre el medio, directa o indirectamente. En el transcurso de los años de actividad extractiva, es frecuente la ocurrencia de contaminación producida por las operaciones relacionadas con la exploración, explotación y transporte

de hidrocarburos que conduce, inevitablemente, al deterioro gradual del ambiente afectando al suelo, el agua, el aire, y a la fauna y la flora.

La Ciudad de Comodoro Rivadavia se encuentra sobre un yacimiento que desde el descubrimiento del petróleo se encuentra en explotación, generando una interacción cotidiana entre la sociedad y la industria. La existencia de sitios contaminados sin ningún tipo de remediación o mitigación, se convierten en riesgos para la vida y la salud de los habitantes cercanos a dichas zonas y a largo plazo en riesgos para toda la sociedad.

En Comodoro Rivadavia han ocurrido diversos eventos de gran afectación que han tomado estado público como el incidente ocurrido el 26 de diciembre de 2007 donde la playa de Caleta Córdova fue impactada por un derrame de hidrocarburos en el mar que por acción del viento alcanzó la costa (Iantanos et al, 2008); otro incidente ocurrió el 18 de agosto de 2015 debido al desplome de uno de los tanques de almacenamiento de una planta deshidratadora de la empresa YPF, que dentro del ejido urbano, provocó un derrame de alrededor de 2000 m³ de petróleo y agua que se esparcieron en el terreno (Diario El Chubut, 2015). Recientemente, el 21 de marzo de 2022 la aparición de una mancha de hidrocarburo en la costa de Km. 3, en cercanías a la Terminal de Despacho de Combustible operada por YPF puso en evidencia una situación ambiental que podría provenir de un pasivo ambiental de larga data conocido y declarado oportunamente a las autoridades de aplicación ambiental (Adnsur, 2022). Sin embargo, es probable que otros incidentes no hayan tomado conocimiento público debido a que podrían ocurrir dentro de los yacimientos concedidos.

Los pasivos ambientales se pueden entender como la suma de daños no compensados producidos por una organización sobre el medioambiente, en su actividad normal o en caso de accidente. De sus análisis surgen dos cuestiones: la evaluación monetaria y la responsabilidad jurídica. En la primera, se plantea el problema de cómo traducir en términos monetarios los daños producidos por ejemplo por la degradación de un paisaje, la reducción de biodiversidad etc.; muchas veces los daños ambientales producidos y sus consecuencias a largo plazo son difíciles de cuantificar, debido a la interacción con el ecosistema y la comunidad. El segundo interrogante de la evaluación monetaria es determinar qué incluir en la evaluación del pasivo ambiental, lógicamente sería reconocer el costo de reparación del daño, el valor de la producción perdida a causa de la contaminación y compensación por los daños irreversibles. La responsabilidad jurídica plantea cuestiones del tipo: ¿quién debe hacerse cargo del costo de saneamiento de los lugares contaminados y de la compensación de los daños cuando es posible?, ¿Quién tiene que pagar a las víctimas cuando los daños son irreversibles? y ¿el pasivo ambiental es responsabilidad pública o privada? El grado de responsabilidad jurídica del pasivo ambiental al que las empresas están sujetas depende del sistema legislativo propio del país donde se produce el daño. Algunos ejemplos de pasivos ambientales de la actividad petrolera son los pozos e instalaciones mal abandonados, los suelos contaminados, los efluentes, emisiones, restos o depósitos de residuos producidos como consecuencia de operaciones en el sector hidrocarburos realizadas por parte de empresas que han cesado sus actividades en el área donde se produjeron dichos impactos (Bifaretti y Sánchez, 2008).

Desde hace unos años se manifiesta la inexistencia de una metodología clara de cómo abordar los pasivos ambientales de la actividad hidrocarbúfera, por lo cual, se hace necesaria la construcción de un marco legal para la asimilación de los pasivos ambientales que apunte a evitar su acrecentamiento progresivo y que no tenga en la mira tan solo la remediación o recomposición, si no con énfasis en el daño con el fin de que pueda evitarse y en la defensa del territorio como lugar de vida. (Burucua y Rodríguez López, 2015)

La problemática sobre pasivos ambientales de la industria petrolera en Comodoro Rivadavia radica en la dificultad en la identificación de los responsables que obligatoriamente deben responder por los daños

ambientales generados. El debate en el ámbito legal es determinar quien inició el daño, ya que podría suceder que, quien en la actualidad está a cargo de la actividad no es quien inició las acciones que desembocaron en el daño. No se trata de un concepto de “pagar” sino el de recomponer el ambiente, lo que se prioriza en la Constitución Nacional, el reparar, el remediar, el mitigar el daño.

Estas circunstancias traen como consecuencia, la necesidad de delimitar responsabilidades. En este contexto, el Análisis Ambiental Forense se ha convertido en una disciplina dirigida a determinar no solo las fuentes que originan los responsables de causar derrames de contaminantes en el medio ambiente, sino también de aportar conocimientos sobre la evolución ambiental de dichos eventos. Como en tantos otros campos de la actividad humana, es fundamental el conocimiento científico, el cual aporta constantemente nuevas metodologías más innovadoras y/o específicas, lo cual permite un avance significativo del tratamiento, a distintos niveles, de la problemática ambiental.

La identificación, cuantificación y monitoreo del destino de estos contaminantes en el medio ambiente son importantes para brindar una mejor respuesta a tales derrames y para determinar la responsabilidad del derrame y la responsabilidad de la limpieza. La correlación del material derramado con la fuente sospechosa requiere parámetros discriminativos que sean relativamente insensibles a los procesos de meteorización. La cromatografía gaseosa y la espectrometría de masas no siempre son la respuesta definitiva a este problema. Un enfoque alternativo es el uso de composiciones isotópicas estables, típicamente valores isotópicos de carbono o hidrogeno y en casos seleccionados, composiciones de isótopos de azufre, nitrógeno u oxígeno. El parámetro más común es la relación isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, pero recientemente hay un número creciente de trabajos que muestran el uso de otras relaciones isotópicas en una variedad de aplicaciones geoquímicas, incluidas las correlaciones derrame/fuente y la tasa de biodegradación de contaminantes individuales. Uno de los avances analíticos más significativos en geoquímica en los últimos años ha sido sin duda el desarrollo de la cromatografía de gases combinada con la espectrometría de masas de relaciones isotópicas (GC-IRMS) (Philp y Jardé, 2007)

En este sentido, el Análisis Forense Ambiental está asociado a todas las etapas de la explotación petrolera, desde la exploración, la producción hasta el abandono del yacimiento. En la etapa de exploración se utilizan isotopos estables para determinar el potencial y madurez de la fuente evitando alteraciones innecesarias del medio ambiente si el sitio de exploración no fuera de utilidad. En las etapas posteriores, el análisis de huellas digitales de isotopos estables puede descubrir la influencia del almacenamiento y las fugas de petróleo crudo en la contaminación del suelo y de aguas subterráneas y vincular el producto petroquímico derramado con su origen, como por ejemplo la rotura de un oleoducto o de un gasoducto (Thermo Scientific, 2020).

La técnica IRMS se puede utilizar para ayudar a determinar el origen de los derrames de petróleo, sus subproductos, aguas de coproducción y otras formas de contaminación del medio ambiente. Fundamentalmente esta técnica es especial para analizar mezclas complejas debido a su poder de individualizar un rango de compuestos de interés forense. Dicha técnica es importante por su propiedad específica de medición a nivel del núcleo del átomo, ya que las relaciones nucleares entre el más y menos abundante son capaces de mantenerse estables por tiempos prolongados bajo cualquier proceso de alteración (Benson et al, 2005)

Por lo tanto, en este trabajo se aborda el estudio de una de las técnicas isotópicas tradicionalmente más utilizadas por los geoquímicos, cuya aplicación a problemáticas forenses ambientales es reciente. Dos circunstancias han colaborado en este sentido, la primera tiene que ver con que los problemas de contaminación ambiental surgieron a la conciencia pública en épocas relativamente recientes y la otra es

que en las últimas décadas se han desarrollado tecnologías analíticas que brindan la posibilidad de un mayor acceso a la resolución de problemas de contaminación ambiental.

Se pretende, de esta forma, brindar una visión general de esta herramienta de diagnóstico, así también como mostrar casos de aplicación debidamente documentados, que sirva como punto de partida para el abordaje de problemáticas similares relacionadas con la contaminación ambiental por hidrocarburos y/o aguas coproducidas de la explotación petrolera en nuestra región.

2. PROCESOS Y PROCEDIMIENTOS

2.1 Principales actividades de la industria petrolera

La industria petrolera comprende diferentes actividades (Figura 2): exploración, perforación, extracción, transporte y almacenamiento, refinado y comercialización. Estas etapas se presentan como una cadena de actividades básicas que tienen una relación de dependencia unidireccional.

Figura 2

Esquema de actividades de la industria petrolera



Fuente: Elaboración propia

En la zona de Comodoro Rivadavia se efectúan las actividades del Upstream donde las empresas operadoras exploran, perforan y extraen petróleo y gas en las áreas de yacimientos concesionadas de por el Gobierno Provincial. Luego se transporta por oleoductos hacia las plantas de almacenamiento de la Empresa Terminales Marítimas Patagónicas.

2.1.1 Descripción breve de las actividades productivas de la industria petrolera

Exploración

Abarca las tareas de búsqueda de yacimientos petrolíferos, mediante la identificación de cuencas sedimentarias empleando comúnmente el método de prospección sísmica, identificando estructuras geológicas presentes mediante la generación y registro de ondas sonoras emitidas desde una fuente de energía, como puede ser la detonación de dinamita. Posteriormente, con la información recopilada se realizan mapas que reflejen no sólo la estructura del subsuelo, sino también la ubicación de los posibles yacimientos petrolíferos.

Perforación

En estas tareas básicamente se perfora la roca, produciendo un tipo de desechos llamados “cutting” o cortes de perforación. En este proceso se utilizan lodos de perforación. Estos sirven de lubricantes y refrigerantes de la broca del trépano, extraen el “cutting”, cubren las paredes del pozo para que no se derrumben, crean un peso adicional sobre la broca que le ayuda a avanzar en el corte y balancean la presión hidrostática del pozo mediante la circulación de los lodos a lo largo de la broca y su retorno a la superficie con el objetivo de evitar que los flujos del subsuelo fluyan sin control a la superficie. Luego el pozo se entuba y se cementa el entubado para evitar su desmoronamiento.

Extracción

En caso de descubrir cantidades comerciales de hidrocarburos en la actividad anterior, se procederá a la extracción del petróleo de los pozos de producción (pozos exploratorios que presentan hidrocarburos y nuevos pozos perforados). Se requiere la construcción de instalaciones de superficie para la extracción del crudo, su producción, tratamiento, almacenamiento y transporte. En conjunto se denominan a estas instalaciones como Estaciones de recolección. Para la extracción del petróleo, se colocan en la boca de cada pozo el “árbol de navidad” o el “árbol de producción”, que consiste en un conjunto de tubos y válvulas que tienen la finalidad de regular la salida del crudo hacia la estación recolectora donde se almacena el petróleo de varios pozos. El crudo extraído de los pozos es conducido a las estaciones de separación mediante líneas de flujo secundario. En la estación se procede a separar el crudo del gas y del agua de formación (se utilizan sustancias químicas desemulsificantes, antiespumantes, antioxidantes etc.). El crudo se almacena en grandes tanques para posteriormente ser conducido hacia el oleoducto.

Transporte y almacenamiento

En cada yacimiento petrolero los pozos están conectados a la Estación de separación por ductos y cada estación a su vez se conecta por ductos con los tanques de almacenamiento para finalmente transportar el crudo por los oleoductos. Los ductos son empleados para transportar el crudo y derivados desde los centros de almacenamiento, bombeo y fiscalización, hacia los centros de refinamiento y comercialización (Moñino Aguilera y Galdos Balzategi, 2008)

2.2 Principales actividades que generan contaminación al medio ambiente en la industria petrolera

Los principales contaminantes de la industria petrolera provienen de la variedad de hidrocarburos con diferentes características que componen al petróleo extraído, de la salinidad propia del agua de formación acompañante del petróleo y los aditivos que esta pudiera contener; de la liberación del gas sulfuro de hidrógeno (SH_2), que en algunos casos acompaña al petróleo crudo y es de fundamental importancia en el campo de la seguridad ocupacional, ya que puede producir muerte por inhalación; el dióxido de carbono (CO_2) acompañante del gas extraído y el mismo gas producido junto con el petróleo que es venteado en las ocasiones en que no es captado por la industria (Pujana, 2019).

La composición del agua de formación es diferente en cada yacimiento, pero puede contener: hidrocarburos residuales emulsionados, disueltos o en suspensión, sales de metales pesados de las operaciones de perforación (arsénico, bario, cadmio, cromo, plomo, vanadio etc.), gases disueltos como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), ácido sulfhídrico y otros, sólidos suspendidos que pueden contener trazas de metales pesados. La temperatura a la que sale a la superficie alcanza valores muy por encima de los naturales. Cubren un rango amplio de temperaturas dependiendo de las características de cada yacimiento. Estos residuos (agua de formación y gas) también pueden entrar en contacto con el medio cuando se producen derrames por rotura de las líneas que los transportan o en accidentes en los pozos de reinyección. La gestión y tratamiento de residuos como el agua de formación y el gas depende de las prácticas de la compañía (Moñino Aguilera y Galdos Balzategi, 2008) y están controladas por la autoridad de aplicación.

Junto con los hidrocarburos, los yacimientos producen cantidades variables de agua generalmente de condiciones de salinidad que las hacen no aprovechables y que, por el contrario, de no ser dispuestas adecuadamente, pueden ser fuentes de contaminación. Si la explotación es terrestre, estas aguas producidas son reinyectadas en el subsuelo, ya sea para su disposición final o para incrementar la presión del yacimiento como tecnología de recuperación asistida. En explotaciones offshore, el agua producida puede ser tratada para eliminar los hidrocarburos a niveles tolerables y dispuesta en el mar, cuando no se utiliza para la recuperación secundaria de hidrocarburos (Kaindl, 2011).

Si bien, los hidrocarburos son combustibles fósiles ampliamente utilizados alrededor del mundo como generadores fundamentales de diversas formas de energía, ellos están en la naturaleza gracias a la acumulación de biomasa durante millones de años y es posible que en su extracción se genere contaminación en agua y suelos debido a constantes derrames accidentales, los cuales son muy comunes en países productores (Ortiz Díaz y Silva Leal, 2019).

La probabilidad de incidentes ocurre principalmente en las actividades de extracción, transporte y almacenamiento, los derrames de petróleo pueden ser causados por una variedad de razones, pero en la mayoría de los casos se presentan como consecuencia de fugas en ductos o en los contenedores de almacenamiento, mantenimientos inadecuados o vandalismo. El impacto de los derrames petroleros varía de acuerdo al tipo de crudo transportado, el tamaño del derrame, las condiciones climáticas al momento del derrame y de los ecosistemas aledaños (Moñino Aguilera y Galdos Balzategi, 2008).

El riesgo de derrames de petróleo en los océanos ha aumentado durante la exploración, producción, transporte intercontinental, almacenamiento y consumo de petróleo, lo que genera una amenaza potencial para la naturaleza. La fuga accidental de petróleo crudo de los tanques de transporte, tuberías,

plataformas y plataformas de perforación y pozos de petróleo ocurre comúnmente durante la extracción y transporte de petróleo a través de las vías fluviales (Singh et al, 2020).

Los accidentes de petróleo en la tierra pueden ser más fácilmente contenidos que en el agua, pero hidrocarburos de baja viscosidad pueden penetrar en el subsuelo y persistir, debido a las condiciones anóxicas predominantes. También pueden contaminar acuíferos (Bravo, 2007).

En la siguiente tabla se describen las principales actividades de la industria petrolera en nuestra región que pueden generar contaminación en el medio ambiente:

Tabla 1

Instalaciones que generan contaminación en la industria petrolera

Instalación	Causa	Probabilidad de ocurrencia
Ductos de pozos	Roturas o fallas de líneas por corrosión o aumento de presión	Alta
Baterías	Purgas	Alta
Colectores	Rotura de válvulas	Media
Tanques de almacenamiento	Rebalse o roturas de base tanques	Baja
Transporte en camiones	Pérdidas en la carga y transporte de petróleo	Baja
Oleoductos de transporte	Rotura por corrosión o falla de materiales o error en la operación	Baja

Fuente: Adaptado de (Pujana, 2019).

En la Tabla 1 puede verse que los accidentes ocasionados en los ductos y baterías tienen una alta probabilidad de ocurrencia, seguidos de los colectores, tanques de almacenamiento y oleoductos. Por supuesto que otro factor, para determinar el riesgo, a parte del mencionado, es la composición y cantidad de los contaminantes derramados en cada caso.

2.3. Gestión de derrames en el ámbito municipal y provincial

El Área de Minas e Hidrocarburos de la Subsecretaría de Ambiente de Municipalidad de Comodoro Rivadavia se encarga del control de los procesos de explotación de hidrocarburos en yacimientos del Ejido Municipal. En cuanto a la gestión de derrames en el ejido urbano, se puede mencionar que hace unos años al no existir legislación al respecto, el Área de Minas e Hidrocarburos de la subsecretaría de Ambiente municipal, como autoridad de aplicación, actuaba de oficio frente a la ocurrencia de un derrame obligando a la empresa operadora del yacimiento a responder sobre el saneamiento de la zona afectada. En el año 2017 se promulga la Ordenanza N°13.190/17 cuyo objeto es regular el procedimiento de constatación, control y gestión de los incidentes ambientales que den lugar a derrames de hidrocarburos, aguas de producción, aguas de inyección y/o cualquier otra sustancia durante la etapa de explotación de hidrocarburos; propiciando un marco legal exhaustivo que conlleva a la mejora en el desempeño de las empresas en cuanto al mantenimiento preventivo de sus instalaciones para evitar la ocurrencia de derrames. Así mismo, el organismo de control municipal no ha requerido el empleo de análisis analíticos forenses para la identificación de fuentes de derrames de petróleo debido a que la ocurrencia de los mismos se manifiesta en zonas concedidas a empresas operadoras donde la incidencia es directa a la

operación que llevan a cabo. Ante la denuncia formal de un incidente ambiental se los intima a las tareas de remediación. En cambio, la problemática actual en referencia a los pasivos ambientales donde la responsabilidad de recomposición es evadida por las empresas que van adquiriendo las concesiones de las áreas exculpándose por tratarse de daños durante años anteriores. El municipio actúa de oficio intimando a la comprobación técnica de que las actividades actuales no son generadoras de los daños constatados, para que se hagan cargo de las acciones de remediación cuando corresponda (Krause, 2021).

A nivel provincial, la Dirección de Control Ambiental de Hidrocarburos se encarga de la regulación en la temática ambiental de la actividad petrolera y controla el cumplimiento y aplicación de la normativa que fuere aplicable a la industria hidrocarburífera. En cuanto a la gestión de derrames en el ámbito provincial se rigen por el Decreto N° 1151/15 donde se indica el procedimiento de actuación ante los incidentes ambientales ocurridos en los procesos, operaciones o actividades desarrolladas dentro de las tareas de exploración, explotación, perforación, producción, transporte y almacenaje de hidrocarburos, con los plazos de notificación y acciones de atención de la emergencia. Para la cuantificación de hidrocarburos vertidos en el ambiente se utilizan las técnicas analíticas convencionales basadas en cromatografía que más adelante se desarrollan en el apartado 5 de Metodologías Analíticas. Sobre la problemática de pasivos ambientales se enmarcan en una declaración jurada de los mismos por parte de las operadoras mediante el Registro de Pasivos Ambientales de la Resolución N° 11/04, con la finalidad de cuantificar los daños y pasivos causados al medio ambiente, a la salud de la población y a los superficiarios por la actividad petrolera.

3. EFECTOS DE LOS DERRAMES DE PETROLEO

Cuando se produce un derrame de petróleo en el ambiente ocurren cambios por procesos físicos, químicos y biológicos tanto en los medios receptores como en el petróleo derramado que también se verá alterado. Todo ello afectará al sistema, ya que la contaminación que causan los derrames tiene un impacto en los ambientes, los ecosistemas de las zonas impactadas y la salud de la población.

3.1 Composición del petróleo

Los principales componentes del petróleo son los hidrocarburos que representan el 50-98% en relación a la composición total. El carbono (80-87%) y el hidrógeno (10-15%) son los principales y más abundantes elementos en el petróleo, aunque otros como el azufre (0-10%), nitrógeno (0-1%) y el oxígeno (0-5%) están presentes en cantidades menores ya sea en su forma elemental o bien como constituyentes heterocíclicos y grupos funcionales.

También se reportan algunos metales traza como vanadio, níquel, hierro, aluminio y cobre, cuya concentración depende del tipo de petróleo crudo y la región en donde se formó. Los hidrocarburos del petróleo consisten, principalmente, en compuestos saturados de cadena lineal (alcanos), compuestos acíclicos (cicloalcanos) y compuestos aromáticos conteniendo al menos un anillo bencénico en su estructura molecular (Botello, 2005).

Al ser el petróleo una mezcla compleja de hidrocarburos, cuando se produce un derrame, inicialmente se distribuirá en el ambiente según el estado de agregación de los componentes de la mezcla como se describe en la Tabla 2.

Tabla 2

Distribución del petróleo en los principales compartimentos ambientales según el estado de agregación de sus componentes.

Compartimento	Sólidos	Líquidos	Gaseosos
Aire	En el material particulado sólido: presencia de hidrocarburos individuales de alta masa molar que a presión y temperatura ambiente son sólidos (ej. fenantreno, antraceno, benzopireno etc.)	En el material particulado líquido: presencia de hidrocarburos individuales que a presión y temperatura ambiente son líquidos (ej. benceno, hexano etc.)	Presencia de hidrocarburos individuales de baja masa molar que a presión y temperatura ambiente son gases (ej. metano etano, butano etc.) y vapores (ej. hexano, benceno, tolueno etc.)
Agua	En el material particulado (ej. resinas y asfáltenos) Disueltos (ej. fenoles, polialcoholes, aminas, ácidos carboxílicos etc.)	Como fase separada en derrames en el mar, agua superficial y/o agua subterránea (ej. líquidos inmiscibles de menor densidad que el agua (LNAPL) o líquidos inmiscibles de mayor densidad que el agua (DNAPL). Disueltos (ej. benceno)	Escasos debidos a la baja solubilidad de los componentes gaseosos en agua.
Suelo / Sedimentos	Hidrocarburos individuales de alta masa molar que a presión y temperatura ambiente son sólidos (ej. resinas y/o asfáltenos). Sorbidos en los componentes del suelo (ej. arcillas) y/o formando costras separadas.	Hidrocarburos individuales de alta masa molar que a presión y temperatura ambiente son líquidos. Sorbidos en los componentes del suelo (ej. arcillas)	Ocluidos en el subsuelo en condiciones de enterramiento. Hidrocarburos gaseosos y/o vapores a presión y temperatura ambiente.
Biota	En organismos acuáticos por interacción directa y/o presente en el material particulado y/o presente en los sedimentos. En los organismos terrestres por interacción directa (dermal, ingestión etc.)	En organismos acuáticos y terrestres por interacción directa y/o con la fracción disuelta en el agua. (ej. ingestión etc.)	En organismos acuáticos por interacción con la fracción disuelta en agua. En los organismos terrestres por interacción directa (respiración etc.)

Fuente: Adaptado de (Pujana, 2019).

3.2 Cambios en la composición de los hidrocarburos derramados en el suelo

Los procesos que se mencionan en la Figura 3 tienen distintas velocidades de ocurrencia y dependen, además de las características del material derramado, de las condiciones ambientales de exposición, lo cual hace que cada ocurrencia de un derrame sea un caso único que merece un estudio profundo basado en un adecuado diagnóstico.

La meteorización (o interperismo) ocasiona cambios en las propiedades del crudo o de los hidrocarburos derramados en el ambiente exógeno, variaciones que ocurren a medida que el material derramado se propaga en un ambiente específico. Estos cambios son producidos por la temperatura, el contenido de oxígeno, la pluviosidad y el clima en general. En el material del derrame, ocurrirá evaporación o pérdida de compuestos volátiles, reacciones fotoquímicas y biodegradación, con los consecuentes cambios en la viscosidad por disminución de las fracciones livianas, dispersión de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y los correspondientes de alta masa molecular que, al ser insolubles pueden ser bioacumulados (López , 2021)

Figura 3

Destino de los hidrocarburos producto de derrames en el suelo o sedimentos.



Fuente: Obtenido de (López , 2021).

3.3 Efectos genéricos de los derrames de petróleo sobre el ambiente

3.3.1 Efectos en el suelo

Los derrames de petróleo y los desechos derivados de la industria del petróleo producen contaminación con compuestos inorgánicos (sulfatos y otras sales) y orgánicos (especialmente hidrocarburos), generando una alteración del sustrato original en que se implantan las especies vegetales, dejando suelos inutilizables durante años (Pentreath, González, Barquín, Ríos, & Perales, 2015), propiciando modificación de las propiedades físicas y químicas de los suelos por lo que pueden verse favorecidos los procesos de

salinización, fototoxicidad (debido a presencia de compuestos tóxicos producidos por fotooxidación del petróleo), y alteración en las comunidades microbianas, entre otros. (Barquín et al, 2011)

Cuando el hidrocarburo se derrama sobre el suelo genera una barrera donde el intercambio gaseoso con la atmósfera se ve afectado; además se producen procesos de penetración y percolación los cuales ocasionan pérdida de fertilidad y la capacidad de biodegradar; del mismo modo aumentan la salinidad y generan toxicidad. Conduce a un deterioro de la estructura del suelo; pérdida del contenido de materia orgánica y pérdida de nutrientes minerales del suelo, tales como potasio, sodio, sulfato, fosfato y nitrato de igual forma el suelo se expone a la lixiviación y erosión (Ortiz Diaz y Silva Leal, 2019).

En general, en los suelos y sedimentos ocurren cambios físicos, biológicos y químicos. Los cambios físicos pueden incluir daño a la cobertura de la capa vegetal, dispersión en el medio acuoso y depósito de sedimentos de fondo. Los biológicos pueden abarcar muerte de los microorganismos, muerte de la capa vegetal, oxidación de los componentes del suelo y encapsulamiento de la materia orgánica natural por los hidrocarburos derramados. En cuanto a los cambios por procesos químicos, puede ocurrir la oxidación y posterior metanogénesis de la materia orgánica, con producción de gases que contribuyen al efecto invernadero (CO_2 , CH_4). Debido a la oxidación de la materia orgánica, los ambientes serán más del tipo anóxico, los organismos aeróbicos se verán desfavorecidos en estas nuevas condiciones, alcanzando así el proceso de metanogénesis. Las comunidades de microorganismos del suelo se alteran, seleccionándose las poblaciones resistentes a los contaminantes, y desapareciendo o disminuyendo las especies menos resistentes. La contaminación petrolera en el suelo puede producir además la asfixia de las raíces, restando vigor a la vegetación y en muchos casos, provoca su desaparición (López , 2021).

Las propiedades bioquímicas y fisicoquímicas del suelo se deterioran limitando el crecimiento y desarrollo de las plantas, produciendo cambios en las propiedades físicas y químicas alterando su condición natural, principalmente en las capas expuestas directamente. Se encontró una reducción del pH y de la retención de humedad del suelo en las primeras capas, circunstancia que incrementa la vulnerabilidad de estos suelos a la sequía (Castellanos et al, 2015). Los déficits de agua y oxígeno, así como la escasez de formas disponibles de nitrógeno y fósforo, son los principales cambios en las propiedades del suelo debido a la contaminación con sustancias derivadas del petróleo. Además, los hidrocarburos del petróleo tienen efectos adversos sobre las actividades de las enzimas del suelo, siendo estas uno de los componentes bióticos responsables de las reacciones bioquímicas del suelo (Fowzia y Fakhruddin, 2018).

Los hidrocarburos totales del petróleo (HTP) pueden movilizarse hacia el agua subterránea a través del suelo. Allí, los componentes individuales pueden separarse de la mezcla original dependiendo de las propiedades químicas de cada componente. Algunos de estos componentes se evaporarán al aire y otros se disolverán en el agua subterránea y se alejarán del área donde fueron liberados. Otros compuestos se adherirán a partículas en el suelo y pueden permanecer en el suelo durante mucho tiempo, mientras que otros serán degradados por microorganismos en el suelo (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, 1999).

En particular los HAP exhiben fuertes propiedades tóxicas, no son biodegradados y persisten en el ambiente. Se estima que más del 90 % del total de la carga de HAP reside en la superficie del suelo, donde se acumulan la mayoría de estos compuestos (Pentreath et al, 2015).

3.3.2 Efectos en el agua

La contaminación de las aguas por hidrocarburos en los sistemas de almacenamiento, en las fuentes de abastecimientos subterráneos y superficiales, así como en otros cuerpos de agua, produce un cambio en las características organolépticas del agua que induce al rechazo de los consumidores y su ingestión representa un riesgo para la salud. La densidad de los hidrocarburos genera una película sobre los cuerpos de agua evitando que penetren los rayos del sol y reduce la transferencia de oxígeno, se reduce el área donde es posible la fotosíntesis afectando a las comunidades que viven en los sedimentos (Ortiz Diaz y Silva Leal, 2019).

La solubilidad del hidrocarburo de petróleo en agua es generalmente baja, ciertas fracciones flotan en el agua y forman películas superficiales delgadas, lo que facilitará la aglomeración de partículas y materia orgánica natural y afectará la transferencia de oxígeno. Otras fracciones más pesadas se acumularán en los sedimentos, lo que puede afectar a los peces y organismos que se alimentan del fondo (Fowzia y Fakhruddin, 2018).

El petróleo derramado puede llegar a las masas de agua subterránea, en cuyo caso formará un brillo en la parte superior de las aguas subterráneas y se moverá a velocidades más bajas. El suelo contaminado con HTP provoca la contaminación orgánica de las aguas subterráneas que restringe su uso y provoca pérdidas económicas, problemas ambientales y disminuye la productividad agrícola del suelo (Fowzia y Fakhruddin, 2018).

Los microorganismos en el agua pueden degradar hidrocarburos, entre ellos se destacan las bacterias (principalmente pseudomonas), levaduras y hongos filamentosos. (Montenegro Gómez et al, 2019)

3.3.3 Efectos en el aire

En el material del derrame, sobre los componentes más ligeros ocurrirá evaporación o pérdida de volátiles y puede alcanzar a través del aire zonas más alejadas a la ubicación del derrame; o pueden ser depositados en otras partes por la lluvia. Los derrames de petróleo y/o de sus subproductos también suelen provocar incendios, que liberan partículas respirables en el aire (Bruederle y Hodler, 2019).

3.3.4 Efectos en la biota

La forma en que el petróleo derramado afecta los ecosistemas es variada y compleja. Los efectos sobre la flora y fauna son los más perjudiciales porque generalmente son irreversibles. Aunque todos los efectos tóxicos del petróleo son de difícil evaluación, debido a la amplia gama de compuestos químicos que lo componen. Las principales propiedades del petróleo que influyen sobre el medio ambiente son las siguientes:

- a) Toxicidad: los hidrocarburos aromáticos de bajo punto de ebullición son letales para casi todos los microorganismos terrestres y marinos.
- b) Solubilidad: los hidrocarburos de alto peso molecular son insolubles en agua. Los derivados del benceno y naftalenos pueden solubilizarse en agua, lo cual influirá sobre todo en el ambiente marino.

- c) Biodegradabilidad: la biodegradación del petróleo depende de sus características y de la masa molar de sus componentes.
- d) Volatilidad, densidad y actividad superficial: indican las tendencias del petróleo y de sus componentes a la evaporación, a flotar o a dispersarse fácilmente o no en una fase acuosa.
- e) Carcinogenicidad: varios componentes del petróleo tienen sustancias potencialmente carcinógenas (Galán, 2014).

Todas o algunas de estas características pueden ocasionar la muerte de organismos vivos, por ejemplo, por asfixia, envenenamiento ya sea por absorción, por ingestión o por contacto, entre otros efectos (Galán, 2014).

3.3.4.1. Efectos en la fauna

La entrada de los componentes tóxicos del petróleo en un organismo vivo puede traer como consecuencia la inhibición del metabolismo, acumulación de tóxicos a nivel de la membrana celular provocando la inhibición de los intercambios entre la célula y el mundo exterior. Desde un punto de vista macroscópico, el petróleo cubre el cuerpo del animal, obstaculizando su movilidad e impidiendo que pueda buscar alimentos o escapar de los depredadores. Lo cierto es que sea cual sea la forma en que se produce la contaminación, a la larga se ve afectado todo el ecosistema y también puede llegar al hombre a través de la cadena alimenticia (Baii et al, 2017).

Cabe señalar que los agentes contaminantes de un derrame no son solamente los hidrocarburos, sino también los productos orgánicos que provienen de su transformación. Los HAP y sus metabolitos pueden afectar estructuras y funciones a nivel celular y subcelular. El primer blanco de estas sustancias lipofílicas en el nivel celular es la membrana plasmática, donde los lípidos de membrana pueden ser oxidados (Pentreath et al, 2015).

La toxicidad de los HAP para los organismos acuáticos se ve afectada por el metabolismo y la fotooxidación. Generalmente son más tóxicos en presencia de luz ultravioleta. Los HAP tienen una toxicidad aguda de moderada a alta para la vida acuática y las aves. En el suelo, los HAP ejercen efectos tóxicos sobre los invertebrados terrestres, cuando está muy contaminado. Los efectos adversos sobre estos organismos incluyen tumores y alteraciones en la reproducción y el desarrollo. Los mamíferos pueden absorber HAP por distintas vías, por ejemplo, inhalación, contacto dérmico e ingestión. Los HAP son moderadamente persistentes en el medio ambiente y pueden bioacumularse, con lo cual las concentraciones de HAP que se encuentran en peces y/o mariscos pueden ser mucho más altas que en el medio ambiente del que se obtuvieron. También se ha demostrado bioacumulación en invertebrados terrestres (Abdel-Shafy y Mansour, 2015).

3.3.4.2. Efectos en la flora

Los derrames de petróleo afectan a las plantas creando condiciones que hacen que los nutrientes esenciales como el nitrógeno y el oxígeno necesarios para el crecimiento de las plantas no estén disponibles para ellas. La contaminación por petróleo crudo provoca una reducción significativa en el crecimiento de las plantas y el efecto es proporcional a los niveles de contaminación. La contaminación por petróleo crudo también tiene efectos adversos sobre la fertilidad del suelo y la producción de plantas. Podría reducir o detener el crecimiento de las plantas y provocar la muerte como resultado de la formación de una barrera física y el recubrimiento de las raíces (Fowzia y Fakhruddin, 2018). La fijación de la vegetación depende de la presencia de arbustos y matorrales, que son los más afectados por la

contaminación con hidrocarburos. A su vez estos matorrales proveen refugio y alimento a la fauna adaptada a ese ambiente.

Cuando ocurren derrames de crudo, especialmente pesado, las hojas y otras partes de la vegetación se cubren de crudo lo que les produce sofocación porque las estomas, estructuras a través de las cuales realizan el intercambio de gases, se bloquean. El impacto es mayor si el derrame ocurre durante el período de crecimiento de la planta (Bravo, 2007).

Las plantas pueden absorber los HAP del suelo a través de sus raíces y trasladarlos a otras partes de la planta. Las tasas de absorción generalmente se rigen por la concentración, la solubilidad en agua y su estado fisicoquímico, así como el tipo de suelo (Abdel-Shafy y Mansour, 2015).

En síntesis, tanto los microorganismos, las plantas, los animales y los seres humanos se enfrentan a una situación de vulnerabilidad debido a la toxicidad de los hidrocarburos del petróleo (Fowzia y Fakhruddin, 2018).

3.4 Efectos sobre la salud humana

El petróleo o sus componentes pueden entrar en contacto con el cuerpo humano a través de tres rutas: la absorción por la piel, la ingestión de alimentos, y la inhalación a través de la respiración. Los habitantes de las áreas de actividad petrolera se enfrentan con una potencial exposición por cualquiera de las tres rutas. Los peligros para la salud humana pueden resultar del contacto dérmico con el suelo y el agua; ingestión de agua potable, cultivos o alimentos contaminados; o inhalación de producto vaporizado o partículas respirables e hidrocarburos parcialmente quemados producidos por incendios. Además, los derrames de petróleo en tierra pueden tener efectos indirectos sobre la salud a través del daño a los medios de subsistencia como la disminución de los rendimientos de las tierras agrícolas y los suelos degradados para consumo animal (Bruederle y Hodler, 2019).

La exposición al petróleo no está limitada al área cercana a la contaminación. Cuando el petróleo contamina el medio ambiente, los componentes más pesados tienden a depositarse en los sedimentos desde donde pueden contaminar repetidamente las fuentes de agua o ser consumidos por organismos que pueden entrar en la cadena alimenticia del hombre y los componentes más ligeros pueden evaporarse en cuestión de horas y ser depositados a gran distancia de su lugar de producción a través del aire o del agua (Baii et al, 2017).

La mezcla de hidrocarburos de petróleo, compuestos orgánicos volátiles, HAP y otros productos combustibles en el petróleo puede causar graves impactos en la salud física y mental como asma, inflamación, irritación, mareos, dolor de cabeza, enfermedades cardiovasculares, daño renal y hepático, efectos nerviosos, deformidades reproductivas y del desarrollo en humanos (Singh et al, 2020).

Los distintos compuestos presentes en el petróleo crudo pueden representar un riesgo para la población luego de un derrame. Los hidrocarburos mono aromáticos y los hidrocarburos alifáticos de cadena corta son volátiles, por lo que representan un riesgo de exposición inmediata por sus efectos tóxicos agudos. Los compuestos orgánicos volátiles pueden causar depresión del sistema nervioso central, irritación de las mucosas y la piel, y efectos sobre el sistema respiratorio incluyendo ataques de asma. Sin embargo, los riesgos sobre la salud de la población son en general bajos dado que estos compuestos tienen una vida

media muy corta y no se bioacumulan. Por otra parte, el petróleo puede liberar sulfuro de hidrógeno, el cual presenta efectos neurotóxicos a corto y largo plazo (Lozada et al, 2013).

Los estudios realizados luego de grandes derrames de hidrocarburos han mostrado evidencia de la existencia de una relación entre la exposición al petróleo derramado y la aparición de efectos físicos, psicológicos, genotóxicos y endocrinos en los individuos expuestos. Cuanto más contaminada esté el área, más probable será que los residentes se involucren en actividades de limpieza y tengan una mayor probabilidad de exposición al petróleo (Laffon et al, 2016).

Entre los factores físicos se encontraron problemas de salud pulmonar (Eklundet al, 2019). Los síntomas agudos de salud de amplio espectro evaluados incluyeron problemas respiratorios, irritaciones (dérmica, ojos y garganta), efectos neurológicos (dolor de cabeza, náuseas / vómitos / mareos) y síntomas relacionados con el trauma (dolor de espalda, lesiones). En general, se informó una mayor prevalencia de estos síntomas en los grupos expuestos y se relacionó con la intensidad de la exposición (estimada como la distancia al lugar del derrame y el tiempo de participación en el trabajo de limpieza) (Laffon et al, 2016).

Las enfermedades respiratorias, el asma y las alergias están asociadas con la contaminación del aire externo e interno; los agentes ambientales implicados son los óxidos de nitrógeno y azufre, las partículas en suspensión, ozono, metales, compuestos orgánicos volátiles (COV) y los hidrocarburos (Ortiz Diaz y Silva Leal, 2019).

Los resultados generales de factores psicológicos mostraron prevalencia de depresión, trastorno de ansiedad, estrés psicológico relacionado con eventos y trastorno de estrés postraumático en las poblaciones expuestas al petróleo (Laffon et al, 2016).

Los efectos de la exposición a los HTP dependen de muchos factores, como el tipo de sustancias químicas que los componen, la duración de la exposición y la cantidad de sustancias químicas con las que entra en contacto. Las diferentes fracciones de los HTP afectan la salud de manera diferente, especialmente los compuestos más pequeños como el benceno, tolueno y xileno pueden afectar el sistema nervioso de seres humanos. Las exposiciones a altas cantidades pueden ser fatales. La inhalación de concentraciones de benceno de 100 ppm durante varias horas puede producir fatiga, dolor de cabeza, náusea y adormecimiento. Cuando la exposición cesa, los síntomas desaparecen. Sin embargo, la exposición durante un período prolongado puede producir daño permanente del sistema nervioso central. En el caso del benceno, se ha comprobado la producción de cáncer (leucemia) en seres humanos. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) ha determinado que el benceno es carcinogénico en seres humanos (clasificado en el Grupo 1). Se considera que otros componentes de los HTP o productos del petróleo, por ejemplo, el benzo(a)pireno y la gasolina pueden probablemente o posiblemente producir cáncer en seres humanos (Grupos 2A y 2B de IARC, respectivamente) basado en estudios de cáncer en seres humanos y en animales. IARC considera que la mayor parte del resto de los componentes y productos de los HTP no son clasificables (Grupo 3). (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, 1999)

Otro de los componentes de los HTP, el n-hexano puede afectar el sistema nervioso central de manera diferente, produciendo una alteración de los nervios conocida como "neuropatía periférica," caracterizada por pérdida de la sensación en los pies y las piernas y, en casos graves con exposiciones de 500 a 2.500 ppm de n-hexano en el aire pueden provocar parálisis. Los componentes de algunas fracciones de los HTP también pueden afectar la sangre, el sistema inmunitario, el hígado, el bazo, los riñones, los

pulmones y el feto. Algunos componentes de los HTP pueden irritar la piel y los ojos (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, 1999).

Se han identificado 17 HAP como los más preocupantes con respecto a la exposición potencial y los efectos adversos para la salud en los seres humanos. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer clasifica algunos HAP como conocidos, posiblemente o probablemente cancerígenos para los seres humanos (Grupo 1, 2A o 2B), entre ellos se encuentran el benzo [a] pireno (Grupo 1), naftaleno, criseno, benzo [a] antraceno, benzo [k] fluoranteno y benzo [b] fluoranteno (Grupo 2B). Algunos HAP son bien conocidos como carcinógenos, mutágenos y teratógenos y, por lo tanto, representan una grave amenaza para la salud y el bienestar de los seres humanos. El efecto sobre la salud más importante que cabe esperar de la exposición por inhalación a los HAP es un riesgo excesivo de cáncer de pulmón (Abdel-Shafy y Mansour, 2015).

3.5 Niveles guía

Debido a los efectos negativos de los contaminantes sobre el ambiente, varios países han generado guías de calidad ambiental que son utilizadas como criterios de referencia para estimar la calidad del ambiente, las cuales se confeccionan a partir de resultados obtenidos en estudios toxicológicos realizados utilizando organismos indicadores, como por ejemplo anfípodos. Otras guías evalúan los riesgos que ocasiona la exposición a compuestos contaminantes en el medio ambiente marino para la salud humana. Por ejemplo, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) adecuó valores de referencia luego del derrame de la empresa British Petroleum (BP) Deepwater Horizon en el Golfo de México en abril del 2010, ver Anexo Tabla 11 (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, 2016).

Sin embargo, la mayoría de estos criterios se desarrollaron en países y con especies biológicas del hemisferio norte, por lo que no pueden predecir con exactitud la toxicidad de estos compuestos en especies locales, por lo que es conveniente el uso de guías de calidad ambiental específicas para los distintos ambientes regionales.

La definición de un nivel guía de calidad ambiental constituye una herramienta insoslayable a la hora de evaluar proyectos de remediación de sitios contaminados. A nivel nacional, en el Decreto 831/93 reglamentario de la Ley 24.051 de residuos peligrosos, se define como Nivel Guía de Calidad Ambiental al valor numérico o enunciado narrativo establecido para los cuerpos receptores como guía general para la protección, mantenimiento y mejora de usos específicos del agua, aire y suelo. En la Tabla 12 disponible en el Anexo se mencionan los niveles guía para los contaminantes que componen el petróleo.

En particular es una problemática el parámetro de HTP, de uso frecuente en la evaluación de sitios contaminados, para el cual no se han desarrollado niveles guía para suelos y aguas subterráneas basados en investigaciones regionales, lo que dificulta el criterio para plantear objetivos de remediación y obliga a recurrir a la consulta de normativas internacionales. La utilización del análisis de riesgo a la salud humana y al ambiente es una herramienta de uso frecuente en el análisis de la contaminación química y una alternativa para establecer el final de un proceso de remediación activo, cuando los contaminantes evaluados no tienen un nivel guía definido o cuando las tecnologías disponibles no son capaces de lograr el cumplimiento del objetivo de remediación (Barreda, 2021).

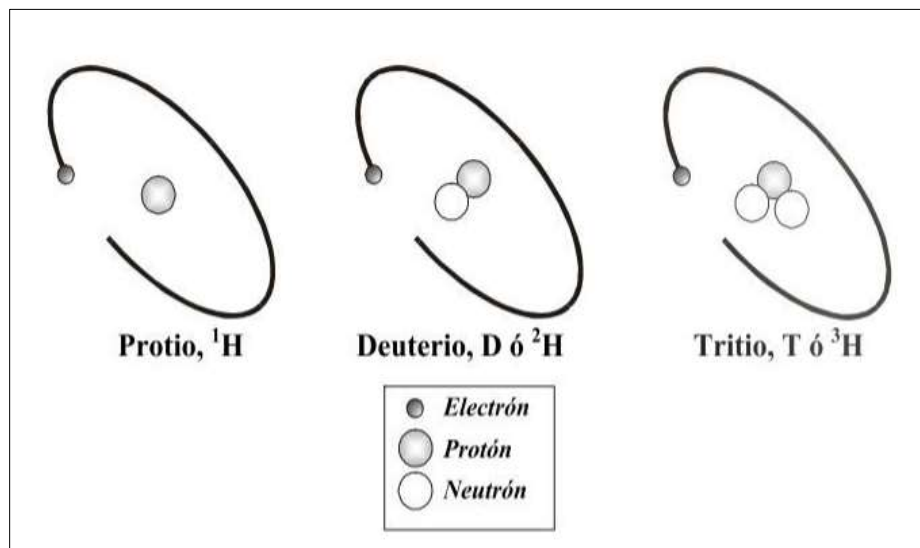
4. DESCRIPCION DE ISOTOPOS ESTABLES EMPLEADOS EN CIENCIAS FORENSES AMBIENTALES

4.1 Generalidades

Los isótopos se definen como átomos de un elemento que difieren en el número de neutrones presentes en sus núcleos, es decir tienen diferentes números de masas. Los isótopos estables son átomos no radiactivos de un elemento químico que tienen el mismo número de protones pero diferente número de neutrones y por lo tanto, diferente masa. Son energéticamente estables, no se desintegran con el tiempo, es decir no cambia su estructura (Michener y Lajtha, 2007). En la Figura 4 se muestran los isótopos (deuterio y tritio) del elemento más ligero, el hidrógeno.

Figura 4

Ejemplo Isotopos del hidrogeno



Fuente: Obtenido de (Alcorlo et al, 2008).

Existen elementos con distintos números de isótopos y ellos se encuentran distribuidos por toda la Tierra en forma de diferentes moléculas, constituyendo unos excelentes trazadores naturales de los procesos fisicoquímicos que ocurren en la naturaleza.

4.2 Isótopos estables naturales

Los isótopos estables más utilizados son los correspondientes a los elementos químicos hidrógeno, carbono, nitrógeno, oxígeno y azufre debido a que son elementos muy abundantes en la naturaleza y forman parte de numerosos procesos naturales.

En la Tabla 3 se describen características de los isótopos estables como sus números atómicos, números másicos, pesos atómicos y la abundancia en las que se los encuentra naturalmente.

Tabla 3

Características isotópicas fundamentales.

Símbolo	Número atómico	Número másico	Abundancia (%)	Peso atómico (uma)
H	1	1	99,985	1,007825
D	1	2	0,015	2,01410
¹² C	6	12	98,93	12
¹³ C	6	13	1,07	13,00335
¹⁴ N	7	14	99,634	14,00307
¹⁵ N	7	15	0,366	15,00011
¹⁶ O	8	16	99,759	15,99491
¹⁷ O	8	17	0,037	16,99914
¹⁸ O	8	18	0,204	17,99916
³² S	16	32	94,93	31,97207
³³ S	16	33	0,76	32,97146
³⁴ S	16	34	4,29	33,96786
³⁶ S	16	36	0,014	35,96709

Fuente: Adaptado de (Alcorlo et al, 2008).

4.3 Expresión de la abundancia isotópica

En la práctica, resulta difícil medir la abundancia absoluta de una especie isotópica determinada, debido a que las diferencias en masa son muy pequeñas, por ello se utiliza la relación entre el número de moléculas que contienen el isótopo más pesado (en general el menos abundante) y las que contienen el más liviano. Dichas relaciones, también son números muy pequeños y difíciles de manejar, por lo cual se las expresa en números más sencillos mediante la definición de **desviación isotópica (δ)**. La δ indica en cuánto se aparta la relación isotópica de la muestra respecto de un estándar internacional previamente definido:

$$\delta = 1000 \frac{R_M - R_R}{R_M} \text{‰}$$

Donde R_M es la relación isotópica en la muestra y R_R corresponde a la misma relación isotópica en el estándar internacional. Como las desviaciones isotópicas son pequeñas, se las multiplica por 1000 para que los números sean sencillos de manejar (Benson et al, 2005).

Las relaciones isotópicas más empleadas se describen en la Tabla 4 mencionando los estándares internacionales y sus valores correspondientes.

Tabla 4*Estándares internacionales para isótopos estables de interés*

Elemento	Desviación isotópica	Medida de la relación isotópica (R_M)	Estándar internacional	Valor del Estándar Internacional (R_R)
Hidrógeno	δD	$^2H/^1H$	Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW)	0,00015575
		$^2H/^1H$	Standard Light Antartic Precipitation (SLAP)	0,000089089
Carbono	$\delta ^{13}C$	$^{13}C/^{12}C$	Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB)	0,0112372
Nitrógeno	$\delta ^{15}N$	$^{15}N/^{14}N$	Air	0,003676
Oxígeno	$\delta ^{18}O$	$^{18}O/^{16}O$	Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW)	0,0020052
		$^{18}O/^{16}O$	Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB)	0,0020672
		$^{18}O/^{16}O$	Standard Light Antartic Precipitation (SLAP)	0,0018939
Azufre	$\delta ^{34}S$	$^{34}S/^{32}S$	Canyon Diablo Triolite (CDT)	0,045005

Fuente: Adaptado de <http://www.isotope.nau.edu/isotope.html>

Los estándares internacionales tienen una importancia fundamental, sobre todo en determinaciones isotópicas a escala de abundancia natural, puesto que definen convencionalmente el valor $\delta = 0$ (que no significa que esté ausente el isótopo pesado) frente al cual se comparan el resto de relaciones isotópicas. De este modo, cuando un material tiene un valor de δ positivo, es porque está “enriquecido” en el isótopo pesado respecto del estándar internacional. Del mismo modo, si el valor es negativo, implica que está “empobrecido” y que su composición es más ligera que el estándar (Alcorlo et al, 2008).

4.3.1 Descripción de la abundancia de los isótopos de carbono

Las medidas de relaciones isotópicas de carbono expresadas en partes por mil (‰) se refieren a un estándar de carbono marino llamado Belemnitelite Americana (fósil), el cual fue tomado de la formación Cretaceous Pee Dee in South Carolina USA. Por definición $\delta^{13}C_{VPDB}$ es 0 ‰, la relación de abundancia absoluta de $^{13}C/^{12}C$ en VPDB es 0,0112372 que corresponde a 1,111 por ciento de ^{13}C , con lo cual se calcula la masa atómica del carbono en el VPDB de 12,01115 uma. Se tomó como patrón de referencia un carbonato de origen marino porque se consideró que los carbonatos de origen marino, contienen la mayor cantidad de carbono y de oxígeno de la tropósfera.

Desde hace algunos años se agotó la reserva física del VPDB, por lo cual para calibrar las medidas contra, se debe utilizar el material de referencia NBS-19 asignándole el valor de:

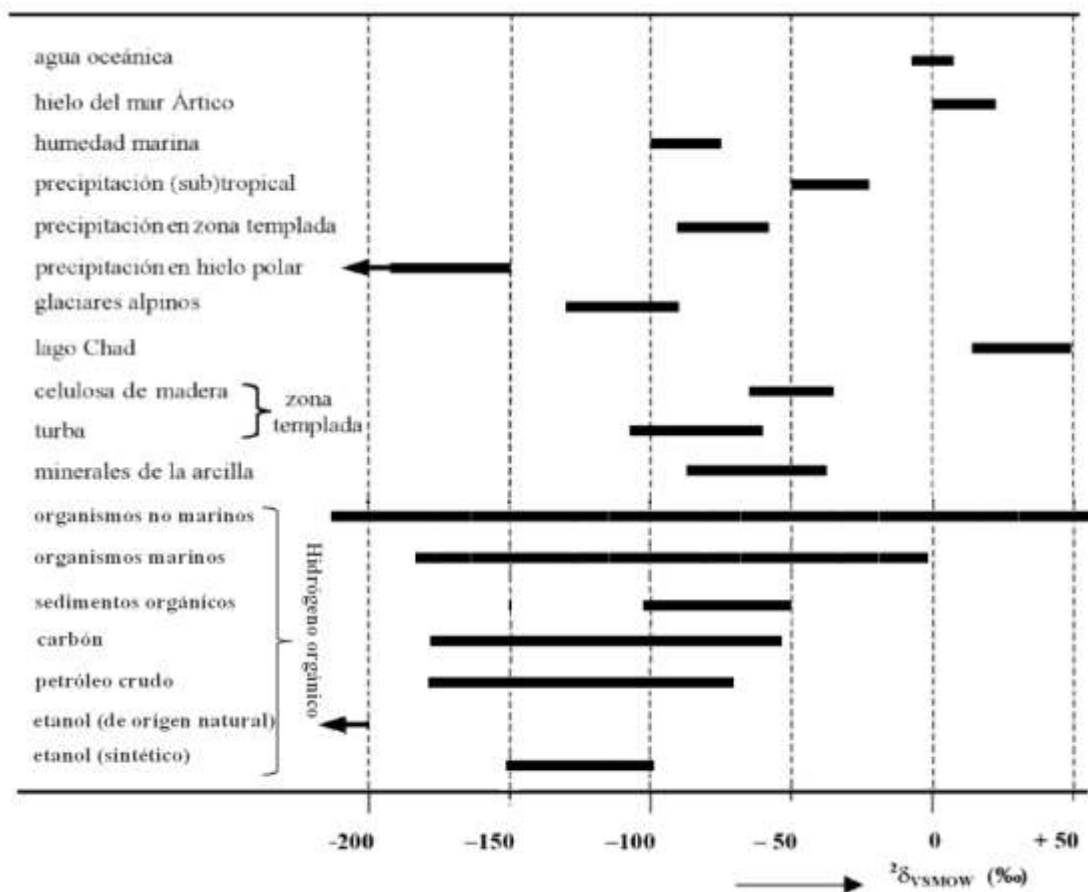
$^{13}C_{NBS19/VPDB} = +1,95$ ‰. (Morales y Cienfuegos, 2001)

En la Figura 5 se presenta una revisión general de las abundancias naturales de diferentes materiales que contienen carbono. Los valores de ^{13}C correspondientes al petróleo se encuentran entre el -40‰ al -20‰.

En la Figura 6 se representan las variaciones isotópicas de ^2H (D) en la composición de diferentes tipos de materiales. Los valores de ^2H correspondientes al petróleo crudo se encuentran entre el -150‰ al -50‰.

Figura 6

Visión general de las variaciones del $^2\text{H}/^1\text{H}$ en componentes naturales.



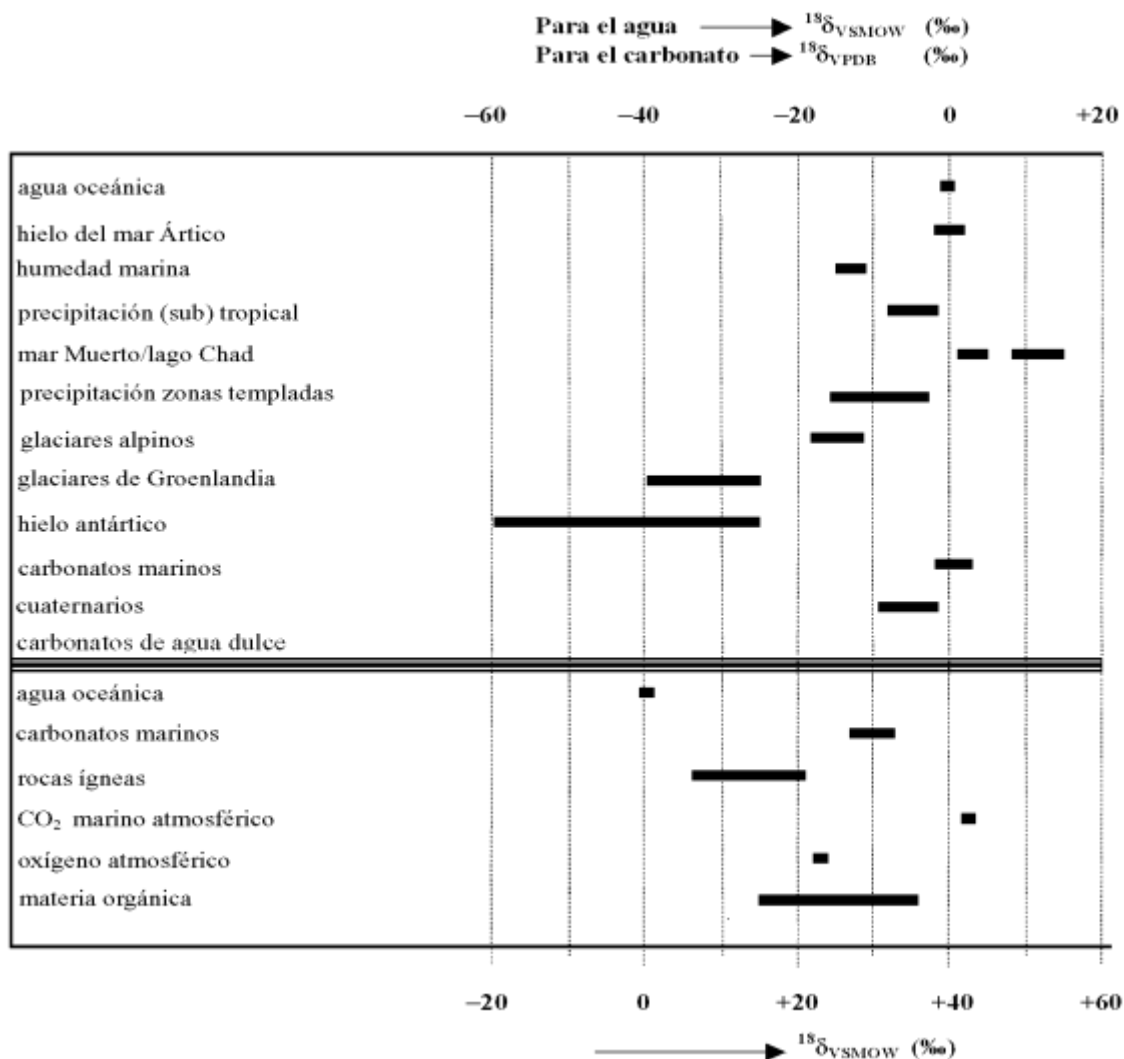
Fuente: Adaptado de (Benson et al, 2005) y <http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/LIBRO%20ISOTOPOS/PDF%20Isotopos-I/Seccion%207.pdf>

4.3.3 Descripción de la abundancia de los isótopos de oxígeno

Similar al hidrógeno, las medidas de las relaciones isotópicas del oxígeno se expresan en partes por mil (‰), están referidas al agua del mar promedio, ya que este, es el que posee la mayor concentración de este elemento en la tropósfera (Figura 7). Debido a que el agua de mar presenta variaciones isotópicas que son debidas a condiciones geográficas, de salinidad y otros factores, se definió un patrón para el oxígeno derivado de la composición promedio del mar al cual le llamó SMOW (**S**tandard **M**ean **O**cean **W**ater) y cuya preparación está en concordancia con lo que se dijo respecto al hidrógeno. En (Morales y Cienfuegos, 2001) se indica la abundancia Isotópica absoluta del oxígeno en VSMOW es: 99,76206 por ciento de ^{16}O ; 0,03790 por ciento de ^{17}O ; 0,20004 por ciento de ^{18}O .

Figura 7

Visión general de las variaciones del $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ en compuestos naturales.



Fuente: Adaptado de <http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/LIBRO%20ISOTOPOS/PDF%20Isotopos-I/Seccion%207.pdf>

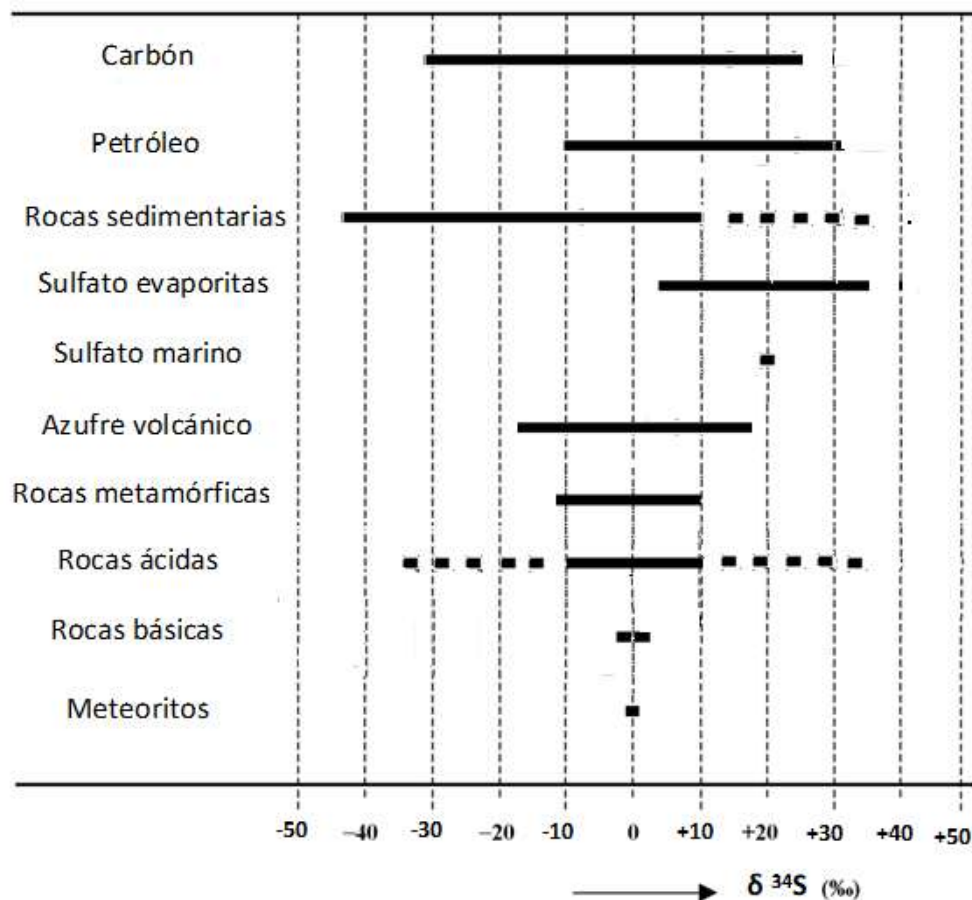
4.3.4 Descripción de la abundancia de los isótopos de azufre

Las medidas de relaciones isotópicas de azufre se expresan en partes por mil con respecto al patrón de referencia, que es el azufre contenido en la fase Troilita del meteorito del Cañón del Diablo (CDT), Arizona. Se tomó como referencia al azufre de este meteorito por considerar que este valor representa al valor inalterado del azufre en la naturaleza. Por definición, $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ es 0 ‰ y con un valor internacionalmente aceptado de $R_{32/34} = 22,21$ (Morales y Cienfuegos, 2001).

En la Figura 8 se representan las variaciones isotópicas del azufre en la composición de diferentes tipos de materiales. Los valores de ^{34}S correspondientes al petróleo se encuentran entre el -10‰ al +30‰.

Figura 8

Visión general de las variaciones del ^{34}S en compuestos naturales.



Nota: los rectángulos incluyen la mayoría de los datos y los puntos representan valores únicos aislados.

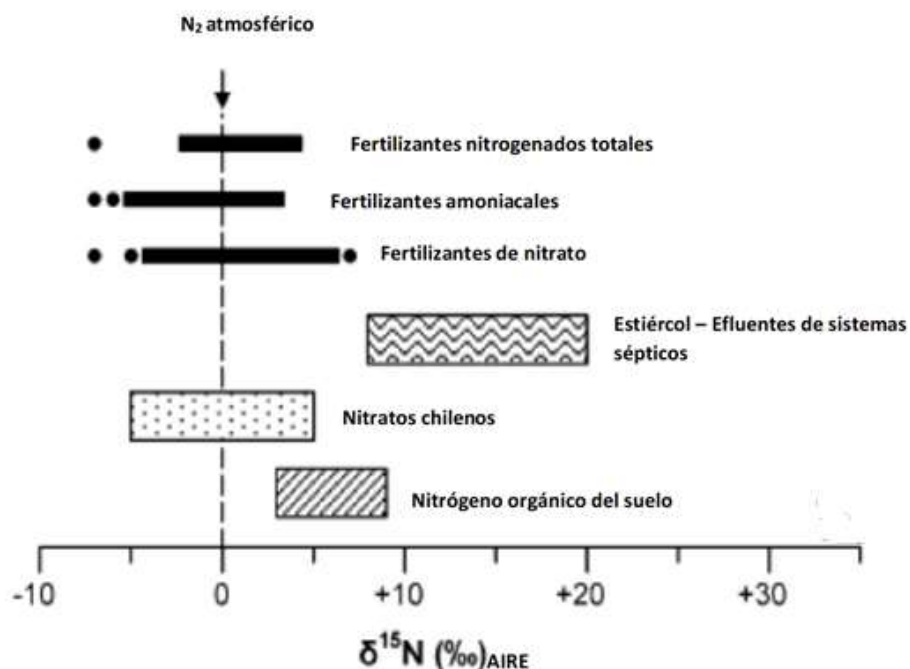
Fuente: Adaptado de (Panarello y Dapeña, 1986)

4.3.5 Descripción de la abundancia de los isótopos de nitrógeno

Las medidas de relaciones isotópicas de nitrógeno se expresan en partes por mil con respecto a un patrón de referencia (Figura 9). Para este punto de referencia se escogió el nitrógeno atmosférico, por ser éste la fuente principal de nitrógeno en la tropósfera. Por definición el delta para el aire es $\delta^{15}\text{N}_{\text{aire}} = 0$ ‰. El valor internacionalmente aceptado de la relación isotópica absoluta de nitrógeno en aire, se tomó del mejor valor reportado entre varias determinaciones, y su valor es: $^{14}\text{N}/^{15}\text{N} = 272,0 \pm 0,3$ (Morales y Cienfuegos, 2001).

Figura 9

Variaciones en la $\delta^{15}\text{N}$ de los compuestos de nitrógeno en diferentes materiales naturales y compuestos antrópicos.



Nota: los rectángulos incluyen la mayoría de los datos y los puntos representan valores únicos aislados.

Fuente: Adaptado de (Vitória et al, 2004)

4.4 Fraccionamiento isotópico

El fraccionamiento isotópico se refiere a cualquier proceso que cambia las abundancias relativas de isótopos estables de un elemento. Los isótopos estables de varios elementos ocurren naturalmente en la atmósfera, la tierra y todos los seres vivos. Las proporciones de isótopos de toda la tierra se determinaron en el momento de la formación de la tierra. Aunque estas proporciones son fijas, las proporciones de isótopos compartimentales cambian constantemente (Benson et al, 2005).

El fraccionamiento isotópico puede ocurrir durante procesos químicos, físicos y biológicos. Los dos mecanismos principales que causan el fraccionamiento isotópico son el efecto isotópico cinético, que se produce por diferencias en las velocidades de reacción, y el efecto isotópico termodinámico o equilibrio, que se relaciona con el estado energético de un sistema (Benson et al, 2005). Los fraccionamientos cinéticos son a menudo bastante grandes, generalmente mucho más grandes que los fraccionamientos de equilibrio, y dan como resultado que el isótopo más ligero se acumule en el producto (el más ligero se desplaza con mayor velocidad) (Michener y Lajtha, 2007).

4.4.1. Efecto isotópico cinético

Este efecto es el resultado de las diferencias en la fuerza de los enlaces (es decir, los niveles de energía de vibración de los enlaces) entre los isótopos más pesados y los isótopos más ligeros. Cuando diferentes

isótopos del mismo elemento están involucrados en una reacción, esta diferencia en la fuerza de la unión puede resultar en diferentes velocidades de reacción para la unión. Los efectos de isótopos cinéticos representan cambios en la unión entre el estado fundamental y el estado de transición de una reacción (Benson et al, 2005). Si dos isótopos estables de un elemento ligero están distribuidos aleatoriamente en moléculas de la misma sustancia, la frecuencia vibracional asociada con los enlaces del isótopo ligero será mayor que la asociada a los enlaces con el isótopo pesado. Como consecuencia, los enlaces formados con el isótopo ligero serán más débiles y más fáciles de romper que los que se forman con el isótopo pesado. El isótopo más ligero es más reactivo, por lo que se concentra en los productos de reacción y los reactivos se enriquecen con el isótopo más pesado. Suele tratarse de procesos rápidos, incompletos e irreversibles y dan lugar a grandes fraccionamientos isotópicos. Algunos ejemplos son la difusión, reacciones de disociación y la mayoría de los procesos biológicos, incluida la fotosíntesis (Alcorlo et al, 2008).

4.4.2. Efecto isotópico termodinámico

Este es el segundo efecto isotópico más común y se relaciona con el cambio de energía libre que se produce cuando un átomo de un compuesto es reemplazado por su isótopo. Un compuesto que tiene un isótopo más pesado en su composición tiene una reserva menor de energía libre, en comparación con el mismo compuesto que contiene el isótopo más ligero. El efecto isotópico termodinámico está asociado con diferencias en las propiedades físico-químicas de las muestras que se analizan. Esto incluye propiedades como la absorción de infrarrojos, el volumen molar, la presión de vapor, el punto de ebullición y el punto de fusión, todos relacionados con los niveles de energía de vibración. Estos efectos son evidentes en procesos donde los enlaces químicos no se forman o rompen. (Benson et al, 2005)

4.4.3. Algunas aplicaciones del fraccionamiento isotópico

Los isótopos se han empleado como "trazadores", que nos permite seguir la pista de los elementos carbono, azufre, nitrógeno, oxígeno, hidrogeno, en las plantas, suelos, agua o atmósfera. Generalmente, sus aplicaciones se han centrado en estudios de ecología (ciclos biogeoquímicos, cadenas tróficas, contaminantes) y paleontología. El estudio isotópico de restos fosilizados, en rocas sedimentarias, permite utilizarlo como posible "biomarcador" para la detección de vida antigua. Su aplicación en estudios de contaminación, se debe a que las actividades industriales y agrícolas han tenido como resultado la dispersión de contaminantes en todas las partes de la atmósfera, hidrosfera, geosfera y biosfera. El análisis de la abundancia de los isótopos estables en los materiales naturales orgánicos e inorgánicos constituye una herramienta útil para la determinación del origen e historia de un material presente en un ambiente. Específicamente, se puede emplear en el estudio de la contaminación de nitrógeno por abonos, contaminación fecal de las aguas subterráneas, identificación de compuestos contaminantes de azufre y nitrógeno en la atmosfera, y su posterior precipitación en forma de lluvia a los ambientes acuáticos. Por último, y entre otros muchos, puede utilizarse para la estimación de la contaminación de los sedimentos por derivados del petróleo (Guerrero y Berlanga, 2000).

4.5 Aplicación de isotopos estables en caracterización de derrames de petróleo

La investigación de los isotopos estables se basa en que las reacciones químicas naturales y artificiales fraccionan los isótopos, lo que conduce a la aparición de diversos materiales orgánicos e inorgánicos que tienen diferentes composiciones isotópicas. Por tanto, los isótopos pueden registrar cambios biogeoquímicos. También los isótopos se pueden utilizar como trazadores naturales o artificiales para seguir el comportamiento de moléculas orgánicas en medios complejos como los ecosistemas (Lichtfouse, 2000).

La composición isotópica para un reservorio de petróleo depende principalmente de la composición isotópica de la materia orgánica que lo formó. El fraccionamiento más evidente ocurre entre el petróleo y el querógeno que lo generó durante la catagénesis, con valores de $\delta^{13}\text{C}$ que oscilan de 1 a 4 ‰ más bajas para el petróleo. Sin embargo, la señal isotópica del crudo se mantiene relativamente constante aún después de condiciones de alta intemperización. Por lo tanto, el análisis isotópico de una muestra de petróleo puede ser de utilidad para inferir su origen y rutas de dispersión (Soto et al, 2004).

El análisis de isótopos estables de muestras de petróleo crudo ha sido parte de las herramientas de los geoquímicos del petróleo desde al menos la década de 1950. Aunque el carbono es el componente dominante de los petróleos crudos (> 80%) y de los productos de su degradación, los otros elementos constituyentes (ej. H, N, S y O) y sus respectivos isótopos estables ofrecen una perspectiva potencial, además de la aplicación clásica en geoquímica, para poder discriminar fuentes contaminantes. Desde el punto de vista ambiental, los isótopos estables adquieren importancia cuando la meteorización ha alterado la composición molecular del petróleo derramado. Esto se debe a que, en la mayoría de las circunstancias, las relaciones de isótopos estables cambian mucho menos por alteración ambiental que las composiciones moleculares. En estas circunstancias, estas relaciones pueden proporcionar una forma confiable de correlacionar el petróleo derramado con la fuente (Jeffrey, 2016).

En resumen, la composición isotópica estable de cualquier sustancia refleja las proporciones relativas de los isótopos y una medida de cuán empobrecida está la sustancia en el isótopo más pesado en relación con un estándar. Estas diferencias isotópicas se encuentran en los contaminantes orgánicos derivados del petróleo crudo. A su vez, el petróleo crudo tiene diferentes huellas digitales de isótopos como resultado de las distintas fuentes de origen (Philp R. P., 2006).

5. METODOLOGIA ANALITICA

La identificación y cuantificación de compuestos orgánicos presentes en el medio ambiente es un área de aplicación importante de la química analítica moderna. Sin embargo, apenas se reconoce que, además de la identidad química y la concentración de compuestos orgánicos, hay más información disponible para inferir las fuentes y el destino en el medio ambiente, como lo es la composición isotópica (Schmidt et al, 2004).

Este apartado se centrará en la toma de muestras, en su caracterización en base a las metodologías convencionales de uso generalizado y en la descripción de la espectrometría de masas de relaciones isotópicas (Isotope Ratio Mass Spectrometry - IRMS) como herramienta de las ciencias forenses para la identificación de fuentes de contaminación por hidrocarburos en suelos y agua.

5.1 Técnicas de muestreo

El muestreo incluye la toma del material que forma el suelo y el agua superficial o subterránea, de modo tal que tenga en cuenta la variabilidad del área en estudio, el manejo, transporte y tratamiento de la muestra que se enviará al laboratorio.

El muestreo es la etapa previa al análisis y determinación de contaminantes. Es probablemente la fase más importante para la obtención de datos analíticos que puedan considerarse, con seguridad, datos de calidad sobre los que basarse a la hora de considerar o dictaminar sobre el grado y tipo de contaminación. En cualquier caso, el muestreo debe ser representativo, esto es, que una muestra o grupo de muestras

refleje con precisión la concentración y estado de cualquier componente en un determinado lugar y tiempo. Los resultados obtenidos de las muestras representativas deben mostrar las variaciones de los contaminantes y sus concentraciones (Junta de Andalucía, 2011).

5.1.1. Muestreo de suelo

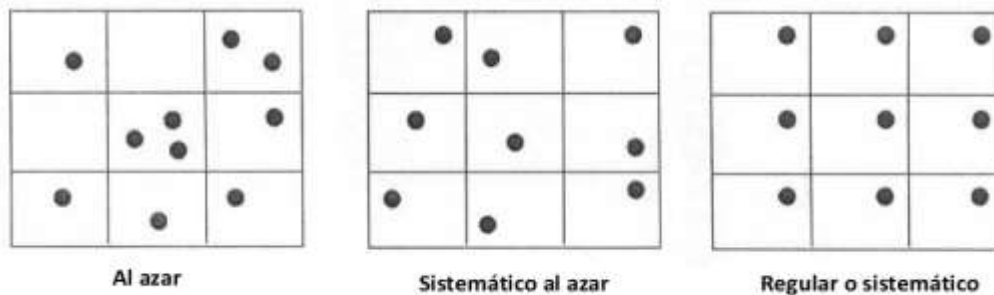
Para el muestreo de suelos pueden tomarse muestras superficiales o profundas según el estudio a realizar. Las *muestras superficiales* se consideran hasta aproximadamente un 1 metro, pueden extraerse del modo sistemático y/o al azar, ver Figura 10, y terminar con muestras compuestas, según el plan de muestreo. El procedimiento para extraer las muestras superficiales se realiza haciendo una pequeña excavación en forma de cono con el pico y la pala a la profundidad deseada, tomando la parte central de la excavación que se coloca en una bolsa de plástico limpia. Si el suelo está endurecido se puede hacer con barrena, pero el volumen extraído es menor (Junta de Andalucía, 2011).

Para la evaluación de riesgos a la salud humana (por ejemplo, cuando se tiene un contacto directo) o para la flora y fauna, se recomienda la toma de muestras superficiales compuestas, con un muestreo bidimensional, es decir, la toma de submuestras (10 – 25 unidades) en un área y una capa determinada y unir las sub-muestras individuales en una muestra compuesta.

Si el área de estudio presenta cobertura, es decir edificada como plateas de contención, caminos etc., el muestreo debe realizarse por debajo de la misma. Se debe limpiar cuidadosamente el área a muestrear de cualquier desecho o escombro superficial (ramas, piedras, residuos etc.). Cuando éste es abundante se aconseja quitar los primeros cm en un área de 15 cm de radio.

Figura 10

Modelos de distribución espacial de puntos de muestreo



Fuente: Obtenido de Res. SE N° 785/2005. Guía metodológica para la programación y ejecución de inspecciones ambientales. Anexo 3: Guía para el muestreo de suelos.

Para el caso de muestreo de suelos donde se encuentran emplazados tanques de almacenamiento se proponen distintos tipos de diseños diferenciados según el diámetro de los tanques.

En el caso de tanques de diámetro menor a 40 metros se propone aplicar el criterio de la Minnesota Pollution Control Agency (MPCA) indicado en la Tabla 5, con la salvedad que el número mínimo de sondeos para tanques de diámetro igual o menor a 3,65 m (12') se considera igual a 3 (tres), en lugar de 1 (uno). Para diámetros mayores a 3,65 m, se dividirá el diámetro del tanque por 3,65 m y se adoptará el entero superior como cantidad de sondeos a realizar.

Tabla 5

Cantidad de pozos de muestreo de tanques de diámetro menor a 40 metros

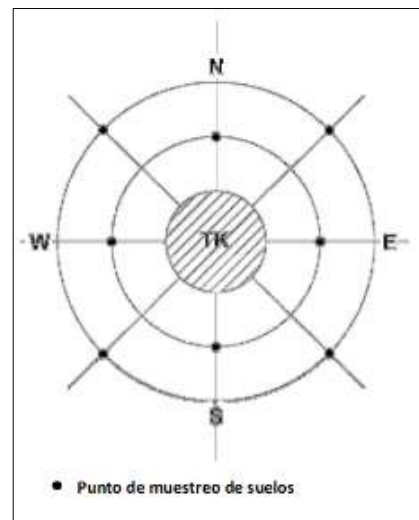
Diámetro (m)	Nro. Pozos
<=3,65	3
4 a 10	3
11 a 14	4
15 a 18	5
19 a 21	6
22 a 25	7
26 a 29	8
30 a 32	9
33 a 36	10
37 a 40	11

Fuente: Adaptado de Res. SE N° 785/2005. Guía metodológica para la programación y ejecución de inspecciones ambientales. Anexo 3: Guía para el muestreo de suelos.

En el caso de tanques de diámetro mayor a 40 metros requieren mayor número de sondeos, puede ser recomendable disponerlos en dos o más anillos concéntricos como ilustra la Figura 11. En tanques verticales elevados, puede aplicarse una distribución de sondeos como se muestra en la Figura 12.

Figura 11

Disposición de sondeos en anillos concéntricos



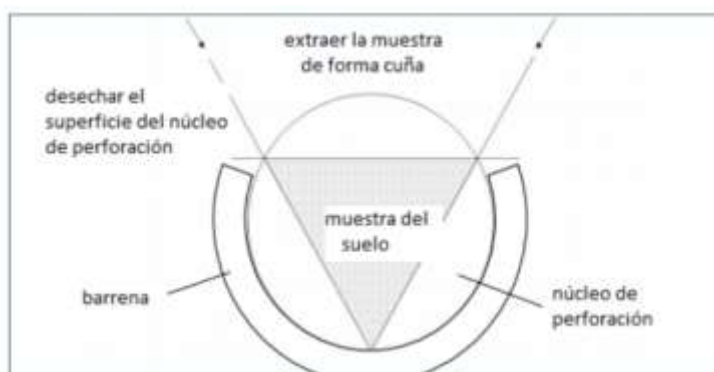
Fuente: Obtenido de Res. SE N° 785/2005. Guía metodológica para la programación y ejecución de inspecciones ambientales. Anexo 3: Guía para el muestreo de suelos.

Figura 12*Muestreo de suelos en tanques verticales elevados*

Fuente: Obtenido de Res. SE N° 785/2005. Guía metodológica para la programación y ejecución de inspecciones ambientales. Anexo 3: Guía para el muestreo de suelos.

Las muestras en profundidad deben reflejar la variabilidad espacial en profundidad de las sustancias contaminantes. La profundidad del muestreo dependerá del tipo de suelo y contaminante a estudiar. En casos de perforaciones a diferentes profundidades, las muestras deben ser tomadas por cada metro de profundidad que se perfora, considerando la estratigrafía local. La longitud del núcleo de perforación a muestrear no debe ser mayor a un metro.

Las muestras de suelo contaminado siempre serán simples (material colectado en un solo punto de muestreo), a menos que se señale otra especificación dependiendo del contaminante. En el proceso de perforación para la obtención de muestras de suelo no se debe inducir a la contaminación de acuíferos o cuerpos de agua subterráneas. Se debe evitar el uso de fluidos de perforación y la utilización de equipos y recipientes para las muestras, que ocasionen la pérdida de hidrocarburos volátiles y la contaminación cruzada (Ministerio del Ambiente de Perú, 2014). En caso de perforaciones, la muestra se debe tomar del interior del núcleo de perforación, ya que no se puede descartar que en los bordes se encuentren contaminantes. Se recomienda extraer un segmento en forma de cuña del núcleo de perforación como se muestra en la Figura 13.

Figura 13*Esquema de toma de muestra de un núcleo de perforación.*

Fuente: Obtenido de (Ministerio del Ambiente de Perú, 2014)

Las herramientas que pueden usarse para tomar muestras son tubos, barreno, taladros, picos y palas, dependiendo de la profundidad del muestreo. De acuerdo a los parámetros a analizar se seleccionará el material del instrumento muestreador, recomendándose el uso de acero inoxidable o plástico, evitando el empleo de elementos cromados, pintados o con otro tratamiento de superficie (Junta de Andalucía , 2011).

5.1.2. Muestreo de agua

El muestreo de aguas subterráneas se realiza mediante pozos de monitoreo o “freatímetros” que son excavados en las zonas de interés. Las muestras de los pozos de monitoreo de agua subterránea se obtendrán después de un período suficiente de espera después de su desarrollo y de menos de 24 horas después del purgado de los pozos. Antes del muestreo se debe remover de cada pozo un mínimo de 3 a 5 volúmenes de pozo de agua subterránea, con el volumen removido dependiente de las tasas de recuperación de agua subterránea. No se debe realizar muestreo en los pozos donde el proceso de purgado eleva el detritus del fondo ocasionando errores en los resultados analíticos. El purgado será prolongado hasta que se estabilicen los parámetros de calidad de agua subterránea de campo. Todo el equipo de purgado y muestreo debe ser descontaminado apropiadamente y construido con materiales no reactivos como Teflón o acero inoxidable. Se utilizarán idealmente muestreadores nuevos, individuales para cada pozo, del tipo descartables. Las muestras pueden ser simples o compuestas.

Las muestras para analizar compuestos volátiles se recolectarán primero; se evitará que se aireen las muestras durante su recolección, embotellado y transporte.

El método de muestreo puede ser manual o automático. Se aconseja el muestreo manual para aguas con presencia de aceites o grasas. El muestreo por equipos automáticos elimina los errores del muestreo manual, pero debe asegurarse de no contaminar la muestra, por ejemplo, materiales con componentes plásticos pueden ser incompatibles con compuestos orgánicos que son solubles en las partes plásticas o que pueden contaminarse al estar en contacto con ellas. Debe tenerse en cuenta la limpieza externa e interna de las superficies de los equipos de muestreo mediante procedimientos no destructivos.

Los equipos de muestreo comúnmente utilizados son botellas y cubetas de uso manual, para pozos que no disponen de sistema de bombeo, se aconseja enjuagar varias veces con el agua que se muestreara antes de su llenado definitivo. Cuando se aplica el método de extracción de agua a bajo caudal, la recolección se realiza directamente de la salida de la tubería del equipo de bombeo.

Las muestras deberían ser transferidas directamente del dispositivo de muestreo al envase acondicionado para tal fin de acuerdo a los parámetros de la investigación, teniendo especial cuidado en que el muestreador no entre en contacto con el recipiente de colecta de muestras.

El muestreo de aguas superficiales debe ser representativo del cuerpo de agua de interés, por lo tanto, no debe tomarse de sectores estancados. Así mismo, debe tratar de tomar la muestra lo más alejado posible de la orilla. Al momento de la toma de muestras se recomienda, enjuagar el frasco con agua del punto de muestreo y luego tomar la muestra (Zuñiga, 2011).

5.1.3. Recipientes de muestreo y conservación de la muestra

La capacidad para recolectar y preservar muestras que sean representativas del sitio es un paso críticamente importante y es un desafío debido a la heterogeneidad de las diferentes matrices a estudiar. Se encuentran dificultades adicionales con los hidrocarburos del petróleo debido al amplio rango en su volatilidad, solubilidad, biodegradación, y absorción potencial de los constituyentes individuales (Zuñiga, 2011).

Se asegurará que las muestras de suelo y agua sean recolectadas y preservadas de acuerdo con estándares reconocidos nacional e internacionalmente como por ejemplo: LSASDPROC-300-34 Soil Sampling (Junio 2020), LSASDPROC-201-R5 Surface Waters Sampling (Diciembre 2021), SESDPROC-301-R4 Groundwater Sampling (Abril 2017), Standard Methods 6200 Compuestos orgánicos volátiles, Standard Methods 6440 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, Serie IRAM 29481 Calidad de suelo, Serie IRAM 29012 Calidad de agua, SW-846 Capitulo 4 Analitos orgánicos, entre otras

La cantidad de muestra necesaria depende de la metodología de análisis y de la instrumentación a emplear, por lo que es importante corroborar previamente con el laboratorio que efectuará el análisis. Un volumen suficiente de muestra debe ser recolectado por el interesado para asegurar que todos los análisis rutinarios y de aseguramiento de calidad y de control de calidad puedan ser preparados por el laboratorio.

Muestras de suelo:

Para muestras de suelo se recomiendan contenedores de vidrio de boca ancha con tapa rosca y septum de politetrafluoroetileno (PTFE), con una capacidad mínima de 250 ml. Recolectar aproximadamente 250 g de la muestra, o la que haya determinado como óptima en su plan de muestreo.

Los recipientes utilizados para la recogida de muestras de COV suelen ser viales de análisis de compuestos orgánicos volátiles que son directamente compatibles con el equipo utilizado para la preparación y el análisis de muestras en el laboratorio. El uso de estos recipientes para muestreo ayuda a minimizar la pérdida de COV al abrir recipientes de muestra y/o transferir materiales de un recipiente a otro. Los viales no deben tener rebabas alrededor de las tapas que puedan impedir que se selle el vial, y los septum deben estar revestidos con una capa de PTFE de espesor suficiente para limitar la difusión de COV fuera de los viales durante el almacenamiento.

Recoger un duplicado de campo que permitirá al laboratorio contar con una muestra adicional para el análisis.

Los recipientes no deben llenarse cerca de un motor en marcha o cualquier tipo de sistema de escape porque los humos y vapores descargados pueden contaminar las muestras. Las superficies de sellado y las roscas de cierre deben inspeccionarse para asegurarse de que estén libres de residuos o sólidos retenidos antes de cerrar el recipiente.

Muestras de agua:

Para muestras de aguas se recomiendan botellas de vidrio de 1 litro de color caramelo con cierre hermético. Se evitará que se aireen las muestras durante su recolección, embotellado y transporte.

En el caso de análisis de HTP C₁₀-C₃₆ e HAP lo recipientes no deben presentar ningún espacio en el tope ni burbujas, para el caso de HAP se adicionará como conservante Tiosulfato de Sodio.

Las muestras de agua a ser analizadas para Benceno, Tolueno etilbenceno y Xileno (BTEX) y HTP C₆-C₉ serán tomadas en duplicado y estarán en recipientes de 40 ml convenientes para el análisis de componentes orgánicos volátiles y con una tapa de tornillo, con sello de Teflón y será preservado a pH <2 sin ningún espacio en el tope ni burbujas.

Conservación:

Todos los recipientes de vidrio en los cuales se recolectan las muestras de suelo y agua deben estar correctamente cerrados. Las muestras serán preservadas almacenándolas en un contenedor aislado (conservadora) que contenga hielo/gel desde el momento del muestreo hasta su recepción en el laboratorio, mantener las muestras a 4°C, de manera tal de que su transporte sea en frío.

Los viales utilizados en los cuales se toman las muestras para el análisis de COV, deben conservarse y transportarse en una conservadora por separado para evitar una contaminación cruzada.

Las muestras de campo que se analizarán en busca de hidrocarburos generalmente se conservan mediante refrigeración o congelación. Con el fin de minimizar las oportunidades de degradación de los compuestos más lábiles, generalmente se recomienda que estas muestras se extraigan con solvente poco después de tomarlas, dentro de los 7 a 14 días para muchas clases de productos químicos.

Para análisis de BTEX el tiempo de almacenamiento máximo es de 7 días. Cuando se requiera analizar hidrocarburos de fracción ligera y BTEX, la muestra se debe tomar en recipientes independientes del resto de las fracciones.

et

Limpieza

Los recipientes de muestreo deben limpiarse, debiendo estar seguros que en ellos están ausentes los analitos que se estudian. Toda agua destilada o desionizada utilizada para blancos de viaje y descontaminación debe ser previamente examinada para asegurar que no contenga ningún parámetro por analizar de interés.

Los procedimientos de limpieza más usuales recogidos por las normas EPA en diversos protocolos como LSASDPROC-300-34 Soil Sampling (Junio 2020), LSASDPROC-201-R5 Surface Water Sampling (Diciembre 2021), SESDPROC-301-R4 Groundwater Sampling (Abril 2017), (Junta de Andalucía , 2011) etc. se resumen a continuación:

a) Recipientes de vidrio para compuestos orgánicos:

- Lavar con detergente de laboratorio sin fosfatos
- Enjuagar 3 veces con agua destilada
- Enjuagar con ácido nítrico 1:1
- Enjuagar 3 veces con agua libre de compuestos orgánicos
- Secar en estufa durante 1 hora
- Añadir hexano, cloruro de metilo, acetona o metanol, percloroetileno
- Secar en estufa durante 1 hora

b) Recipientes de vidrio para compuestos orgánicos volátiles

- Lavar con detergente de laboratorio sin fosfatos
- Enjuagar 3 veces con agua destilada
- Enjuagar 3 veces con agua libre de compuestos orgánicos
- Enjuagar con metanol (opcional)
- Secar en estufa durante 1 hora

En la Tabla 6 se resumen las características de los recipientes para almacenaje de muestras según el parámetro a determinar, indicando además la temperatura de preservación y el tiempo máximo de conservación antes de proceder a su análisis.

Tabla 6

Recipientes, temperaturas de preservación y tiempo de conservación de muestras ambientales.

Parámetro	Recipiente		Temperatura de preservación	Tiempo máximo de conservación
	Suelo	Agua		
Hidrocarburos Extractables de petróleo (HTP)	Frasco de vidrio boca ancha, con tapa y sello de Teflón	Botella de vidrio color caramelo, con cierre hermético, capacidad 1 litro	4°C	Extraer de la matriz antes de 14 días, determinar en los 40 días siguientes
Compuestos fenólicos	Frasco de vidrio boca ancha, con tapa y sello de Teflón	Botella de vidrio color caramelo, con cierre hermético,	4°C	Extraer de la matriz antes de 14 días, determinar en los 40 días siguientes
Compuestos orgánicos semivolátiles	Frasco de vidrio boca ancha, con tapa y sello de Teflón	Botella de vidrio color caramelo, con cierre hermético,	4°C	14 días
Compuestos orgánicos volátiles	Frasco de vidrio boca ancha, con tapa y sello de Teflón	Botella de vidrio color caramelo, con cierre hermético,	4°C	14 días
HAP	Viales de vidrio con cierre de Teflón	Viales de vidrio con cierre de Teflón	4°C; conservar en la oscuridad	14 días
BTEX	Viales de vidrio con cierre de Teflón	Viales de vidrio con cierre de Teflón	4°C	7 días

Fuente: Adaptado de (Junta de Andalucía , 2011) y (Zuñiga, 2011)

5.1.4. Rotulado y cadena de custodia

Los puntos y áreas de muestreo deberán estar georreferenciados. Es conveniente rotular los envases antes de iniciar el muestreo, ya que se cuenta con mejores condiciones de higiene. Fundamentalmente asegurarse que el rótulo sea seguro (que no se borre, se pierda o se destruya durante el traslado de la muestra), y que la identificación sea unívoca, para que no se confundan o se pierda la trazabilidad de las muestras, y lo más sencilla posible. La etiqueta debe colocarse en un lugar visible y no sobrepasar las dimensiones del recipiente. La cadena de custodia en original y dos copias debe acompañar a las muestras desde su toma, durante su traslado y hasta el ingreso al laboratorio. El laboratorio debe incluir una copia de esta cadena con los resultados de los análisis (Zuñiga, 2011).

5.1.5. Seguridad de la persona que realiza la toma de muestra

Las muestras medioambientales deben considerarse, en principio, como peligrosas para la salud de la persona que lleva a cabo la toma de muestra. Las muestras pueden tener propiedades tóxicas, corrosivas, explosivas e inflamables. Una protección mínima implica el cuidado de los ojos, el uso de guantes de látex o de otro tipo, y de botas y ropa adecuadas. A veces puede ser necesario emplear mascarillas y respiradores de oxígeno cuando el muestreo se realiza en pozos o áreas cerradas, y en acúmulos de residuos químicos. A veces puede ser necesario el uso de ropa protectora especial, como trajes de polietileno (Zuñiga, 2011).

5.2 Preparación de la muestra

5.2.1 Extracción y separación del analito de interés de la matriz de la muestra

Para la mayoría de los análisis, es necesario separar el analito de interés de la matriz de la muestra (es decir, suelo, sedimentos, agua). La extracción del analito puede ser realizada utilizando alguno de los siguientes métodos:

- Extracción del analito con un solvente
- Mediante calentamiento de la muestra
- Purgando la muestra con un gas inerte

Los solventes tienen diferentes eficiencias de extracción. Así al extraer un analito de una muestra utilizando dos solventes diferentes pueden dar resultados diferentes. La elección del solvente está determinada por muchos factores tales como costo, calidad espectral, regulaciones del método, eficiencia de extracción, toxicidad, y disponibilidad.

El cloruro de metileno ha sido el solvente utilizado en muchos análisis de semivolátiles debido a su alta eficiencia de extracción, y bajo costo. Los solventes clorofluorocarbonados, tales como el triclorotrifluoropentano (Freón 113) han sido usados antiguamente para análisis de grasas y aceites debido a su calidad espectral (no absorbe radiación en la región de lectura del espectro infrarrojo comprendido en los 2930 cm^{-1}) y su baja toxicidad en humano pero la EPA restringió el uso de los clorofluorocarbonados, debido a su efecto perjudicial sobre la capa de ozono. El tetracloroetano, y el tetracloruro de carbono fueron los reemplazantes durante algunos años, pero debido a su potencial cancerígeno, su uso fue prohibido en todo el mundo.

En cuanto a la exposición del solvente de extracción con la matriz, dos métodos son los más habituales, extracción líquido-líquido y la extracción por sonicación (EPA 3550). Otra alternativa es la extracción Soxhlet que tiene la particularidad de exponer la matriz un gran número de veces a solvente fresco. En algunos casos los extractos son filtrados, secados y concentrados antes de ser analizados (Cámara Argentina de Laboratorios Independientes Bromatológicos Ambientales y Afines, 2014).

5.2.2 Remoción de compuestos de interferencia

Las etapas de remoción de interferencias de la muestra son un paso importante en los métodos que son muy sensibles a las interferencias de sustancias orgánicas que no son del petróleo. Algunos compuestos polares, tales como grasas de plantas y animales, proteínas, y pequeñas moléculas biológicas pueden ser inadecuadamente identificados como constituyentes del petróleo. Las técnicas de limpieza (Clean up) del extracto se utilizan para removerlos.

Los objetivos de las etapas de limpieza del extracto (Clean Up) incluyen algunos de los siguientes puntos:

- Remoción de los compuestos que no son del petróleo.
- Aislamiento de fracciones particulares del petróleo.
- Concentración del analito de interés.

En una situación ideal, son removidos solamente los compuestos de interferencia, pero en realidad, algunos constituyentes polares del petróleo pueden también ser removidos.

Existen dos técnicas que son utilizadas para eliminar las interferencias de los extractos del petróleo. En una técnica, los compuestos de interferencia son removidos pasando el extracto a través de una columna de vidrio llena con un material adsorbente como por ejemplo alúmina, sílica gel. Mientras que, en una segunda, se mezcla el extracto con el adsorbente suelto, que luego se remueve por filtración (Cámara Argentina de Laboratorios Independientes Bromatológicos Ambientales y Afines, 2014).

5.3 Medición y cuantificación de los analitos de hidrocarburos del petróleo

Una vez concluida la preparación de la muestra, se realiza la cuantificación, existiendo diversos métodos para la detección y cuantificación de los hidrocarburos del petróleo:

- Cuantificación de los HTP;
- Cuantificación de un grupo de compuestos de hidrocarburos del petróleo;
- Cuantificación de los componentes individuales.

Las mediciones de los HTP son efectuadas para determinar la cantidad total de hidrocarburos presentes en la muestra. Hay una amplia variedad de métodos para HTP, se definen por el método usado para analizarlos y no hay un método particular que dé una precisa y exacta medición de los HTP para todos los tipos de contaminación.

La cuantificación de componentes separados o de un grupo de componentes tales como los BTEX y/o los HAPs o de algún otro componente en particular se realiza utilizando técnicas cromatográficas.

Los métodos cromatográficos ofrecen un sistema de análisis que permiten obtener información extra de los cromatogramas, como ser perfil del compuesto y concentraciones de alguno de los componentes

individuales. Utilizan solventes económicos, en baja cantidad y que no afectan tanto el medio ambiente. Como desventaja el equipamiento es más caro, y el proceso más lento.

En todos los métodos analíticos las mediciones están afectadas de un error, ya sea pérdidas por volatilidad, pérdidas de componentes por encubrimiento con el frente de solvente, insolubilidad de algunos componentes o por quedar los más pesados sin eluir de la columna. Por esto, es importante en la posterior interpretación de los resultados, ser cuidadoso y conocer los límites del método analítico utilizado (Instituto argentino del petróleo y el gas, 2009).

A continuación, se hace una breve descripción de las metodologías analíticas empleadas según legislación de la provincia de Chubut:

METODO EPA 3550 C/8270 D - Hidrocarburos aromáticos policíclicos

La norma EPA 3550 C consiste en un método ultrasónico para extraer compuestos orgánicos no volátiles y semivolátiles de sólidos como suelos, lodos y desechos. Se divide en procedimientos según la concentración de compuestos orgánicos: de baja concentración para componentes orgánicos individuales que se espera sean menores o iguales a 20 mg/kg, utiliza el tamaño de muestra más grande y tres extracciones en serie (las concentraciones más bajas son más difíciles de extraer); y de media/alta concentración para los componentes orgánicos individuales esperados en más de 20 mg/kg, usa la muestra más pequeña y una sola extracción. Los extractos deben someterse a una limpieza antes del análisis.

La Norma EPA3510 es aplicable a la extracción y concentración de compuestos orgánicos insolubles en agua o ligeramente solubles en agua a partir de muestras acuosas. Un volumen medido de muestra se extrae con disolvente utilizando un embudo separador. El extracto se seca, se concentra y, si es necesario, se intercambia en un disolvente compatible con análisis posteriores. La extracción del embudo separador utiliza cristalería relativamente barata y es bastante rápida (tres extracciones de 2 minutos seguidas de filtración), pero requiere mucha mano de obra, utiliza volúmenes bastante grandes de disolvente y está sujeta a problemas de emulsión. Se debe utilizar el método 3520 si se forma una emulsión entre las fases de la muestra de disolvente, que no puede romperse mediante técnicas mecánicas.

La Norma EPA3520 es aplicable a la extracción y concentración de compuestos orgánicos insolubles en agua o ligeramente solubles en agua a partir de muestras acuosas. Un volumen medido de muestra se extrae con un disolvente orgánico en un extractor líquido-líquido continuo. El disolvente debe tener una densidad mayor que la de la muestra. El extracto se seca, se concentra y, si es necesario, se intercambia en un disolvente compatible con análisis posteriores. Los extractores continuos son excelentes para muestras con partículas (de hasta un 1% de sólidos) que causan emulsiones, proporcionan una extracción más eficiente de analitos que son más difíciles de extraer y una vez cargados, no requieren manipulación práctica. Sin embargo, requieren cristalería más cara, utilizan volúmenes bastante grandes de disolvente y el tiempo de extracción es bastante largo (6 a 24 horas).

La norma EPA 8270 D consiste en un método para cuantificar la mayoría de los compuestos orgánicos neutros, ácidos y básicos que son solubles en cloruro de metileno (u otros disolventes adecuados siempre que se puedan generar los datos de rendimiento deseados) y que pueden eluirse, sin derivatización, como picos agudos de una columna capilar de cromatografía de gases de sílice fundida recubierta con una silicona ligeramente polar. Dichos compuestos incluyen HAP, hidrocarburos clorados y pesticidas, ésteres de ftalato, ésteres de organofosforados, nitrosaminas, haloéteres, aldehídos, éteres, cetonas, anilinas, piridinas, quinolinas, compuestos nitro aromáticos y fenoles, incluidos nitrofenoles.

Los compuestos semivolátiles se introducen en el GC / MS inyectando el extracto de la muestra en un GC equipado con una columna capilar de sílice fundida de calibre estrecho. La columna del GC tiene una temperatura programada para separar los analitos, que luego se detectan con un MS conectado al GC. Los analitos eluidos de la columna capilar se introducen en el MS a través de un separador de chorro o una conexión directa. La identificación de los analitos objetivo se logra mediante la comparación de sus espectros de masas con los espectros de impacto de electrones (o como el impacto de electrones) de estándares auténticos. La cuantificación se logra comparando la respuesta de un ion principal (cuantificación) en relación con un patrón interno utilizando una curva de calibración adecuada para la aplicación en estudio.

EPA 5021 A/ EPA 8260 D - Compuestos aromáticos volátiles (VOC) - BTEX

La norma EPA 5021 A consiste en un método que describe el muestreo Headspace Sampling, que evita que los residuos no volátiles de la muestra entren en el Cromatógrafo de Gases manteniéndolos en un vial y transfiriendo los componentes volátiles al inyector y columna. Se basa en el equilibrio de compuestos orgánicos volátiles (COV) en muestras de suelo/sedimento, desechos sólidos, acuosas y líquidas miscibles en agua para su determinación por cromatografía de gases (GC) o cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS).

Para muestras de suelo de baja concentración: se recolectan aproximadamente 2 g de suelo con una herramienta de extracción del tamaño apropiado y se colocan en un frasco de vidrio con tapa de rosca o un sello de engarzado previamente pesado, y luego se sella el frasco. Dependiendo de los analitos de interés, la muestra de suelo se puede conservar mediante la adición de un conservante químico que modifique el pH (por ejemplo, bisulfato de sodio, fosfato trisódico) antes de sellar el vial de la muestra.

Para muestras de suelos de alta concentración u otros materiales sólidos: se recolecta una porción representativa del suelo con una herramienta de extracción del tamaño adecuado y se coloca en un vial de vidrio VOA repesado y luego se sella el vial. La muestra de suelo puede conservarse mediante la adición de un disolvente de extracción (por ejemplo, metanol) en el momento de la toma de muestras o al recibirla el laboratorio. En el laboratorio, el extracto de metanol se diluye luego con la matriz utilizada para los estándares de calibración (agua de reactivo libre de orgánicos o la solución modificadora de la matriz) y se analiza como una muestra acuosa.

Para las muestras de suelo, se recogen alícuotas adicionales en viales VOA para la determinación del peso seco. En el laboratorio, los viales se rotan para permitir la difusión de los estándares internos y sustitutos por toda la matriz. Los viales se colocan en el carrusel de muestreadores automáticos del analizador de espacio de cabeza y se mantienen a temperatura ambiente. Aproximadamente 1 hora antes del análisis, los viales individuales se mueven a una zona calentada y se agitan mecánicamente mientras se mantiene la temperatura elevada, lo que permite que los COV se equilibren entre el espacio de cabeza, el líquido y las fases sólidas del vial. A continuación, el inyector automático presuriza el vial con helio y fuerza una parte de la mezcla de gas del espacio de cabeza hacia el cromatógrafo de gases a través de una línea de transferencia calentada, ya sea pasando a través de la entrada del GC o directamente conectada a la columna analítica a través de un conector inerte de bajo volumen muerto. El análisis determinante se realiza utilizando el método de GC o GC/MS.

La norma EPA 8260 D consiste en un método para determinar COV en una variedad de matrices de desechos sólidos. Es aplicable a casi todos los tipos de muestras, independientemente del contenido de agua, incluidos varios medios de captura de muestreo de aire, aguas subterráneas y superficiales, lodos acuosos, licores cáusticos, licores ácidos, disolventes residuales, residuos aceitosos, espumas, alquitranes,

residuos fibrosos, emulsiones poliméricas, tortas de filtración, carbones gastados, catalizadores gastados, suelos y sedimentos.

Los COV se introducen en el GC mediante diversas técnicas, como la mencionada anteriormente (espacio de cabeza estático automatizado por el Método 5021 para muestras sólidas y acuosas). Los analitos pueden introducirse directamente en una columna capilar, crio enfocar en una precolumna capilar antes de evaporarse instantáneamente a una columna capilar para su análisis, o desorberse de una trampa y enviarse a un puerto de inyección que funciona en modo dividido para su inyección en una columna capilar. La temperatura de la columna está programada para separar los analitos que luego se detectan con un MS conectado al GC. Los analitos eluidos de la columna capilar se introducen en el MS a través de una conexión directa o un divisor de flujo. La identificación de los analitos diana se logra comparando sus espectros de masas y tiempos de retención (RT) con los espectros de masas y RT de estándares conocidos para los compuestos diana. La cuantificación se logra comparando la respuesta de un ion principal (cuantificación) en relación con un estándar interno (IS) utilizando una curva de calibración adecuada para la aplicación prevista

TNRCC1005 - Hidrocarburos extractables de Petróleo (EPH)

La norma TNRCC1005 consiste en un método para determinar HTP en matrices sólidas y acuosas mediante GC. Se puede utilizar para el análisis cuantitativo de hidrocarburos de petróleo en los rangos de naftas y gasoil y porciones del rango de combustible más pesado y aceite lubricante, que tienen puntos de ebullición aproximados entre n-hexano (nC6) y n-pentatriacontano (nC35). El análisis se puede cortar en n-octacosano (nC28) cuando el medio ambiental de interés, o la supuesta fuente del HTP, no contiene hidrocarburos en el rango de punto de ebullición de hidrocarburos más pesados.

Este método reemplaza a la EPA 418.1. Los resultados de este método se utilizan para medir la concentración de HTP en la muestra recolectada y para evaluar la distribución relativa de los hidrocarburos de petróleo en la mezcla de HTP. El laboratorio incluye marcadores de n-alcanos, por ejemplo, nC6, n-dodecano (nC12), nC28 y nC35, en el análisis para ayudar al usuario de los datos a revisar el perfil cromatográfico para evaluar la distribución de los hidrocarburos en el HTP.

Este método no está destinado a la cuantificación de analitos diana individuales, como BTEX e hidrocarburos aromáticos polinucleares (PAH). Este método es una extracción de n-pentano seguida de un análisis de cromatografía de gases con detección de ionización de llama (GC/FID) que mide la concentración de hidrocarburos entre nC6 y nC35. El método utiliza una mezcla 1:1 de nafta sin plomo disponible comercialmente y combustible gasoil como estándares de calibración y los marcadores n-alcanos, nC6, nC12, nC28 y nC35, para establecer los límites del rango del punto de ebullición. Sin embargo, se pueden utilizar componentes de hidrocarburos individuales para los estándares de calibración. Generalmente, los resultados se informan para rangos de punto de ebullición nC6 a nC12, >nC12 a nC28 y >nC28 a nC35. La concentración de HTP se informa como la suma de todos los rangos de carbono, es decir, nC6 a nC35.

Alternativamente, cuando lo solicite el usuario de los datos antes del análisis, los resultados se pueden generar e informar utilizando los mismos marcadores de hidrocarburos que se encuentran en el método TNRCC 1006.

EPA 3010 A/ EPA 6010 D – Metales pesados

La norma EPA 3010 A consiste en un procedimiento de digestión que se utiliza para la preparación de muestras acuosas, extractos de EP y de procedimientos de movilidad, y desechos que contienen sólidos

en suspensión para su análisis, mediante espectroscopía de absorción atómica de llama (FLAA) o espectroscopía de plasma de argón acoplado inductivamente (ICP). El procedimiento se utiliza para determinar metales totales. Se calienta la mezcla de ácido nítrico y el material a analizar a reflujo en un vaso de precipitados Griffin tapado. Este paso se repite con porciones adicionales de ácido nítrico hasta que tome un color claro o hasta que su color se haya estabilizado. Una vez que se ha reducido en volumen, se calienta a reflujo con ácido clorhídrico y se lleva a volumen. Si la muestra llegara a secarse, debe desecharse y volver a prepararse.

La norma EPA 6010 D consiste en un método que describe determinaciones de elementos múltiples por ICP-OES utilizando sistemas ópticos secuenciales o simultáneos, y visualización axial o radial del plasma. La espectrometría de emisión óptica (ICP-OES) es una técnica espectrométrica utilizada para determinar oligoelementos en soluciones acuosas. En ICP-OES, una solución de muestra se aspira (es decir, se nebuliza) continuamente en una descarga de plasma de argón acoplada inductivamente, donde los analitos de interés se convierten en átomos o iones en fase gaseosa en estado excitado. A medida que los átomos o iones en estado excitado regresan a su estado fundamental, emiten energía en forma de luz en longitudes de onda que son características de cada elemento específico. La intensidad de la energía emitida en la longitud de onda elegida es proporcional a la concentración de ese elemento en la muestra analizada. Por tanto, al determinar qué longitudes de onda son emitidas por una muestra y sus respectivas intensidades, se puede cuantificar la composición elemental de la muestra dada en relación con un patrón de referencia.

Antes del análisis, las muestras acuosas y sólidas se solubilizan o digieren utilizando los métodos apropiados de preparación de muestras como el mencionado anteriormente (EPA 6010 A).

El mercurio no se analiza normalmente con este método y no se recomienda para análisis cuantitativos de bajo nivel; sin embargo, este método se puede utilizar como herramienta de detección (por ejemplo, antes del análisis mediante un método de bajo nivel cuando se esperan altas concentraciones de mercurio).

EPA 7470 A

La norma EPA 7470 A consiste en un procedimiento de absorción atómica de vapor frío aprobado para determinar la concentración de mercurio en extractos de procedimientos de movilidad, desechos acuosos y aguas subterráneas; también se puede utilizar para analizar ciertos residuos sólidos y de tipo lodo. Todas las muestras deben someterse a un paso de disolución adecuado antes del análisis. El método se basa en una técnica de absorción atómica de vapor frío, se basa en la absorción de radiación a 253,7 nm por vapor de mercurio.

El mercurio se reduce al estado elemental y se airea de la solución en un sistema cerrado. El vapor de mercurio pasa a través de una celda colocada en la trayectoria de la luz de un espectrofotómetro de absorción atómica. La absorbancia (altura máxima) se mide en función de la concentración de mercurio. El límite de detección típico para este método es 0,0002 mg/l.

5.4 Espectrometría de masas de relaciones isotópicas herramienta para el análisis forense

En la naturaleza, la variación en la proporción de isótopos estables es muy pequeña. Sin embargo, estos isótopos son muy importantes como trazadores, y pueden proporcionarnos una fuente de información abundante sobre los procesos que ocurren hoy o que han sucedido en el pasado. Esta posibilidad se hizo factible con el desarrollo de técnicas isotópicas, como la IRMS.

Esta técnica muestra el potencial para poder individualizar una gama de materiales de interés forense. Si bien IRMS muestra el potencial de ser una herramienta extremadamente poderosa para el trabajo de casos forenses, debe destacarse que la técnica se utilizará en combinación con las técnicas existentes y no se utilizará de forma aislada (Benson et al, 2005).

5.4.1 Descripción del equipo IRMS

Los espectrómetros de masas de relación isotópica (IRMS) son espectrómetros de masas especializados que producen mediciones precisas de las variaciones en la abundancia isotópica natural de isótopos estables. Estos instrumentos IRMS difieren de los espectrómetros de masas orgánicos convencionales, ya que no escanean un rango de masa en busca de iones de fragmento característicos para proporcionar información estructural sobre la muestra que se está analizando.

Los isótopos que comúnmente se miden por IRMS son carbono (isótopos: ^{13}C y ^{12}C), oxígeno (isótopos: ^{16}O , ^{17}O y ^{18}O), hidrógeno (isótopos: ^1H , ^2H), nitrógeno (isótopos: ^{14}N y ^{15}N) y azufre (isótopos: ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S y ^{36}S) (Benson et al, 2005). Es un detector muy sensible, capaz de producir mediciones altamente precisas de relaciones de isótopos con una desviación estándar en el rango de cuatro a seis cifras significativas (Meier-Augenstein, 1999).

Se requiere que las muestras a analizar se conviertan en gases simples como H_2 , CO_2 , N_2 y CO , dependiendo de la composición del material y los isótopos de interés para ser analizadas por IRMS. Este instrumento mide la proporción de iones que corresponden a estos gases.

Por ejemplo, en el análisis de las proporciones de isótopos de carbono, el espectrómetro de masas monitorea los iones con relaciones de masa a carga (m/z) de 44, 45 y 46 que corresponden a los iones producidos a partir de moléculas de CO_2 que contienen ^{12}C , ^{13}C , ^{16}O , ^{17}O y ^{18}O en varias combinaciones.

Las proporciones de isótopos, a niveles de abundancia natural, se miden en relación con los estándares internacionales que definen la escala de medición para isótopos particulares. Para que las proporciones de isótopos de las muestras de ensayo desconocidas sean trazables a los estándares internacionales, es un requisito previo utilizar estándares bien caracterizados (gas de trabajo y/o material sólido) cuyas proporciones de isótopos se hayan determinado (Carter y Barwick, 2011).

5.4.2 Componentes principales del IRMS y su funcionamiento

Como se observa en la Figura 14 los espectrómetros de masas utilizados para el análisis isotópico generalmente comprenden tres secciones principales: una fuente de ionización, un analizador de masas y un conjunto de colección de iones. Las muestras gaseosas para su análisis entran en la fuente de ionización. El impacto de la muestra con un haz de electrones enfocado en un entorno de alto vacío da como resultado la pérdida de electrones de las moléculas, produciendo iones positivos. Estos iones se aceleran fuera de la cámara y a través de un tubo de vuelo entre los polos de un electroimán, donde se separan de acuerdo con su relación masa-carga (m/z). Los iones son recolectados por una matriz colectora que generalmente consiste en tres (a veces hasta ocho) copas de Faraday (FC) (Benson et al, 2005).

La **Fuente de ionización**, en este caso de impacto electrónico, donde la muestra gaseosa (CO_2 , H_2 , N_2 , SO_2 , O_2 etc.) se ioniza (dando la especie molecular monocatiónica) por interacción con un haz de electrones de alta energía. Este tipo de Fuente de ionización se caracteriza por ser de alta eficiencia pudiendo, en los

modelos actuales, llegar a producir un ion por cada 3000 moléculas (un espectrómetro orgánico tipo cuadrupolo produce un ion por cada 100.000 moléculas) lo que permite medir cantidades ínfimas de muestra, en el intervalo de los picomoles (1×10^{-12} moles).

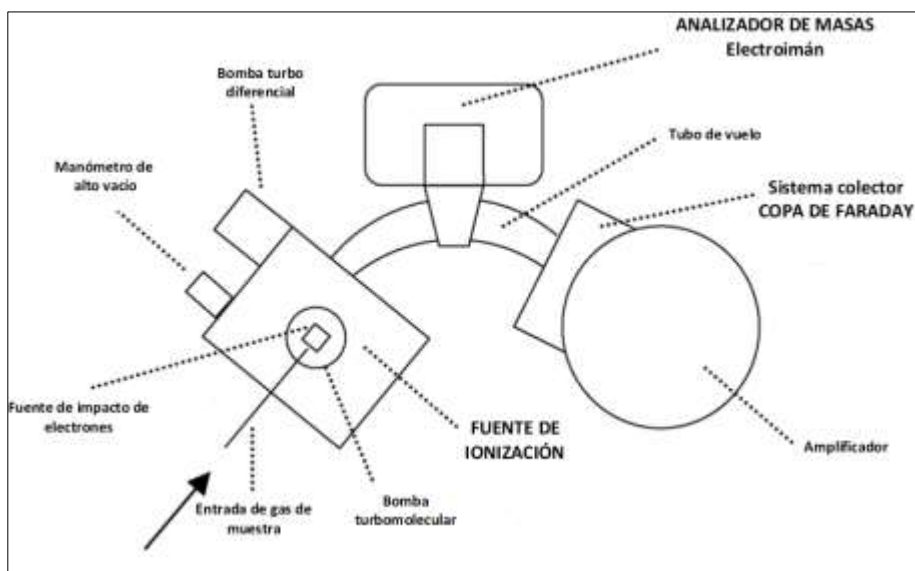
Posteriormente el **Analizador de masas**, en este caso magnético (electroimán), separa las diferentes moléculas mediante una aceleración del haz (de hasta 10Kv de voltaje de aceleración) y una posterior interacción por el campo magnético.

Así, para valores constantes de voltaje de aceleración, intensidad de campo magnético y carga de las moléculas, la “deflexión” o cambio de dirección que va a sufrir el haz incidente solo va a depender de las masas de las moléculas y por tanto de los isótopos presentes en ellas. Por ejemplo, para el caso de un haz inicial de CO_2 , a la salida del electroimán habría 3 haces, de masas de 44, 45 y 46.

Por último, el colector de iones, tipo **Copa de Faraday (FC)**, “contabiliza” los iones que llegan a él por medio de la pequeña intensidad de corriente que se produce al captar el electrón que le falta. Estas copas están dispuestas en posiciones fijas predeterminadas, y es la intensidad del campo magnético la que se varía para poder medir diferentes gases y por tanto diferentes masas, 2 y 3, para el Hidrógeno, 28 y 29 para el Nitrógeno, 44, 45 y 46 para CO_2 , 66 y 64 para SO_2 etc. ya que cada haz debe incidir en una de las copas sin que ni un solo ion pueda escapar a su detección por el espectrómetro. Un elevado vacío en todo el sistema (superior a 10^{-6} mbar) asegura un recorrido libre de los haces iónicos (Reyes, 2004).

Figura 14

Diagrama de los componentes principales de un instrumento IRMS



Fuente: Adaptado de (Benson et al, 2005)

Por lo tanto, las **FC** se colocan de modo que las principales corrientes de iones golpean simultáneamente el centro de la hendidura de entrada de las respectivas copas. Cada ion entrante contribuye con una carga. Ningún ion o electrón perdido puede entrar en la copa, y ninguna partícula secundaria formada por el impacto con las paredes internas de las copas sale de la misma.

Las corrientes de iones se monitorean continuamente, luego se amplifican, se digitalizan utilizando un convertidor de voltaje a frecuencia (VFC) y finalmente se transfieren a una computadora. La computadora

integra el área de pico para cada isotopómero o isómero isotópico y calcula las proporciones correspondientes. Por ejemplo, al analizar el CO₂, los datos consisten en tres trazas de iones para los diferentes isotopómeros: ¹²C¹⁶O₂, ¹³C¹⁶O₂ y ¹²C¹⁸O¹⁶O, con sus masas correspondientes en m/z 44, 45 y 46 (Benson et al, 2005).

Como se mencionará en el ítem **5.4.3**, previo al ingreso en la fuente de ionización de un IRMS, el analito debe convertirse en un gas simple, isotópicamente representativo de la muestra original ya que estos instrumentos están diseñados específicamente para medir con precisión pequeñas diferencias en la abundancia de las relaciones isotópicas como ²H/¹H, ¹³C/¹²C, ¹⁵N/¹⁴N y ¹⁸O/¹⁶O, para lo cual se necesita su conversión en gases simples como H₂, CO₂, N₂ y CO, dependiendo de la composición del material y los isótopos de interés (Carter y Barwick, 2011).

5.4.3 Sistemas de preparación de muestras para análisis IRMS

La preparación de muestras para el análisis de IRMS requiere que las muestras sólidas, líquidas o gaseosas se conviertan en gases puros (Michener y Lajtha, 2007). Existen una gran cantidad de sistemas de preparación de muestras cuya misión es la de convertir la muestra de interés (por ejemplo carbonatos, agua, materia orgánica, etc.) en los gases a analizar y disponerlos en la fuente de ionización del espectrómetro (Reyes, 2004).

Sistema de doble entrada (DI-IRMS)

Las muestras a analizar se convierten en gases simples por fuera del sistema. Para esta preparación se utiliza un aparato especialmente diseñado que incluye líneas de vacío, bombas de compresión, concentradores, hornos de reacción y equipos de micro destilación. La técnica requiere de mucho tiempo y muestras más grandes, y la presencia de contaminación y fraccionamiento isotópico pueden ocurrir en cada uno de esos pasos (Benson et al, 2005).

Sistema de flujo continuo (CF-IRMS)

En este sistema, si las muestras son sólidas (por ejemplo, suelo, material animal o vegetal) se queman antes de entrar en la columna cromatográfica (Michener y Lajtha, 2007). Este sistema comprende dos tipos de análisis: Análisis de isótopos estables a granel (BSIA) o un Análisis de isótopos de compuestos específicos (CSIA) (Benson et al, 2005).

El instrumento para BSIA consiste en un analizador elemental acoplado con un espectrómetro de masas de relación isotópica (EA/IRMS). Los valores isotópicos obtenidos de estos análisis representan la composición isotópica de todos los componentes de la mezcla en su conjunto. El analizador elemental es un equipo de preparación de muestras donde se efectúa la conversión de la muestra de interés en gases simples para el análisis en IRMS.

La preparación de muestras para BSIA implica pesar las muestras en cápsulas de plata o estaño, y luego cargarlas en un carrusel muestreador automático. Allí las muestras se purgan con helio para evitar la introducción de trazas de agua, oxígeno y nitrógeno. Existen dos instrumentos periféricos de preparación de muestras para el análisis de isótopos estables a granel: Combustión cuantitativa a alta temperatura o Conversión cuantitativa a alta temperatura (Benson et al, 2005).

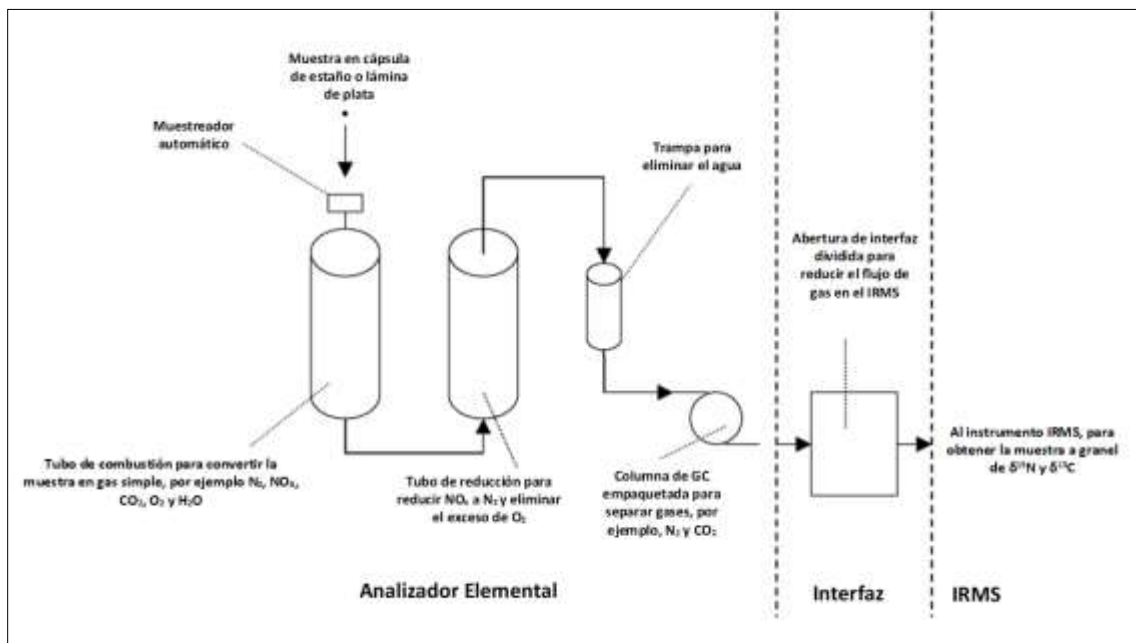
Los **analizadores elementales (EA) de combustión** se utilizan para el análisis de las proporciones de isótopos de nitrógeno, carbono y azufre de muestras a granel. La muestra para el análisis, sellada en una cápsula de estaño, cae automáticamente del carrusel a un tubo de combustión que contiene un catalizador de oxidación y otros materiales. Un pulso de oxígeno reemplaza temporalmente el gas portador de helio. Una combustión flash de la muestra sólida a N_2 , NO_x , CO_2 , O_2 y agua (H_2O) eleva la temperatura de 1000 a 1700 °C. Los productos de combustión se barren en un tubo de reducción (aproximadamente a 600 °C) para reducir el NO_x a N_2 y eliminar el exceso de O_2 . Las muestras luego pasan a través de una trampa para eliminar el H_2O .

Los gases del analito (por ejemplo, N_2 y CO_2) se separan entre sí y también las impurezas en una columna GC empacutada. Una pequeña fracción del efluente de la columna GC ingresa al IRMS a través de una interfaz dividida abierta a través de un tubo capilar para su análisis. La función principal de la interfaz es reducir el flujo de gas del EA a un flujo apropiado para el IRMS.

En general, el nitrógeno y el carbono se analizan juntos a partir de la misma muestra, y el azufre se analiza por separado. La Figura 15 ejemplifica lo mencionado anteriormente, en ella se muestra un esquema de un analizador elemental de combustión flash en serie con una interfaz y un IRMS para el análisis de las relaciones de isótopos de nitrógeno y carbono de muestras a granel (Benson et al, 2005).

Figura 15

Esquema de EA de combustión flash en serie con una interfaz e IRMS para el análisis de isótopos de N y C de muestras a granel.



Fuente: Adaptado de (Benson et al, 2005)

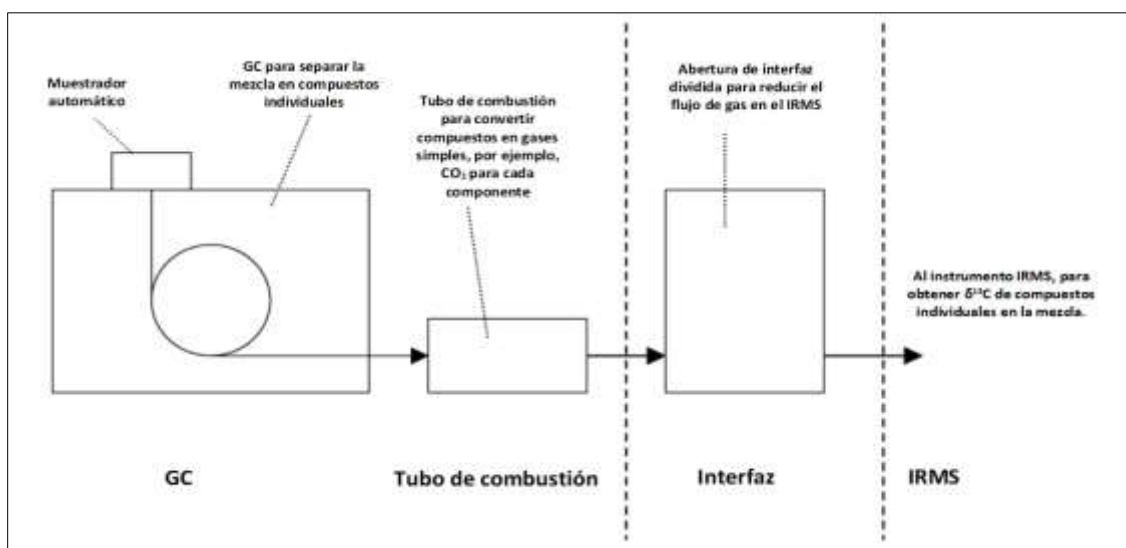
Los **analizadores elementales (EA) de conversión de alta temperatura (TC/EA)** se utilizan para el análisis de las proporciones de isótopos de hidrógeno y oxígeno de muestras a granel. La muestra para el análisis se sella en una cápsula de plata. La muestra se deja caer desde el muestreador automático hacia el tubo de reacción, donde comienza la conversión pirolítica a alta temperatura. La muestra se convierte en gases H_2 y CO . Las temperaturas de reacción oscilan entre 1100 °C, hasta temperaturas superiores a 1450 °C.

Los gases del analito, H_2 y CO , se separan en una columna GC empaquetada. Luego, los gases ingresan al IRMS para su análisis a través de una interfaz. Solo una pequeña porción de los gases del analito (por ejemplo, el 0,3%) entra en el IRMS. Las proporciones de isótopos de hidrógeno y oxígeno se pueden medir en el mismo análisis (Benson et al, 2005).

En la técnica de **Análisis isotópico de compuestos específicos (CSIA)** se miden las relaciones isotópicas de compuestos individuales dentro de la muestra (Figura 16), la sustancia a analizar se disuelve en un solvente orgánico y se inyecta automáticamente en el cromatógrafo gaseoso (GC). Las mezclas orgánicas complejas se separan en la columna GC capilar. Los picos separados basales son la base para el CSIA de alta precisión, ya que las proporciones de isótopos no se pueden determinar con precisión a partir del examen parcial del pico de GC. Un divisor al final de la columna GC envía un 95% de la muestra a un tubo de combustión o pirólisis. El resto se envía a un detector FID opcional, trampa de iones MS, o se ventila a la atmósfera.

Figura 16

Esquema general de un GC/IRMS para análisis de relaciones isotópicas de carbono.



Fuente: Adaptado de (Benson et al, 2005)

Como en los análisis a granel, se requiere de dos sistemas que efectúen la conversión de la muestra a un gas simple para su análisis por IRMS. Al medir proporciones de isótopos de nitrógeno y carbono, los compuestos liberados pasan a un tubo de combustión que contiene un catalizador de oxidación y otros materiales, donde se produce la combustión cuantitativa de los compuestos orgánicos a CO_2 , H_2O y compuestos de nitrógeno. Los productos de combustión pasan a un tubo de reducción para reducir el NO_x a N_2 y eliminar el exceso de O_2 . Las muestras luego pasan a través de una trampa para eliminar el H_2O . Los gases del analito pasan al IRMS a través de una interfaz. Los valores de relación de isótopos de nitrógeno y carbono no se pueden medir en la misma muestra.

Cuando se miden las proporciones de isótopos de nitrógeno, el CO_2 debe eliminarse de la fuente, ya que los iones formados a partir del CO_2 interfieren con la medición de las proporciones de isótopos de nitrógeno. La eliminación de CO_2 se logra mediante atrapamiento criogénico. Por otra parte, al medir proporciones de isótopos de hidrógeno y oxígeno, los componentes que se liberan del GC pasan al reactor de hidrógeno o de oxígeno, dependiendo de las proporciones que se pretendan medir.

Las muestras se convierten cuantitativamente en gases H_2 o CO . La muestra pasa a través de una trampa para eliminar el H_2O y el gas del analito continúa hacia el IRMS a través de la interfaz. Las proporciones de isótopos de hidrógeno y oxígeno no se pueden medir en la misma muestra (Benson et al, 2005).

5.4.4 Sistemas de introducción de muestras al IRMS

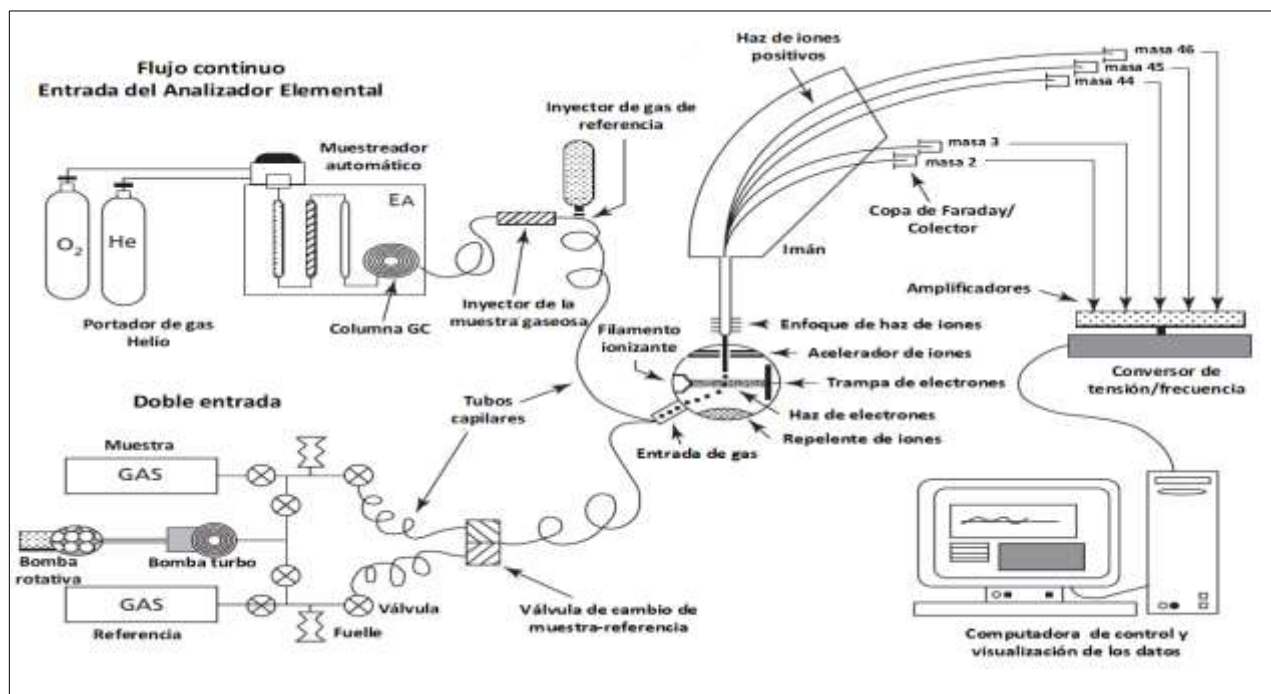
Las técnicas de introducción de muestras para el análisis de IRMS son:

- Sistema de doble entrada (DI-IRMS)
- Sistema de flujo continuo (CF-IRMS): que comprende un Análisis de isótopos estables a granel (BSIA) o un Análisis de isótopos de compuestos específicos (CSIA).

En general, la precisión es mayor cuando las muestras se analizan con un sistema de doble entrada. Pero un sistema de flujo continuo permite a un investigador introducir múltiples muestras de componentes (por ejemplo, aire atmosférico, suelo, hojas) y obtener información isotópica para elementos o compuestos individuales dentro de la mezcla. Los avances en instrumentación, particularmente después del desarrollo de CF-IRMS con respecto a la automatización de muestras, han aumentado en gran medida la accesibilidad de la espectrometría de masas fuera de los campos de la geoquímica y la química física. Ya sea que el sistema sea DI-IRMS o CF IRMS (Figura 17), los componentes básicos del IRMS se mantienen y solo se diferenciarán por el sistema de entrada.

Figura 17

Representación esquemática de las interfaces de flujo continuo (arriba) y doble entrada (abajo) a la fuente de iones de un espectrómetro de masas de relación isotópica (centro)



Nota: Los gases ionizados que salen de la cámara de ionización se aceleran y enfocan (con la ayuda del imán) hacia la matriz del colector. No se encuentra a escala

Fuente: Adaptado de (Michener y Lajtha, 2007)

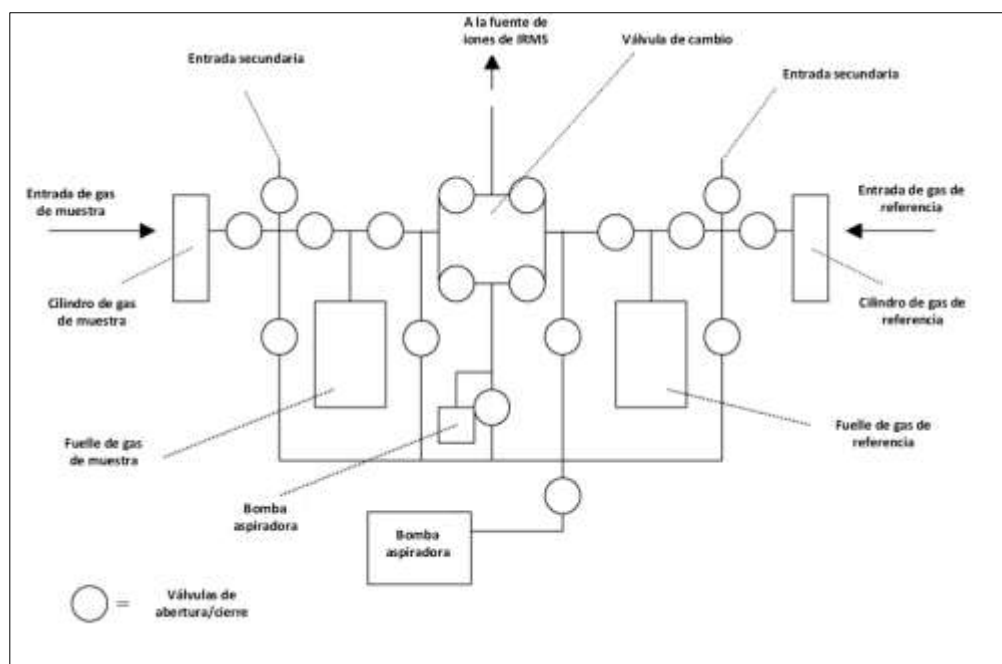
Las muestras se introducen en el espectrómetro de masas a través del sistema de entrada como un gas. El aspecto más importante del sistema de entrada es el uso de tubos capilares para asegurar que no haya separación (fraccionamiento) de isótopos durante la introducción de los gases en el espectrómetro de masas. Si la trayectoria libre media (vuelo sin colisión con otras moléculas) es larga, las moléculas se moverán de acuerdo con el flujo molecular y se separarán, dejando los isótopos más pesados en el depósito, mientras que los isótopos más ligeros fluyen hacia el espectrómetro de masas. El tubo capilar induce un flujo viscoso, en el que hay muchas colisiones moleculares y, por lo tanto, no hay fraccionamiento porque la muestra está bien mezclada (Michener y Lajtha, 2007).

Sistema de doble entrada (DI-IRMS)

Como se ha mencionado anteriormente, una vez preparado el gas puro de la muestra se admite en el IRMS y fluye a través de un depósito de volumen variable, denominado fuelle, Figura 18. El gas de referencia también se admite en el espectrómetro de masas a través de un sistema de fuelle. El sistema de fuelles permite realizar comparaciones de muestras y referencias en circunstancias generalmente idénticas (condensar o expandir para igualar presión entre el gas de muestra y el de referencia). Los fuelles están conectados a la fuente de ionización del espectrómetro de masas a través de una línea de entrada capilar. Un sistema de válvulas, conocido como la válvula de cambio, entre los capilares y el espectrómetro de masas, se utiliza para alternar los efluentes capilares entre la fuente del espectrómetro de masas y una línea de residuos, la muestra fluye a través de una válvula de cambio, que deriva un gas (ya sea la muestra o el estándar de trabajo) para "desperdiciar" y el otro hacia la fuente de iones.

Figura 18

Secciones principales de un sistema de doble entrada



Fuente: Adaptado de (Benson et al, 2005)

Este sistema mantiene un flujo constante de ambos gases a través de los capilares y permite medidas directas y repetidas (generalmente 10 réplicas de cada muestra) de la muestra y estándar en condiciones idénticas de temperatura y presión, produciendo una precisión muy alta (en aire: 0,01‰ para ^{13}C , 0,03‰ para ^{18}O y 0,05‰ para ^{15}N) (Michener y Lajtha, 2007).

Sistema de flujo continuo (CF-IRMS)

En un sistema de flujo continuo, las muestras se transportan en una corriente de gas de helio a través de una columna cromatográfica hacia la fuente de iones del IRMS. El operador establece el momento de enviar el eluyente de interés a través de una válvula (por ejemplo, CO_2) al espectrómetro de masas, mientras que otros gases (por ejemplo, N_2) se envían a los desechos. Por lo general, cada muestra solo se mide una vez. La precisión suele ser un orden de magnitud menor que en el sistema DI-IRMS (por ejemplo, 0,07‰ para ^{13}C , 0,1‰ para ^{18}O y 0,2‰ para ^{15}N).

En la fuente de ionización, los electrones se liberan bajo alto vacío ($\sim 10^{-8}$ torr) donde un cable de tungsteno se calienta eléctricamente. Los electrones son acelerados por potenciales electrostáticos a una energía entre 50 y 150 eV antes de ingresar en la fuente de ionización, donde impactan al gas de muestra, formando partículas cargadas positivamente. El haz de iones resultante es repelido por un campo eléctrico hacia un tubo de vuelo, se acelera aún más a 3-10 kV y se enfoca con dos placas paralelas para formar un haz delgado.

Luego, el haz de iones ingresa al analizador de masas, donde un campo magnético perpendicular a la trayectoria de vuelo dobla los haces (iones cargados positivamente repelidos), y el haz de isótopos más ligero se dobla más que el haz de isótopos más pesado porque el radio de curvatura es proporcional a la raíz cuadrada de la relación masa-carga (Vm/z). Los iones de masa idéntica se enfocan una vez más pasando a través de una abertura denominada división a.

Los haces producidos son picos anchos y planos, lo que hace que el sistema sea insensible a la deriva. Los picos anchos también aseguran una captura óptima en las copas de Faraday especializadas del detector de iones. Actualmente, los espectrómetros de masas de relación de isótopos tienen tres o más copas de Faraday, posicionadas para capturar masas específicas (por ejemplo, 44, 45, 46) simultáneamente. Las copas de Faraday son tubos metálicos largos y estrechos que evitan que los iones o electrones secundarios reboten; sus superficies internas están recubiertas con oro o grafito coloidal para reducir la emisión de electrones secundarios, y se combinan con placas supresoras de electrones para repeler las que se producen. Las copas están conectadas a tierra a través de una resistencia óhmica alta. La corriente iónica que fluye a través de la resistencia crea un voltaje que se utiliza como salida del espectrómetro de masas. Este voltaje se alimenta al sistema informático, que convierte la intensidad relativa de la señal en una relación, y luego un valor δ en partes por mil en relación con un estándar (Michener y Lajtha, 2007).

Este sistema de flujo continuo (CF-IRMS) comprende dos tipos de análisis: Análisis de isótopos estables a granel (BSIA) o un Análisis de isótopos de compuestos específicos (CSIA).

El instrumento para **Análisis de isótopos estables a granel (BSIA)** consiste en un analizador elemental acoplado con un espectrómetro de masas de relación isotópica (EA/IRMS). Los valores isotópicos obtenidos de estos análisis representan la composición isotópica de todos los componentes de la mezcla en su conjunto. La técnica EA-IRMS, que utiliza gas He como portador, permite un análisis isotópico estable más rápido y simplificado de una variedad de tipos de muestras, algunas de las cuales anteriormente han sido difíciles de analizar. Un proceso unificado de preparación de muestras, purificación de gases y espectrometría de masas en línea ha mejorado significativamente la capacidad de

adquirir grandes cantidades de datos isotópicos estables. Esta mejora se realizó primero para los isótopos N y C para los cuales los métodos convencionales eran difíciles y tediosos, particularmente para muestras con bajas concentraciones de N y C. Como resultado, la técnica ha sido ampliamente aceptada para el análisis rutinario de las relaciones $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ y $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$.

El análisis isotópico del azufre por EA-IRMS llegó mucho más tarde, a pesar de haber sido teóricamente posible desde el principio. Ahora es una metodología analítica establecida, idealmente adecuada para determinar las relaciones $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ en la mayoría de los tipos de muestras portadoras de S, siendo el límite principalmente para materiales ricos en C con un bajo contenido de S (< 0,1 % en peso) (Grassineau, 2006).

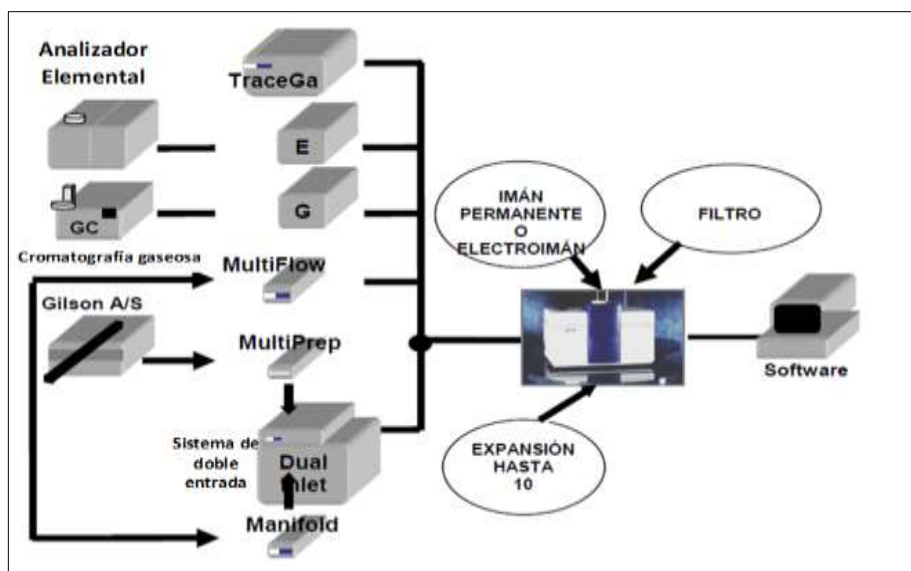
En la técnica de **Análisis isotópicos de compuestos específicos (CSIA)** se miden las relaciones isotópicas de compuestos individuales dentro de la muestra. Es necesario eliminar las interferencias para lograr mediciones precisas. Fue en el año 1988 que los sistemas GC/IRMS se hicieron disponibles comercialmente. Desde entonces, los sistemas se han mejorado y ampliado para incluir el análisis de nitrógeno, oxígeno y, más recientemente, las proporciones de isótopos de hidrógeno (Benson et al, 2005).

En resumen, mientras que el DI-IRMS generalmente, es el método más preciso para mediciones de relación isotópica estable, el sistema CF-IRMS ofrece una preparación de muestras en línea, tamaño de muestra más pequeño, análisis simple y más rápido, mayor rentabilidad y la posibilidad de interactuar con otras técnicas de preparación, incluido el análisis elemental (EA), la cromatografía de gases (GC) y, más recientemente, la cromatografía líquida (LC). Por estas razones, la mayoría de las investigaciones forenses aplican el sistema CF-IRMS. Este último, se utilizó originalmente para la medición de isótopos de nitrógeno, pero se ha ampliado para incluir carbono y azufre, y más recientemente proporciones de isótopos de oxígeno e hidrógeno (Benson et al, 2005).

Luego de la revisión de los equipos IRMS, se puede indicar que los fabricantes actuales de espectrómetros permiten realizar una configuración modular del equipo, Figura 19, para que cada usuario pueda adquirir solo aquellos sistemas de preparación y aquellos componentes del espectrómetro que necesita para realizar el análisis de un determinado tipo de muestras, permitiendo posteriormente ampliar el equipo según sus nuevas necesidades (Reyes, 2004).

Figura 19

Esquema de configuración modular del equipamiento IRMS según necesidad del usuario.



Fuente: Adaptado de (Reyes, 2004)

5.5 Aplicaciones ambientales de IRMS

Entre las aplicaciones de IRMS se encuentra la determinación del origen de los derrames de petróleo y otras formas de contaminación en el medio ambiente. El análisis elemental de espectrometría de masas de resolución isotópica (EA-IRMS) de isótopos estables $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ en petróleo a granel se utiliza en la toma de huellas digitales de petróleo como análisis confirmatorio de la evaluación de biomarcadores.

El valor $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ de las muestras de petróleo y derrames debe ser equivalente en caso de que estén relacionadas con la misma fuente. Sin embargo, el fraccionamiento isotópico podría ocurrir durante los procesos de meteorización cambiando la huella isotópica original, lo que llevaría a un aumento en la relación $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ en comparación con los valores de la fuente original, un aumento que es más evidente en las moléculas ligeras. Por lo tanto, la resolución a nivel molecular se hace necesaria cuando pueden ocurrir procesos de meteorización. En este sentido, el CSIA del GC-IRMS es más útil porque permite determinar el $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ de biomarcadores específicos. Se han publicado varias aplicaciones de la relación $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ a la toma de huellas digitales de derrames de petróleo, siendo el GC-IRMS particularmente útil en el caso de productos refinados como la gasolina que podrían contener fuentes de diferentes materias primas y podrían ser difíciles de evaluar con los métodos convencionales GC y GC-MS (Bayona et al, 2015).

En particular, el análisis CSIA utilizando GC-IRMS se ha convertido en un método analítico empleado en muchas áreas de aplicación, particularmente para el análisis de isótopos de carbono. En ciencias ambientales, las principales aplicaciones incluyen: determinación de fuentes de contaminación a escala local, regional y global, identificación y cuantificación de procesos de biotransformación en diferentes escalas desde experimentación por lotes hasta sitios de campo contaminados, identificación y cuantificación de los procesos de biodegradación, los efectos de fraccionamiento isotópico en una variedad de muestras ambientales, entre otros. El espectro investigado de compuestos comprende principalmente n-alcenos, hidrocarburos aromáticos monocíclicos como benceno y tolueno, metil ter-butil éter (MTBE), HAP e hidrocarburos clorados como tetraclorometano, tricloroetileno y bifenilos policlorados (PCB) (Schmidt et al, 2004).

Como se ha mencionado en casos de contaminación por la industria petrolera, el análisis CSIA de alta precisión de GC-C-IRMS se utiliza para determinar el origen e identificar las fuentes de derrames de petróleo y contaminación por hidrocarburos, sustancias betuminosas transportadas por el océano, caracterización de residuos refractarios en sitios contaminados con petróleo pesado y para rastrear las fuentes de HAP en el medio ambiente (Meier-Augenstein, 1999).

El avance de la CF-IRMS y numerosas técnicas automatizadas de preparación en línea (por ejemplo, combustión, pirólisis, crioseparación) ha llevado a la capacidad de procesar aproximadamente 60-200 muestras por día, dependiendo del tipo de muestra. Cabe señalar, sin embargo, que las muestras todavía se purifican y se convierten en una fase gaseosa pura para su análisis, pero esto ahora se hace automáticamente en el sistema de entrada antes de que una muestra ingrese al espectrómetro de masas. Además de un análisis de muestras más rápido, las técnicas actuales requieren menos cantidad de muestras, por lo que permiten estudios a escala molecular. El menor tamaño de la muestra y el rendimiento más rápido de la muestra, además de un menor costo por muestra, también han llevado al uso de isótopos en estudios regionales a globales que integran procesos de ecosistemas a través de modelos (Michener y Lajtha, 2007).

5.6 Disponibilidad de laboratorios

A continuación, se describe la oferta actual de laboratorios para la técnica de Espectrometría de masa de relaciones isotópicas en Argentina.

5.6.1 INGEIS

El Instituto de Geocronología y Geología Isotópica es un centro de investigación y de servicios que depende del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEN) de la Universidad de Buenos Aires (UBA). Ubicado en la Ciudad de Buenos Aires en el Pabellón INGEIS de Ciudad Universitaria.

Al consultar con la responsable del Laboratorio de Isótopos Estables, la Lic. Estela Ducós, confirma la realización de los siguientes análisis isotópicos:

- ^{13}C en los compuestos de gas natural con un GC-IRMS
- ^{13}C y ^{15}N en materia orgánica (por ejemplo vegetales, músculos de animales etc.) con un EA-IRMS
- ^{13}C en bicarbonatos en aguas con un método offline y posterior medición en un IRMS de doble entrada
- ^{13}C y ^{18}O en carbonatos con un método offline y posterior medición en un IRMS de doble entrada
- ^{13}C y ^{18}O en aguas por espectroscopía laser

El laboratorio de isotopos estables cuenta con el siguiente equipamiento:

- GC (Cromatógrafo gaseoso) "Isolink Thermo Scientific Trace GC Ultra".
- EA (Analizador Elemental) "CHN EA 1108 Elemental Analyzer" de "Carlo Erba".
- MS (Espectrómetro de Masas) "Delta V Advantage" de "Thermo Scientific".
- LWIA "Liquid Water Isotope Analyzer" (Analizador de isótopos en agua líquida), de "Los Gatos Research, Inc".
- MS (Espectrómetro de Masas) "Mass Spectrometer Delta S" de "Finnigan MAT".

En la actualidad, respecto a los análisis que se realizan con métodos offline, durante la pandemia por COVID19, el equipo IRMS fue apagado a la espera de unos consumibles importados. Retomando el servicio, una vez finalizada la evaluación del equipo de medición.

5.6.2 CNEA

La Comisión Nacional de Energía Atómica cuenta con centros atómicos donde se llevan adelante la mayor parte de sus actividades, desde la investigación científica de base hasta la elaboración de soluciones tecnológicas de alto valor agregado.

El Centro Atómico Constituyentes (CAC), ubicado en San Martín, Buenos Aires, posee la misión de realizar investigación y desarrollo en las áreas de interés de la CNEA. Ello implica procurar la concreción de aportes sustantivos al crecimiento tecnológico nacional, materializando desarrollos e ingenierías propias en las áreas nuclear y no-nuclear, y la promoción continuada de actividades científicas, tecnológicas y académicas. Cuenta con laboratorios de áreas específicas, en especial en el laboratorio de Química se aborda la temática ambiental.

En cuanto a Química del agua y del suelo se realizan las siguientes actividades:

- Caracterización de agua superficial y subterránea
- Estudios en calidad de agua
- Evaluación ambiental en agua superficial, subterránea y suelos
- Diseño de planes de monitoreo
- Simulación de ensayos hidrodinámicos utilizando trazadores conservativos
- Uso de isótopos estables y radiactivos para análisis ambientales
- Modelización del transporte de contaminantes en sistemas acuosos y suelos.

Al consultar con el Gerente de Química de este centro, el Dr. Eduardo Gautier, confirma la reciente adquisición de dos espectrómetros de masas para isótopos estables, que fueron instalados a fines del año 2021 y tienen la capacidad para mediciones de isótopos de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre, pero aún no se realizaron mediciones de muestras ya que se encuentran en la etapa de puesta en marcha.

5.6.3 LIECA

El Laboratorio de Isótopos Estables en Ciencias Ambientales (LIECA) surge como iniciativa conjunta del Instituto Argentino de Nivología, Glaciología y Ciencias Ambientales (IANIGLA-CONICET) y la Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional San Rafael (UTN-FRSR). En funcionamiento desde 2017, e incorporado al Sistema Nacional de Espectrometría de Masas (MINCYT), desarrolla y apoya líneas de investigación que emplean a los isótopos estables como indicadores de procesos ecológicos.

LIECA ofrece análisis de isótopos estables para proyectos de investigación como también análisis específicos solicitados por unidades de investigación, organismos de administración y entes del sistema productivo. Entre las prestaciones, LIECA prepara muestras de colágeno óseo, hidroxiapatita ósea, para estudios de arqueología y ciencias cuaternarias. También el laboratorio prepara y analiza muestras de suelos no enriquecidos, sedimentos, plantas, y material orgánico con el fin de medir sus valores de ^{13}C y ^{15}N .

El laboratorio funciona en UTN FRSR (San Rafael, Mendoza). Cuenta con espectrómetro Thermo Scientific DELTA V Advantage acoplado vía la interface ConFlo IV a un Analizador Elemental Flash 2000. Si bien el equipo tiene diversas prestaciones, actualmente la configuración se focaliza en el análisis de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$, C:N en materiales orgánicos sólidos. Sus capacidades permiten ofrecer análisis de trazabilidad, procedencia, dietas, cadenas tróficas, perturbaciones ecológicas, entre otros. Sus proyectos se enfocan al desarrollo y generación de aspectos relacionados con el sector productivo, ya que además del impacto en proyectos de investigación, permite caracterizar productos alimenticios regionalmente. Asociado al laboratorio se ha incorporado una línea para extracción de colágeno e hidroxiapatita óseos que permiten estudios en paleociencias, principalmente paleontología, arqueología y Paleoecología.

6. ESTUDIO DE CASOS

A continuación, se muestran algunos ejemplos de la bibliografía internacional y regional que demuestran la aplicabilidad de los desvíos isotópicos al estudio de problemas de interés ambiental similares a los que pueden encontrarse en nuestra región. Se pretende, entonces, aportar dichas experiencias para contribuir a la resolución de problemas similares. En la Tabla 7 se presenta un resumen de los casos que luego se detallan en cuanto a la problemática que plantean y su resolución.

Tabla 7

Resumen de casos de estudios expuestos en este trabajo

Caso	Muestras	Análisis isotópico	Análisis químico	Análisis multivariado	Origen
1	Gasoil y naftas	$\delta^{13}\text{C}$			internacional
2	Petróleo	$\delta^{13}\text{C}$			internacional
3	Alquitrán	$\delta^{13}\text{C}$			internacional
4	Gasoil	$\delta^{13}\text{C}$		PCA y HCA	internacional
5	Petróleo	$\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{34}\text{S}$	Ni y V		internacional
6	Materia orgánica	$\delta^{13}\text{C}$			internacional
7	Alquitrán	$\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{34}\text{S}$			internacional
8	Gases coproducidos	$\delta^{34}\text{S}$			regional
9	Aguas	$\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$	Cl^- , SO_4^{-2} etc.	PCA	regional
10	Aguas	$\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$	Cl^-		regional

Fuente: Elaboración propia.

En la misma se resaltan las técnicas aplicadas y el origen de la información en cuanto al área geográfica en la cual se plantea el caso. En esta tabla, la columna de análisis químico y análisis multivariado solo se completa cuando hayan sido necesarias a los fines de concluir sobre el origen de la fuente.

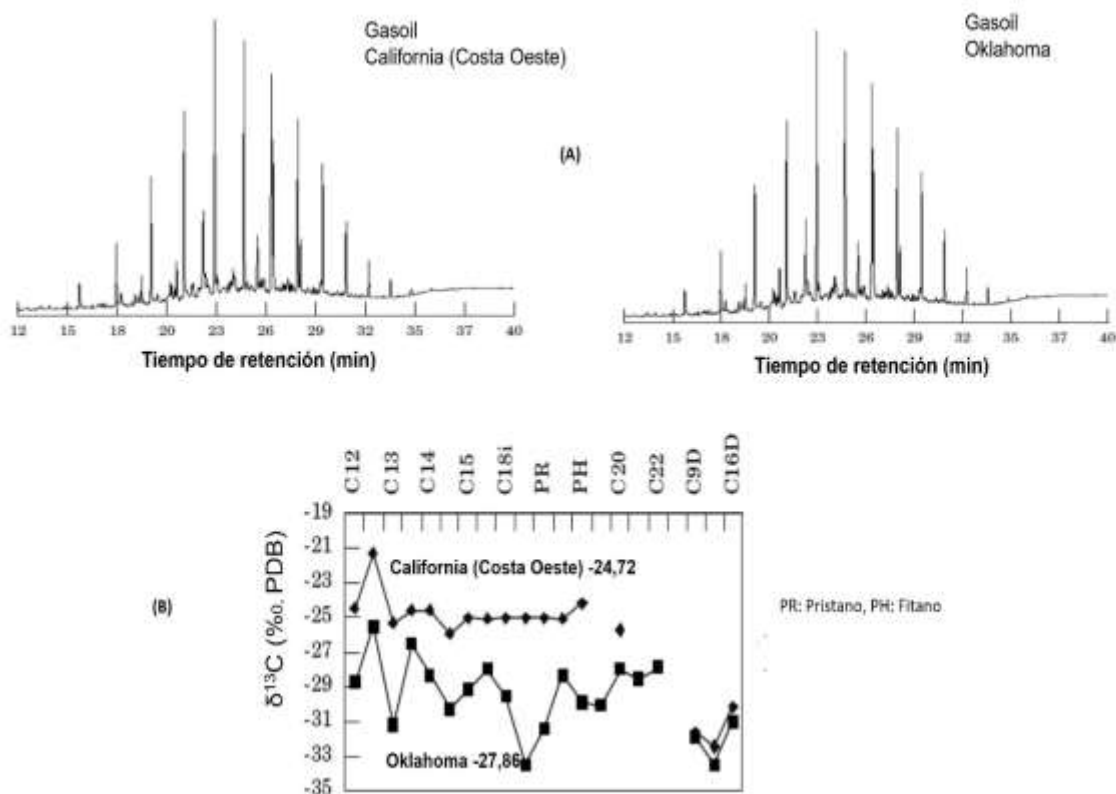
6.1 Estudios isotópicos con antecedentes internacionales

6.1.1 *Caso 1: Para correlacionar hidrocarburos derramados (subproductos del petróleo) en el medio ambiente con posibles fuentes sospechosas*

En este trabajo, se muestra la aplicación de la GC-IRMS para la correlación de subproductos del petróleo, debido a que los biomarcadores del petróleo crudo estaban ausentes o en baja concentración, lo cual dificultaba su análisis. Los resultados de este caso muestran que si los subproductos del crudo provienen de diferentes fuentes es posible diferenciarlos por su composición isotópica (Figura 20). Si bien, las huellas digitales de dos gasoiles, uno de California (Costa Oeste) y el otro de Oklahoma son similares, las composiciones isotópicas de carbono para los compuestos individuales muestran significativas diferencias entre ambos subproductos.

Figura 20

(A) Muestras de Gasoil con huellas cromatográficas similares. (B) $\delta^{13}\text{C}$ para los compuestos individuales de las muestras de Gasoil.



Fuente: Adaptado de (Philp et al, 2002)

Los autores demuestran que, además de ser distintas las composiciones isotópicas de los compuestos individuales, el promedio de las desviaciones estándar resulta ser marcadamente diferentes (24,72 ‰ y 28,86 ‰, respectivamente). Otro de los ejemplos, se refiere a naftas de diferente origen cuyos cromatogramas (GC-FID) presentar señales (picos) coeluyentes, o sea con varios compuestos superpuestos con iguales tiempos de retención en concentraciones variables. En este caso, la huella isotópica de estas naftas muestra que provienen efectivamente de diferentes fuentes de petróleo. En este sentido, la GC-IRMS permite la determinación de la composición isotópica de carbono e hidrogeno de compuestos individuales, de tal forma de obtener huellas digitales isotópicas para su uso en estudios de correlación con posibles fuentes. Además, aún en presencia de biomarcadores del petróleo puede actuar como herramienta complementaria de ellos para enriquecer el análisis de los resultados (Philp et al, 2002).

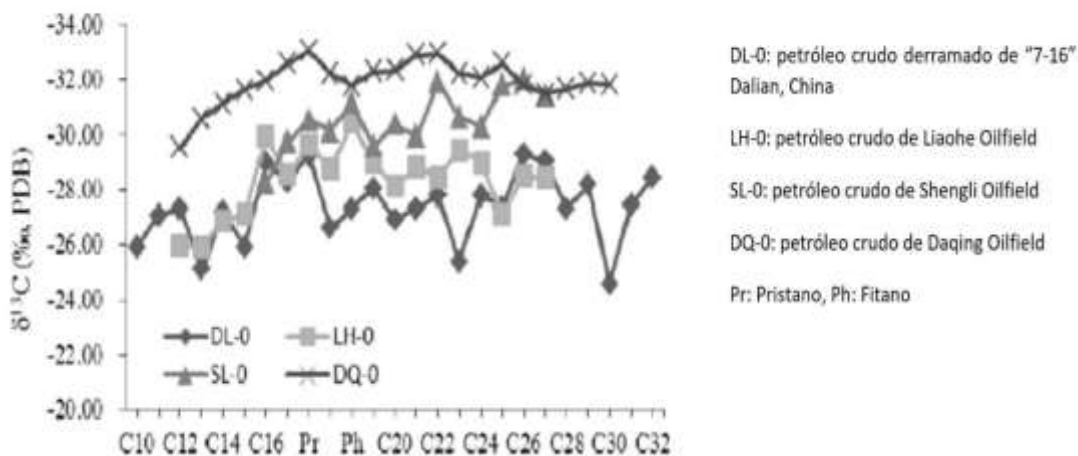
6.1.2 Caso 2: Identificación de la fuente de los derrames de petróleo utilizando el análisis de isótopos de carbono de compuestos específicos basado en el derrame de petróleo "7-16" en Dalian, China.

En este trabajo se estudió un incidente ocurrido en 2010 en Dalian, China, donde se produjo una explosión en dos oleoductos. Las tuberías dañadas liberaron una gran cantidad de petróleo, el cual fluyó hacia el puerto cercano y al mar. El derrame brindó una oportunidad para monitorear la variación en la composición química del petróleo residual derramado en función del tiempo y caracterizar los procesos

de meteorización en la costa de la bahía de Dalian en condiciones naturales. Además, sirvió para la identificación de la fuente de los derrames de petróleo utilizando el análisis de isótopos de carbono de compuestos específicos, obtenidos en base a GC/IRMS. Los resultados muestran que las huellas digitales de n-alcenos disminuyen progresivamente en los petróleos crudos con el grado creciente de meteorización, lo que indica que las proporciones no son válidas para la identificación de la fuente de petróleo del derrame. La distribución de valores $\delta^{13}\text{C}$ en diferentes petróleos crudos muestra diferencias, concluyendo que cada petróleo tiene su propia huella isotópica característica por lo cual, el uso de GC/IRMS como una herramienta de correlación adicional podría ser particularmente valioso (Figura 21). Además, en este trabajo se demuestra que la meteorización no tiene efecto sobre los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de n-alcenos individuales, lo que sugiere que el perfil isotópico de carbono de los n-alcenos puede ser utilizado como una herramienta poderosa para identificar la fuente de los derrames de petróleo, especialmente para aquellos que consisten principalmente en n-alcenos de C10-C20 con bajas concentraciones de biomarcadores (Wang et al, 2015).

Figura 21

Composición isotópica de crudos de diferentes orígenes.



Nota: El "0" corresponde al muestreo inicial.

Fuente: Adaptado de (Wang et al, 2015)

6.1.3 Caso 3: identificación del origen de residuos (bolas) de alquitrán en las playas de Prince William Sound (Alaska), recolectados varios años después del accidente del Exxon Valdez

Estos residuos se caracterizaron sobre la base de sus proporciones de isótopos de carbono medidos en base a $\delta^{13}\text{C}$. El punto importante a tener en cuenta aquí es la presencia de dos familias distintas de residuos de alquitrán. Una familia se corresponde estrechamente con la composición isotópica del petróleo proveniente del Exxon Valdez, y el segundo grupo, isotópicamente más pesado, puede estar relacionado con un petróleo crudo de California sobre la base de las huellas digitales de biomarcadores. En este caso lo que ha permitido el análisis isotópico es la discriminación inmediata en dos grupos. El interrogante de como terminó el crudo de California en Prince William Sound, se fundamenta simplemente en que antes del descubrimiento del petróleo crudo en Alaska, este debía ser importado de California (Philp y Jardé, 2007).

6.1.4 Caso 4: Discriminación del origen del gasoil involucrado en un caso de robo utilizando huellas dactilares de isótopos estables en el combustible, en la Isla Sur de Nueva Zelanda

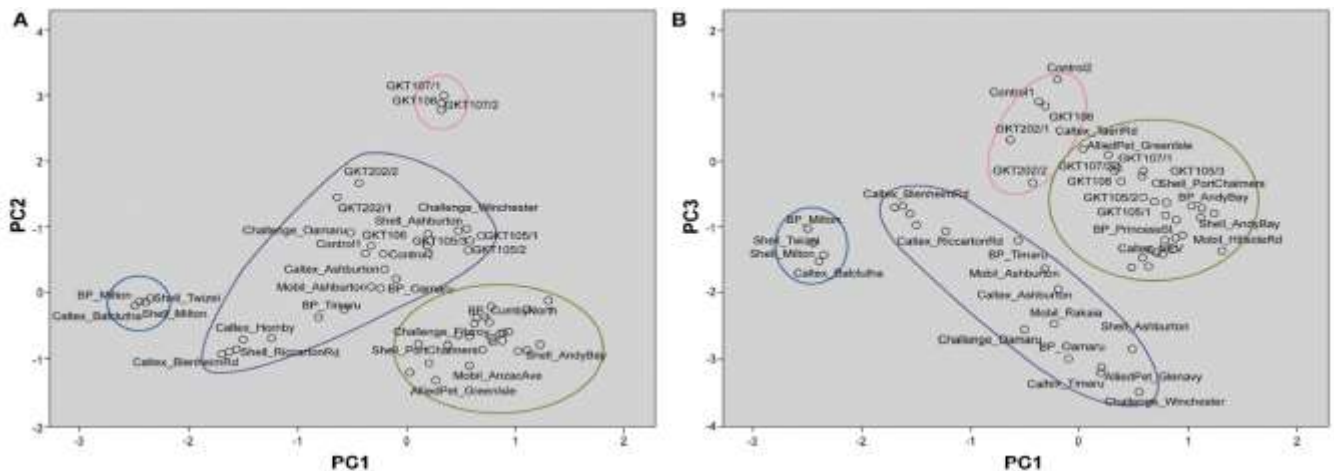
Las muestras de gasoil comerciales se obtuvieron de diversas áreas de la Isla Sur de Nueva Zelanda. Si bien las diferencias medidas en los valores de isótopos estables fueron sutiles, el uso del análisis estadístico multivariado como PCA y HCA, permitió la discriminación de las muestras de gasoil en grupos claramente diferenciables.

El análisis de PCA resultó en un primer componente principal (PC1) que describió el 40,9% de la varianza en los datos. El segundo componente principal (PC2) describió un 17,9% adicional de la varianza, mientras que el tercer componente principal (PC3) explicó un 14,8% adicional de la variabilidad de los datos. Así, el 73,6% de la varianza total se explica por los tres primeros componentes (Figura 22).

Las muestras de los casos fueron proporcionadas por el Departamento de Policía de Blenheim, se etiquetaron en dos categorías diferentes: (1) Control (con dos muestras) y (2) GKT#### (con nueve muestras). Las muestras de control se tomaron de los tanques de almacenamiento ubicados en el campo de esquí en Blenheim donde ocurrió el robo de gasoil y las muestras GKT con diferentes denominaciones se submuestrearon de los contenedores encontrados en el sospechoso. Se concluyó que, las muestras de control estaban relacionadas químicamente con las muestras encontradas en posesión del sospechoso, es decir, no se podían distinguir por las mediciones de su huella dactilar de isótopos estables. El hecho de que estas muestras fueran distinguibles de las 45 muestras adicionales recolectadas alrededor de la Isla y que las muestras pudieran agruparse según la fuente, respaldó la hipótesis de que las muestras en posesión del sospechoso se habían originado en el robo (Muhammad et al, 2015).

Figura 22

Gráfico de puntuaciones para el análisis de componentes principales.



Nota: Contiene las puntuaciones de cada muestra en PC1 y PC2 (A); PC1 y PC3 (B). Los nombres de algunas muestras se eliminaron para facilitar la visualización. (A) Se puede ver una agrupación distinta para muestras de Dunedin City (—), región de Canterbury y North Otago (—), y South Otago y Twizel (—). GKT 107/1, GKT107/2 y GKT 108 (—) fueron separados del resto de los grupos por PC2, mientras que el Control y otras muestras de GKT se agruparon en el grupo de la región de Canterbury y North Otago. (B) Se puede ver una agrupación distinta para muestras de Dunedin City (—), región de Canterbury y North Otago (—), y South Otago y Twizel (—). PC3 mostró una contribución sustancial en la separación de las muestras de control. GKT 106, GKT 202/1 v GKT 202/2 (—) del resto del conjunto de datos.

Fuente: Adaptado de (Muhammad et al, 2015)

6.1.5 Caso 5: Identificación de las fuentes de petróleo crudo derramado en las cercanías de una playa de tanques en el oeste de los EE. UU.

En ese lugar se almacenaba petróleo de varios yacimientos petroleros de EEUU y Canadá. Se tomaron muestras de derrames provenientes de pozos de monitoreo, de filtraciones en el terreno y de lodo de pozos excavados, y se las comparó con muestras de petróleo de las fuentes probables. La mayoría de las muestras de derrames tuvieron valores de $\delta^{13}\text{C}$ muy similares ($-29,0$ a $-29,2$ ‰), que se correlacionaron con dos tipos de los petróleos probables. Las proporciones de isótopos de azufre medidas en base a $\delta^{34}\text{S}$, de algunas y no todas de las muestras fueron similares a los dos mismos tipos de petróleos probables, es decir que las proporciones de isótopos estables ($\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{34}\text{S}$) no pudieron distinguir entre los dos tipos de petróleos que se correlacionaron con las muestras. Para este caso se debió considerar otro parámetro que permita la identificación de la fuente del derrame, así se seleccionaron las concentraciones de níquel y vanadio, metales traza que forman parte del petróleo y cuya concentración depende del tipo de petróleo crudo y la región en donde se formó. Estos elementos permitieron identificar a uno de los petróleos como la fuente más probable. Este estudio evidencia la importancia de contar con otros datos geoquímicos disponibles cuando las proporciones de isótopos estables por sí mismas no son concluyentes (Jeffrey, 2016).

6.1.6 Caso 6: Estudio isotópico ($\delta^{13}\text{C}$) del material orgánico (biogénico y antrópico) de sedimentos marinos

Se recopilaron y mapearon los datos de isótopos de carbono disponibles de material orgánico sedimentario muestreado en el Golfo de México antes de 2010. Estos datos proporcionaron una línea de base con la que se pueden comparar los cambios en el Golfo de México después del derrame de petróleo de Deepwater Horizon (DWH) ocurrido en el 2010. Los valores medios obtenidos de $\delta^{13}\text{C}$ fueron 21,4 ‰ (todo el Golfo de México), 21,7 ‰ (sedimentos de la plataforma), 20,4 ‰ (sedimentos de aguas profundas) y 25,2 ‰ (sedimentos afectados). Las diferencias entre los valores medios compilados de $\delta^{13}\text{C}$ y los valores de $\delta^{13}\text{C}$ posteriores al derrame se compararon, mediante relaciones cualitativas, con la concentración de HAP un indicador de contaminación por petróleo en los sedimentos.

La variabilidad en $\delta^{13}\text{C}$ se debe en gran medida a las filtraciones de petróleo. Los valores medidos del contenido de HAP y los valores de la compilación de datos anterior a 2010 muestran que la incorporación de petróleo en sedimentos bentónicos y litorales no está relacionada espacialmente de manera coherente con la distancia desde el sitio de la boca de pozo de DWH, esto se debe a la cobertura espacialmente incoherente de esta región por penachos de derrame de DWH. (Rosenheim et al, 2014).

6.1.7 Caso 7: Identificación del origen de la presencia de alquitrans en playas de la ciudad de los Ángeles

Para la identificación se usaron las fracciones de asfaltenos. Las desviaciones de los isótopos de carbono y azufre (^{13}C y ^{34}S) resultaron similares a las determinadas para las infiltraciones de petróleo del área en estudio y eran diferentes a la de los petróleos crudos transportados a la zona por camiones cisterna. Por lo tanto, se determinó que la fuente de la mayoría de los alquitrans era una filtración natural de una fuente ubicada a unos 150 km que, durante las estaciones de primavera, verano y otoño, eran transportadas por las corrientes oceánicas hacia las costas de Los Ángeles (Jeffrey, 2016).

6.2 Estudios isotópicos con antecedentes regionales

Las aplicaciones regionales que se muestran se centran en el estudio de aguas y gases provenientes de la actividad petrolera, por lo que se alienta a que las técnicas isotópicas puedan servir de apoyo a la resolución de otros problemas, fundamentalmente aquellos relacionados con los derrames de petróleo y la isotopía de compuestos individuales de $\delta^{13}\text{C}$.

6.2.1 *Caso 8: Identificación del posible origen del sulfuro de hidrógeno (H_2S) en el gas producido asociado al petróleo en un campo petrolífero de la Cuenca del Golfo de San Jorge, Argentina.*

El estudio incluyó mediciones de H_2S , identificación de fuentes de H_2S y tratamientos de mitigación. Se utilizó la relación $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, considerando que esta varía según la fuente (bacteriana, mineral etc.). El conocimiento del origen del H_2S contribuyó, en este caso, a reducir el riesgo medioambiental, minimizar las emisiones, mejorar la calidad de los hidrocarburos producidos y reducir la tasa de corrosión.

La recolección de muestras de H_2S se realizó con un dispositivo de muestreo desarrollado en INGEIS, que incluye un medidor de flujo y dos trampas de H_2S con dos matraces en línea que contenían una solución de AgNO_3 o NaOH . El sulfuro precipitado se separó y almacenó en recipientes de polietileno para análisis posteriores. Los análisis de isótopos se realizaron utilizando espectrómetros de masas VG 602 y Finnigan Delta-S.

Se tomaron muestras de hidrocarburos y agua en baterías, pozos y plantas de tratamiento de agua. El azufre total en el hidrocarburo se determinó por el método ASTM 4294 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry y las determinaciones de ácidos grasos en muestras de agua se realizaron por cromatografía HPLC. También se tomaron muestras de corte para analizar pirita (SFe) mediante sección de núcleo delgado y difracción de rayos X para analizar su estructura cristalina y cantidad en la roca del yacimiento.

La determinación de isótopos de azufre es una herramienta muy útil disponible para determinar el origen del H_2S . Éste se libera en la reacción de reducción del sulfato, en ese momento tiene lugar un gran fraccionamiento isotópico, que se puede medir en los productos de reacción. Por lo tanto, la actividad de reducción de sulfato bacteriana se puede diferenciar de la reducción termoquímica del sulfato mediante el uso de isótopos del azufre. El desplazamiento negativo de ^{34}S a ^{32}S implica un aumento en la concentración de ^{32}S debido al fraccionamiento por la actividad biológica.

El estudio concluyó en que la acidificación del yacimiento es causada por bacterias sulfato reductoras y que medida que las bacterias colonizan el reservorio, más pozos y baterías aumentarán su producción de H_2S a menos que se tomen medidas preventivas. (Cavallaro et al, 2005)

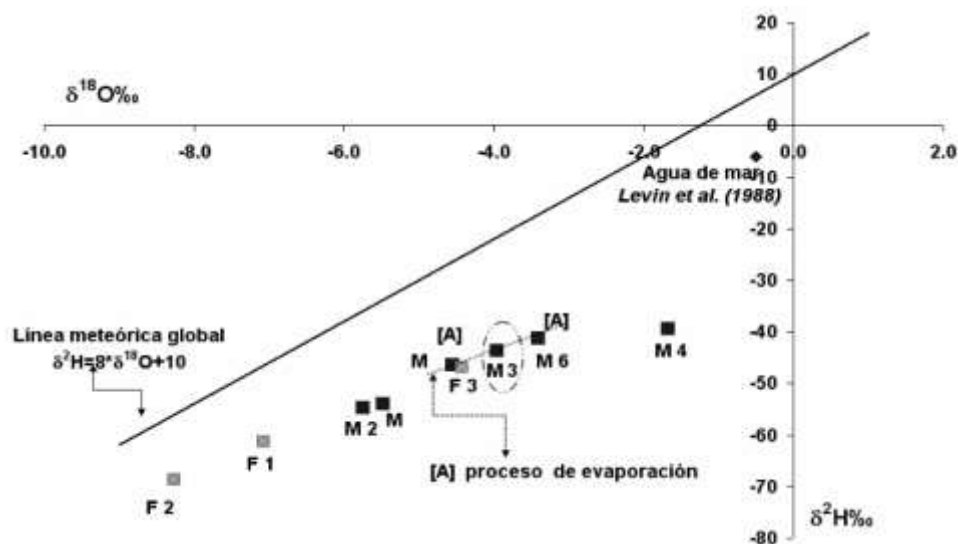
6.2.2 *Caso 9: Estudio de los procesos de salinización en zonas de la ciudad de Comodoro Rivadavia y Rada Tilly Chubut Argentina*

Se tomaron muestras de canalizaciones superficiales, freáticos de entre 1 m a 2.6 m de profundidad y muestras de suelos salinos en sus adyacencias. Las muestras se caracterizaron química e isotópicamente. La composición isotópica (^2H y ^{18}O) geoquímica y de las muestras permitió diferenciarlas por grupos, algunas de ellas semejantes a las del agua del acueducto y otras relacionadas con el proceso de

evaporación superficial. La caracterización química de iones mayoritarios se realizó en el laboratorio de la Municipalidad de Comodoro Rivadavia siguiendo las técnicas propuestas por los Standards Methods. Se calcularon diversas relaciones iónicas (r) expresadas meq/L con los programas EasyQuim. Para la interpretación de los datos químicos se utilizaron los diagramas de Piper y Stiff. La determinación de sales en los suelos se realizó por medio de la utilización de un Goniómetro de Difracción de Rx Phillips PW 1710/00 y un Microscopio de Barrido Electrónico Jeol LV 6510 (low vaccum), ambos equipos pertenecientes a la Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco. Las determinaciones isotópicas se llevaron a cabo por espectroscopía láser con un equipo Los Gatos Research DLT-100 en los laboratorios del INGEIS. Para el análisis de los resultados se utilizó el análisis por componentes principales (PCA) que es una de las técnicas del análisis multivariado. La grafica de $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ de las muestras analizadas conjuntamente con la recta meteórica global mostró claramente el proceso de evaporación superficial (Figura 23). (Perez et al, 2014).

Figura 23

$\delta^2\text{H}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ de las muestras analizadas conjuntamente con recta meteórica global.



Nota: los sitios muestreados corresponden a F (freatímetro) y M (agua superficial)

Fuente: Adaptado de (Perez et al, 2014)

6.2.3 Caso 10: Determinación del posible origen de aguas subterráneas en áreas de explotación petrolera en las provincias de Chubut y Santa Cruz

En este trabajo se aprovecha el hecho de que las variaciones en las composiciones isotópicas (^2H y ^{18}O) son conservativas, por lo cual sirven para la identificación de mezclas de aguas de distintos orígenes como las aguas provenientes de pozos para consumo humano, aguas coproducidas, aguas meteóricas de las zonas de estudio (río y vertientes) etc. Por lo general, las aguas subterráneas tienen un grado de salinidad de moderado a alto.

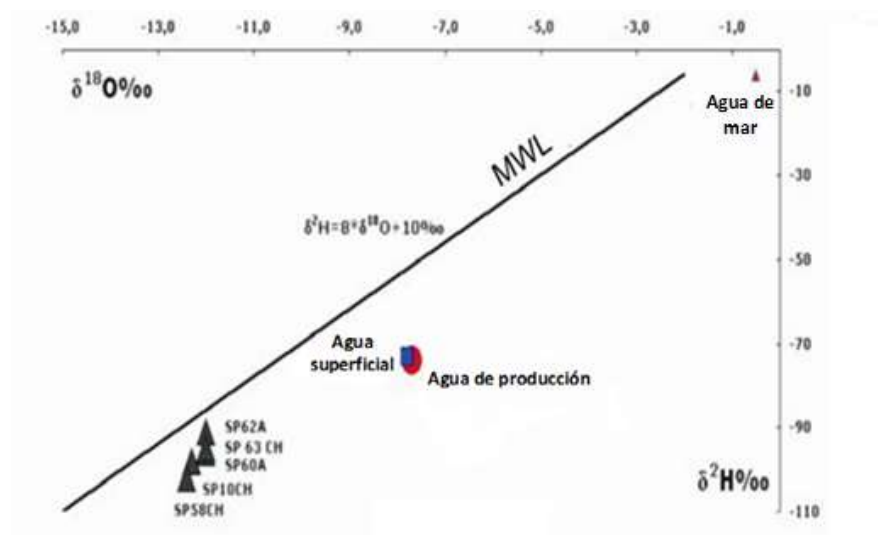
Se tomaron muestras de aguas subterráneas en dos áreas costeras y continentales principales: el noreste de Santa Cruz y el sureste de Chubut; en agua de pozos de consumo humano, agua coproducida y aguas meteóricas de la zona de estudio (ríos y vertientes). En este caso, las herramientas seleccionadas para el análisis fueron los isótopos estables del agua (^2H y ^{18}O), el tritio y la hidrogeoquímica.

Los valores de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de las muestras de agua subterránea mostraron un amplio rango: $-86\text{‰} \leq \delta^2\text{H} \leq -106\text{‰}$ y $-10,7\text{‰} \leq \delta^{18}\text{O} \leq -12,3\text{‰}$ (Figuras 24, 25 y 26). Las concentraciones de cloruro varían de 32 mg/l a 587 mg/l. Se reconoció la tendencia en el agua subterránea a un aumento de la salinidad.

Los valores obtenidos para el agua de producción son distintivos: $-60\text{‰} \leq \delta^2\text{H} \leq -74\text{‰}$ y $-5,4\text{‰} \leq \delta^{18}\text{O} \leq -7,7\text{‰}$, Cl^- : 4500- 12000 mg/l. El análisis de datos indicó que los dos procesos principales que influyen en la composición del agua subterránea en el área costera y continental del golfo San Jorge fueron la evaporación y la disolución de sal. Estos dos procesos explican el rango de valores de $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ y Cl^- que se observó en las muestras.

Figura 24

$\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ de las muestras Yacimientos Manantiales Behr conjuntamente con recta meteórica global.

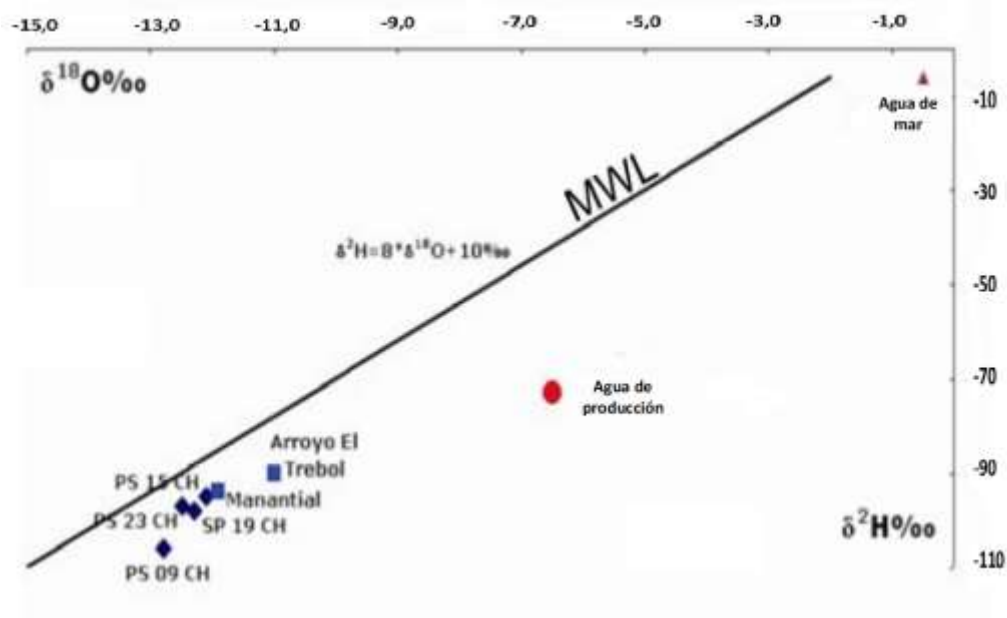


Nota: Pozos de agua subterránea y aguas contaminadas superficiales.

Fuente: Adaptado de (Ostera et al, 2007).

Figura 25

$\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ de las muestras Yacimientos El Trébol conjuntamente con recta meteórica global.

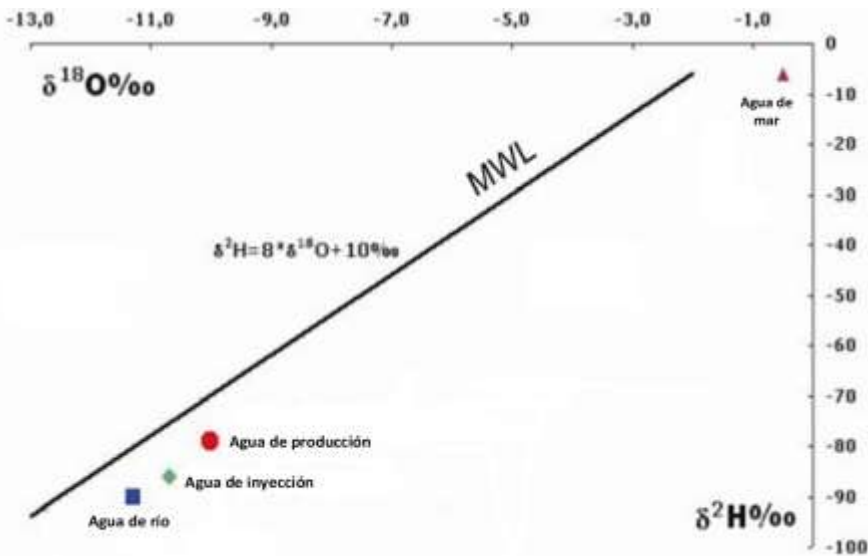


Nota: Aguas subterráneas y aguas superficiales sin evidencia de mezcla con agua de producción.

Fuente: Adaptado de (Ostera et al, 2007).

Figura 26

$\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ de las muestras Yacimientos El Guadal conjuntamente con recta meteórica global.



Nota: Las aguas de inyección muestran la mezcla con el agua del río.

Fuente: Adaptado de (Ostera et al, 2007).

En la mayoría de los casos, la causa principal de la salinización de las aguas subterráneas podría estar asociada con el tránsito de sedimentos marinos en lugar de mezclarse con las aguas de producción de petróleo. Solo en casos específicos como en la Figura 24 hay alguna evidencia de mezcla entre las aguas de producción y las aguas superficiales. Esto también se puede ver en la Figura 26, donde el muestreo de aguas de producción muestra el ingreso de aguas de río asociado a la inyección de agua.

El uso de herramientas químicas e isotópicas adecuadas permite un reconocimiento claro de la interacción de las aguas subterráneas con las salmueras y puede discriminar entre las diferentes causas de salinización en áreas conflictivas. (Ostera et al, 2007).

Cabe destacar que, un problema similar en cuanto a la identificación de las fuentes cuando las proporciones isotópicas medidas pueden provenir de más de una fuente (mezclas) se ha tratado durante el cursado de la especialidad y consistió en un caso de contaminación del aire y las mediciones isotópicas fueron, en ese caso, de $\delta^{34}\text{S}$.

6.3 Estudio de análisis multi isotópico

En este sentido se destaca, como se indica a continuación, un estudio de muestras de petróleos crudos canadienses en el cual se reconoce que si bien el carbono es el constituyente dominante del petróleo crudo (>80%), los otros elementos constituyentes de los hidrocarburos ofrecen información aprovechable en diversas aplicaciones. Este estudio analiza los isótopos estables de carbono, hidrógeno, azufre, oxígeno ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{34}\text{S}$ y potencialmente $\delta^{18}\text{O}$) en muestras de petróleos, desde un contexto global. Los petróleos de las cuencas petroleras estudiadas (Cuenca Williston y Cuenca Sedimentaria del Oeste de Canadá) se analizaron a través del análisis multivariado de biomarcadores y de isótopos estables. Todos los resultados sugieren que un enfoque multi isotópico (carbono, hidrógeno, azufre y potencialmente oxígeno) podría separar muestras de petróleo de distinto origen y que sus agrupamientos reproducirían los generados en base a las estadísticas multivariadas de biomarcadores genéticos para los mismos petróleos. No todos los casos de petróleos analizados coincidieron con las familias de petróleos definidas por sus biomarcadores, pero esto puede explicarse debido a que la caracterización isotópica podría dar cuenta de la presencia de mezclas. Esta es una situación muy común en la explotación de hidrocarburos. En estos casos el análisis multi isotópico reforzaría la información ofrecida por los biomarcadores. También los autores señalan la ventaja adicional que presenta el análisis multi isotópico en los casos en que no se cuente con información contundente en base a biomarcadores, como en el caso de evaluar muestras de derivados del petróleo que pueden contener baja concentración de ellos.

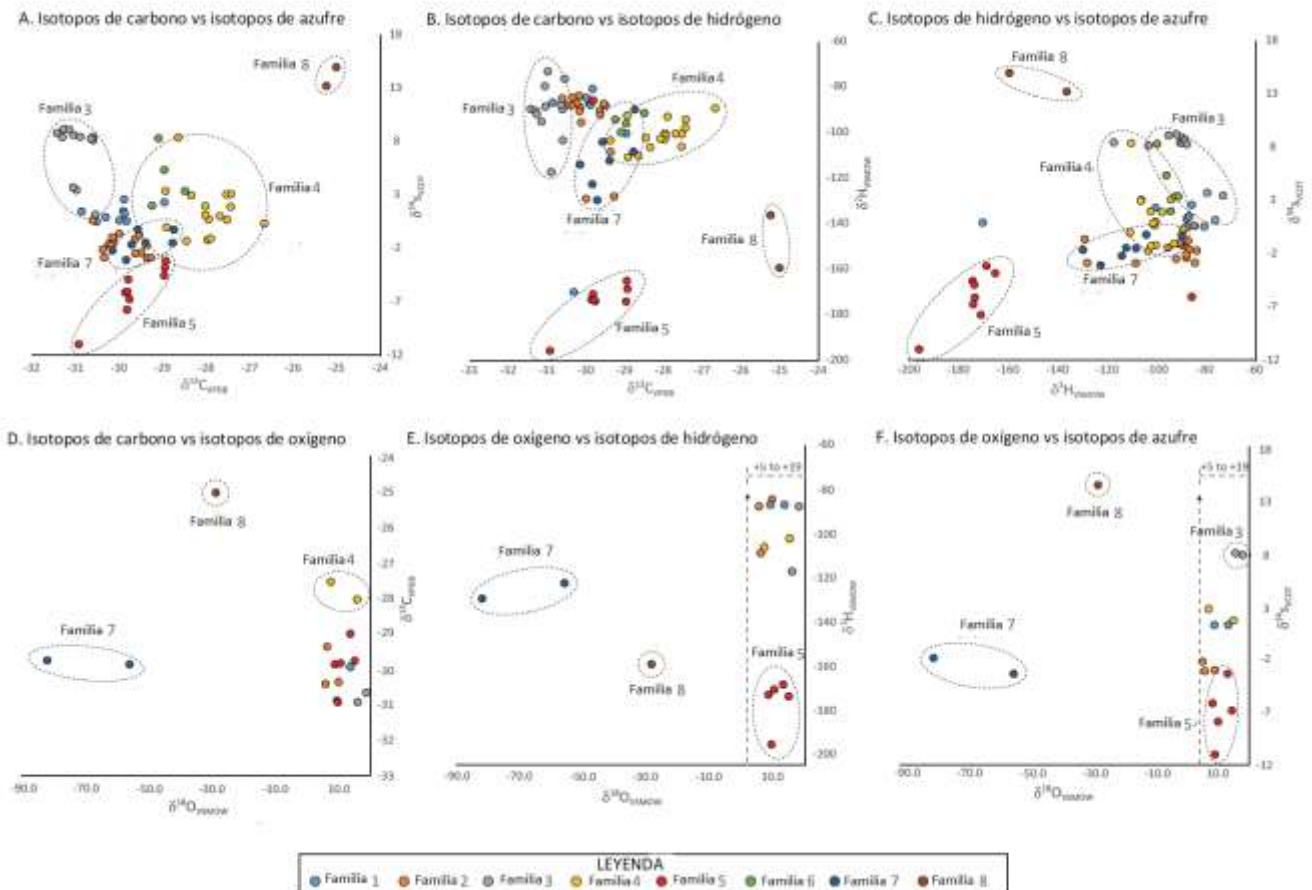
Las 75 muestras de petróleo crudo en este estudio se analizaron en busca de firmas de isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$), hidrógeno ($\delta^2\text{H}$) y azufre ($\delta^{34}\text{S}$). Además se analizaron 17 muestras de petróleo crudo en busca de firmas de isótopos de oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$). Los gráficos cruzados de estos isótopos muestran un agrupamiento distinto de las muestras con las familias de petróleo 3, 4, 5, 7 y 8 que generalmente se destacan de los datos de los gráficos (Figura 27 A, B y C). Profundizando en los datos de azufre (Figura 27 B), las tendencias isotópicas en las familias de petróleo 3 y 5 parecen estar relacionadas con la distribución geográfica/lavado con agua y la madurez térmica, respectivamente.

Las firmas de isótopos de carbono y azufre conservan las separaciones más distintas en el conjunto de muestras, mientras que las firmas de hidrógeno generalmente oscilan entre -130 ‰ y -70 ‰, pero con una superposición considerable entre familias. Las únicas familias de petróleos que parecen distintas cuando se analizan mediante isótopos de hidrógeno son las familias 5 y, en menor medida, 8 (Figura 27 B y C). Los resultados de los isótopos de oxígeno (Figura 27 D, E y F) son interesantes con todas las familias

de petróleos, excepto la 7 y la 8, conservando firmas >10%. Los dos petróleos de la familia 7 conservan firmas entre -90 ‰ y -50 ‰ y el petróleo de la familia 8 conserva una firma de -30 ‰. Los gráficos cruzados con carbono, azufre e hidrógeno permiten la separación de familias de petróleo adicionales, pero la relación exacta de este sistema y lo que representa es poco conocida en los petróleos crudos.

Figura 27

Comparación de isotopos de familias de petróleo



Fuente: Adaptado de (Barrie et al, 2018)

Las conclusiones del estudio son:

- El análisis de multi isotópico ($\delta^{13}C$, $\delta^{34}S$ y δ^2H) de muestras de petróleo dentro de cuencas complejas muestra un agrupamiento de familias de petróleo similar al análisis que usa proporciones múltiples de biomarcadores a través del análisis de componentes principales y de agrupamiento.
- Las firmas de isótopos de oxígeno ($\delta^{18}O$) muestran alguna variación relacionada con distintos grupos de petróleo, pero la naturaleza de estos resultados no se comprende bien, la recopilación de datos es difícil y se necesita más trabajo.

- Cuando faltan biomarcadores en las muestras de petróleo, la recopilación de datos de múltiples isótopos presenta un enfoque relativamente rápido y efectivo para definir distintas familias de petróleo.
- La combinación del enfoque de multi isotópicos y de biomarcadores abre caminos para identificar y comprender mejor las variaciones sutiles y las subfamilias dentro de las cuencas/familias de petróleo. (Barrie et al, 2018)

De todo lo expuesto surge que, además del ^{13}C que es el isótopo más abundante después del ^{12}C , las relaciones isotópicas, tales como, $\delta^{13}\text{C}/\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{13}\text{C}/\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$ y otras como $\delta^{13}\text{C}/\delta^{15}\text{N}$ permitirían también hacer inferencias que pueden contribuir al tratamiento de problemas de contaminación por hidrocarburos, teniendo en cuenta la presencia de compuestos con heteroátomos (O, N, S) en la composición química de la mayoría de los petróleos. Por lo tanto, un enfoque multi isotópico podría discriminar muestras de petróleo de distintas fuentes aportando una herramienta adicional al enfoque brindado por los biomarcadores genéticos. Cabe resaltar, como ya se mencionó, que el incremento en el uso de isótopos para fines de correlación se ha debido en gran parte al desarrollo del cromatógrafo de gases combinado con la espectrometría de masas de relación isotópica (GC-IRMS), lo cual permite contar con una herramienta potente de diagnóstico ambiental.

7. TRATAMIENTOS

7.1 Generalidades

Las técnicas de tratamiento de sitios contaminados consisten en la aplicación de procesos físicos, químicos o biológicos que tienden a mejorar y recuperar sus propiedades en forma permanente. Estas técnicas destruyen contaminantes o los modifican a fin de que dejen de ser peligrosos, además pueden reducir la cantidad de material contaminado presente en un lugar, retirar el componente que los convierte en peligrosos o inmovilizar el contaminante en el mismo desecho.

La contaminación de los suelos y aguas suele ser un problema global y se han desarrollado biotecnologías para la remediación de los sitios impactados como técnicas de retención, extracción o separación y destrucción (Tabla 8). Por otro lado, si se consideran los mecanismos por los cuales se produce la remediación se pueden clasificar, en biológicas, físico-químicas y térmicas (Tabla 9).

Tabla 8

Clasificación de técnicas de remediación según su efecto sobre los contaminantes

Efecto	Ejemplos de técnicas de remediación
Retención	Confinamiento en celdas, barreras impermeables, fijación.
Extracción o separación	Filtración por carbón activado, lavado con agentes tensoactivos, extracción de producto libre, extracción de vapores.
Destrucción	Biorremediación, fitorremediación, incineración.

Fuente: obtenido de (Chan Quijano et al, 2015)

Tabla 9

Clasificación de técnicas de remediación según su principio de funcionamiento

Funcionamiento	Técnicas de remediación
Biológicas	Biorremediación, fitorremediación.
Físico-químicas	Solidificación, estabilización, extracción de vapores.
Térmicas	Desorción térmica por inyección de vapor, incineración.

Fuente: Obtenido de (Chan Quijano et al, 2015)

En la práctica, las dos clasificaciones (Tablas 8 y 9) son válidas e incluso complementarias, ya que por lo general es necesario combinarlas.

En la Tabla 10 se muestran las principales ventajas y desventajas del uso o aplicación de los métodos biológicos, fisicoquímicos y térmicos.

Tabla 10

Ventajas y desventajas de las tecnologías de remediación

Tipos de tratamientos	Ventajas	Desventajas
Biológicos	<ul style="list-style-type: none"> - Son económicos y con tecnologías más benéficas para el ambiente - Los contaminantes generalmente son destruidos - Se requiere un mínimo o ningún tratamiento posterior 	<ul style="list-style-type: none"> - Requieren mayores tiempos de tratamiento - Es necesario verificar la toxicidad de intermediarios y/o productos - No pueden emplearse si el tipo de suelo no favorece el crecimiento microbiano -
Fisicoquímicos	<ul style="list-style-type: none"> - Son efectivos en cuanto a costos - Pueden realizarse en periodos cortos - El equipo es accesible y no se necesita de mucha energía ni ingeniería - En algunos casos puede recuperarse parte del hidrocarburo. 	<ul style="list-style-type: none"> - Los residuos generados por técnicas de separación, deben tratarse o disponerse: aumento en costos y necesidad de permisos - Los fluidos de extracción pueden aumentar la movilidad de los contaminantes: necesidad de sistemas de recuperación
Térmicos	<ul style="list-style-type: none"> - Se logra el tratamiento o inmovilización total de los contaminantes. - Se requieren tiempos cortos de tratamiento. 	<ul style="list-style-type: none"> - Es el grupo de tratamientos más costoso - Debe hacerse tratamiento de gases de escape o combustión y/o de los líquidos en caso de haber lavado de gases. - Las cenizas generalmente deben tener una disposición final controlada.

Fuente: Obtenido de (Volke Sepúlveda y Velasco, 2002)

7.2 Selección de tecnología de tratamiento

La selección de la tecnología a aplicar debe tener en cuenta estudios ambientales y depende de muchos factores como:

- Características ambientales, geográficas, demográficas, hidrológicas y ecológicas del sitio
- Tipo de contaminante orgánico, concentración y características fisicoquímicas. La complejidad de estos contaminantes se debe a su reactividad, movilidad, solubilidad, volatilización, degradación química y biológica, adsorción y complejación con metales.

- Propiedades fisicoquímicas y tipo de sitio a tratar.
- Afectación de las aguas subterráneas
- Tiempo necesario para descontaminar
- Costo de las posibles tecnologías a aplicar (Chan Quijano et al, 2015).

7.3 Tratamientos y tecnologías aplicadas en la provincia de Chubut

La legislación provincial establece la realización de estudios ambientales, estos se dividen en estudios: Fase I (Norma ASTM E1527-00) y de Fase II (Norma ASTM E1903-97).

Los de Fase I se basan en un registro histórico que no implica muestreos del lugar, el objetivo es identificar las condiciones ambientales reconocidas y la posible presencia de cualquier sustancia peligrosa o productos derivados del petróleo en o sobre el sitio. Con base en los hallazgos de los estudios ambientales de Fase I, los estudios de Fase II incluyen muestreos y análisis de laboratorio para confirmar la presencia de petróleo y/o contaminantes peligrosos, el objetivo es la caracterización integral del sitio mediante muestreo de las diferentes matrices intervinientes para posterior análisis en laboratorio. Dependiendo del resultado de los estudios ambientales de Fase II y los requisitos legales, se enmarcaran procedimientos adicionales como la evaluación de la contaminación y selección de las técnicas de remediación.

En la provincia los tratamientos y tecnologías deben ser aprobados por la Dirección de Control Ambiental de Hidrocarburos como autoridad de aplicación. Para ello los operadores deben estar inscriptos en el Registro Provincial de Operadores de Residuos Petroleros y las tecnologías en el Registro Provincial de Tecnologías de Residuos Petroleros como lo establece el Decreto N° 1005/2016.

Para el tratamiento de residuos petroleros se aplicarán las operaciones de eliminación enunciadas en la Ley 24.051 que resulten técnicamente aplicables:

Operaciones de eliminación:

- D1 Depósito dentro o sobre la tierra (por ejemplo, rellenos etcétera).
- D2 Tratamiento de la tierra (por ejemplo, biodegradación de desperdicios líquidos o fangosos en suelos etcétera).
- D3 Inyección profunda (por ejemplo, inyección de desperdicios bombeables en pozos, domos de sal, fallas geológicas natural etcétera).
- D4 Embalse superficial (por ejemplo, vertido de desperdicios líquidos o fangosos en pozos, estanques, lagunas etcétera).
- D5 Rellenos especialmente diseñados (por ejemplo, vertido en compartimientos estanco separados, recubiertos y aislados unos de otros y del ambiente etcétera.)
- D6 Vertido en una extensión de agua, con excepción de mares y océanos.
- D7 Vertido en mares y océanos, inclusive la inserción en el lecho marino.
- D8 Tratamiento biológico no especificado en otra parte de este anexo que dé lugar a compuestos o mezclas finales que se eliminen mediante cualquiera de las operaciones indicadas en la sección A (por ejemplo, evaporación, secado, calcinación, neutralización, precipitación etcétera).
- D9 Tratamiento fisicoquímico no especificado en otra parte de este anexo que dé lugar a compuestos o mezclas finales que se eliminen mediante cualquiera de las operaciones indicadas en la sección A (por ejemplo, evaporación, secado, calcinación, neutralización, precipitación etcétera).

- D10 Incineración en la tierra.
- D 11 Incineración en el mar.
- D 12 Depósito permanente (por ejemplo, colocación de contenedores en una mina etcétera).
- D13 Combinación o mezcla con anterioridad a cualquiera de las operaciones indicadas en la sección A.
- D 14 Reempaque con anterioridad a cualquiera de las operaciones indicadas en la sección A.
- D 15 Almacenamiento previo a cualquiera de las operaciones indicadas en la sección A.

Según el Registro Provincial de tecnologías de tratamiento y operación de residuos petroleros habilitados en Chubut, las tecnologías más aplicadas para tratamiento de sitios contaminados con hidrocarburos son las siguientes:

- Biorremediación
- Biopilas y Landfarming
- Movimiento de suelo empetrolado en cantera
- Horno incinerador
- Tratamiento de suelos empetrolados por macro encapsulación
- Solidificación y Estabilización
- Lavado de Suelos empetrolados

Posteriormente, entre los tipos de tratamiento se describirán brevemente los métodos de mayor relevancia entre los mencionados de aplicación en la provincia de Chubut.

7.4 Tratamiento de derrames de hidrocarburos

Algunos de los factores importantes para el control y mitigación de los derrames de hidrocarburos dependen de las condiciones ambientales de la zona y aledañas para evitar agravar la situación. El procedimiento para la mitigación y limpieza de hidrocarburos en el caso de derrames es: contención, recolección, limpieza y disposición. Existen diversos procedimientos biológicos, físicos, químicos, o térmicos, que permiten la remediación de los ecosistemas contaminados. Diversos estudios han demostrado el potencial del uso de técnicas biológicas, además de que pueden ser más económicas y prácticas que otras (Ortiz Diaz y Silva Leal, 2019).

7.4.1 Tratamientos biológicos

Los sistemas de biorremediación consisten principalmente en el uso de los microorganismos naturales (levaduras, hongos o bacterias) existentes en el medio para descomponer o degradar sustancias peligrosas en sustancias de carácter menos tóxico o bien inocuas para el medio ambiente y la salud humana. Se emplean en la remediación de suelos y aguas contaminadas por hidrocarburos desde hace décadas con importante éxito.

Estas técnicas biológicas pueden ser de tipo aerobio, si se producen en condiciones aerobias (presencia de un medio oxidante), o bien de tipo anaerobio, en condiciones anaerobias (medio reductor). Se basan en la digestión de las sustancias orgánicas por los microorganismos, de la cual obtienen la fuente de carbono necesaria para el crecimiento de sus células y una fuente de energía para llevar a cabo todas las funciones metabólicas que necesitan sus células para su crecimiento. Para que estos procesos metabólicos se lleven a cabo, y puedan ser utilizados como una técnica remediadora, será necesario que existan en el medio unas condiciones físico-químicas óptimas. En general, se necesitará la existencia de determinadas poblaciones de microorganismos autóctonos capaces de utilizar los hidrocarburos como fuente nutricional y de energía. A su vez, será necesario un determinado número de aceptores de electrones que enzimáticamente oxide los carbonos procedentes de los hidrocarburos, así como unas condiciones adecuadas de pH, nutrientes, temperatura, humedad, textura y estructura del suelo, y concentración de los contaminantes.

La concentración y composición de la comunidad microbiana y la tasa de transformación de contaminantes está influenciada por diversos factores:

- Necesidad de nutrientes: El metabolismo microbiano está orientado a la reproducción de los organismos y éstos requieren que los constituyentes químicos se encuentren disponibles para su asimilación y sintetización. Los nutrientes principalmente requeridos son el fósforo y el nitrógeno. Por lo general suele haber en el suelo una concentración de nutrientes suficiente, sin embargo, si estos no se encontrasen en el rango normal se puede adicionar mayor cantidad al medio. El rango normal de C:N:P depende del sistema de tratamiento a emplear, siendo de modo habitual 100:10:1.
- pH del suelo: afecta significativamente en la actividad microbiana. El crecimiento de la mayor parte de los microorganismos es máximo dentro de un intervalo de pH situado entre 6 y 8. Así mismo el pH también afecta directamente en la solubilidad del fósforo y en el transporte de metales pesados en el suelo. La acidificación o la reducción del pH en el suelo se puede realizar adicionando azufre o compuestos del azufre.
- Temperatura: generalmente las especies bacterianas crecen a intervalos de temperatura bastante reducidos, entre 15 y 45°C (condiciones mesófilas), decreciendo la biodegradación por desnaturalización de las enzimas a temperaturas superiores a 40°C e inhibiéndose a inferiores a 0°C.
- Humedad: los microorganismos requieren unas condiciones mínimas de humedad para su crecimiento. El agua forma parte del protoplasma bacteriano y sirve como medio de transporte a través del cual los compuestos orgánicos y nutrientes son movilizados hasta el interior de las células. Un exceso de humedad inhibirá el crecimiento bacteriano al reducir la concentración de oxígeno en el suelo. El rango varía en función de la técnica.
- Estructura química del hidrocarburo: la inherente biodegradabilidad de un hidrocarburo depende, en gran medida, de su estructura molecular. Los parámetros que más van a afectarla son la halogenación, la existencia de ramificaciones, la baja solubilidad en el agua y la diferente carga atómica. (Maroto Arroyo y Rogel Quesada, 2018)

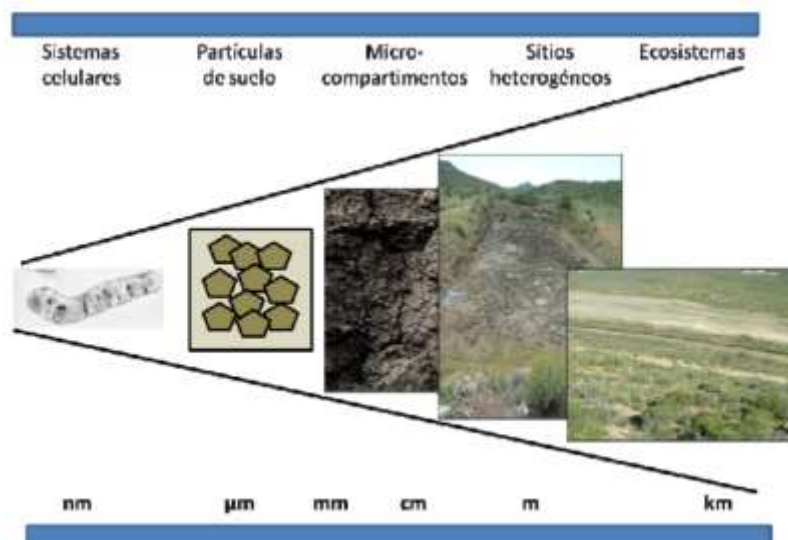
Otra variable a considerar es el sitio de aplicación de tratamiento, que puede ser ex o in situ. La biorremediación ex situ requiere extraer el material contaminado y transportarlo a otro lugar donde pueda ser aplicado el tratamiento, facilitando el control de los parámetros asociados al proceso y ofreciendo una medición exacta de la eliminación del contaminante al final del proceso. La

biorremediación in situ hace referencia a la aplicación de los microorganismos encargados de la degradación de los compuestos a eliminar en el lugar donde ocurrió el episodio de contaminación (suelo, agua); este tipo de tratamiento ha sido eficiente en derrames de hidrocarburos en sitios como zonas costeras. (Leyton Franco y Pérez Vidal, 2020). Se ha favorecido como una alternativa a los tratamientos fisicoquímicos para la remediación de los compuestos contaminantes que se encuentran en determinados lugares, debido a su rentabilidad y porque es funcional sin necesidad de dañar la flora y fauna autóctonas de los lugares donde se utilizan. (Ortiz Diaz y Silva Leal, 2019)

Como puede observarse en la Figura 28, la biorremediación es un proceso complejo que integra fenómenos que ocurren en diferentes escalas. Desde una escala microscópica, donde existen microorganismos (bacterias, hongos y levaduras) capaces de degradar total o parcialmente los diferentes tipos de hidrocarburos que se encuentran en el petróleo y especies que utilizan los productos de degradación para su desarrollo. En una escala del orden de micrones a centímetros, existen fenómenos físico-químicos entre las partículas y los microcompartimentos del suelo que influyen en la eficiencia del proceso de biodegradación de los hidrocarburos, determinando la biodisponibilidad de los contaminantes para su degradación y la accesibilidad de las células microbianas al hidrocarburo. En escalas mayores del orden de metros, los sitios a biorremediar presentan características heterogéneas en cuanto a la distribución de los contaminantes, humedad, nutrientes/minerales, salinidad o presencia de vegetación; que también tendrán incidencia sobre la actividad metabólica de las comunidades microbianas del lugar y en la eficiencia del proceso de biorremediación que se aplique. En ciertos sitios como en la Patagonia semiárida, la gran extensión de las zonas contaminadas determina la existencia de factores a nivel de ecosistemas que influyen en los procesos de biorremediación en una escala de kilómetros. Entre estos aspectos se pueden mencionar la presencia de mallines o de algún tipo de relieve en particular, entre otros (Alvarez, 2015).

Figura 28

Escala de dimensión de fenómenos de la biorremediación



Fuente: Obtenido de (Alvarez, 2015)

La eficiencia de un proceso de biorremediación de un ambiente contaminado dependerá no solo de la presencia de microorganismos con capacidad de degradar los contaminantes, sino del acoplamiento de

estas capacidades con los aspectos físicos, químicos y geológicos del sitio a remediar, como un sistema integrado. Por tales razones, el análisis y la gestión de la biorremediación demandan un enfoque multidisciplinario e interdisciplinario para poder ser llevado a cabo con éxito (Alvarez, 2015).

En el campo de la biorremediación, se han planteado alternativas de tipo biológico que contribuyen a la oxidación, degradación, transformación y completa mineralización de los contaminantes descargados sobre el suelo. Entre las tecnologías de tratamiento disponibles se encuentran bioaireación, atenuación natural, bioestimulación y bioaumentación como procedimientos de biorremediación “in situ”, asimismo la biorremediación “ex situ” cuenta con diferentes métodos como: disposición sobre el suelo y biopilas. Existen otras alternativas de biorremediación, como la fitorremediación que se fundamenta en el uso de plantas y microorganismos para transformar los compuestos contaminantes presentes en los suelos.

Por su parte, la presencia de agua es una variable imprescindible ya que los microorganismos toman el carbono orgánico, los nutrientes inorgánicos y los aceptores de electrones que son necesarios para el crecimiento microbiano de la fase líquida. Es por esto que el agua debe estar en contacto con los contaminantes para que tenga lugar el desarrollo de las comunidades microbianas, sin llegar al punto en el que se inhibe el flujo del aire y se reduce el suministro de oxígeno que se requiere para que las comunidades microbianas respiren (Ortiz Diaz y Silva Leal, 2019).

Los procesos de biorremediación en suelos semiáridos como los de la Patagonia pueden resultar costosos tanto desde el punto de vista económico como ambiental, debido a la escasez de agua que habitualmente existe en estas zonas. Por tal razón, los tratamientos del suelo y el manejo del agua en el proceso deben realizarse muy cuidadosamente. El uso de bacterias autóctonas, con capacidad de tolerar la aridez y de permanecer activas en un rango amplio de humedad, para su inoculación en tratamientos de bioaumentación en el ambiente es un aspecto de interés en la región. Los tratamientos de biorremediación con este tipo de bacterias podrían acelerar los procesos de eliminación del contaminante y acortar la duración del tratamiento, reduciendo el volumen de agua necesario para el proceso. Esta situación podría contribuir a reducir los costos operativos del tratamiento y al ahorro de los volúmenes de agua utilizados. En estos casos, la bioaumentación con bacterias indígenas podría ser una alternativa de aplicación ventajosa para la biorremediación de extensiones limitadas de suelo como las biopilas o piletas de inyección contaminadas, con implicancia no solo en la parte económica, sino también ambiental (Alvarez, 2015).

Bioaireación (Bioventing)

La técnica del bioventing es un tratamiento de biorrecuperación de tipo “in situ”, consiste en la ventilación forzada del suelo mediante la inyección a presión de oxígeno (aire) en la zona no saturada del suelo a través de pozos de inyección. Debido a la aireación del suelo se va a favorecer la degradación de los hidrocarburos por dos motivos: por volatilización, facilitando la migración de la fase volátil de los contaminantes, y por biodegradación, ya que al incrementar la oxigenación del suelo se va a estimular la actividad bacteriana.

Los factores a tener en cuenta en la aplicación del bioventing o inyección de aire natural son:

- Se degradarán más fácilmente las moléculas más pequeñas (hasta C_{20}), siendo más fácilmente biodegradables los compuestos parafinados o de cadena lineal que los compuestos aromáticos. En general, son favorables a la biodegradación por esta técnica los compuestos de alta volatilidad.

- Los suelos deben contener bajos contenidos en arcilla y ser lo más homogéneamente posible, con un valor de permeabilidad al aire adecuado ($> 10^{-10}$ cm²).
- El principal problema es la biodisponibilidad de los microorganismos. Cuanto menor es la solubilidad de los contaminantes menor será la biodisponibilidad.
- Los aportes de oxígeno deben ser suficientes, así como la existencia de fuentes de carbono, aceptores de electrones y energía suficientes.
- Deben existir unas condiciones óptimas de pH (6 y 8), de humedad (12-30% en peso), potencial redox mayor de -50 mV, temperatura entre 0 y 40°C y los nutrientes del suelo en relación N:P de 10:1.
- Necesidad de tiempos de actuación cortos (meses) y costo medio-alto. (Maroto Arroyo y Rogel Quesada, 2018)

Bioestimulación

Es otro proceso alternativo de biorremediación donde se incrementa el potencial de degradación de las comunidades microbianas naturales del lugar, pero sin modificar la diversidad genética, mediante el agregado de nutrientes y agua. En general, en la Patagonia semiárida el tratamiento de bioestimulación, optimizando las diferentes variables del procedimiento en relación a las características intrínsecas del lugar a biorremediar, ha demostrado ser un proceso eficiente y quizás de elección para su aplicación práctica a nivel industrial. Por esta razón, es importante la conformación de un grupo de trabajo interdisciplinario que pueda integrar las diferentes áreas del conocimiento necesarias para el planeamiento, ejecución y monitoreo de los tratamientos de biorremediación (Alvarez, 2015).

Bioaumentación

Es la inoculación de alguna cepa bacteriana o consorcio bacteriano con buen potencial de degradación con el fin de incrementar la capacidad de biorremediación del sistema. En este caso, el proceso puede llevarse a cabo con microorganismos alóctonos o autóctonos. En los últimos años, la bioaumentación con microorganismos autóctonos aislados del lugar a remediar posee mayor grado de aceptación, debido a que no se realiza el aporte de nuevo material genético al ambiente, sino que simplemente se aumenta el número de células del microorganismo inoculado con el fin de acelerar el proceso de eliminación del contaminante. La bioaumentación podría ser útil principalmente para la eliminación de los contaminantes más recalcitrantes o cuando la biorremediación intrínseca o la bioestimulación no funcionan debido a una población microbiana insuficiente o inadecuada, o cuando la concentración del contaminante o el ambiente es tóxico para las comunidades indígenas. En la Patagonia semiárida se han aislado bacterias autóctonas relacionadas con los géneros *Rhodococcus* y *Sphingobium* con capacidad de degradar un amplio rango de hidrocarburos, con el fin de analizar su efectividad para procesos de biorremediación en la región, sus mecanismos de adaptación a las condiciones de aridez y otros factores ambientales típicos de la zona. Una de las características más interesantes de estas bacterias es su capacidad para tolerar la desecación, de mantenerse activas en un amplio rango de condiciones ambientales y de acelerar los procesos de biorremediación de suelos luego de su inoculación (Alvarez, 2015).

Biolabranza

En el proceso de biolabranza, la superficie del suelo contaminado es tratado en el mismo sitio por medio del arado. El suelo contaminado se mezcla con suelo limpio, con agentes de volumen y nutrientes, y se remueve periódicamente para favorecer su aireación. Las condiciones del suelo (pH, temperatura,

aireación) se controlan para optimizar la velocidad de degradación y generalmente se incorporan cubiertas u otros métodos para el control de lixiviados. (Volke Sepúlveda y Velasco, 2002) Los microorganismos que se encuentran en este suelo ya están adaptados a él, que al recibir oxígeno a través del aire, agua y fertilizantes en cantidades precisas y con el ambiente y temperatura adecuados degradarán el hidrocarburo (Chan Quijano et al, 2015).

La biolabranza debe manejarse con cuidado para prevenir la contaminación de acuíferos, superficies de agua, aire o en la cadena alimenticia. El mayor problema es la posibilidad de lixiviados de los contaminantes hacia el suelo y el agua. La incorporación de suelo contaminado en suelo limpio, genera un gran volumen de material contaminado. No es recomendable su uso para contaminantes diluidos, ni tampoco cuando no todos los contaminantes son biodegradables. Es una tecnología de mediano a largo plazo. (Volke Sepúlveda y Velasco, 2002)

Landfarming

La técnica de Landfarming (Figura 29) consiste en dispersar el contaminante a biodegradar sobre la capa arable (15-20 cm superficiales) de un terreno destinado a tal fin. Se extiende el terreno extraído en capa delgada y estimular la actividad de los microorganismos del suelo a tratar para aumentar la degradación de los contaminantes, por medio de la aireación del mismo y la adición de nutrientes, minerales y agua. Se realiza en un terreno preparado con un sistema de impermeabilización, sobre el que se instala una red de drenaje, cubierta por una capa de suelo drenante (arena y grava). Sobre esta última se extiende el suelo contaminado, el cual es periódicamente arado y volcado por aireación y homogeneización. El suelo se riega periódicamente con una solución conteniendo nutrientes y sales minerales. El sistema de drenaje se conecta a una planta de tratamiento de efluentes. En ocasiones el lixiviado puede ser recirculado hasta la total destrucción de los contaminantes. El sistema es más adecuado en suelos con una concentración de bacterias heterotróficas alta, requiere que la humedad del suelo presente un rango adecuado, lo ideal es entre 40% y 85% de la capacidad de campo. También se debe controlar la temperatura y pH para el adecuado crecimiento bacteriano, es conveniente entre 10°C y 45°C de temperatura y mantener un pH del suelo entre 6 y 8. Se trabaja con esta técnica para todos los hidrocarburos del petróleo, siendo menos efectiva para petróleos pesados (Herrero Peña, 2016).

Las ventajas y desventajas del tratamiento de Landfarming son:

Ventajas

- Relativamente simple de diseñar e implementar.
- Tiempos de tratamiento cortos: generalmente de 6 meses a 2 años en condiciones óptimas.
- Costo competitivo
- Eficaz sobre constituyentes orgánicos con tasas de biodegradación lentas.

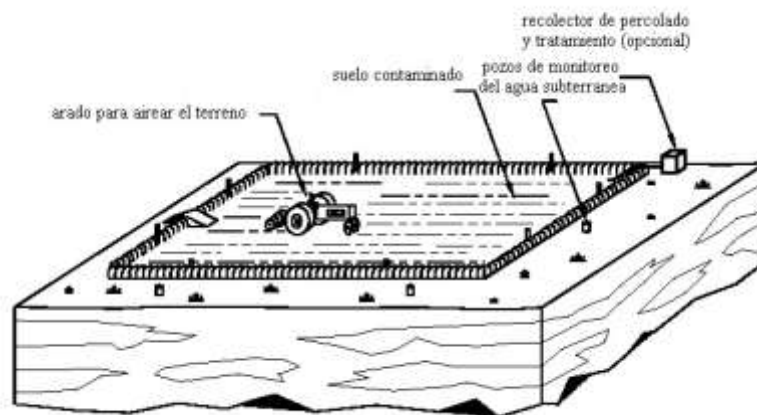
Desventajas

- Las reducciones de concentración > 95% y las concentraciones de constituyentes < 0,1 ppm son muy difíciles de lograr.
- Puede no ser eficaz para altas concentraciones de constituyentes (> 50.000 ppm de hidrocarburos de petróleo totales).

- La presencia de concentraciones significativas de metales pesados (> 2.500 ppm) puede inhibir el crecimiento microbiano.
- Los componentes volátiles tienden a evaporarse en lugar de biodegradarse durante el tratamiento.
- Requiere una gran área para el tratamiento.
- La generación de polvo y vapor durante la aireación en el proceso de arado puede ocasionar problemas de calidad del aire.
- Puede requerir de un sistema de recolección y tratamiento de los lixiviados, cuando sus cantidades son preocupantes.

Figura 29

Esquema de un Landfarming.



Fuente: EPA 510-B-17-003. https://www.epa.gov/sites/default/files/2014-03/documents/tum_ch5.pdf

Biopilas

La técnica de biopilas es un tratamiento de biodegradación en fase sólida. Este tipo de tecnología, por lo general, se aplica ex situ en condiciones no saturadas, consistente en la reducción de la concentración de contaminantes derivados del petróleo en suelos excavados mediante el uso de la biodegradación.

Consiste en la formación de pilas de material biodegradable de dimensiones variables, formadas por suelo contaminado y materia orgánica (compost) en condiciones favorables para el desarrollo de los procesos de biodegradación de los contaminantes (Figura 25). Estas pilas de compost pueden ser aireadas de forma activa, volteando la pila, o bien de forma pasiva, mediante tubos perforados de aireación. En principio, las biopilas se pueden aplicar a la mayoría de los compuestos orgánicos, siendo más eficaz en los compuestos de carácter más ligero. Entre los factores que influyen en la aplicación de las biopilas destacan:

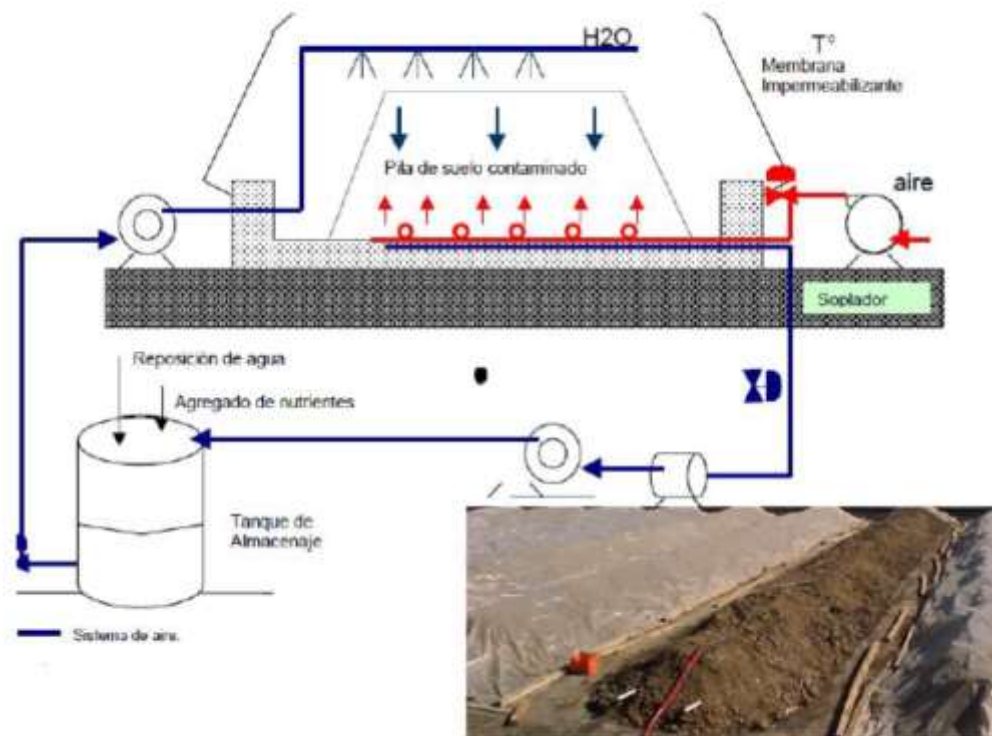
- Los hidrocarburos deben ser no halogenados y deben encontrarse en el suelo en concentraciones menores a 50.000 ppm.
- Dada la necesidad de excavación y posterior depósito del suelo contaminado, se requiere una superficie de trabajo grande cuyas dimensiones dependen del volumen de suelo a tratar.

- Necesidad de una densidad de poblaciones microbianas (>1.000 CFU/gramo de suelo), condiciones de humedad (40-85% de capacidad de campo), temperatura (10 y 45°C), textura (baja proporción de arcillas), pH del suelo adecuadas (6 y 8) y baja presencia de metales pesados (< 2.500 ppm).
- La concentración de nutrientes en el suelo cuyo rango normal de C:N:P sea de 100:10:1.
- El tiempo de actuación puede ser alto (meses a años) y el costo es bajo. (Maroto Arroyo y Rogel Quesada, 2018).

Es importante la incorporación de sistemas para colectar lixiviados. Lo usual es que las pilas de suelo se cubran con plástico para controlar los lixiviados, la evaporación y la volatilización de contaminantes, además de que así se favorece su calentamiento (Chan Quijano et al, 2015).

Figura 30

Esquema de conformación de biopila



Fuente: Obtenido de apuntes de clases modulo Gestión de Residuos petroleros.

7.4.2 Tratamientos fisicoquímicos

Los tratamientos fisicoquímicos aprovechan las propiedades físicas y/o químicas de los contaminantes o del medio contaminado para destruir, separar o contener la contaminación. Incluyen las tres estrategias básicas de acción sobre el contaminante: destrucción, separación e inmovilización. La mayoría de estas

tecnologías se aplican in situ. Entre las tecnologías fisicoquímicas para tratamiento in situ, se encuentra la remediación electrocinética, el lavado de suelos, la extracción por solventes, la extracción de vapores y la solidificación/estabilización (Volke Sepúlveda y Velasco, 2002).

Lavado de suelos

Separa los contaminantes orgánicos e inorgánicos del suelo por medio de un líquido de extracción. El fluido líquido requiere de un tratamiento posterior para remover o destruir los contaminantes. Los contaminantes sorbidos en las partículas finas del suelo son removidos con el uso de soluciones acuosas en un suelo excavado. De esta manera se reduce el volumen del material contaminado, ya que las partículas finas son extraídas del resto del suelo. El lavado de suelos se ha utilizado con éxito para tratar suelos contaminados con hidrocarburos, HAP, PCP, pesticidas y metales pesados. Las soluciones utilizadas y los solventes pueden alterar las propiedades fisicoquímicas del suelo; es difícil tratar suelos poco permeables o heterogéneos; los surfactantes usados en el lavado pueden adherirse al suelo y disminuir su porosidad; los fluidos pueden reaccionar con el suelo reduciendo la movilidad de los contaminantes. En general, se requiere tratar previamente los suelos con alto contenido de materia orgánica y es necesario tratar los vapores generados (Volke Sepúlveda y Velasco, 2002).

Solidificación y estabilización

Es un proceso en el que el suelo contaminado se mezcla con aditivos para inmovilizar los contaminantes, disminuyendo o eliminando la lixiviación. La solidificación se refiere a las técnicas que encapsulan (atrapan físicamente) al contaminante formando un material sólido, y no necesariamente involucra una interacción química entre el contaminante y los aditivos solidificantes.

La estabilización limita la solubilidad o movilidad del contaminante, generalmente por la adición de materiales, como cemento Portland, cal o polímeros, que aseguren que los constituyentes peligrosos se mantengan en su forma menos móvil o tóxica. Puede realizarse tanto in situ como ex situ. Para el tratamiento ex situ, el material a tratar debe excavar para tratarse, de manera que el material resultante sea dispuesto.

En los tratamientos in situ pueden utilizarse sistemas para cubrir los suelos contaminados sin necesidad de excavar, de manera que el material se deja en el mismo sitio. Los COV tienden a volatilizarse durante el mezclado del suelo con los agentes de solidificación/estabilización, y generalmente éstos no son inmovilizados; la profundidad a la que se encuentre el contaminante limita algunos procesos; el material solidificado puede impedir el futuro uso del sitio. En cuanto al tiempos de remediación, son tecnologías de corto a mediano plazo (Volke Sepúlveda y Velasco, 2002).

Barreras reactivas permeables

El principio de funcionamiento de una barrera reactiva permeable es la transformación por reacción química de los contaminantes en sustancias inocuas o de menor riesgo a la salud de las personas y el ambiente. Consiste en una zona de material reactivo, interpuesta en el camino del flujo del agua subterránea a tratar, que reduce la concentración de los contaminantes hasta valores permitidos. La pluma de los contaminantes disueltos atraviesa la barrera y entra en contacto con el material reactivo, se produce la degradación de los mismos en compuestos de menor toxicidad, actúan a lo largo del tiempo en el medio poroso saturado llevando a cabo la degradación de los contaminantes de interés.

Para la construcción de la barrera se puede utilizar la técnica de perforación de pozos solapados o barreras construidas con zanjadoras o palas excavadoras empleando lodos de perforación o placas metálicas para evitar el desmoronamiento. Los materiales reactivos convenientes para la degradación de hidrocarburos como BTEX y HAP con carbón activado o zeolitas.

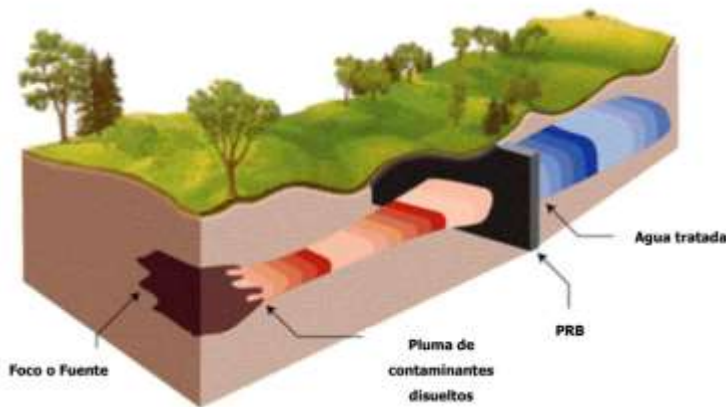
Las barreras pueden actuar a nivel general mediante los siguientes mecanismos de tratamiento:

- **Degradación:** a través de reacciones químicas o biológicas se producirá la descomposición o degradación de contaminantes en compuestos menos peligrosos. Las reacciones químicas en su mayoría son del tipo de óxido-reducción y pueden estar involucrados tanto contaminantes inorgánicos como orgánicos, mientras que estos últimos pueden actuar además en reacciones de biodegradación.
- **Precipitación:** inmovilización de los contaminantes dentro de la zona de reacción debido a la formación de especies insolubles. Aplica solamente para contaminantes inorgánicos.
- **Ad/absorción:** inmovilización de contaminantes dentro de la zona de reacción por adsorción o formación de complejos. Puede aplicarse para ambos tipos de contaminantes.

Con frecuencia, el tratamiento del agua subterránea puede involucrar una combinación de estos procesos que no se pueden distinguir individualmente. (Minetti, 2020)

Figura 31

Esquema de barrera reactiva permeable



Fuente: Obtenido de (Minetti, 2020)

7.4.3 Tratamientos térmicos

El principio de las técnicas de remediación térmicas es la aplicación de calor para la remoción del contaminante. Por ejemplo, se emplean técnicas como la desorción térmica donde se aplica calor a un medio sólido para aumentar la volatilización de un contaminante, la incineración que hace referencia a la combustión de sólidos contaminados en hornos incineradores o la pirólisis, donde se calienta la muestra contaminada en ausencia de oxígeno para volatilizar los hidrocarburos.

Sin embargo, estas estrategias tienen desventajas como altos costos en los tratamientos, uso elevado de recursos energéticos y generación de residuos sólidos o emisiones atmosféricas en las áreas de tratamiento, disminuyendo las concentraciones de contaminantes mediante su transformación, pero no garantizando su eliminación en el medio. Estos impactos asociados demuestran la importancia de emplear métodos ecológicos y eficientes en la remoción de hidrocarburos en suelos y aguas contaminadas (Leyton Franco y Pérez Vidal, 2020).

Incineración

En los procesos de incineración tanto in situ como ex situ, se utilizan altas temperaturas de operación que van desde los 870 a los 1,200 °C, con la finalidad de volatilizar y quemar compuestos orgánicos y halogenados en presencia de oxígeno. Generalmente se utilizan combustibles para iniciar el proceso de combustión. Las eficiencias de remoción y destrucción de los incineradores operados adecuadamente exceden el 99.99%. (Volke Sepúlveda y Velasco, 2002). Los compuestos orgánicos son transformados en CO₂, H₂O y cenizas. Se requiere un estricto control y monitoreo de emisiones atmosféricas; las cenizas o material resultante de la combustión deben ser analizadas para determinar el contenido de metales pesados y, de ser necesario, estabilizarlos antes de ser colocados en un relleno de seguridad. (Infante, 2020)

Sin embargo, los gases de combustión generalmente requieren de tratamiento. Existen diferentes tipos de incineradores, siendo los más usados en la provincia los hornos pirolíticos. Se usa para remediar suelos contaminados con hidrocarburos clorados. Los gases de combustión requieren de tratamiento (dioxinas y furanos). (Volke Sepúlveda y Velasco, 2002).

La incineración ha sido favorecida mundialmente sobre otras opciones por la alta eficiencia demostrada en la destrucción de compuestos orgánicos y la minimización del volumen del residuo que requiere de la disposición posterior. No obstante, hoy en día se reconoce que no es una de las mejores tecnologías desde el punto de vista ambiental por su consumo energético, el tratamiento de los residuos y sus altos costos. (Infante, 2020)

7.4.4 Atenuación natural

Aunque no está considerada como una técnica de descontaminación propiamente dicha, se la incluye dentro de las técnicas de remediación in situ de muy bajo costo. Su característica principal es la utilización de los procesos físico-químicos de interacción contaminante-suelo y los procesos de biodegradación que tienen lugar de forma natural en el medio. Estos procesos se conocen como procesos de biotransformación natural. Los procesos de biotransformación natural son aquellos que van a reducir la concentración de los contaminantes y entre los que se encuentran la dilución, dispersión, volatilización, adsorción, biodegradación y aquellas reacciones químicas que se producen en el suelo o en el agua y que contribuyen de alguna forma a la disminución de la contaminación. Esta técnica se aplica en aquellos casos en los que exista contaminación tanto en suelos como aguas subterráneas producida por hidrocarburos de tipo halogenado o no halogenado (Maroto Arroyo y Rogel Quesada, 2018).

Entre los factores que influyen en la eficacia y viabilidad de la atenuación natural destacan:

- La exigencia de protección y el riesgo de los potenciales receptores durante el tiempo que dura la atenuación.
- La existencia de condiciones geológicas y geoquímicas favorables.
- Las necesidades de reducción de la masa contaminante en un intervalo razonable de tiempo (meses a años), tanto en la superficie del suelo como en la zona más subsuperficial del mismo, así como de la calidad de las aguas subterráneas.
- Confirmación de la existencia de los tipos y número de poblaciones de microorganismos que puedan biodegradar los contaminantes.
- Producción y conservación en el medio de subproductos de carácter persistente o más tóxicos que los iniciales, durante y después de la atenuación natural.
- Para condiciones aerobias la condición ambiental óptima de concentración de oxígeno disuelto en el agua debe ser superior a 0,5 mg/l.
- La concentración de los compuestos utilizados como aceptores de electrones en condiciones anaerobias debe ser superior a 0,21 mg/l para nitratos, la de Fe^{3+} para que pueda ser reducido a Fe^{2+} debe ser superior a 21,8 mg/l y la de sulfatos mayor de 0,21 mg/l.
- El potencial redox debe estar situado entre un rango de -400 y 800 mV.
- Existencia de un coeficiente de retardo favorable para que se produzcan los fenómenos de sorción con suficiente eficacia.
- Que se produzca una dilución suficiente para que la concentración se vea disminuida, aguas abajo del foco contaminante.
- La dispersión de los contaminantes aguas abajo del foco contaminante y en la dirección de flujo debe ser adecuada para que exista proporción disponible entre los contaminantes y los aceptores de electrones.

8. LEGISLACION

8.1 Marco Legislativo Ambiental a nivel nacional

8.1.1 Normativa regulatoria de recomposición de daños ambientales

Constitución Nacional (1994)

La Constitución Nacional regula sobre protección del ambiente. En el **Artículo 41** se establece el derecho a todos los habitantes de gozar de un ambiente sano, apto para el desarrollo humano y para que las actividades productivas satisfagan las necesidades presentes sin comprometer las de las generaciones futuras; y tienen el deber de preservarlo. El daño ambiental generará prioritariamente la obligación de recomponer, según lo establezca la ley. Corresponde a la Nación el deber de dictar normas de presupuestos mínimos de protección y a las provincias, las necesarias para complementarlas, sin que aquéllas alteren las jurisdicciones locales. En el **Artículo 43** se establece que toda persona puede interponer acción expedita y rápida de amparo, siempre que no exista otro medio judicial más idóneo, contra todo acto u omisión de autoridades públicas o de particulares, que en forma actual o inminente lesione, restrinja, altere o amenace, con arbitrariedad o ilegalidad manifiesta, derechos y garantías

reconocidos por esta Constitución, un tratado o una ley. En el **Artículo 124** se establece que corresponde a cada provincia el dominio originario de los recursos naturales existentes en su territorio.

Ley 26.994 - Código Civil y Comercial de la Nación (2014): Cuerpo normativo que tiene una regulación íntegra referida al “ambiente” como bien jurídico protegido, ordenando la cuestión ambiental dentro del derecho de fondo, la Constitución Nacional y legislación especial. En el **Artículo 14** se establece la ley no ampara el ejercicio abusivo de los derechos individuales cuando pueda afectar al ambiente y a los derechos de incidencia colectiva en general. En el **Artículo 240** se establece que en el ejercicio de los derechos individuales sobre los bienes debe ser compatible con los derechos de incidencia colectiva y no debe afectar el funcionamiento ni la sustentabilidad de los ecosistemas de la flora, la fauna, la biodiversidad, el agua, los valores culturales, el paisaje, entre otros, según los criterios previstos en la legislación. En el **Artículo 241** se establece que cualquiera sea la jurisdicción en que se ejerzan los derechos, debe respetarse la normativa sobre presupuestos mínimos. En el **Artículo 1757** se establece que se debe responder por el daño causado por el riesgo, o de las actividades que sean riesgosas o peligrosas por su naturaleza, por los medios empleados o por las circunstancias de su realización. La responsabilidad es objetiva, y no se eximen por autorizaciones y permisos de las actividades, ni el cumplimiento de las técnicas de prevención. En el **Artículo 1758** se establece que el dueño y el guardián son responsables del daño causado por las cosas. Se considera guardián a quien ejerce, por sí o por terceros, el uso, la dirección y el control de la cosa, o a quien obtiene un provecho de ella. En caso de actividad riesgosa o peligrosa responde quien la realiza, se sirve u obtiene provecho de ella, por sí o por terceros, excepto lo dispuesto por la legislación especial.

8.1.2 Normativa de presupuestos mínimos aplicables a la actividad petrolera

Ley 25.675 - Ley General de Ambiente (2002): Establece los presupuestos mínimos para el logro de una gestión sustentable y adecuada del ambiente, la preservación y protección de la diversidad biológica y la implementación del desarrollo sustentable. Principios de la política ambiental. Presupuesto mínimo. Evaluación de impacto ambiental. Seguro ambiental y fondo de restauración. Ratificación de acuerdos federales. Autogestión. Daño ambiental. Fondo de Compensación Ambiental.

Ley 24.051 - Ley de Residuos Peligrosos (1991) y Decreto Reglamentario N°831/93: La generación, manipulación, transporte, tratamiento y disposición final de los residuos peligrosos, quedarán sujetos a las disposiciones de la presente ley, cuando se trate de residuos generados o ubicados en lugares sometidos a jurisdicción nacional. Las disposiciones de la ley serán también de aplicación a aquellos residuos peligrosos que pudieren constituirse en insumos para otros procesos industriales (Ley 24.051 , 1991).

Ley 27.520 - Ley de adaptación y mitigación al cambio climático global (2019): Establece los presupuestos mínimos de protección ambiental para garantizar acciones, instrumentos y estrategias adecuadas de Adaptación y Mitigación al Cambio Climático en todo el territorio nacional en los términos del artículo 41 de la Constitución Nacional.

8.1.3 Normativa ambiental específica a la actividad petrolera

En primer lugar se debe mencionar que la norma que regula la actividad de la industria hidrocarburífera nacional es la **Ley 17.319 “Ley Nacional de hidrocarburos” (1967)**.

Resolución Secretaría de Energía 105/92 "Normas y procedimientos que regulan la protección ambiental durante las operaciones de exploración y explotación de hidrocarburos": Establece las recomendaciones básicas de la protección ambiental para las etapas de exploración y explotación de hidrocarburos. La Secretaría de Energía por intermedio de la Dirección Nacional de Recursos, debe controlar el cumplimiento de la Conservación del Medio Ambiente durante las operaciones de Exploración y Explotación de Hidrocarburos, tanto en Áreas Continentales como en la Plataforma Marítima de todo el territorio de la República Argentina, ejerciendo las funciones de Autoridad de Aplicación para esos fines. Con este objetivo, la Secretaría de Energía dicta las Normas y Procedimientos que regulan la protección ambiental, durante las etapas de exploración y explotación de hidrocarburos, basándose en la "Guía de Recomendaciones para proteger el ambiente natural durante el desarrollo de la exploración y explotación de hidrocarburos", preparada por el INSTITUTO ARGENTINO DEL PETROLEO (I.A.P.). Estas normas deben ser cumplidas por todas las empresas petroleras permisionarias, concesionarias, operadores de áreas, sean de origen nacional o extranjero o unión transitoria de empresas que actúen en las etapas de exploración y explotación de hidrocarburos.

En esta legislación se regularon todas las etapas de la industria petrolera, organizada en Etapa Exploración; Etapa Perforación y Exploración y Etapa Desarrollo y Explotación. En la actualidad la mayoría de los artículos se encuentran vigentes, salvo algunos que fueron reemplazados por legislaciones posteriores.

La sección aplicable específicamente al tema de este trabajo es la cuarta la cual introduce normas básicas para ser cumplidas en:

- Baterías colectoras y de medición
- Plantas de tratamiento, almacenamiento, embarque, de recuperación secundaria y/o asistida y servicios auxiliares
- Oleoductos de interconexión

Indica además la obligatoriedad de confección de Estudios Ambientales Previos (E.A.P) para identificar y mitigar los impactos en las etapas de exploración y explotación, y del Monitoreo Ambiental de Obras y Tareas (M.A.O.T) para verificar el cumplimiento de las medidas indicadas en el E.A.P.

Resolución Secretaría de Energía 341/93 - Cronograma y normas para el reacondicionamiento de piletas y restauración de suelos: Establece criterios de prioridad y plazos para proceder al reacondicionamiento de piletas y a la restauración de suelos contaminados con petróleo como resultado de las actividades de exploración y explotación de hidrocarburos. La norma distingue cuatro tipos de piletas: las que han sido usadas durante la perforación, las de emergencia preparadas para contener derrames accidentales, las usadas para el tratamiento de agua de producción y las piletas que alguna vez fueron usadas para el almacenaje temporario de crudo.

Resolución Secretaría de Energía 342/93 - Estructura de los Planes de Contingencia: Establece que todas las empresas operadoras de áreas de exploración y explotación, en función de los Estudios Ambientales, deben presentar Planes de Contingencia que evalúen los daños potenciales, detallen las medidas preventivas y la organización de respuesta prevista, así como los medios de control a proveer.

Resolución Secretaría de Energía 24/2004: Establece que la Compañías operadoras de áreas de exploración y explotación de hidrocarburos deberán informar a la Subsecretaría de Combustibles, dentro de las 24 horas de ocurridos los incidentes mayores, que puedan afectar o que hayan afectado el medio ambiente, los recursos humanos, naturales y/o de valor socioeconómico. Los incidentes menores o de

impacto mínimo, que son aquéllos no incluidos en la categoría anterior, deberán ser debidamente documentados y registrados por las referidas compañías operadoras. Estos registros deberán estar a disposición de la Subsecretaría de Combustibles, cada vez que se los solicite

Entendiéndose como incidentes mayores los siguientes cualquiera sea su magnitud, salvo indicación en contrario:

- a) Los derrames de fluidos con concentraciones de hidrocarburos mayores a cincuenta partes por millón (50 ppm), cuyo volumen supere el valor de 5 metros cúbicos (5m³)
- b) Los derrames de fluidos con concentraciones de hidrocarburos menores a cincuenta partes por millón (50 ppm), cuyo volumen supere el valor de 10 metros cúbicos (10m³)
- c) Los incendios y/o explosiones
- d) Los escapes de gases o vapores tóxicos o peligrosos
- e) Los “blow out” o cualquier tipo de descontrol de pozos
- f) Los incidentes con fuentes radioactivas
- g) Los incidentes vinculados con el transporte, manipuleo y uso de explosivo
- h) Los incidentes relacionados con productos químicos, productos inflamables, y sustancias peligrosas, en uso o para uso en la operación, incluyendo el transporte desde el punto de embarque
- i) Todo aquel incidente ambiental que, independientemente de su magnitud, tome relevancia en función de su notoria afectación a la comunidad

Y como incidentes menores a todos aquellos no comprendidos en la numeración anterior, indicadas en el ANEXO I de esta resolución.

Resolución Secretaría de Energía 25/2004: Establece las normas para la presentación de los Estudios Ambientales correspondientes a los permisos de exploración y concesiones de explotación de hidrocarburos. Sustituye las guías y recomendaciones surgidas de la resolución 105/92, sustituyendo a las indicadas en la Resolución de la Secretaría de Energía 252/93.

Resolución de la Secretaría de Energía 785/2005 “Programa nacional de control de pérdidas de tanques aéreos de almacenamiento de hidrocarburos y sus derivados”: Establece que a causa de que los tanques aéreos de almacenamiento de hidrocarburos y sus derivados presentan características técnicas, volumétricas, constructivas, de operación y mantenimiento, de reparación pueden dar lugar a la existencia de un riesgo potencial, originado en las eventuales deficiencias que pudieran presentar las instalaciones, aumentando las posibilidades de que se generen incidentes ambientales donde desarrollan sus actividades las empresas propietarias y operadoras de estas instalaciones. Se le solicita los siguientes requisitos:

- a) Realizar un censo nacional de la cantidad y estado del parque de tanques aéreos de almacenamiento de hidrocarburos y sus derivados ubicados en todo el territorio de la República Argentina.
- b) Actualizar, organizar y sistematizar la información relativa a la infraestructura y logística del almacenamiento aéreo de hidrocarburos y sus derivados.
- c) Realizar el control rutinario sobre las condiciones físicas de los tanques aéreos de almacenamiento de hidrocarburos y sus derivados.
- d) Controlar y verificar las pérdidas de los tanques aéreos de almacenamiento de hidrocarburos y sus derivados y sus posibles efectos contaminantes sobre el medio ambiente asociado.
- e) Impulsar y verificar la adopción de las medidas adecuadas para corregir, mitigar y contener la contaminación originada a partir de los tanques aéreos de almacenamiento de hidrocarburos y sus derivados.

Disposición Secretaria de Energía 123/2006 “Normas de protección ambiental para los sistemas de transporte de hidrocarburos por oleoductos, poliductos, terminales marítimas e instalaciones complementarias”: Establece una gestión ambiental adecuada en cada una de las etapas de anteproyecto, construcción, operación, mantenimiento, desafectación y abandono de oleoductos, poliductos, terminales marítimas o fluviales y demás instalaciones complementarias, por las cuales se haya otorgado, o se encuentre en trámite de otorgamiento una concesión de transporte de hidrocarburos líquidos. Para alcanzar este objetivo la norma indica que los concesionarios deben presentar ante la Autoridad de Aplicación, Estudios Ambientales y sus correspondientes Planes de Contingencia e Informes de Monitoreo Ambiental. Esta norma solicita también estudios ambientales para el abandono de los ductos.

8.2 Marco Legislativo Ambiental a nivel provincial

8.2.1 Normativa regulatoria de recomposición de daños ambientales

La Constitución de la Provincia de Chubut (1994): Establece normas generales sobre protección del ambiente. Todos los habitantes de la Provincia tienen el derecho a la protección de la salud y establece el derecho a un medio ambiente sano. Se debe evitar la contaminación ambiental y participar en la defensa ecológica. El Estado provincial impone las sanciones correspondientes y exige la reparación de los daños. El Capítulo VI regula sobre el Medio Ambiente, en el artículo 109 el derecho a un ambiente sano y la reparación de daños al ambiente, en el artículo 110 se prohíbe el ingreso de residuos peligrosos al territorio provincial y el artículo 111 que habilita a todo habitante a interponer acción de amparo para obtener de la autoridad judicial la adopción de medidas preventivas o correctivas, respecto de hechos producidos o previsibles que impliquen deterioro del medio ambiente.

Ley XI N°35 (antes ley 5439) Código ambiental del Chubut (2005): Establece la preservación, conservación, defensa y mejoramiento del ambiente de la Provincia, estableciendo los principios rectores del desarrollo sustentable y propiciando las acciones a los fines de asegurar la dinámica de los ecosistemas existentes, la óptima calidad del ambiente, el sostenimiento de la diversidad biológica y los recursos escénicos para sus habitantes y las generaciones futuras.

8.2.2 Normativa ambiental específica a la actividad petrolera

En primer lugar se debe mencionar que la norma que regula la actividad de la industria hidrocarburífera provincial es la **Ley XVII N°102 “Ley Provincial de Hidrocarburos”:** establece que todas las actividades de esta industria deberán llevarse a cabo bajo las más estrictas prácticas de protección ambiental fijadas por las políticas ambientales vigentes y a implementar a futuro, siguiendo los conceptos de desarrollo sustentable.

Decreto N°10/1995- Sobre la Actividad petrolera, Registro, Estudio Ambiental Previo (EAP), Monitoreo Anual de Obras y Tareas (MAOT) y Reporte Accidentes: regula sobre la protección ambiental en el ámbito de las actividades de exploración, perforación y producción petrolera en la Provincia del Chubut. Indica que las empresas dedicadas a la exploración y explotación petrolera, deberán presentar ante la Dirección de Protección Ambiental, el documento denominado Estudio Ambiental Previo (EAP) correspondiente a los puntos y el informe correspondiente al Monitoreo Anual de Obras y Tareas (MAOT) establecidos en la

Resolución 105/92. Obliga a las empresas a reportar cualquier evento accidental o imprevisto, o siniestro que provoque algún perjuicio, actual o potencial al medio ambiente, ocurrido durante las actividades de exploración, perforación, explotación, transporte o almacenamiento de petróleo o manejo de residuos generados en las mismas; dentro de las 24 horas de producido. Como también la obligación de realizar las medidas preventivas y correctivas, que la buena técnica exige a fin de evitar y mitigar los daños o alteraciones producidas al ambiente. Crea el Registro de Control Ambiental de la Actividad Petrolera (R.C.A.A.P), e indica que información deberán presentar las compañías para inscribirse y para su renovación.

Resolución de la Secretaría de Hidrocarburos y Minería de la Provincia del Chubut N°11/2004: Establece la creación del registro de Pasivos Ambientales y el Registro de Pozos de la actividad petrolera. Esta regulación tiene un enfoque declarativo pero no manifiesta en ninguno de los artículos la obligación de recomposición por los pasivos ambientales generados. Indica que las empresas inscriptas reciben un “Certificado de Gestión Ambiental de la Actividad Petrolera” que acredita la aprobación de los tratamientos de sus residuos anualmente. Las empresas deben pagar una tasa para la renovación.

Ley N°5843/2008: establece la creación del Registro de Gestión Ambiental de la Actividad Petrolera (antes llamado Registro de Control Ambiental de la Actividad Petrolera propuesto en el Decreto N°10/1995), en el cual deben inscribirse las empresas radicadas en la Provincia del Chubut, dedicadas a las actividades de exploración, perforación, explotación petrolera, almacenamiento y/o transporte, operadores de terminales de embarque o descarga de petróleo crudo o derivados.

Decreto N°1151/2015- Procedimiento a seguir ante incidentes ambientales. Este decreto asume lo dispuesto en la Resolución de la Secretaria de Energía N°24/2004 que solicita a las operadoras informar los incidentes de carácter “mayor” en el plazo de 24 hs y del Decreto N°10/1995 que solicita informarlo en igual plazo también a la autoridad provincial. En esta regulación se definen plazos más rigurosos a la denuncias de incidentes ambientales que ocurran en sector dentro del ámbito del ejido urbano o núcleos poblados, y ordena la documentación a presentar y registros asociados para facilitar el control por el área de aplicación.

Decreto N°1005/2016 - Gestión Integral de los Residuos Petroleros: es modificatorio del Decreto N° 1456/2011. Surge de un trabajo conjunto con personal técnico del Ministerio de Ambiente de la Provincia del Chubut y el Instituto Argentino del Petróleo y el Gas (IAPG) con el fin de confeccionar la normativa de cumplimiento efectivo en materia de tratamiento de los residuos petroleros y el saneamiento de las áreas contaminadas, estableciendo que deberán ser gestionados (generación, transporte, almacenamiento, tratamiento y disposición final) dentro de los límites del territorio de la Provincia del Chubut. Se realiza una definición de residuo petrolero y se incorpora el tratamiento in situ que no había sido tenido en cuenta. Se modifican los límites permisibles y los métodos analíticos aplicables en la región. Se obliga a la inscripción en el Registro Provincial de residuos petroleros.

8.3 Marco Legislativo Ambiental a nivel municipal

Carta Orgánica Municipal: regula en material ambiental en el **Artículo 31** se establece que el municipio procura para los vecinos un ambiente sano y equilibrado que asegure la satisfacción de las necesidades presentes, sin comprometer las de generaciones futuras. Desarrolla una política de planeamiento y gestión del ambiente urbano integrada a las políticas de desarrollo económico, social y cultural. Sobre

daño ambiental indica la obligación de recomposición. Efectuar la evaluación del impacto ambiental y social de proyectos públicos y privados de envergadura. En el **Artículo 32** se establece que el municipio debe dictar las normas tendientes al estricto control de las sustancias tóxicas de cualquier naturaleza que puedan provocar riesgo real o potencial a la salud, flora, fauna, aire, suelo y agua y protege de todo tipo de actividad contaminante, y expresamente se menciona la prohibición de derrames de desechos hidrocarbúricos en zonas costeras del ejido municipal. En el **Artículo 52**: se establece la Reparación histórica, el derecho a una participación adicional en las regalías y otros derechos establecidos en leyes nacionales, como compensación de equidad por el agotamiento que la actividad extractiva ha provocado y provoca en los recursos no renovables de la región, que el Municipio integra. (Carta Orgánica Municipal de Comodoro Rivadavia, 1999).

8.3.1 Normativa ambiental específica a la actividad petrolera

Ordenanza N°8095/04: Esta normativa declara de interés público municipal todas las acciones, actividades, programas y proyectos destinados a preservar, conservar, proteger, defender, mejorar y restaurar el ambiente urbano y sub-urbano, industrial, rural, portuario, costero, minero, hidrocarbúrico, natural y sus elementos constitutivos, que por su función y características, mantienen o contribuyen a mantener la organización ecológica más conveniente tanto para el desarrollo de la cultura, de la ciencia, la tecnología y el bienestar de la comunidad como para la permanencia de la especie humana sobre la tierra, en armónica relación con el ambiente en el marco del desarrollo sustentable en la ciudad de Comodoro Rivadavia.

Ordenanza N°13190/17: establece el procedimiento de constatación, control y gestión de los incidentes ambientales que den lugar a derrames de hidrocarburos, aguas de producción, aguas de inyección y/o cualquier otra sustancia involucrada en los procesos de explotación de hidrocarburos en yacimientos del Ejido Municipal o sea en la ciudad de Comodoro Rivadavia.

A nivel municipal no se cuenta con legislación sobre pasivos ambientales.

9. CONCLUSIONES

Los años de actividad de industria petrolera en la región provocan pasivos ambientales que requieren la recomposición de los daños ambientales generados. La problemática radica en la dificultad para identificar a quienes se le puede endilgar la responsabilidad por lo que es necesario conocer las fuentes de derrames de petróleo.

Generalmente, la determinación de las fuentes se dificulta empleando técnicas analíticas convencionales como el GC-FID y GC-MS que aunque son muy precisas, en términos de la aplicación en las ciencias forenses presentan limitaciones debido a que, en determinadas situaciones, podrían no ser métodos concluyentes para mezclas complejas como algunos subproductos del petróleo. Además, la intemperización con los procesos de evaporación o la biodegradación pueden alterar la distribución de los parámetros en el petróleo modificando sus huellas características con el paso del tiempo, y en ocasiones no se logra distinguir entre diferentes fuentes de una misma sustancia.

Es de importancia el desarrollo de métodos analíticos que permitan estudiar las propiedades moleculares y atómicas, donde su principal característica sea la estabilidad en el tiempo a los procesos de alteración físicos, químicos y biológicos. Se destaca de la IRMS que se ha posicionado como una técnica especial para analizar materiales complejos ya que tiene la propiedad de individualizar un rango de compuestos de interés forense. La resistencia de las proporciones de isótopos estables a la alteración por intemperie se considera una ventaja importante de esta técnica para correlacionar el petróleo derramado con posibles fuentes. Es por ello que resulta en una técnica útil que puede complementar las técnicas convencionales para apoyar la interpretación.

El estudio científico de las aplicaciones de utilización de isótopos estables en estudios ambientales forenses y la oferta de laboratorios con la disponibilidad de equipos específicos para el análisis de isótopos de compuestos específicos en el país, avalan la determinación de la GC-IRMS como herramienta para ser empleada por especialistas en diagnóstico ambiental en la problemática relacionada.

Se propone como recomendación un protocolo con el procedimiento para la identificación de derrames de petróleo empleando como alternativa las relaciones isotópicas usada por los geoquímicos como herramienta complementaria para los métodos convencionales, cuando estos no logran delimitar a los responsables de la contaminación ambiental.

10. RECOMENDACIONES

A continuación, se propone un protocolo que sirva de base como lineamiento y punto de partida para que los organismos regionales de control y/o peritajes judiciales puedan considerarlo al momento de la determinación de responsabilidades y subsiguientes obligaciones de remediación.

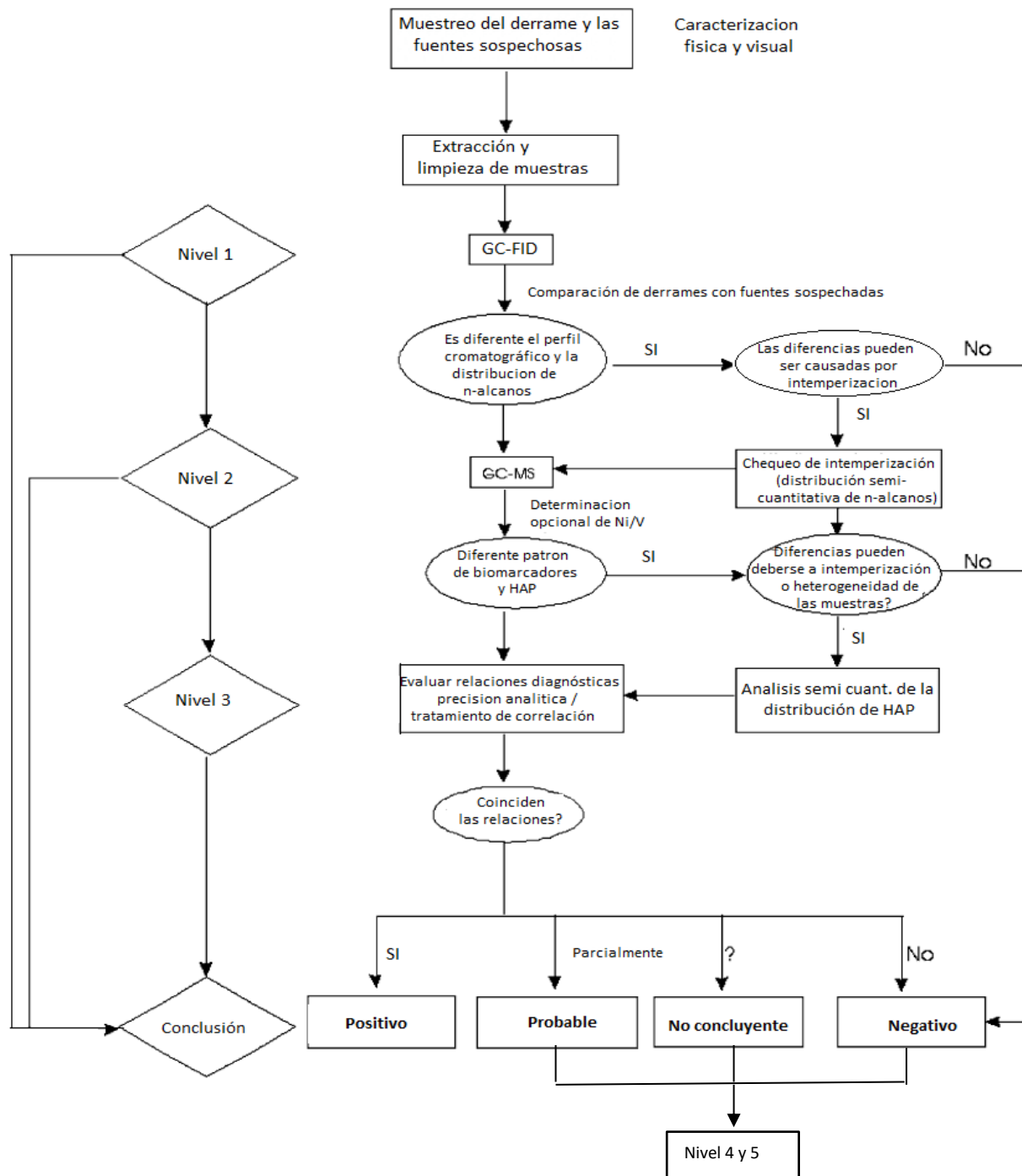
Protocolo recomendado

El sistema de identificación de derrames de petróleo que se utiliza tradicionalmente está, en gran medida, basado en técnicas de GC-FID y GC-MS. En la Figura 32 se muestra un protocolo para la toma de decisión para la identificación de derrames de petróleo, basado en estas técnicas. Es una metodología mejorada y estandarizada para la obtención y análisis de huellas digitales de derrames de petróleo, que incluye no solo las técnicas analíticas utilizadas en cada nivel (1 a 3), sino también el análisis de datos mediante relaciones diagnósticas, el tratamiento de la precisión analítica y de las correlaciones que puedan surgir de este análisis. Esta metodología es el resultado de las experiencias adquiridas a nivel internacional, la cual incluye mejoras analíticas y un tratamiento cuantitativo de la información obtenida por GC-FID y GC-MS, debidamente documentados.

En la Figura 33 se presenta como sugerencia, la incorporación al protocolo anterior el análisis multi isotópico a granel y el análisis de ^{13}C de compuestos específicos, Nivel 4 y 5, en la medida que no se haya podido lograr resultados inequívocos con GC-MS y GC-FID.

Figura 32

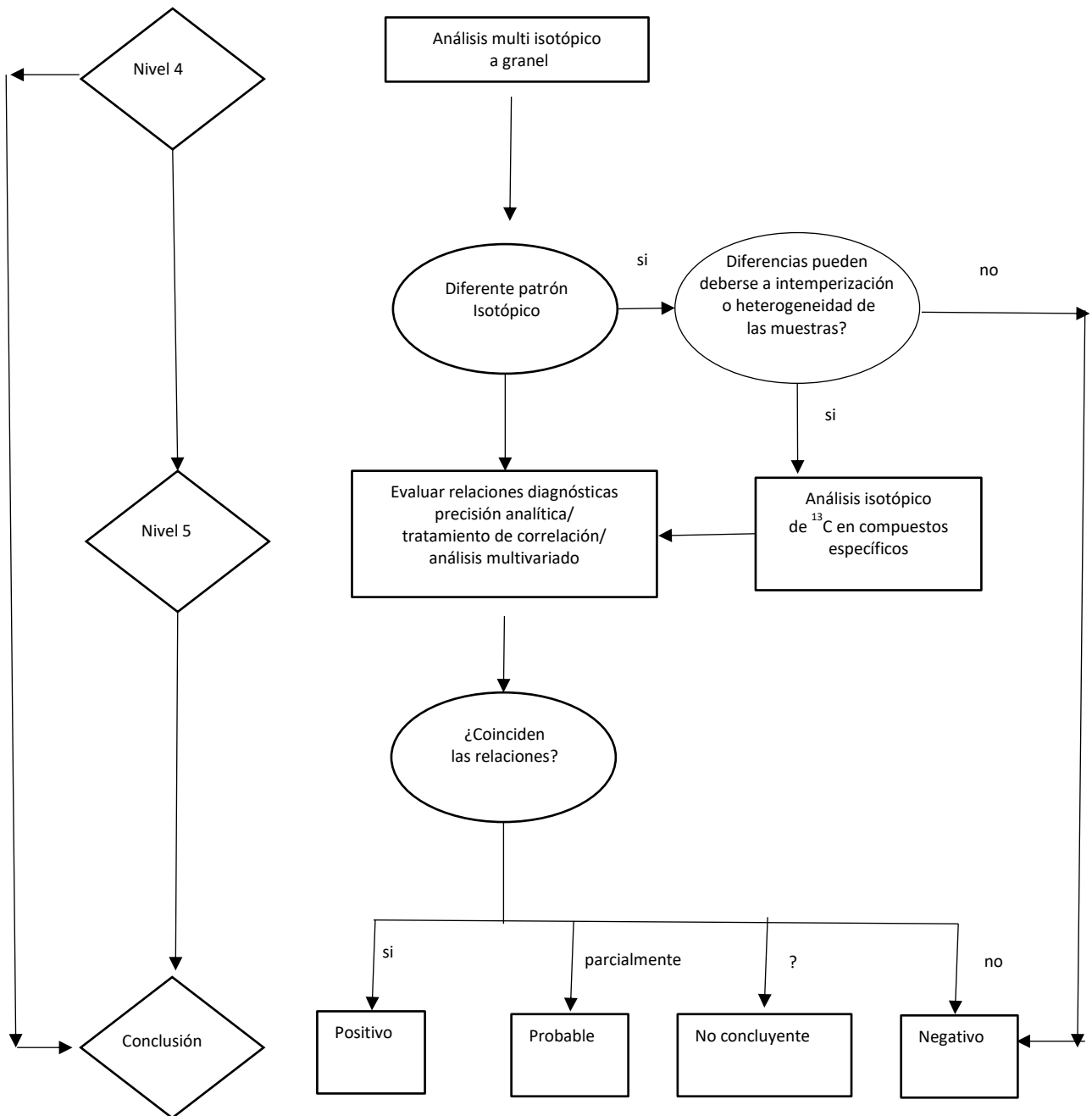
Protocolo de identificación en base a GC-FID y GC-MS



Fuente: Adaptado de (Pujana, 2019) y (Philp R. , 2014)

Figura 33

Protocolo de identificación en base a IRMS



Fuente: Elaboración propia a partir de (Douglas et al, 2007) y (Philp R. , 2014)

11.ANEXO

Tabla 11

Valores de referencia de salud humana por producto químico (EPA)

QUÍMICO	Número CAS	Referencia de Salud Humana Nadador Infantil µg/L	Toxicidad	Cita
Compuestos orgánicos volátiles, µg/L				
Benceno	71-43-2	380	C	<u>1</u>
Cumeno	98-82-8	20,000	N	<u>1, 4</u>
Etilbenceno	100-41-4	610	C	<u>1, 2, 3</u>
Xileno total*	108-38-3	18,000	N	<u>1</u>
Tolueno	108-88-3	120,000	N	<u>1, 2</u>
Compuestos orgánicos semivolátiles, µg/L				
2-Metilnaftaleno	91-57-6	170	N	<u>1, 2</u>
Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) µg/L				
Naftaleno	91-20-3	1,800	N	<u>1</u>
Acenafteno	83-32-9	2,500	N	<u>1</u>
Fluoreno	86-73-7	12,000	N	<u>1, 4</u>
Antraceno	120-12-7	22,000	N	<u>1, 2</u>
Fluoranteno	206-44-0	UD		
Pireno	129-00-0	4,100	N	<u>1, 2</u>
Benzo(a)antraceno	56-55-3	UD		
Criseno	218-01-9	UD		
Benzo(b)fluoranteno	205-99-2	UD		
Benzo(a)pireno	50-32-8	UD		
Benzo(k)fluoranteno	207-08-9	UD		
Indeno(1,2,3-cd)pireno	193-39-5	UD		
Dibenzo(a,h) antraceno	53-70-3	UD		
Metales, µg/L				
Níquel	7440-02-0	15,000	N	<u>1, 4</u>
Vanadio	7440-62-2	5,400	N	<u>5</u>
*xileno total basado en el más tóxico de los xilenos (m-xileno)				
C - Concentración para el nivel de riesgo de cáncer generalmente aceptable				
N - Concentración para la exposición generalmente aceptable para el criterio de valoración no relacionado con el cáncer				
UD - Punto de referencia en desarrollo				
CITAS				
1. Sistema Integrado de Información de Riesgos (IRIS) de la EPA. www.epa.gov/iris				
2. Los Valores Provisionales de Toxicidad Revisados por Pares (PPRTV) derivados por el Centro de Apoyo Técnico de Riesgos de Salud Superfund (STSC) de la EPA para el programa Superfund de la EPA. hhpprtv.ornl.gov				
3. Los Niveles de Exposición Crónica de Referencia (RELS) de la Oficina de Evaluación de Peligros para la Salud Ambiental (OEHHA) de la Agencia de Protección Ambiental de California (OEHHA) del 18 de				

diciembre de 2008 y los Valores de Potencia del Cáncer del 17 de diciembre de 2008. http://www.oehha.org/air/allrels.html y http://oehha.ca.gov/risk/pdf/121708cpfalpha.pdf
4. HEAST (Tablas de resumen de evaluación de efectos en la salud): una tabla de resumen anual de efectos sobre la salud utilizada en los sitios Superfund y RCRA de la EPA que proporciona una lista completa de información provisional de evaluación de riesgos en relación con la ruta oral e inhalatoria.
5. Valor desarrollado utilizando consideraciones especiales porque las ecuaciones estándar no se aplican y/o se recomiendan ajustes externos a los niveles de detección basados en la Guía del usuario del Nivel de Detección de Riesgos (RSL) (diciembre de 2009)

Nota: Los puntos de referencia de salud humana se basan en los posibles riesgos de cáncer asociados con la exposición al agua contaminada con petróleo en el Golfo. Cuando aplique, los índices de referencia tienen en cuenta tanto el contacto con la piel como la ingestión incidental de agua por parte de un niño nadador, suponiendo 90 horas de exposición. Estos puntos de referencia fueron desarrollados por la EPA en coordinación con el Departamento de Salud y Servicios Humanos de los Estados Unidos.

Fuente: Obtenido de (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), 2016) <https://archive.epa.gov/emergency/bspill/web/html/health-benchmarks.html> Última actualización: 20/2/2016

Tabla 12

Niveles guías de compuestos del petróleo. Extractos de las tablas 1, 2, 3, 7, 9, 10 del Decreto N° 831/93

Tabla 1. Niveles guía de calidad de agua para fuentes de agua de bebida humana con tratamiento convencional.			
CONSTITUYENTE PELIGROSO	N° CAS	NIVEL GUÍA (ug/l)	REF./OBSERV.
BENCENO	71-43-2	10	A
BENZO(A) PIRENO	50-32-8	0,01	A
CADMIO (TOTAL)	7440-43-9	5	A
ETILBENCENO	100-41-4	700	D 1
FLUORANTENO	206-44-0	190	D 2
MERCURIO (TOTAL)	7439-97-6	1	A
NIQUEL (TOTAL)	7440-02-0	25	E 1
PLOMO (TOTAL)	7439-92-1	50	A 2
TOLUENO	108-88-3	1000	D 1
XILENOS (TOTALES)	1330-20-7	10000	D 1
Tabla 2. Niveles guía de calidad de agua para protección de vida acuática. Agua dulce superficial.			
CONSTITUYENTE PELIGROSO	N° CAS	NIVEL GUÍA (ug/l)	REF./OBSERV.
BENCENO	71-43-2	300	B/3
CADMIO (TOTAL)	7440-43-9	0,2	B/4
ETILBENCENO	100-41-4	700	B/3
FLUORANTENO	206-44-0	4	D/2
MERCURIO (TOTAL)	7439-97-6	0,1	B
NAFTALENO	91-20-3	6	D/2
NIQUEL (TOTAL)	7440-02-0	25	B/8
PLOMO (TOTAL)	7439-92-1	1	B/9
TOLUENO	108-88-3	300	B
VANADIO (TOTAL)		100	E
Tabla 3. Niveles guía de calidad de agua para protección de vida acuática. Aguas saladas superficiales.			
CONSTITUYENTE PELIGROSO	N° CAS	NIVEL GUÍA (ug/l)	REF.

BENCENO	71-43-2	7	D 2
CADMIO (TOTAL)	7440-43-9	5	E
ETILBENCENO	100-41-4	0,4	D 2
FLUORANTENO	206-44-0	0,16	D 2
MERCURIO (TOTAL)	7439-97-6	0,1	E
NAFTALENO	91-20-3	2	D 2
NIQUEL (TOTAL)	7440-02-0	7,1	D 2
PLOMO (TOTAL)	7439-92-1	10	E
TOLUENO	108-88-3	50	D 2

Tabla 7. Niveles guía de calidad de agua para recreación.

CONSTITUYENTE PELIGROSO	N° CAS	NIVEL GUÍA (ug/l)	REFERENCIAS
HIDROCARBUROS (TOTALES)		300	K

Tabla 9. Niveles guía de calidad de suelos. (Nivel guía: ug/g peso seco)

CONSTITUYENTE PELIGROSO	N° CAS	USO AGRICOLA	USO RESIDENCIAL	USO INDUSTRIAL	REFERENCIAS
BENCENO	71-43-2	0,05	0,5	5	J
BENZO(A) ANTRACENO	56-55-3	0,1	1	10	J
BENZO(A) PIRENO	50-32-8	0,1	1	10	J
BENZO(b)FLUORANTENO	205-99-2	0,1	1	10	J
BENZO(K) FLUORANTANO	207-08-9	0,1	1	10	J
CADMIO (TOTAL)	7440-43-9	3	5	20	J
DIBENZO (AH) ANTRACENO	53-70-3	0,1	1	10	J
ETILBENCENO	100-41-4	0,1	5	50	J
INDENO(1,2,3-CD)PIRENO	193-39-5	0,1	1	10	J
MERCURIO (TOTAL)	7439-97-6	0,8	2	20	J
NAFTALENO	91-20-3	0,1	5	50	J
NIQUEL (TOTAL)	7440-02-0	150	100	500	J
PIRENO	129-00-0	0,1	10	100	J
PLOMO (TOTAL)	7439-92-1	375	500	1000	J
TOLUENO	108-88-3	0,1	3	30	J
VANADIO (TOTAL)		200	200		J
XILENOS (TOTALES)	1330-20-7	0,1	5	50	J

Tabla 10. Niveles guía de calidad del aire ambiental.

CONSTITUYENTE PELIGROSO	N° CAS	CONCENTRACION (mg/m ³)	PERIODO DE PROMEDIO (minutos)
BENCENO	71-43-2	0.2	20
CADMIO	7440-43-9	0,01	30
HIDROCARB. AR. POLINUCLEARES		5	30
NAFTALENO	91-20-3	0,003	30
PLOMO	7439-92-1	0,002	30
SULFURO DE HIDROGENO	7783-06-4	0,008	30
TOLUENO	108-88-3	0,6	30
XILENOS	1330-20-7	0,2	30

Referencias:

A: Guías Para la Calidad del Agua Potable. Organización Mundial de la Salud -1985- (Valor Guía).

B: Canadian Water Quality Guidelines. Canadian Council of Resource and Environmental Ministers. 1987 (Concentración Máxima Aceptable).

1. - Los datos fueron insuficientes para establecer una concentración máxima aceptable. Estos valores fueron obtenidos de datos disponibles relacionados con la salud, pero empleando factores de seguridad adicionales para compensar la incertidumbre involucrada.

D: U. S. E. P.A.

1- New USEPA National Primary Drinking Water Regulations. (Tomado de: World Water Environmental Engineer, 1991. pág. 4) (Máximo Nivel de Contaminante).

2- Environmental Protection Agency. Part V. Water Quality Criteria Documents, Availability. Federal Register 45 (231), 79318 -79379, noviembre, 1980.

Agua Potable: Los valores fueron calculados teniendo en cuenta la máxima protección para la salud humana a partir del riesgo de incremento de cáncer sobre un período de vida estimado en 10⁻⁵.

Agua Dulce (Protección de vida acuática): Los Niveles Guía fueron seleccionados a partir de datos de toxicidad aguda y crónica y aplicando factores de seguridad adicionales para compensar la incertidumbre involucrada.

Agua Salada (Protección de vida acuática): Idem agua dulce.

E: Legislación Federal de Brasil. Res. CONAMA (Consejo Nacional de Medio Ambiente), junio de 1986. Tomado de: Coletanea de Legislação Ambiental Federal -Estadual. Governo do Estado do Paraná. Secretaria de Estado de Desenvolvimento Urbano e do Meio Ambiente, 1991.

Clase 1. Aguas destinadas a:

- * abastecimiento doméstico luego de tratamiento simplificado.
- * protección de comunidades acuáticas.
- * recreación con contacto directo.
- * irrigación de hortalizas y frutas que son consumidas crudas.
- * crianza natural y/o intensiva (acuicultura) de especies comestibles.

Clase 5. Aguas salinas destinadas a:

- * recreación con contacto directo.
- * protección de comunidades acuáticas.
- * crianza natural y/o intensiva (acuicultura) de especies comestibles.

Clase 7. Aguas salobres destinadas a:

- * recreación con contacto directo.
- * protección de comunidades acuáticas.
- * crianza natural y/o intensiva (acuicultura) de especies comestibles.

J: Environment Canada, 1991. Review and Recommendations for Canadian Interim Environmental Quality Criteria for Contaminated Sites. Scientific Series N° 197. IWD - WQB. Ottawa.

K: Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein - Westfalen. Alemania, 1984.

Fuente: Adaptado de (Decreto 831, 1993) <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/10000-14999/12830/norma.htm>

12.GLOSARIO

ASTM: American Society for Testing Materials

BSIA: Análisis de isótopos estables a granel, sus siglas en inglés (Bulk Stable Isotope Analysis)

BTEX: Benceno, Tolueno etilbenceno y Xilenos.

CAS: Identificación numérica única para compuestos químicos, sus siglas en inglés (Chemical Abstracts Service).

CDT: Estándar establecido para trabajar con ^{34}S "Canyon Diablo Triolite"

CF-IRMS: Espectrómetro de masas de relaciones isotópicas de flujo continuo, sus siglas en inglés (Continuous Flow - Isotope Ratio Mass Spectrometer)

CNEA: Comisión Nacional de Energía Atómica

COV: Contaminantes Orgánicos Volátiles

CONICET: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

CSIA: Análisis de isótopos de compuestos específicos, sus siglas en inglés (Compound Specific Isotope Analysis)

DI-IRMS: Espectrómetro de masas de relaciones isotópicas de doble entrada, sus siglas en inglés (Dual Inlet - Isotope Ratio Mass Spectrometer)

EA: Analizador Elemental, sus siglas en inglés (Elemental Analyser)

EA/IRMS: Espectrómetro de masas de relaciones isotópicas de analizador elemental, sus siglas en inglés (Elemental Analyser - Isotope Ratio Mass Spectrometer)

EAP: Estudio Ambiental previo.

EPA: Agencia de protección ambiental de Estados Unidos, sus siglas en inglés (Environmental protection Agency).

FCEN: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

FID: Detector por ionización de llama, sus siglas en inglés (Flame ionization Detector).

GC: Cromatografía gaseosa

GC-IRMS: Cromatografía de gases combinada con la espectrometría de masas de relaciones isotópicas.

GC/C/ IRMS: Cromatografía de gases con combustión combinada con la espectrometría de masas de relaciones isotópicas.

HAP: Hidrocarburos aromáticos policíclicos.

HTP o TPH: Hidrocarburos Totales del Petróleo.

IAE: Instituto Argentino de Energía.

IAPG: Instituto Argentino del Petróleo y el Gas.

IARC: Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (International Agency for Reserch of cáncer).

INGEIS: Instituto de Geocronología y Geología Isotópica

IRMS: Espectrómetro de masas de relaciones isotópicas, sus siglas en inglés (Isotope Ratio Mass Spectrometer)

LIECA: Laboratorio de Isótopos Estables en Ciencias Ambientales

MS: Espectrómetro de masas, sus siglas en inglés (Mass Spectrometer)

UBA: Universidad de Buenos Aires

VSMOW: Estándar establecido para trabajar con D y ^{18}O "Vienna Standard Mean Ocean Water"

SLAP: Estándar establecido para trabajar con D y ^{18}O "Standard Light Antartic Precipitation"

VPDB: Estándar establecido para trabajar con ^{13}C y ^{18}O "Vienna Pee Dee Belemnite"

13. BIBLIOGRAFIA

Abdel-Shafy, H. I., y Mansour, M. S. (2015). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*. Obtenido de <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>

Acosta, N., y Estrada, E. (2005). integración de modelos litológicos en caracterización de reservorios arenosos. Usos y aplicaciones en la cuenca del Golfo San Jorge. *Actas Congreso Geológico Argentino*.

Adnsur. (21 de Marzo de 2022). Mancha de hidrocarburo en Km. 3. *Adnsur Diario Digital*. Obtenido de https://www.adnsur.com.ar/petroleo/ypf-aclaro-que-la-mancha-detectada-en-comodoro--podria-provenir-de-un-pasivo-ambiental-de-larga-data-_a623905a8e0f0cf0873f30496

Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) (1992). *Method 3010A Acid digestion of aqueous samples and extracts for total metals for analysis by FLAA or ICP Spectroscopy*.

Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) (1994). *Method 7470A Mercury in liquid waste (Manual cold-vapor technique)*.

Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) (2007). *Method 3550C Ultrasonic extraction*.

Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) (2014). *Method 5021A Volatile organic compounds in various sample matrices using equilibrium headspace analysis*.

Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) (2014). *Method 8270D Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry*.

Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) (2016). Obtenido de <https://archive.epa.gov/emergency/bpspill/web/html/health-benchmarks.html>

Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) (2017). *Method 8260D Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry*.

Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) (2018). *Method 6010D Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry*.

Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (Agosto de 1999). *Hidrocarburos totales de petróleo (TPH)*. Estados Unidos: División de Toxicología ToxFAQs™. Obtenido de <http://www.atsdr.cdc.gov/es/>

Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (Septiembre de 1999). *Resumen de Salud Pública Hidrocarburos Totales de Petróleo*. Estados Unidos: Departamento de salud y servicios humanos de los EE.UU. División de Toxicología y Medicina Ambiental. Obtenido de www.atsdr.cdc.gov/es

Alcorlo, P., Redondo, R., y Toledo, J. (2008). *Técnicas y aplicaciones multidisciplinarias de los isótopos ambientales*. Madrid: Servicio de Publicaciones de la Universidad Autónoma de Madrid. Ediciones UAM.

Alvarez, H. M. (2015). Biorremediación de ambientes contaminados con hidrocarburos: un proceso complejo. *Química Viva*, vol. 14, núm. 1, 18-25.

ASTM E1527-00. (2000). *Standard Practice for Site Assessments: Phase I Environmental Site Assessment Process*. Obtenido de <https://www.astm.org/>

ASTM E1903-97 . (2002). *Standard Practice for Environmental Site Assessment: PHASE II Environmental Site Assessment Process*. Obtenido de <https://www.astm.org/>

Baii, M. H., Guillén, A., y Abreu, J. L. (Diciembre de 2017). Sustentabilidad y petróleo. *Revista Daena (International Journal of Good Conscience)*, 12(3), 42-64.

Barquín, M., Ríos, S. M., y Nudelman, N. (2011). Test de toxicidad sobre la especie *Atriplex lampa*, su aplicación para la evaluación de riesgo asociado a derrames de petróleo en suelos de la Patagonia. *Revista de Toxicología*, 28(2), 135-139. Obtenido de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=91922431004>

Barreda, A. (2021). Los niveles guía como herramientas de evaluación de sitios contaminados: Una revisión de términos, métodos y cumplimiento de niveles objetivo de remediación. *Ambiente En Diálogo*, 2. Obtenido de <http://ojs.opds.gba.gov.ar/index.php/aed/article/view/32>

Barrie, C., Taylor, K., Zumberge, J., y Sparks, K. (2018). *A multiple isotope (C, H, S y O) Approach to Characterizing Crude Oil Families Within Oil Basins*. AAPG ACE.

Bayona, J. M., Domínguez, C., y Albaigés, J. (2015). Analytical developments for oil spill fingerprinting. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*. doi:<http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.teac.2015.01.004>

Benson , S., Lennard, C., Maynard, P., y Roux, C. (2005). Forensic applications of isotope ratio mass spectrometry - A review. *Forensic Science International*(N° 157), 1-22p. doi:10.1016/j.forsciint.2005.03.012

Bifaretti, M. C., y Sánchez , V. A. (Noviembre de 2008). *Estudio del impacto ambiental de la actividad petrolera sobre el medioambiente: los pasivos ambientales*. Sección de Investigaciones Contables de Instituto de Investigaciones en Administración, Contabilidad y Matemática de la Facultad de Ciencias Económicas - UBA.

Botello, A. V. (2005). Características, Composición y Propiedades Físicoquímicas del Petróleo. En A. V. Botello, J. Rendón von Osten, G. Gold-Bouchot, y C. Agraz-Hernández, *Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias* (págs. 261-267). Universidad Autónoma de Campeche, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto Nacional de Ecología, Veracruz, Mexico.

Bravo, E. (2007). *Los impactos de la explotación petrolera en ecosistemas tropicales y la biodiversidad*. (Vols. 24, Nro 1). Acción ecológica. Obtenido de https://www.inredh.org/archivos/documentos_ambiental/impactos_explotacion_petrolera_esp.pdf

Bruederle, A., y Hodler, R. (2019). Effect of oil spills on infant mortality in Nigeria. *Swiss Institute for International Economics (SIAW-HSG), University of St. Gallen*. Obtenido de <https://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1818303116>

Burucua, A., y Rodríguez López, D. (2015). *Pasivos ambientales e hidrocarburos en Argentina : análisis de casos y marcos jurídicos para un debate urgente* (1era ed.). Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina: Ediciones del Jinete Insomne,.

Cámara Argentina de Laboratorios Independientes Bromatológicos Ambientales y Afines. (2014). *Nota técnica*. Obtenido de http://www.caliba.org.ar/inicio/notatecnica_ene_2014.pdf

Carta Orgánica Municipal de Comodoro Rivadavia. (agosto de 1999). Obtenido de http://comodoro.gov.ar/archivos/pdf/carta_organica.pdf

Carter, J. F., y Barwick, V. J. (2011). *Good Practice Guide for Isotope Ratio Mass Spectrometry* (First ed.). FIRMS.

Castellanos, M. L., Isaza, R. J., y Torres, J. M. (2015). Evaluación de los hidrocarburos totales de petróleo (HTP) sobre suelos urbanos en Maicao, Colombia. *Rev. Colomb. Quim*, 44(3), 11-17. Obtenido de <http://dx.doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v44n3.55605>

Cavallaro, A., Gracia Martinez, M., y Ostera, H. (2005). *Oilfield Reservoir Souring During Waterflooding: A Case Study with Low Sulphate Concentration in Formation and Injection Waters*, SPE 92959. Obtenido de <https://onepetro.org/SPEOCC/proceedings-abstract/05OCS/All-05OCS/SPE-92959-MS/187767>.

Chan Quijano, J. G., Jarquín Sánchez, A., Ochoa Gaona, S., Martínez Zurimendi, P., López Jiménez, L. N., y Lázaro Vázquez, A. (2015). Directrices para la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos. *Teoría y Praxis*, núm. 17, 123-144.

Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) (s.f.). Obtenido de Centro Atómico Constituyentes: <https://www.argentina.gob.ar/cnea/cac>

Comodoro Rivadavia - Chubut Argentina "Capital del Viento". (27 de Agosto de 2015). Obtenido de <http://www.gonbal.com.ar/gcr/ecolo/temrelecolo/15/desplotq102ypf.htm>

Constitución de la Nación Argentina. (15 de Diciembre de 1994). Obtenido de <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/0-4999/804/norma.htm>

Constitución de la Provincia de Chubut. (14 de octubre de 1994). Obtenido de <https://www.congreso.gob.ar/constituciones/CHUBUT.pdf>

Decreto 1005/2016. (4 de julio de 2016). Gestión Integral de los Residuos Petroleros. Obtenido de <http://www.ambiente.chubut.gov.ar/wp-content/uploads/2016/07/Decreto-1005-161.pdf>

Decreto 1151/2015. (19 de agosto de 2015). Procedimiento a seguir ante los incidentes ambientales ocurridos en los procesos, operaciones o actividades desarrolladas dentro de las tareas de exploración, explotación, producción petrolera. Obtenido de <https://sistemas.chubut.gov.ar/digesto/sistema/consulta.php?idile1=66758#:~:text=El%20presente%20decreto%20tiene%20por%20objeto%20establecer%20el,producci%C3%B3n%2C%20transporte%20y%20almacenaje%20de%20hidrocarburos.-%20Art%C3%ADculo%202%C2%B0.->

Decreto 831. (1993). *Infoleg*. Obtenido de <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/10000-14999/12830/norma.htm>

Decreto 831/93 Reglamentario. (23 de abril de 1993). Obtenido de <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/10000-14999/12830/texact.htm>

Decreto 91/13. (4 de febrero de 2013). Obtenido de <https://boletin.chubut.gov.ar/archivos/boletines/Febrero%2013,%202013.pdf>

Diario El Chubut. (18 de Agosto de 2015). Derrame de petróleo en Comodoro al desplomarse un tanque. *El Chubut*. Obtenido de <https://www.elchubut.com.ar/regionales/2015-8-18-derrame-de-petroleo-en-comodoro-al-desplomarse-un-tanque>

Disposición 123/2006. (30 de agosto de 2006). Normas de Protección Ambiental para los sistemas de transporte de hidrocarburos por oleoductos, poliductos, terminales marítimas e instalaciones complementarias. Obtenido de <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/115000-119999/119420/texact.htm>

Douglas, D., Emsbo-Mattingly, S., Stout, S., Uhler, A., y McCarthy, K. (2007). Chemical fingerprinting methods. En R. Morrison, y B. Murphy, *Introduction to Environmental Forensics* (2nd ed., págs. 311-436). Burlington, Massachusetts: Academic Press.

Eklund, R. L., Knapp, L. C., Sandifer, P. A., y Colwell, R. C. (2019). Derrames de petróleo y salud humana: contribuciones de la iniciativa de *GeoHealth*. Obtenido de <https://doi.org/10.1029/2019GH000217>

Fowzia, A., y Fakhrudin, A. (2018). A Review on Environmental Contamination of Petroleum Hydrocarbons and its Biodegradation. *International Journal of Environmental Sciences and Natural Resources ISSN: 2572-1119*, 11. Obtenido de <http://dx.doi.org/10.19080/IJESNR.2018.11.555811>

Galán, P. (2014). *Contaminación petrolera* (Vol. 18). Signos Universitarios.

Grassineau, N. V. (2006). High-precision EA-IRMS analysis of S and C isotopes in geological materials. *Applied Geochemistry*(21), 756–765. doi:10.1016/j.apgeochem.2006.02.015

Guerrero, R., y Berlanga, M. (2000). Isótopos estables: Fundamento y aplicaciones. *Actualidad Sociedad Española de Microbiología*.(29)., 29.

Herrero Peña, M. J. (2016). *Comparativa de métodos de descontaminación de suelos afectados por hidrocarburos. Aplicación a la obra del ave de Málaga. Tesis doctoral*. . Universidad Politécnica de Madrid.

Iantanos, N., Pucci, G., Acuña, A., y Pucci, O. (2008). Derrame de hidrocarburos en la playa de Caleta Córdova, ciudad de Comodoro Rivadavia, Argentina: su evolución. *AIDIS ARGENTINA - Ingeniería Sanitaria y Ambiental*(N° 100), 113-117p.

Infante, C. (2020). Criterios y tecnologías de remediación en suelos contaminados con hidrocarburos. 29.

Instituto Argentino de Energía. (Septiembre de 2020). *Informe de Tendencias Energéticas*. Obtenido de <https://www.iae.org.ar/wp-content/uploads/2020/10/Informe-de-tendencias-IAE-Mosconi.-Sep-2020.pdf>

Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM) (1999). Normas IRAM Serie 29481 Calidad de Suelo. Obtenido de <http://ingenieria.faa.mil.ar/Normas/Iram/Suelo/Indice.htm>

Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM) (2002). Normas IRAM Serie 29012 Calidad de agua. *Instituto Argentino de Normalización y Certificación*. Obtenido de <http://ingenieria.faa.mil.ar/Normas/Iram/Agua/Standards/29012-1.pdf>

Instituto argentino del petróleo y el gas. (2009). *Práctica Recomendada Métodos Analíticos para la Detección y Cuantificación de Hidrocarburos Totales de Petróleo*.

Instituto de Geocronología y Geología Isotópica (INGEIS) (1970). Obtenido de <http://www.ingeis.uba.ar/ofertatecnologica.html>

Jeffrey, A. (2016). Application of isotopic compositions in fugitive petroleum product identification and correlation. En *Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics* (págs. 481–508.). doi:10.1016/b978-0-12-803832-1.00010-6

Junta de Andalucía . (2011). *Toma de muestras y conservación. Estado y calidad de los recursos naturales*. Obtenido de https://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/web/Bloques_Tematicos/Estado_Y_Calidad_De_Los_Recursos_Naturales/Suelo/Contaminacion_pdf/Toma.pdf

Junta de Andalucía. (2011). *Metodología para declarar un suelo contaminado. Estado y calidad de los recursos naturales*. Obtenido de https://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/web/Bloques_Tematicos/Estado_Y_Calidad_De_Los_Recursos_Naturales/Suelo/Criterios_pdf/Muestreo.pdf

Kaindl, M. (Ed.). (2011). Aspectos técnicos, económicos y estratégicos de la exploración y producción de hidrocarburos. *Instituto Argentino del Petróleo y del Gas, 1ra Edición*, 260p.

Krause, J. (13 de Septiembre de 2021). Entrevista al Director del Área de Minas e Hidrocarburos de la Subsecretaría de Ambiente de la Municipalidad de Comodoro Rivadavia sobre la gestión de derrames de hidrocarburos y pasivos ambientales en el ambito municipal. *Director de* . (C. Gatti, Entrevistador) Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina.

Laboratorio de Isótopos Estables en Ciencias Ambientales (LIECA) (2017). Obtenido de <https://www.mendoza.conicet.gov.ar/idevea/laboratorio-de-isotopos-estables-en-ciencias-ambientales-lieca/>

Laffon , B., Pásaro, E., y Valdiglesias, V. (2016). Effects of Exposure to Oil Spills on Human Health: Updated Review. *Journal of Toxicology and Environmental Health. Part B*. doi:10.1080/10937404.2016.1168730

Ledesma Sarmiento, G. E., y Palacios Cabrera, T. A. (2016). *Estudio para la implementación in situ y on site del método*. Quito, Julio 2016: FIGEMPA: Investigación y Desarrollo, ISSN 1390-7042/ Año IV / Volumen 1 / Número 6 / Periodicidad semestral.

Ley 17.319 (23 de junio de 1967). Ley de hidrocarburos. Obtenido de <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/15000-19999/16078/texact.htm>

Ley 24.051 (17 de diciembre de 1991). Residuos peligrosos. Obtenido de <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/0-4999/450/texact.htm>

Ley 25.675 (6 de Noviembre de 2002). General del Ambiente. Obtenido de <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/75000-79999/79980/norma.htm>

Ley 26.994 (7 de Octubre de 2014). Código Civil y Comercial de la Nación. Obtenido de <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/235000-239999/235975/norma.htm>

Ley 27.520. (20 de diciembre de 2019). Cambio climático. Obtenido de <https://www.argentina.gob.ar/normativa/nacional/ley-27520-333515/texto>

Ley 5843 (2008). "De la gestión ambiental de la actividad petrolera" . Obtenido de <https://boletin.chubut.gov.ar/archivos/boletines/Enero%2012,%202009.pdf>

Ley XI N° 35. (2005). Código Ambiental de la Provincia del Chubut. (Antes Ley 5439). Obtenido de <http://www.ambiente.chubut.gov.ar/wp-content/uploads/2019/05/LEY-XI-N%C2%BA-35-DIGESTO-CODIGO-AMBIENTAL.pdf>

Ley XVII N° 102. (27 de diciembre de 2012). Ley Provincial de Hidrocarburos. Obtenido de <https://digesto.legislaturadelchubut.gob.ar/lxl/XVII-102.html>

Leyton Franco, M., y Pérez Vidal, A. (2020). *Tecnologías para biorremediación de suelos y aguas*. Universidad Santiago de Cali.

Lichtfouse, E. (2000). Compound-specific isotope analysis. Application to archaeology, biomedical sciences, biosynthesis, environment, extraterrestrial chemistry, food science, forensic science, humic substances, microbiology, organic geochemistry, soil science and sport. 14(15), 1337-1344. Obtenido de <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00174900>

López , L. (2021). Derrames de petróleo y sus efectos en el carbono orgánico . *Boletín de la Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales*. Vol. LXXXI, n.° 1, 25-28.

Lozada, M., Marcos, M., y Dionisi, H. (2013). *La biorremediación de ambientes costeros contaminados con hidrocarburos*. Laboratorio de Microbiología Ambiental. Centro Nacional Patagónico (CENPAT-CONICET).

Maroto Arroyo, M. E., y Rogel Quesada, J. M. (2018). *Aplicación de sistemas de biorremediación de suelos y aguas contaminadas por hidrocarburos*. GEOCISA. Div. Protección Ambiental de Suelos. Madrid: Academia.edu.

Meier-Augenstein, W. (1999). Applied gas chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 231-371.

Michener, R., y Lajtha, K. (2007). *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science* (Second ed.). Blackwell Publishing Ltd.

Minetti, R. (2020). *Barreras Reactivas Permeables como Reactores Químicos*. Tesis de Doctorado en Ingeniería con Mención en Química, Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Córdoba.

Ministerio de Ambiente de Chubut. (s.f.). Registro Provincial de Tecnologías de Tratamiento y Operación de Residuos Petroleros. Obtenido de <https://ambiente.chubut.gov.ar/registros-provinciales/>

Ministerio del Ambiente de Perú. (2014). *Guía para muestreo de suelos*. Obtenido de http://www.minam.gob.pe/wp-content/uploads/2014/04/GUIA-MUESTREO-SUELO_MINAM1.pdf

Montenegro Gómez , S. P., Yamilé Pulido, S., y Calderón Vallejo, L. F. (2019). *Prácticas de biorremediación en suelos y aguas*. Escuela de Ciencias Agrícolas Pecuarias y del Medio Ambiente. Bogotá: Sello Editorial UNAD. doi:<https://doi.org/10.22490/notas.3451>

Moñino Aguilera, N., y Galdos Balzategi, A. (2008). *Exposición a la contaminación por actividad petrolera y estado de salud de la Comuna Yamanunka (Sucumbíos, Ecuador)*. Universidad Autónoma de Barcelona, Memoria del Proyecto Final de Carrera de Ciencias Ambientales.

Morales, P., y Cienfuegos, E. (2001). *Metrología de isótopos estables y materiales de referencia utilizados para la determinación de Carbono, Nitrógeno, Oxígeno, Hidrógeno y Azufre*. Instituto de Geología, UNAM, Laboratorio de Espectrometría de Isótopos Estables. México, D.F.: Centro Nacional de Metrología . Simposio de Metrología 2001. Obtenido de <https://cenam.mx/Memorias/descarga/Memorias%20Simposio/Entrada%20a%20Notas.html>

Muhammad, S., Frew, R., y Hayman, A. (2015). Compound-Specific Isotope Analysis of Diesel Fuels in a Forensic Investigation. . *Frontiers in chemistry*, 3(12). doi:10.3389/fchem.2015.00012

Ordenanza 8095/04. (18 de marzo de 2004). Conservación y Preservación del Medio Ambiente del Municipio de la Ciudad. Obtenido de https://digestocomodoro.gob.ar/verNorma.aspx?ID_NORMA=74

Ordenanza 13.190/17. (6 de noviembre de 2017). Procedimiento de Constatación, Control y Gestión de los Incidentes Ambientales. Obtenido de https://www.digestocomodoro.gob.ar/verNorma.aspx?ID_NORMA=428

Ortiz Diaz, D., y Silva Leal, J. A. (2019). *Efectos ambientales de los hidrocarburos. Una revision*. Universidad Santiago de Cali.

Ostera, H., Torres, C., y Fasola, M. (2007). Tracing Groundwater Pollution in the Oil Industry: Myths and Reality. *Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conferences*. Buenos Aires: SPE Society of Petroleum Engineers.

Panarello, H., y Dapeña, C. (1986). Isótopos del azufre. Su determinación en materiales naturales y aplicaciones a la Geología. . *Revista de la Asociación Geológica Argentina.*, XLI, 210-215.

Pentreath, V., González, E., Barquín, M., Ríos, S. M., y Perales, S. (2015). Bioensayo de toxicidad aguda con plantas nativas para evaluar un derrame de petróleo. *Rev. salud ambient.*(15(1)), 13-20.

Perez, B., Dapeña, C., Rios, S., Nillni, A., y Rubilar, J. (2014). Contribución al estudio de una zona salinizada ubicada al oeste de Comodoro Rivadavia, Provincia de Chubut, Argentina. En Marcovecchio, Botté, y Freije, *Procesos Geoquímicos de la Superficie en América Latina* (Vol. Sección 1, págs. 107-123). Sociedad Iberoamericana de Física y Química Ambiental.

Philp, R. P., y Kuder, T. (2009). Biomarkers and Stable Isotopes in Environmental. En S. M. Mudge, *Methods in environmental forensics* (págs. 113-170p). Taylor y Francis Group, LLC.

Philp, R. (2014). An overview of environmental forensics. *Geologica Acta*, 12(4), 363-374. doi:10.1344/GeologicaActa2014.12.4.7

Philp, R. P. (2006). The emergence of stable isotopes in environmental and forensic geochemistry studies: a review. *Environ Chem Lett*, 5, 57-66.

Philp, R., y Jardé, E. (2007). Application of stable isotopes and radioisotopes in environmental forensics. En B. Murphy, y R. Morrison, *Introduction to environmental forensics* (págs. 455-497). Academic Press Elsevier.

Philp, R., Allen, J., y Kuder, T. (2002). The Use of the Isotopic Composition of Individual Compounds for Correlating Spilled Oils and Refined Products in the Environment with Suspected Sources. *Environmental Forensics*, 3(3), 341–348. doi:10.1006/enfo.2002.0104

Pujana, L. (2019). *Procesos y principales contaminantes en operaciones de transporte y tratamiento de petróleo crudo en la provincia del Chubut*. Trabajo Final Especialización en Química con mención en Diagnóstico Ambiental, Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco.

Resolución 105/92. (11 de noviembre de 1992). Apruébanse las normas y procedimientos para proteger el medio ambiente durante la etapa de exploración y explotación de hidrocarburos. Obtenido de https://www.redproteger.com.ar/Legal/combustible/c_res_SE_105_92.htm

Resolución 24/2004. (12 de enero de 2004). Compañías operadoras de áreas de exploración y/o explotación de hidrocarburos. Clasificación de los incidentes ambientales. Normas para la presentación de informes de incidentes ambientales. Obtenido de <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/90000-94999/91790/norma.htm#:~:text=Resoluci%C3%B3n%2024%2F2004%20Compa%C3%B1as%20operadoras%20de%20%C3%A1reas%20de%20exploraci%C3%B3n,de%20informes%20de%20incidentes%20ambientales.%20Bs.%20As.%>

Resolución 25/2004. (12 de enero de 2004). Normas para la presentación de los Estudios Ambientales correspondientes a los permisos de Exploración y Concesiones de Explotación de Hidrocarburos. Obtenido de <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/90000-94999/91789/norma.htm>

Resolución 341/93. (4 de noviembre de 1993). Cronograma y normas para el reacondicionamiento de piletas y restauración de suelos. Obtenido de https://www.redproteger.com.ar/Legal/combustible/c_resolucion_341_93_se.htm

Resolución 342/93 Planes de Contingencia. (1 de noviembre de 1993). Obtenido de <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/30000-34999/34861/texact.htm>

Resolución 785/2005. (16 de junio de 2005). Programa Nacional de Control de Pérdidas de Tanques Aéreos de Almacenamiento de Hidrocarburos y sus derivados. Objetivos centrales. Reglamento del Programa. Registro de empresas. Obtenido de <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/105000-109999/107289/norma.htm>

Reyes, E. (2004). Geoquímica de Isótopos Estables: Fundamentos, Técnicas y Aplicaciones. En L. Barbero, y M. Mata, *Geoquímica Isotópica Aplicada al Medioambiente, Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía* (págs. 1-19).

Rosenheim, B., Pendergraft, M., Flowers, G., Carney, R., Sericano, J., Amer, R., . . . Wade, T. (2014). Employing extant stable carbon isotope data in Gulf of Mexico sedimentary organic matter for oil spill studies. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*. doi:10.1016/j.dsr2.2014.03.020

Schmidt, T. C., Zwank, L., Elsner, M., Berg, M., Meckenstock, R. U., y Haderlein, S. B. (2004). Compound-specific stable isotope analysis of organic contaminants in natural environments: a critical review of the state of the art, prospects, and future challenges. *Anal Bioanal Chem*(378), 283–300. doi:10.1007/s00216-003-2350-y

Secretaría de Energía de Argentina. (2005). Guía Metodológica para la programación y ejecución de inspecciones ambientales. Res. 785/2005. Obtenido de http://www.energia.gob.ar/contenidos/archivos/Reorganizacion/sistemas_para_empresas/785/guia_metodologica_aa_2_2.pdf#:~:text=La%20Inspecci%C3%B3n%20Ambiental%20definida%20en%20la%20Resoluci%C3%B3n%20S.E.,uso%20generalizado%20en%20el%20%C3%A1mbito%20de%20

Singh, H., Bhardwaj, N., Kumar Arya, S., y Khatri, M. (2020). Environmental impacts of oil spills and their remediation by magnetic. *Environmental Nanotechnology, Monitoring*, 14. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100305>

Soto, L., Sánchez García, S., y López Veneroni, D. (2004). Ambientes influidos por emanaciones naturales de hidrocarburos y gas en el suroeste del Golfo de México. *Universidad y Ciencia, Num. Esp(I)*, 51-58. Obtenido de <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=15409907>

Standard Methods. (2012). *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater* (Vol. 22). American Public Health Association.

Sylwan, C., Droeven, C., Iñigo, J., Mussel, F., y Padva, D. (2011). Cuenca del Golfo San Jorge. *VIII Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos. Simposio Cuencas Argentinas: visión actual*, 139p-183p.

Texas Natural Resource Conservation. (2001). *TNRCC Method 1005 Total petroleum hydrocarbons*.

Thermo Scientific. (2020). Smar note 30711. *How do isotope fingerprints support petrochemical investigations?* Thermo Fisher Scientific Inc. Obtenido de <https://www.thermofisher.com/uk/en/home/industrial/mass-spectrometry/isotope-ratio-mass->

US EPA. (2017). *SESDPROC-301-R3 Groundwater Sampling*. Obtenido de https://www.epa.gov/sites/default/files/2017-07/documents/groundwater_sampling301_af.r4.pdf

US EPA. (2020). *LSASDPROC-300-R4 Soil Samplig*. Obtenido de <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/Soil-Sampling.pdf>

US EPA. (2021). *LSASDPROC-201-R5 Surface Water Sampling*. Obtenido de https://www.epa.gov/sites/default/files/2017-07/documents/surface_water_sampling201_af.r4.pdf

Vitória, L., Otero, N., Soler, A., y Canals, A. (2004). Fertilizer Characterization: Isotopic Data (N, S, O, C or Sr). *Environmental Science y Technology*, 38, 3254-3262. Obtenido de https://e-l.unifi.it/pluginfile.php/203895/mod_resource/content/1/Sr_fertilizers_2004EnvSciTechn_Vitoria.pdf

Volke Sepúlveda, T., y Velasco, J. A. (2002). *Tecnologías de remediación para suelos contaminados*. México, D.F.: INE-SEMARNAT.

Wang, M., Wang, C., y He, S. (2015). Source Identification of Oil Spills Using Compound-Specific Carbon Isotope Analysis Based on "7-16" Oil Spill in Dalian, China. *Ed. Aquatic Procedia.*, 3. Obtenido de Elsevier

Zuñiga, F. (2011). *Técnicas de muestreo para manejadores de recursos naturales*. D.R. Universidad Nacional Autónoma de México. ISBN 978-607-02-2127-9.