



Universitat Autònoma
de Barcelona

Caracterització de l'efecte de metalls pesants en la degradació d'Hidrocarburs Aromàtics Policíclics en sòls contaminats.

DOCUMENT DE SÍNTESI

Memòria del Projecte de fi de carrera de Ciències
Ambientals.

Anna Jordà Bonet

Setembre 2012

Dirigida per:

Cristina Palet Ballús

Oriol Baltrons Rosell

DOCUMENT DE SÍNTESI

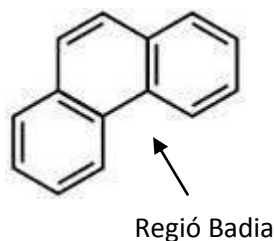
Els PAHs són una sèrie d'hidrocarburs anàlegs al benzè que contenen varis anells de sis membres connectats entre ells per mitjà de la compartició d'un parell d'àtoms de carboni adjacents, el que dóna lloc a anells fusionats. Hi ha dues maneres de fusionar un tercer anell de benzè a dos àtoms de carboni; un resulta d'una ordenació lineal dels centres ("nuclis") dels anells, mentre que l'altre és conseqüència d'una disposició "ramificada":

En general, els hidrocarburs que presenten propietats similars al benzè es denominen hidrocarburs aromàtics; aquells que contenen anells de benzè fusionats s'anomenen Hidrocarburs aromàtics polinuclears (o policíclics), o abreviadament, PAHs. Igual que el benzè, molts PAHs tenen una inusual gran estabilitat i una geometria plana. Excepte el naftalè, els PAHs no s'obtenen comercialment ja que no tenen aplicacions.

Són contaminants comuns de l'aire i estan molt implicats en la salut humana en algunes ciutats. Generalment, la concentració dels PAHs en atmosferes exteriors urbanes és de pocs nanograms per centímetre cúbic i poden arribar a multiplicar per deu aquesta quantitat en ambients molt contaminats. Cal tenir en compte que existeixen uns límits legals establerts per normativa que no s'han de superar per evitar la corresponent degradació de la nostra salut.

També són seriosos contaminants en altres medis com l'aigua. Una manera d'entrar al medi aquàtic és com a conseqüència de vessaments de petroli de tancs, refineries, així com llocs de prospecció mar endins; en aquest darrer cas cal esmentar que els PAHs més grans es bioacumulen al teixit gras d'alguns organismes marins.

De tota la llista de PAHs, els que tenen propietats cancerígenes més potents posseeixen una regió anomenada Regió Badia que està formada per la ramificació en la seqüència d'anells benzènics, tal i com es mostra en el detall de la molècula següent:



Els metalls pesats són un tipus d'elements químics, molts dels quals són coneguts compostos perjudicials per la salut dels éssers humans. El mercuri (Hg), el plom (Pb) i el cadmi (Cd) són els que presenten un major perill ambiental, a causa del seu ús extensiu, de la seva toxicitat i de la seva àmplia distribució. Els metalls difereixen dels compostos orgànics tòxics com els PAHs en

que són totalment no degradables, cosa que fa que s'acumulin als sistemes ambientals, per això el seu elevat nivell de toxicitat.

Els HM es troben prop de la part inferior de la taula periòdica i per tant les seves densitats són altes en comparació amb altres materials. La major part de HM són transportats d'un lloc a l'altre a través de l'aire, com a gasos o espècies adsorbides en material particulat.

Els PAHs que s'estudiaran són 5 dels 16 que la US EPA considera com a contaminants prioritaris. Aquests 5 són els següents: *Phenanthrene (Phe)*, *Fluoranthene (Fluo)*, *Pyrene (Pyr)*, *Benzo[a]pyrene (BaP)* i *Benzo[b]fluoranthene (BbF)*.

TÈNIQUES D'EXTRACCIÓ -SEPARACIÓ

En un sentit ampli, l'extracció és una tècnica de separació que permet obtenir en un estat més o menys pur una substància que inicialment es troba en una mostra complexa. La tècnica es basa en les diferències de solvatació de les substàncies en ambdues fases. Generalment l'extracció es realitza entre dues fases líquides immiscibles (aigua i algun dissolvent orgànic, com per exemple cloroform) i aleshores la tècnica s'anomena extracció líquid – líquid; quan una de les fases és sòlida s'anomena extracció líquid – sòlid.

Cromatografia:

La cromatografia és una tècnica amb la qual els components d'una barreja, es separen segons les diferents velocitats amb les que es desplacen a través d'una fase estacionària quan són transportats per una fase mòbil, que pot ser líquida o gasosa.

La classificació dels sistemes cromatogràfics es pot dur a terme segons diverses característiques, de les quals, el tipus de fase mòbil és probablement la més important. Aquesta pot ser un gas o un líquid i, per tant, la cromatografia es pot classificar en cromatografia de gasos o cromatografia de líquids, respectivament. La cromatografia de fluids supercrítics és un híbrid de la cromatografia de gasos i la cromatografia de líquids que reuneix els avantatges de les dues. La cromatografia plana i la de columna estan basades en els mateixos tipus d'equilibris. La cromatografia de líquids es pot realitzar en columnes o en superfícies planes, però la cromatografia de gasos i la de fluids supercrítics només es poden realitzar en columna. A la taula de la figura 1 es poden veure les diferències entre la cromatografia de gasos i la cromatografia de líquids.

Les tècniques cromatogràfiques s'han desenvolupat fins a tal punt que s'han convertit en els mètodes més importants de separació d'espècies químiques relacionades entre si. És una tècnica molt general per reconèixer la presència o absència de components en una mostra complexa. D'altra banda, s'ha convertit en una pràctica comuna acoblar els sistemes de columnes cromatogràfiques a sistemes de detecció diversos, tan espectrometria ultraviolada, d'infraroig o de masses. Els instruments acoblats resulten ser potents tècniques d'identificació dels components d'una barreja complexa. Entre les tècniques acoblades es poden citar: la cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses (GC-MS), la cromatografia de

líquids d'alta resolució acoblada també a l'espectrometria de masses (HPLC-MS) i la cromatografia de gasos amb detecció infraroja (GC-IR), entre d'altres.

Característiques de les dues: - Eficients, molt selectives i molt utilitzades - Requereixen molt poca mostra - Es poden utilitzar sense destruir la mostra - Són fàcilment adaptables a anàlisis quantitatives	Avantatges de GC: - Equip senzill i econòmic - Ràpida - Resolució no igualable (amb columnes capil·lars) - És fàcil d'acoblar amb l'espectroscòpia de masses
	Avantatges de l'HPLC: - Es pot aplicar a mostres tèrmicament inestables i no volàtils - En general són aplicables a ions inorgànics

Figura 1: Comparació entre la cromatografia HPLC i GC.

Les tècniques cromatogràfiques s'han desenvolupat fins a tal punt que s'han convertit en els mètodes més importants de separació d'espècies químiques relacionades entre si. És una tècnica molt general per reconèixer la presència o absència de components en una mostra complexa. D'altra banda, s'ha convertit en una pràctica comuna acoblar els sistemes de columnes cromatogràfiques a sistemes de detecció diversos, tan espectrometria ultraviolada, d'infraroig o de masses. Els instruments acoblats resulten ser potents tècniques d'identificació dels components d'una barreja complexa. Entre les tècniques acoblades es poden citar: la cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses (GC-MS), la cromatografia de líquids d'alta resolució acoblada també a l'espectrometria de masses (HPLC-MS) i la cromatografia de gasos amb detecció infraroja (GC-IR), entre d'altres.

Extracció assistida per microones (MAE)

L'extracció assistida per microones proporciona tècniques selectives i ràpides en les que s'obtenen recuperacions millors o similars a les obtingudes amb els processos d'extracció convencionals. Ofereix certs avantatges sobre altres tecnologies d'extracció, com són un menor consum d'energia, menors volums de dissolvents, menor toxicitat dels dissolvents usats (ocasionalment) i, en general, menor quantitat de residus, pel qual es pot parlar de "tècniques netes". Es basa en l'ús de l'energia de les microones per aconseguir que els compostos d'interès passin de la mostra (normalment sòlida) a un dissolvent. L'extracció es duu a terme en recipients transparents a aquesta radiació que poden ser oberts o tancats. Generalment són recipients tancats, doncs es treballa sota pressió per afavorir el procés d'extracció. L'escalfament produït depèn de la naturalesa química de la matriu i del dissolvent.

OBJECTIUS

En aquest estudi els objectius són observar la degradació dels PAH en hidroxi – PAH del sòl de la carretera C-58 per l'acció dels microorganismes presents al sòl. També es pretén observar aquesta degradació amb en presència o absència de metalls pesants. Les anàlisis es realitzaran mitjançant l'extracció assistida per microones i l'anàlisi per cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses.

PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

Zona d'estudi i mostreig

El present estudi està localitzat a la carretera C-58, també anomenada autopista del Vallès. Aquesta carretera uneix Barcelona amb Terrassa i és un dels eixos viaris més transitats de Catalunya, atesa l'entitat demogràfica i econòmica de les poblacions per les quals discorre aquesta via. Amb els seus 39 km de longitud passa per nuclis importants com Montcada i Reixac, Cerdanyola del Vallès o Sabadell. En concret es va anar a fer la presa de mostres prop del quilòmetre 16, un cop passat Sabadell i just abans d'arribar a Terrassa.

Es mostregen 5 punts de la zona escollida amb una separació d'1 m entre ells. La quantitat de la mostra ha de ser suficient per fer les anàlisis, amb un 1 kg per forat en tenim suficient, però un cop al camp veiem que tant sols una palada ja són 3 o 4 kg. En total es van agafar uns 20 kg de sòl.

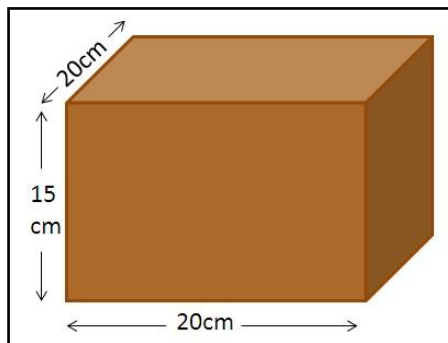


Figura 2: Representació mides de la mostra. Font: Elaboració pròpia

Un cop la mostra és al laboratori es fan un seguit de proves per tal de saber com és. Aquestes són: determinació de la humitat, la conductivitat, els carbonats i el pH.

Preparació dels cosmes

Un cop la mostra arriba al laboratori es procedeix a tamisar-la amb un sedàs inferior a 2 mm per tenir la mostra amb la mida de partícula adequada i homogènia per tal de millorar la precisió del seu tractament posterior. Quan tenim tot el sòl tamisat el deixem reposar durant 7 – 10 dies abans de preparar els cosmes per tal de recuperar l'activitat bacteriana que es pot haver vist afectada pel procediment de presa de mostra i tamisat.

Quan hi ha la mostra està tamisada es poden preparar els cosmes. Els cosmes són una eina experimental que intenta reproduir la realitat a escala del laboratori. Es preparen per tal de

seguir la cinètica de degradació dels PAH i l'aparició dels seus derivats hidroxilats en presència i absència de metalls pesants. Aquests són dos tipus de contaminants que, fins ara, no s'han estudiat alhora en un cosme. Es preparant cosmes que representaran temps de 0, 3, 7, 10, 14, 21 dies, 1 mes, 2 mesos, 3 mesos. Els cosmes consten de:

- 10 g sòl sec estèril
- Dissolució de PAHs
- 96,51 g sòl humit
- 18,7 ml d'aigua a pH neutre

PES TOTAL SEC: 100 grams

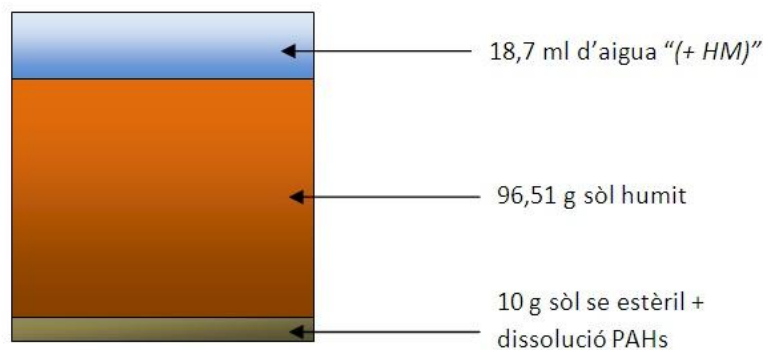


Figura 3: Esquema preparació cosme pel seguiment de la degradació.

Font: elaboració pròpia.

Anàlisi dels cosmes

Després de fer una preparació dels patrons i una recta de calibrat es pot proseguir a fer les anàlisis. Les anàlisis són diferents per l'anàlisi de PAH i per l'anàlisi d' OH-PAH. A continuació es mostren dos esquemes per les diferents vies d'anàlisi.

Anàlisi PAH:

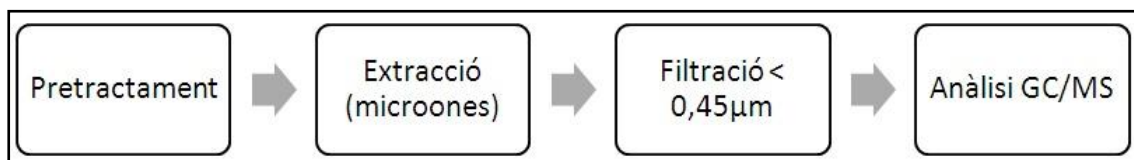


Figura 4: procés d'anàlisi PAHs. Font: Elaboració pròpia

Anàlisi OH-PAH:

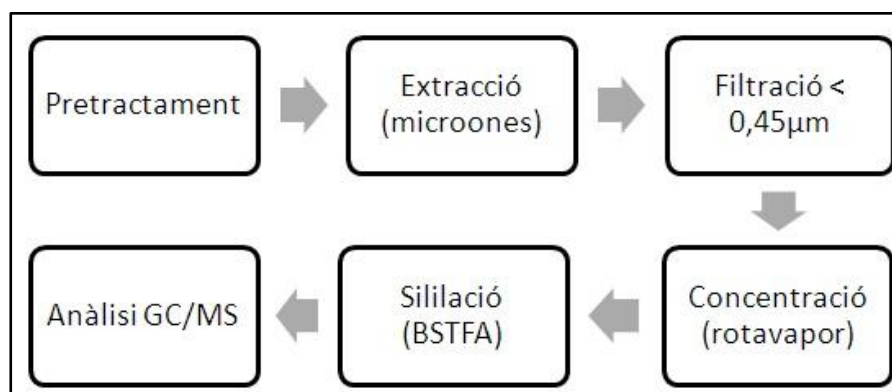


Figura 5: procés d'anàlisi Sililació BSTFA – GC/MS. Font: elaboració pròpia

CONCLUSIONS

A partir dels resultats obtinguts es pot arribar a concloure que tots els PAHs de l'estudi es degraden (sense importar la presència o absència de metalls pesants). També es pot dir que els PAHs de baix pes molecular es degraden més ràpidament i, si el PAH en concret té una estructura amb regió badia, la seva velocitat de degradació augmenta. Pel que fa als OH-PAH s'ha vist l'aparició d'aquests però en nivell molt baixos que no en permeten la quantificació.