



UNIVERSIDAD DE MAGALLANES
INSTITUTO DE LA PATAGONIA



I N F O R M E D E I N V E S T I G A C I O N

INF. INST. PAT. 45

"Determinación de componentes de petróleo en muestras de sectores afectados por el derrame del B/T Cabo Pilar"

I N F O R M E F I N A L



Punta Arenas, Mayo 1988.

II.-PARTE QUIMICA

"Determinación de componentes de petróleo en muestras de sectores afectados por el derrame del B/T Cabo Pilar"

Preparado por:

Octavio Lecaros P. y Mónica Quilodrán O.

Realizado en:

Laboratorio de Análisis Instrumental
Instituto de la Patagonia

UNIVERSIDAD DE MAGALLANES

MAYO, 1988

INTRODUCCION

En Octubre de 1987 en Punta Davis, sector de Paso Largo del Estrecho de Magallanes se produjo un derrame de aproximadamente 6100 m³ de un crudo liviano procedente de yacimientos regionales y de 500 m³ de combustible del buque (BUNKER-C), los que se incorporaron al ecosistema marino gradualmente.

De inmediato, como referencia se tomaron muestras directamente de estanques del B/T "Cabo Pilar" y posteriormente en una expedición iniciada el 27 de Enero hasta el 08 de Febrero de 1988 se colectaron muestras de sedimentos, alquitranes y organismos (Mytilus chilensis) procedentes en su mayor parte de sectores contaminados por el derrame: Punta Davis, Bahía Lewis y Canal Abra. Las dos últimas corresponden a sectores medianamente contaminadas por hidrocarburos.

También se recolectaron muestras de áreas de control que no evidenciaban contaminación por petróleo: Seno Indio, Seno Canoa y Estero Las Nieves.

TRABAJO EXPERIMENTAL

Análisis del petróleo del B/T "Cabo Pilar".

Del petróleo que transportaba el B/T "Cabo Pilar" en el momento del derrame se obtuvieron dos muestras. Estas fueron disueltas en n-hexano previamente sometidas a secado percolándolas a través de una columna rellena con sulfato de sodio anhidro. Luego fueron desulfuradas y finalmente centrifugadas para la obtención de maltenos. Los resultados gravimétricos se muestran en Tabla No.1.

Tabla No.1: Resultados gravimétricos del fraccionamiento de maltenos de las muestras de petróleo obtenidas en el B/T "Cabo Pilar".

| Procedencia | Maltenos (g) | f1 (g) | f2 (g) | f3 (g) |
|--------------|-----------------|-----------|-----------|-----------|
| Cabo Pilar 1 | 0,1017 | 0,0222 | 0,0260 | 0,0093 |
| Cabo Pilar 2 | 0,1068 | 0,0262 | 0,0324 | 0,0099 |

f1: Hidrocarburos parafínicos

f2: Hidrocarburos aromáticos de 2 - 3 anillos

f3: Hidrocarburos aromáticos de 4 - 6 anillos

Los maltenos fueron cromatografiados en columnas empacadas con relleno mixto gel de sílice y alúmina (70-230 mesh), desactivada con 5% de agua.

Las fracciones recibidas fi, secadas con nitrógeno, fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-9A., provisto de una columna capilar de sílice fundida de 25 m de largo, empacada con OV-1 y SE-30, empleando helio como gas transporte; el programa de temperatura fue el siguiente: 80 a 200 °C a 12 °C/min, 200 a 280 °C a 8 °C/min. e isotérmico hasta el final del análisis.

En la Fig.1. se muestran los cromatogramas correspondientes a las fracciones fi de hidrocarburos parafínicos del petróleo del B/T "Cabo Pilar".

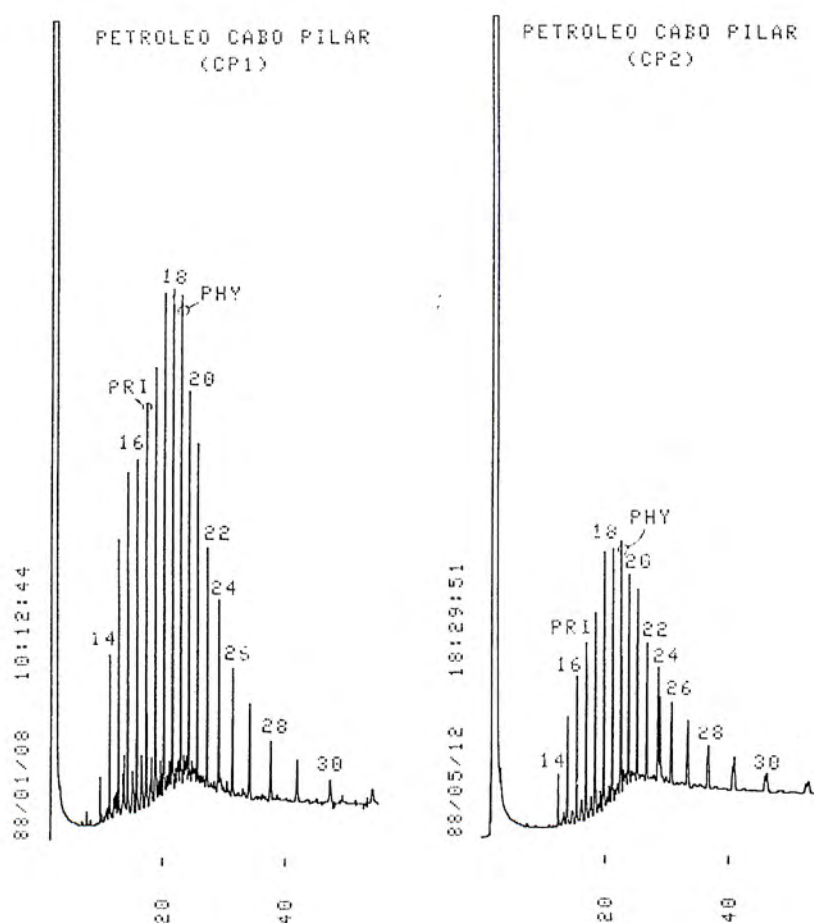


Fig.1. Cromatogramas correspondientes a muestras de petróleo del B/T "Cabo Pilar".

Análisis de sedimentos.

Se trataron 17 muestras de sedimentos húmedos, según las normas indicadas por la Comisión Permanente del Pacífico Sur (CPPS), en el manual "Determinación de hidrocarburos del petróleo en los sedimentos", COI, manuales y guías No.11, Unesco, 1982.

Las muestras de sedimentos secos fueron sometidas a una saponificación con 100 ml de KOH/Metanol al 3% y refluadas durante 90 minutos. enfriados los extractos metanólicos a temperatura ambiente, se les dejó decantar y se trasvasaron los sobrenadantes a erlenmeyer.

Los extractos metanólicos fueron centrifugados a 3000 rpm y luego extraídos con n-hexano. La fase hexánica se rotavaporó reduciéndose su volumen a 0.5 ml. Estos extractos hexánicos que contienen los hidrocarburos y lípidos no saponificables se trasvasaron cuantitativamente a viales, secando finalmente con nitrógeno gaseoso.

En Tabla No.2 se presentan los resultados gravimétricos de los hidrocarburos totales en muestras de sedimentos.

Los hidrocarburos totales se cromatografiaron en columna rellena con alúmina (70-230 mesh), lavada previamente con n-hexano. La elución se realizó con los sistemas que se indican: n-hexano, n-hexano/diclorometano (7:3) y diclorometano. Las fracciones f1 (hidrocarburos alifáticos) fueron analizados por cromatografía gaseosa (cromatógrafo de gases Shimadzu GC-9A).

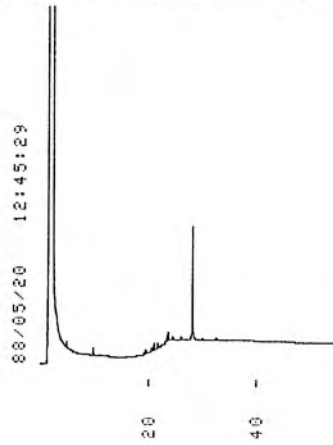
Los cromatogramas siguientes muestran la composición cualitativa en hidrocarburos parafínicos, ver Figs.: 2, 3, 4, 5, 6 y 7.

Tabla No.2: Resultados gravimétricos de hidrocarburos totales en muestras de sedimentos.

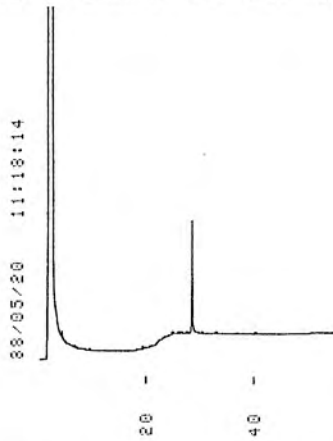
| Procedencia | Hidrocarburos totales | | |
|-------------------|---------------------------------------|-----------------|-------------|
| | (µg de hidroc. totales/g sedim. seco) | | |
| | Submareal 10-16 m. | Submareal 10 m. | Intermareal |
| Seno Indio | 78,5 | 59,4 | 59,4 |
| Seno Canoa | 24,6 | n.d. | 45,6 |
| Punta Davis | 44,8 | 50,4 | 1859,9 |
| Bahía Lewis | 26,4 | 29,3 | 110,6 |
| Canal Abra 1 | 24,9 | 35,5 | n.d. |
| Canal Abra 2 | 34,6 | 6,5 | n.d. |
| Estero Las Nieves | 22,8 | 23,3 | 24,3 |

n.d.: no determinada

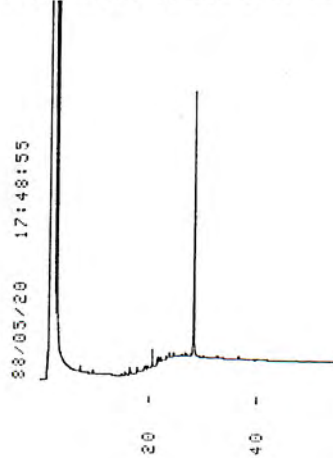
SED. INTERMAREAL SENO INDIO



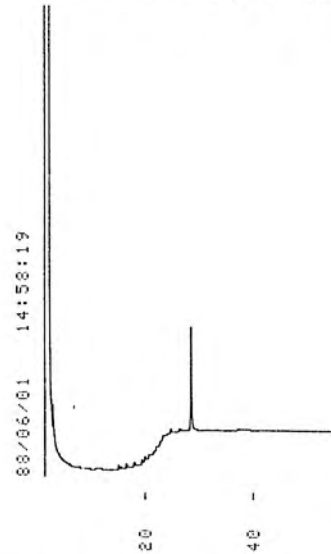
SED. SUBMAREAL 10M SENO INDIO



SED. SUBMAREAL 10-16M SENO INDIO



SED. INTERMAREAL SENO CANOA



SED. SUBMAREAL 10-16 M SENO CANOA

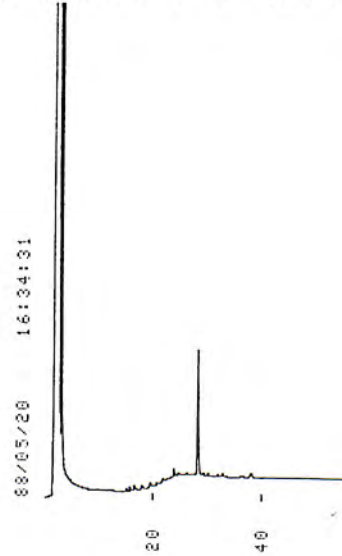


Fig.2.Cromatogramas de sedimentos
sector Seno Indio.

Fig.3.Cromatogramas de sedimentos
sector Seno Canoa.

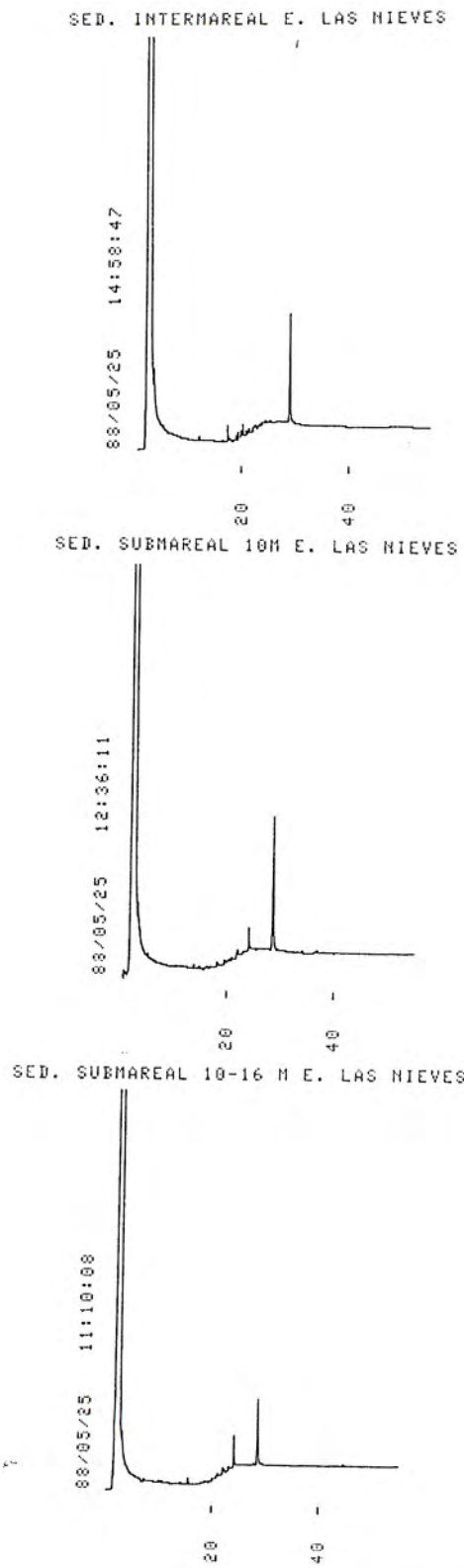


Fig.4.Cromatogramas de sedimentos sector Estero las Nieves.

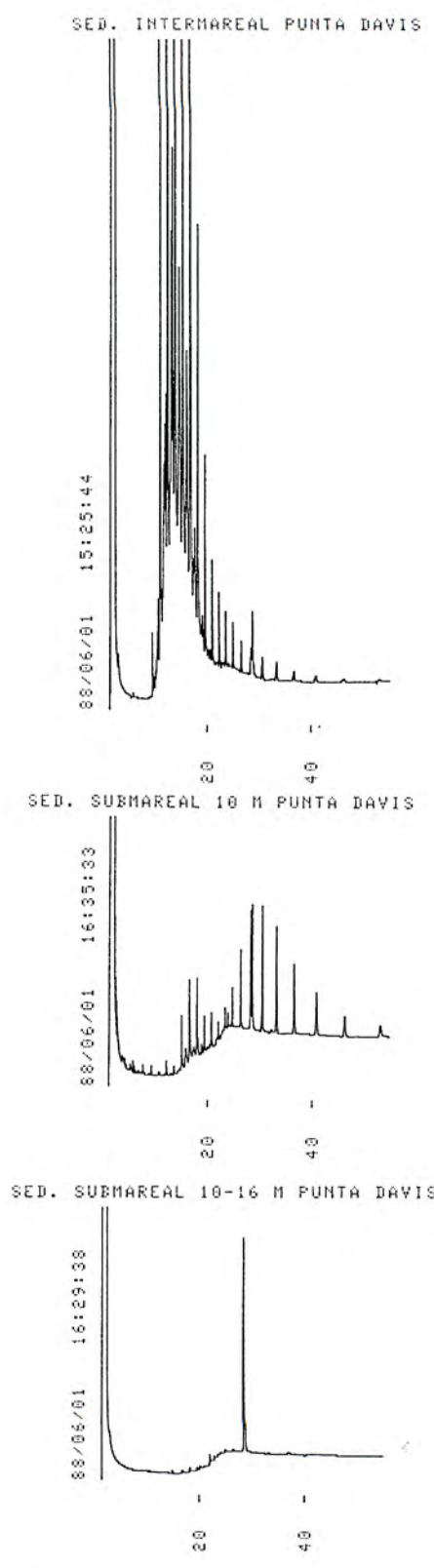
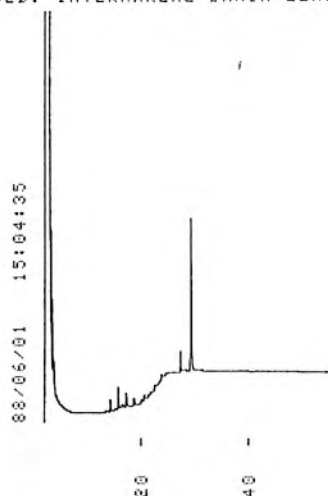
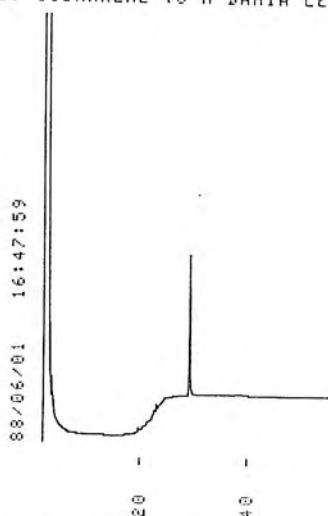


Fig.5.Cromatogramas de sedimentos sector Punta Davis.

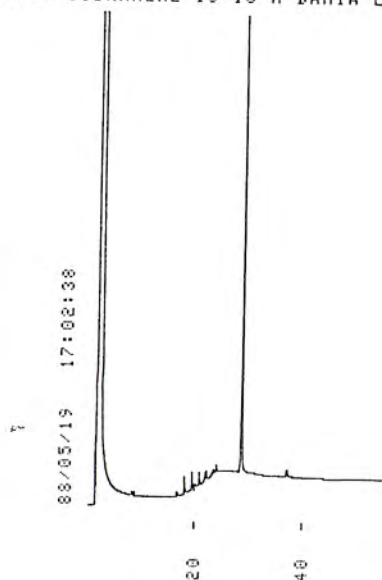
SED. INTERMAREAL BAHIA LEWIS



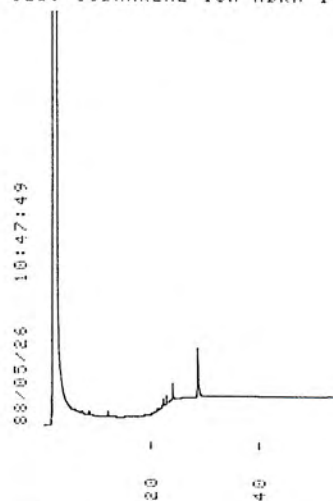
SED. SUBMAREAL 10 M BAHIA LEWIS



SED. SUBMAREAL 10-16 M BAHIA LEWIS



SED. SUBMAREAL 10M ABRA 1



SED. SUBMAREAL 10-16 M ABRA 1

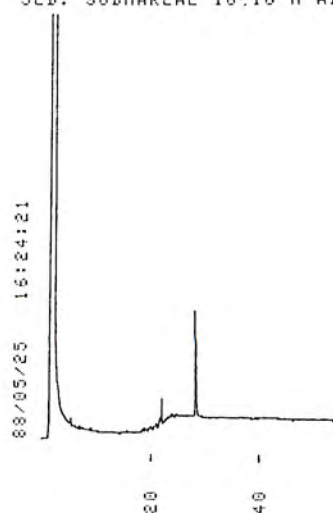


Fig.6. Cromatogramas de sedimentos
sector Bahía Lewis.

Fig.7. Cromatogramas de sedimentos
sector Canal Abra.

Análisis de alquitranes.

Se colectaron tres muestras de alquitranes una en Seno Chiminelli sector de referencia, otra de Canal Abra sector medianamente contaminado y otra de sector Punta Davis (Cabo Pilar 1).

Estas muestras se procesaron de acuerdo a la siguiente metódica: previamente pesadas fueron extraídas con tolueno en un extractor Soxhlet modificado con una trampa Dean-Stark (ASTM D 95/IP 74), durante 6 horas. El extracto enfriado fue concentrado en un evaporador rotatorio. Posteriormente, este fue disuelto en cloroformo y sometido a desulfuración con virutas de cobre metálico mediante reflujo, durante 30 minutos. El extracto libre de azufre, fue filtrado, concentrado y secado. Finalmente se pesó como alquitrán desulfurado.

Disuelto en cloroformo y n-hexano fue centrifugado 20 minutos, decantando los asfaltenos. En solución quedaron los maltenos, una vez secos, ambos se pesaron.

Los maltenos se cromatografiaron en columna empacada con gel de sílice y alúmina, eluyendo con los sistemas: n-hexano, n-hexano/benceno y benceno. Las fracciones recibidas se denominaron f1, f2, f3 y f4.

Los resultados se muestran en Tabla No.3 y No.4 y los cromatogramas en la Fig.8.

Tabla No.3: Resultados gravimétricos del procesamiento de las muestras de alquitrán.

| Procedencia | Extracción Soxhlet | | Dean Stark | | Desulfurado (g) | desasfaltado (g) | Maltenos (g) |
|-----------------|--------------------|--------------|-------------|----------|--------------------|---------------------|-----------------|
| | Muestra(g) | Insoluble(g) | Extracto(g) | Agua(ml) | | | |
| Canal Abra 1 | 19,9004 | 0,3487 | 17,8017 | 1,75 | 8,2373 | 0,4359 | 7,8014 |
| Seno Chiminelli | 16,7968 | 0,9694 | 13,3274 | 2,50 | 11,9772 | 0,3912 | 11,5860 |
| Cabo Pilar 1 | 1,0371 | — | — | — | — | — | — |

Tabla No.4: Resultados gravimétricos del fraccionamiento de maltenos.

| Procedencia | Maltenos (g) | f1 (g) | f2 (g) | f3 (g) | f4 (g) |
|-----------------|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Seno Chiminelli | 0,2518 | 0,023 | 0,0879 | 0,0084 | 0,0182 |
| Canal Abra f | 0,5188 | 0,2989 | 0,0118 | 0,0193 | 0,0151 |
| Cabo Pilar 1 | 0,1087 | 0,0720 | 0,0104 | 0,0086 | --- |

f1: Hidrocarburos saturados.

f2: Hidrocarburos saturados.

f3: Hidrocarburos aromáticos livianos.

f4: Hidrocarburos aromáticos superiores.

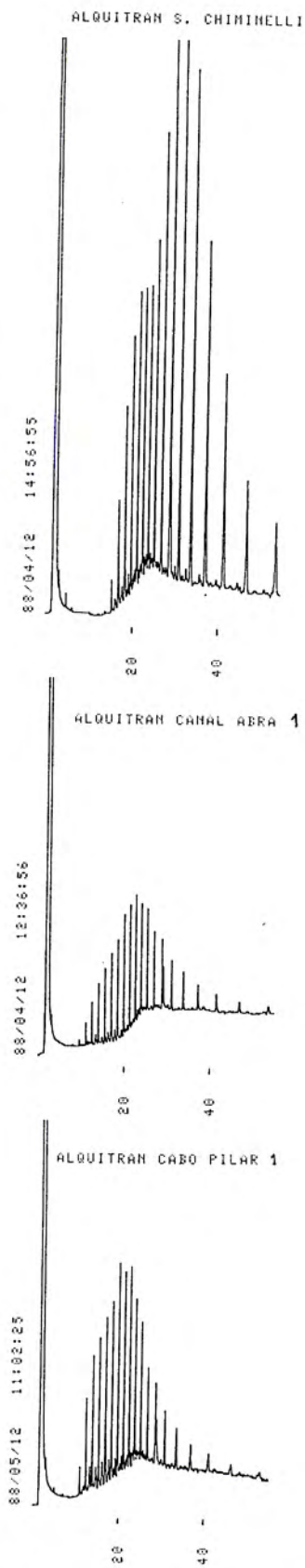


Fig.8. Cromatogramas correspondientes a alquitranes.

Análisis de organismos.

Entre los organismos seleccionados para verificar el alcance del derrame de petróleo, se eligieron muestras de choritos (Mytilus chilensis), unos procedentes de Estero Las Nieves, sector referencial y otros de Canal Abra 2, lugar medianamente contaminado por hidrocarburos.

Estos organismos fueron tratados en el laboratorio según recomendaciones de CPPS/PNUMA/COI: "Técnicas analíticas para la determinación de hidrocarburos de petróleo en organismos y sedimentos marinos en el Pacífico Sur" (Octubre 1987).

Las muestras fueron saponificadas con KOH concentrado durante 18 horas, en baño maría a 30 °C.

Terminado el proceso de digestión se extrajeron los hidrocarburos empleando éter etílico. Finalmente, se centrifugó a 5000 rpm. El sobrenadante se concentró en evaporador rotatorio a 0.5 ml.

El extracto se secó en atmósfera de nitrógeno gaseoso y fue sembrado en columna mixta de gel de sílice y alúmina desactivada en un 5%. Los sistemas eluyentes empleados fueron: n-hexano, n-hexano/diclorometano (9:1) y n-hexano/diclorometano (8:2). Las fracciones recibidas fueron concentradas, secadas y pesadas; rotuladas como f1 (hidrocarburos alifáticos), f2 (hidrocarburos aromáticos de 1 a 2 anillos) y f3 (hidrocarburos aromáticos polinucleares) envasadas en viales pesados y limpios.

Los resultados gravimétricos de las fracciones colectadas se muestran en Tabla No.5 y los cromatogramas de las fracciones f1 en la Fig.9.

Tabla No.5: Resultados gravimétricos del fraccionamiento de maltenos de Mytilus chilensis.

| Procedencia | Maltenos (g) | f1 (g) | f2 (g) | f3 (g) |
|---------------|-----------------|-----------|-----------|-----------|
| E. Las Nieves | 0,0443 | 0,0010 | 0,0012 | 0,0009 |
| Canal Abra 2 | 0,0379 | 0,0014 | 0,0007 | 0,0010 |

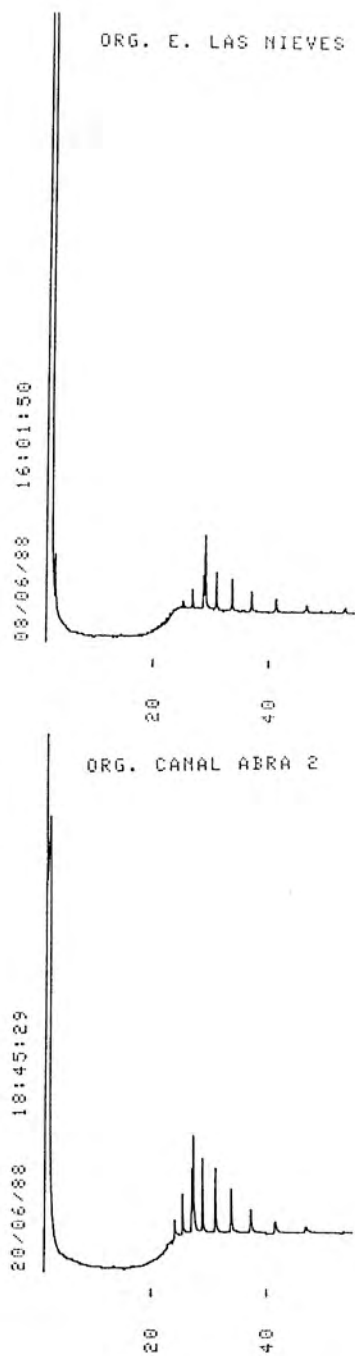


Fig.9. Cromatogramas correspondientes a organismos (Mytilus chilensis).

CONCLUSIONES

En la Fig.1. se comparan dos muestras tomadas en el B/T "Cabo Pilar", su composición cualitativa indica que los hidrocarburos de más alta concentración son: n-C12, n-C14, n-C15, n-C16, Pristano, n-C18, Fitano, n-C20, n-C21, n-C22, n-C24, n-C26, n-C27, n-C28, n-C29 y n-C30. Predominan por su concentración mayoritaria los hidrocarburos Pristano, n-C18, Fitano y n-C20.

El estudio de los cromatogramas de sedimentos de Seno Indio, Fig.2. sector de referencia comprueba que el hidrocarburo predominante en estos es el n-C23 de origen biogénico y los datos presentados en Tabla No.2 señalan un decrecimiento desde el submareal 10-16 m hacia la superficie intermareal.

Al observar la Fig.3. correspondiente a cromatogramas del sector Seno Canoa, considerado también como referencial, pero ubicado y afectado en forma distinta por las corrientes marinas, se comprueba la presencia de n-C23 (en el submareal, de tipo biogénico) y n-C24 petrogénico en el intermareal.

La Fig.4. presenta cromatogramas de Estero Las Nieves también sector de referencia, pero más alejado aún del lugar del derrame.

Muestra la presencia de los hidrocarburos n-C19, con decrecimiento hacia la superficie intermareal y aumento de n-C23 en el intermareal. En Tabla No.2 se exhiben las concentraciones de hidrocarburos totales, cuyas concentraciones aumentan desde submareal 10-16 m a intermareal.

Respecto a Punta Davis, sector donde ocurrió el accidente, al comparar los resultados presentados en Tabla No.2 estos demuestran que la concentración de hidrocarburos totales en los sedimentos aumenta considerablemente desde la zona submareal 10-16 m de profundidad: 44,8 ppm, submareal 10 m: 50,4 ppm, hasta 1859,9 ppm en los sedimentos del intermareal.

La composición cualitativa de la fracción f1 (hidrocarburos parafínicos) de los sedimentos de Punta Davis, se presentan en la Fig.5., en esta se observa que el hidrocarburo predominante en el submareal 10-16 m es biogénico: n-C23.

En el submareal 10 m están presentes n-C12, n-C14, n-C15, n-C16, n-C17, Pristano, n-C18, Fitano, n-C20, n-C21, n-C22, n-C23, n-C24, n-C26, n-C27, n-C29 y n-C31,

destacando como mayoritarios en concentración n-C15 y Pristano.

El cromatograma de los sedimentos submareal 10-16 m de Bahía Lewis indica que contiene los hidrocarburos: n-C18, Fitano, n-C19, n-C23 y n-C28, sobresale por su alta concentración el n-C23 (ver Fig.6.). En los sedimentos del submareal 10 m se encuentra preferencialmente n-C24 y en los del intermareal se advierte presencia de los hidrocarburos: n-C15, n-C16, Pristano y mayoritariamente n-C24.

En la Fig.7. se presentan los cromatogramas correspondientes a sedimentos procedentes de Canal Abra submareal 10-16 m y 10 m, en ambos se observa presencia de hidrocarburos de origen biogénico: n-C19, Fitano, n-C23, siendo más abundante este último. Decrece la concentración de hidrocarburos biogénicos desde submareal 10-16 m a submareal 10 m (ver Tabla No.2).

El estudio comparativo de los alquitrans recolectados en Canal Abra 1, Seno Chiminelli y uno denominado Cabo Pilar 1 (proporcionado por el Sr. Leonardo Guzmán) mostrado en la Fig.8., comprueba que cualitativamente los de Abra 1 y Chiminelli son similares aunque este último muestra ausencia de n-C12, n-C13, n-C14 y n-C15 probablemente por intemperización, el resto es idéntico.

Al comparar los de Cabo Pilar 1 y Abra 1 se confirma que son de composición idéntica, con una disminución gradual en la concentración de los más livianos en el alquitrán Abra.

Finalmente, se demuestra que el alquitrán de Abra 1 es idéntico al petróleo denominado Cabo Pilar 1 (CP1).

Luego se deduce que su origen es petróleo del B/T "Cabo Pilar".

Respecto a los cromatogramas de los organismos de Canal Abra 2 y del referencial Estero Las Nieves (Fig.9.) estos indican que su composición cualitativa contiene los siguientes hidrocarburos parafínicos: n-C19, n-C21, n-C22, n-C23, n-C24, n-C26, n-C27, n-C28, n-C29, n-C30 y n-C31 en los organismos de Estero Las Nieves, con una concentración elevada en n-C24.

Los organismos del sector Canal Abra 2 contienen además de los hidrocarburos señalados anteriormente n-C20. El mayoritario es n-C24. En ambos casos están ausentes los livianos inferiores a n-C18, pero si presentes los hidrocarburos biogénicos (n-C19, n-C21, n-C23, n-C27, n-C29 y n-C31).