

DESARROLLO DE METODO PARA LA DETERMINACIÓN DE BENCENO EN AIRE EN BAJAS CONCENTRACIONES

Manuel Cordido

ESSO PETROLERA ARGENTINA S.R.L. - Refinería Campana - Bs. As.

INTRODUCCIÓN

Debido a la necesidad de desarrollar monitoreos de calidad de aire de contaminantes como el benceno que se encuentran en el ambiente en muy pequeñas cantidades, significa un desafío importante considerando la dificultades tanto desde el punto de vista de los recursos económicos involucrados, como el seguimiento estricto de las metodologías de las reglas del buen arte para realizar dichos ensayos. Como toda tarea rigurosa requiere tanto la buena predisposición de los actores involucrados como el acceso a la información necesaria para realizar el trabajo en forma adecuada.

La clave para encontrar aquel método que nos permita realizar las mediciones con precisión y que las mismas puedan ser validadas fácilmente sería la respuesta buscada, pero además dentro de nuestras expectativas siempre estuvo el sentido práctico de que los mismos sean sustentables dentro del medio en que nos desenvolvemos para que pueda ser utilizado por el resto de la comunidad de medio ambiente.

Este trabajo se enfoca a determinar aquellos métodos que puedan ser viables por las razones explicadas precedentemente, considerando que la mayor dificultad radica en que al encontrarse los contaminantes en el ambiente en valores muy bajos, se debe realizar el ensayo siempre eligiendo un método que nos asegure que el límite de detección esté por debajo de los valores que estimamos vamos a encontrar en ese espacio de muestreo.

Esta fuera del alcance de este documento tomar alguna posición con respecto a los límites aceptables ambientales por las regulaciones locales o internacionales, dado que implícitamente estamos estudiando la forma de como medir bajos niveles que se pueden encontrar en ambientes contaminados y aquellos que sirven de comparación o línea base que son siempre necesarios para determinar cuál es el aporte de las fuentes que estamos estudiando.

Cuando hablamos de desarrollo de métodos entendemos que consiste en tomar aquellos métodos existentes en medio ambiente para pequeñas concentraciones y aplicarlos a nuestro caso particular en estudio.

Este trabajo también está en una etapa inicial con algunos intentos de verificación en el campo, pero la intención nuestra ha sido volcar nuestra experiencia para compartir con nuestros colegas el camino que hemos recorrido para lograr nuestro objetivo.

DESARROLLO

Determinacion de Benceno en aire:

Primeros pasos:

A mediados de los noventa en el país como consecuencia de la aparición de las primeras reglamentaciones en el área ambiental en la industria se comienza a utilizar el monitoreo con las herramientas que estaban al alcance de la mano de los que ejercían las funciones en esa área de las distintas empresas. Hasta ese momento el único monitoreo que se hacía era el del ambiente laboral, por ello se empezaron a utilizar las mismas técnicas ajustándose a los requerimientos regulatorios. La gran mayoría de los resultados daban por debajo de los límites de detección como era esperable y siendo luego validados con estaciones de monitoreo continuas, más sofisticadas y con metodología de la Agencia Norteamericana de Medio Ambiente (EPA).

Estos primeros resultados nos llevaron a revisar con mayor detalle que otros estudios se habían realizado sobre este asunto para verificar si desde el punto de vista de lo metodológico estábamos realizando el trabajo en forma correcta. El primero de los trabajos que estuvo a nuestro alcance dada la relevancia del mismo fue un estudio de la EPA que había realizado dentro de Estados Unidos entre los años 1979 y 1988, abarcando ocho ciudades importantes, 800 personas monitoreadas en forma personal, incluyendo 25 compuestos orgánicos entre los que se encuentra el benceno. Los muestreos tenían una duración de 24 horas y se hacían en aire y agua.

Este trabajo se lo puede encontrar en internet y su título es TEAM (1), siglas del inglés que significan **T**otal **E**xposure **A**ssessment **M**ethodology. En el 89 se publicó en forma total en cuatro tomos. De los resultados, sorprendentemente lo que nos llamó la atención en el caso del benceno fue la exposición personal promedio en ambientes cerrados (hogar, oficina y lugares públicos) con respecto a las muestras que se tomaron de área al aire libre. Dicha circunstancia se debe a los hábitos como el humo de cigarrillo que en aquel momento era uno de los mayores contribuyentes a esta situación.

Referente al tema de nuestro interés sobre la metodología este estudio señala lo siguiente: "Por muchos años la forma de medir benceno en aire en forma estandarizada era recolectar en un tubo de carbono de coco el benceno y luego desorberlo con un solvente como el disulfuro de carbono. Este método aprobado por el Instituto Nacional de Salud Ocupacional de Seguridad de Estados Unidos (NIOSH), es aceptable para muestreo en ambientes laborales donde la concentración del benceno podía estar en alrededor de 1 ppm. Las exposiciones en la población general, recientemente se ha encontrado en el rango bajo de las partes por billón. Por esta razón los métodos de la NIOSH no deben ser usados en concentraciones ambientales donde se requiere la adecuada validación en los niveles de las ppb. Métodos más sensitivos han sido desarrollados en los setenta para coleccionar muestras en sorbentes sintéticos como el Tenax (2,6 óxido de difenilfenileno), seguido por una desorción térmica, por Cromatografía gaseosa y detección por ionización de llama o detectores por espectrometría de masa. El Tenax tiene propiedades ventajosas como el hecho de ser hidrofóbico y se puede usar en ambientes húmedos. Es estable a altas temperaturas (>250 °C) y puede luego ser desorbido térmicamente. La desorción térmica permite el uso completo de la muestra en vez de tener que rediluirse en un solvente como se explicó anteriormente. Las sensibilidades alcanzadas entonces son del orden de 0.1 ppb".

Queda entonces claro a través de este estudio que lo que aplica para ámbitos laborales no alcanza la precisión para muestreo personal en medio ambiente. O sea en el ámbito laboral los métodos de

medición de benceno están validados para 8 horas de muestreo y tienen un límite de detección según los métodos validados por la NIOSH o la OSHA de 0.1 ppm de benceno, mientras que los métodos ambientales se encontrarían en otro orden de magnitud 0.1 ppb según el estudio anterior.

Consideraciones adicionales:

Un aspecto por resolver es cuando los estándares fijados por los entes de regulación se encuentran por debajo de los límites de detección lo cual nos haría difícil encontrar una solución a este dilema y que es puntualmente el caso del benceno. Esto nos obliga a revisar literatura existente, de donde podamos tener algún criterio para resolver esta cuestión. En la EPA encontramos en un párrafo de un documento de la División de manejo de residuos de esta institución en la Sección 8.9 lo siguiente (2):

Para las sustancias cancerígenas los criterios basados en aspectos de la salud (estándares) de la población generalmente son menores que los límites de detección de los métodos existentes. Para estos casos la agencia (EPA) usará el límite de detección como valor de decisión en un proceso de inspección, a menos que existan modelos de dispersión del contaminante en aire, aceptados por la comunidad científica y estos sirvan como criterio de aceptabilidad.

Selección de un método para realizar el muestreo:

Entonces desde el punto de vista metodológico ya no quedan dudas de cuál es el camino a seguir para ejecutar el trabajo en forma correcta. Ahora el enfoque que nos queda por resolver es cuál de esos métodos que están disponibles en la literatura de medio ambiente elegimos para cumplir con nuestra tarea. A tal fin comenzamos a trabajar en la búsqueda de aquellos casos que habían sido exitosos en otros lugares para no reinventar la rueda. Así descubrimos un Reporte publicado en el año 1999 en el CONCAWE, asociación privada Europea constituida desde 1963 por empresas petroleras para la investigación de temas ambientales y particulares de este sector, el Report No 99/57 sobre mediciones de benceno en el perímetro de Refinerías de Petróleo (3). Este estudio nos pareció un buen ejemplo para progresar en nuestro objetivo. El contenido de este trabajo resumido es el siguiente:

El objetivo principal del estudio fue determinar niveles de benceno en aire en el perímetro de refinerías durante un año, dado que los límites permisibles están propuestos para ese periodo. Se tomaron tres refinerías que van desde una importante y compleja hasta otra relativamente pequeña y compacta y una intermedia de un tamaño y corrida de crudo también comprendida entre los dos extremos.

La técnica empleada para el muestreo fueron tubos de difusión pasiva. Los mismos fueron ubicados a 1.5 metros de altura con respecto al nivel del suelo entre 12 y 16 puntos alrededor del perímetro (ver diseño de las estaciones Figura 1). Las muestras fueron colectadas en 26 periodos de 14 días cada uno para determinar el promedio anual de cada ubicación establecida. Adicionalmente también se tomaron mediciones meteorológicas en coincidencia con cada periodo de 14 días.

El control de calidad de las muestras incluía blancos, tubos duplicados y también tubos con una concentración conocida de benceno para el control del aseguramiento de la calidad del laboratorio utilizado en este estudio. La cantidad de muestras analizadas fueron 2325, en el periodo comprendido entre Septiembre de 1994 y 1995.

Los tubos de difusion eran de acero inoxidable con un diametro de 90 milímetros y un diametro externo de 6 milímetros, con un extremo cerrado y en el otro se observaba una capsula de premeacion para el proceso de difusion (ver Figura 1). El material sintetico de relleno fue Chromosorb 106 y los mismos tenian un numero de identificacion, con un certificado de calidad de limpieza, el cual era otorgado por el laboratorio contratado. Esta circunstancia se debe a que los tubos son reusables. Los mismos luego de expuestos al ambiente, se utiliza un metodo de desorcion termica en donde se calienta al tubo para remover la totalidad de la muestra. Luego la misma ingresa al cromatografo. Una vez analizado el tubo se le pasa una corriente de gas carrier para asegurar que esta limpio y se analiza nuevamente para tener la certeza de que el mismo se encuentra limpio para su nuevo uso. O sea el tubo se lo puede utilizar tantas veces hasta que no pasa el proceso de limpieza mencionado.

El metodo analitico fue validado en un rango de 30-1500 ng (nanogramos) de benceno recolectado en el tubo, lo cual es equivalente a una concentracion en aire de 2 a 100 $\mu\text{gr}/\text{m}^3$ de benceno. Este procedimiento ha sido desarrollado para un periodo de 14 dias con una ubicacion fija del monitor en el ambiente.

Los datos obtenidos del estudio reflejan variaciones entre los periodos de muestreo de 14 dias, debido a causas asignables tanto como lo son las condiciones meteorologicas o los eventos operacionales puntuales y los incidentes que pueden ser explicados, pero el objetivo final del trabajo fueron en realidad la base de datos para el calculo de los promedios anuales que son las bases para los estandares de calidad de aire de ese momento.

La mayoria de los datos promedio calculados se encuentran dentro de los valores típicos de la linea base de zonas urbanas (igual o menor a $5\mu\text{gr}/\text{m}^3$), el resto de los valores se encuentran dentro de los que se puede hallar a nivel calle de zonas urbanas ($10\text{-}20\ \mu\text{gr}/\text{m}^3$) en aquel momento en que se realizo el estudio.

Prueba piloto del metodo seleccionado:

En el año 2000 se realizo un ensayo utilizando tubos de difusion similares al descripto por el Reporte 99/57, en el perimetro de una instalacion petrolera, siguiendo similares lineamientos. Se definieron 12 ubicaciones separadas aproximadamente una distancia de 20 metros cada una. Se instalo una campana de plastico (ver Figura 2) en donde se colocaron los tubos en forma vertical como indica el reporte. Se utilizaron dos blancos y dos duplicados de las muestras de forma de mantener los mismos criterios de calidad del estudio, como asi se tomaron precauciones durante la colocacion de los monitores durante todo el proceso para evitar la contaminacion de los mismos. (ver Figuras 3 y 4)

Luego las muestras se dejaron durante 14 dias, mientras que los blancos permanecian sin abrir y almacenados en refrigerador. Al cabo del tiempo indicado se colectaron las muestras y se enviaron para su analisis. Los resultados obtenidos muestran algunos valores similares al estudio del Reporte 99/57, nos parece demasiado aventurado hacer comparaciones con tan pequeño numero de muestras comparado con la cantidad usada en dicho estudio (2325), por lo tanto haran falta una mayor cantidad de muestras para validar que nuestro trabajo realmente ha sido efectivo.

A partir de entonces no se volvieron a realizar otros intentos debido a la imposibilidad de llevar a cabo dos proyectos simultaneamente como es el uso de estaciones de monitoreo continuas y su reconocida aceptacion por el cumplimiento de normativas EPA en cuanto a lo que respecta al seguimiento de metodos en el area de medio ambiente y algo que esta en periodo de desarrollo.

A pesar de estas circunstancias estamos convencidos que el camino que hemos elegido ha sido el correcto porque a través de la lectura de la literatura en el área de monitoreo se ha consolidado la desorción térmica como el método que da los límites de detección adecuados para el caso del benceno (0.5 ppb) según TO-17 de la EPA (4). También se ha ampliado la gama de materiales sintéticos de relleno de los tubos, siendo más específicos para cada componente. Recientemente se han publicado algunos trabajos (5) en donde ya los límites de detección están cercanos a las 10 ppt con desorción térmica lo cual implica que aún se pueden mejorar los actuales límites de detección, con un método económico frente a los que son los equipos de monitoreo continuo que requieren una inversión inicial muy alta, dejando de ser sustentables para cuando los recursos son escasos, como es en la generalidad de los casos.

CONCLUSIONES

Determinación de Benceno en aire:

Respecto a los aspectos que debemos abordar en los próximos trabajos de monitoreo siguiendo la metodología descrita es separar los lugares que habitualmente depositamos muestras en general en dos sectores uno ambiental y otro ocupacional para evitar posibles contaminaciones. Seguir estrictamente los protocolos en cuanto a evitar el manipuleo en áreas en donde puede estar presente la especie que deseamos muestrear y asegurarnos que los tubos tienen el certificado de limpieza emitido por el mismo laboratorio que nos va a realizar los análisis.

En coincidencia con este criterio, disponer de un laboratorio local, nos simplificaría la mayor parte de las complicaciones de un traslado de las muestras vía aérea, en donde desconocemos si el transportista puede manipular las muestras en forma adecuada o exponerla a ambientes en donde pueda haber el contaminante que estamos estudiando.

La disponibilidad de laboratorios locales a nivel industrial es otro inconveniente que es de suma importancia, dado que en la etapa de implementación de estos métodos la cercanía del laboratorio nos permite hacer un trabajo en equipo con una gran sinergia en el aspecto de evitar las contaminaciones. En nuestro medio existe un único laboratorio según información de terceros pero cuyas prioridades están fijadas en función de objetivos de investigación de dicha institución y no está disponible para terceros dentro de lo que son los tiempos en nuestra industria. La aparición de un laboratorio con disponibilidad de un horno de desorción térmica (ver Figura 5) significaría un avance importante para la determinación de benceno en aire en bajas concentraciones, dado que el cromatógrafo asociado es un equipamiento estándar dentro de esta especialidad. El costo del horno adicional está en el orden de los diez mil dólares y de esta manera podría estar disponible para todo el país.

En cuanto al costo del análisis sería de por lejos el más económico si consideramos los aspectos mencionados a los límites de detección, y teniendo en cuenta que es uno de los pocos que está validado y ofrece la posibilidad de realizar trabajos de medio ambiente a un nivel aceptable por la comunidad científica local.

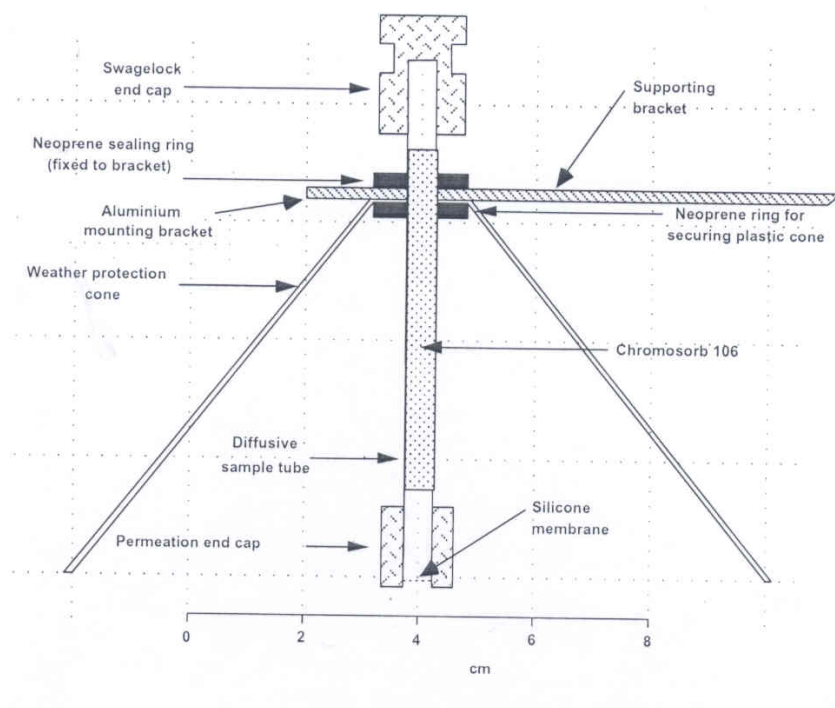
BIBLIOGRAFÍA

Determinacion de Benceno en aire:

1. TEAM Study. The Total Exposure Assessment Methodology (TEAM), (Wallace,1987;Pellizzari, 1987a,b; Handy 1987) EPA
2. RCRA Facility Investigation (RFI) Guidance Volume 1 of IV Section 8-9 EPA 530/SW-89-031.
3. "Envioronmental levels of benzene at the boundaries of three european refineries" Report no. 99/57, prepared by Air Quality Management Group's Special Task Force on Benzene Monitering at Refinery Fenceline (AQ/STF-45). J. McKay, M. Molyneux, G. Pizzella, V. Radojcic.
4. TO-17 Method prepared for publication in the Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compunds in Ambient Air, Second Edition. EPA/625/R-96/010b).
5. "Evaluation of two types of diffusive samplers and adsorbents for measuring 1,3 butadiene and benzene in air. Bo Strandberg, Anna-Lenna Sunesson, Katrina Olsson, Jan-olof Levin, Goran Ljungqvist, Margit Sundgren, Gered Sallsten, Lars Barregard. Prepared by Natinal Institute for Working Life, Department of Work and the Physical Environment, Umed, Sweden, March 2005.

FIGURAS

DETERMINACION BENCENO EN AIRE



Estación de muestreo según Reporte 99/57

Figura 1



Estación de muestro de la Prueba Piloto

Figura 2

FIGURAS

DETERMINACION BENCENO EN AIRE



Trabajos de instalación de tubos de desorción térmica en el campo durante el monitoreo

Figura 3

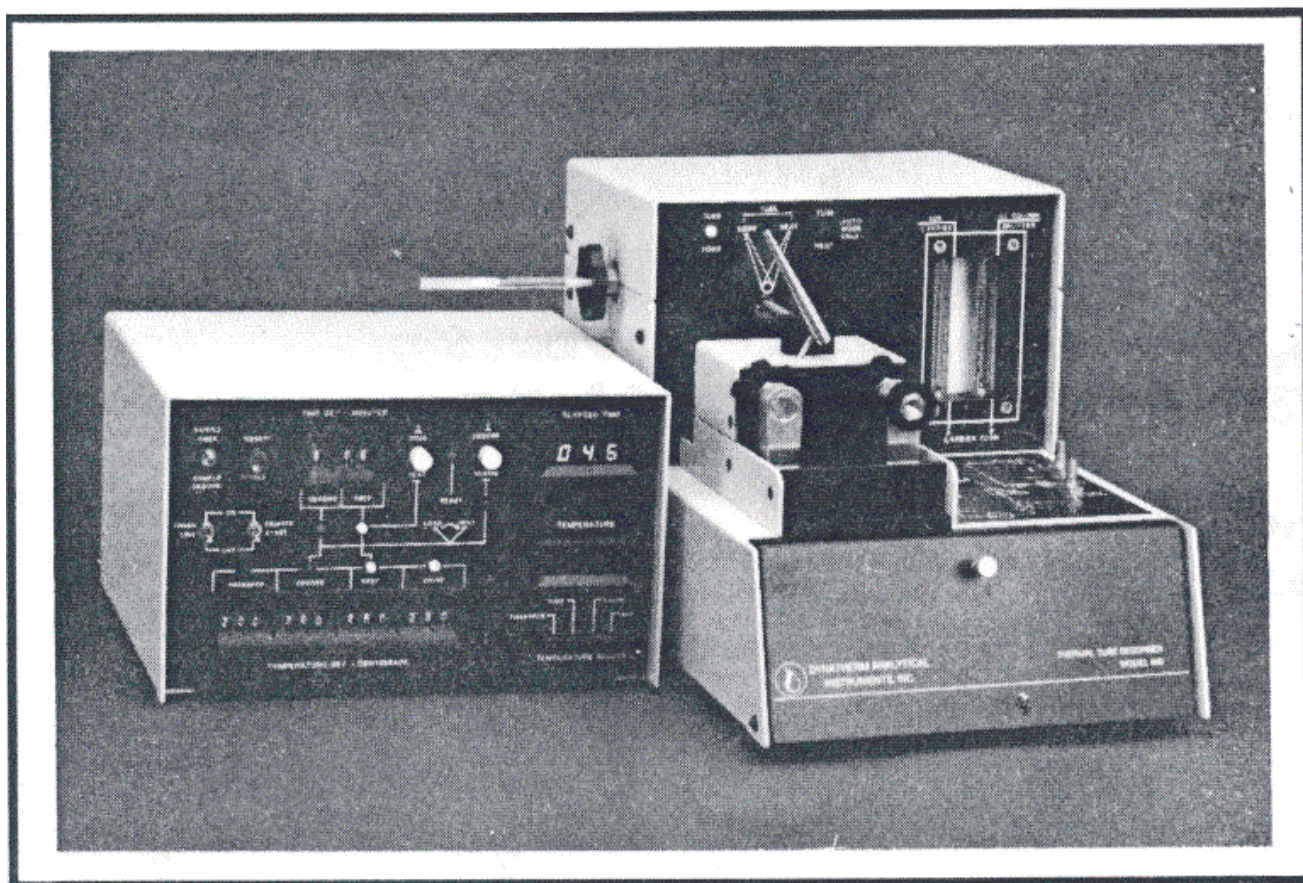


Tubos de desorción térmica en Laboratorio

Figura 4

FIGURAS

DETERMINACION BENCENO EN AIRE



609021-0004

Unidad de Control y horno de calentamiento de tubos de desorción térmica

Figura 5