

«Prestige»ren hondakin fuel-olioaren kimika

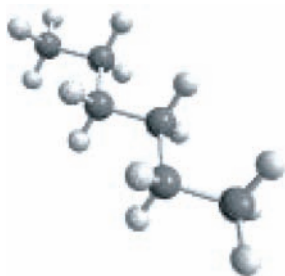
E. Anakabe, S. Arrasate, A. Atutxa

Kimika Organikoa II
eta Ingeniaritza Kimikoa Saila,
Zientzia eta Teknologia Fakultatea, EHU.
Leioa. Tfnoa. 946012730.

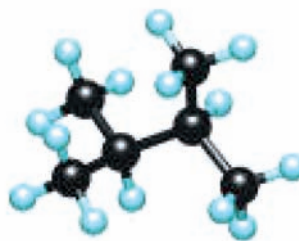
Laburpena: «Prestige» ontziak zeraman hondakin fuel-olioa, petrolioaren eraldaketan sortutako osagai pisutsuen hidrokarbu-ro nahastea da. Horregatik, isurketa honen ondorioak ulertu ahal izateko, beronen jatorria eta eraldaketa aztertu behar dira lehenik, hau da, hidrokarbuoren ezaugarri kimiko nagusiak, petrolioaren kimika eta petrolioaren industri eraldaketak eta ondoren hondakin fuel-olioaren ezaugarriak eta toxikotasuna.

SARRERA

«Prestige»ren hondakin fuel-olioak osagai moduan zituen hidrokarbu-roak karbonoa eta hidrogenoa duten molekula organikoak dira. Konposatu hauek karbono-karbono eta karbono-hidrogeno lotura sendoak dituzten hidrokarbu-ro lineal edo adarkatuak dira eta hainbat konformazio azal ditzakete lotura bakunaren inguruko biraketaren ondorioz [1].



1 irudia: Hexanoa, alkano lineala



2,3-dimetilbutanoa, alkano adarkatua

Hidrokarbu-roak molekula ezpolarrak dira eta beraien arteko erakarp-en-indarrak Van der Waals motakoak dira. Ukitu-azalera txikia dutenez,

erakarpen-indarrak ere txikiak dira, eta beraz, molekula txiliek irakite- eta urtze-puntu baxuak dituzte ondoko taulan ikus daitekeen bezala.

1 taula: Hidrokarburo arinen irakite- eta urtze-puntuak

Formula	Izena	i.p. (°C)	u.p. (°C)
CH ₄	metanoa	-162	-183
C ₂ H ₆	etanoa	-89	-172
C ₃ H ₈	propanoa	-42	-187
C ₄ H ₁₀	butanoa	0	-138
C ₅ H ₁₂	pentanoa	36	-130
C ₆ H ₁₄	hexanoa	69	-95
C ₁₀ H ₂₂	dekanoa	174	-30
C ₂₀ H ₄₂	eikosanoa	334	36
C ₃₀ H ₆₂	trikontanoa	446	66

Jokamolde hau ulergarria da; izan ere, pisu molekularra handiagoa den neurrian, Van der Waals indarrak ere garrantzitsuagoak dira. Molekulen arteko indarrak zenbat eta handiagoak izan, orduan eta energia gehiago beharko da solido egoeratik likido egoerara, edo likido egoeratik gas egoerara aldatzeko. Luzeraren arabera hainbat egoera fisiko gertatzen dira: a) 1etik 4rako karbono kopurua duten konposatuak (C1-C4) **gas** egoeran daude, b) 5 eta 18 karbono-kopuruen artekoak (C5-C18), **likidoak** dira, eta c) 18 karbonotik gorakoak (C19→), **solidoak** dira. «Prestige» ontziak zeraman hondakin fuel-olioa likido likatsua zen (50°C-an 615 centiStoke eta 15°C-an 30.000 centiStoke). Hidrokarburoen dentsitatea urarena baino txikiagoa denez, «Prestige»ren fuel-olioa (0,99 g/cm³) itsasoko uretara isurtzerakoan gainean geratu zen. Pentsa liteke isuria disolbatu egingo zela hain ur-masa handian, baina ez zen hala izan, hidrokarburoak molekula ezpolarrak izanik, disolbatzaile ezpolarretan bakarrik disolbatzen direlako.

Hainbat hidrokarburo-iturri daude, industrian, batez ere natur gasetik eta petroleotik lortzen dira. **Natur gasa** hidrokarburo arinez osaturiko gas-nahasketa da; bere konposizioa jatorriaren arabera alda daiteke, baina orokorrean, batezbesteko konposizioa ondokoa da:

2 taula: Natur gasaren konposizioa

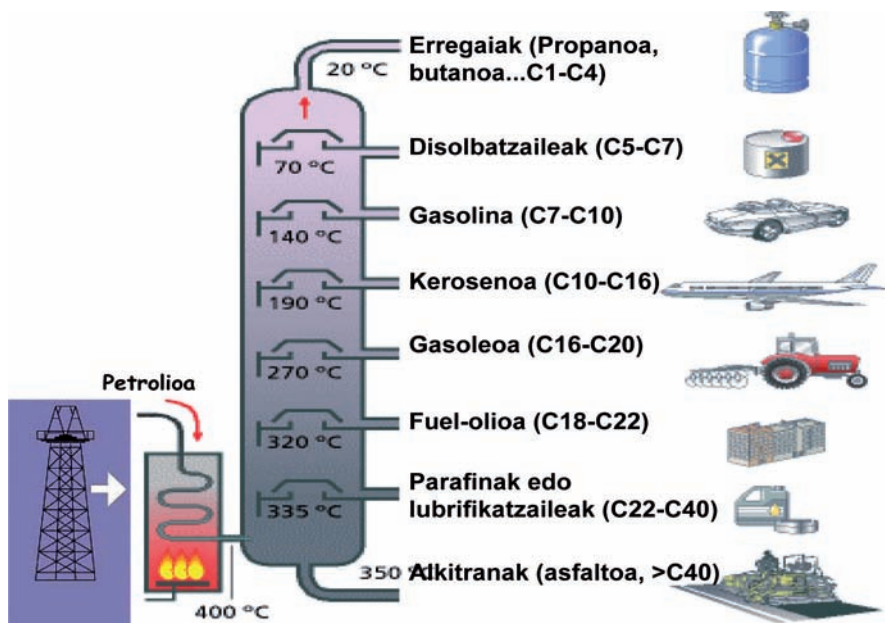
Hidrokarburoak	Konposaketa Kimikoa	Portzentaia
Metanoa	CH ₄	91-95
Etanoa	C ₂ H ₆	2-6
Karbono dioxidoa	CO ₂	0-2
Propanoa	C ₃ H ₈	0-2
Nitrogenoa	N ₂	0-1

Petrolioa karbono bat eta 40 karbonotik gorako (C1-C40↑) hidrokarburo-nahasketaz osatutako substantzia likatsu beltza da. Gizakiak antzinatik erabili izan du. XIX. mendean adibidez, etxeak argiztatzeko erabili zen. Garai hartan petrolio gordina putzutik ateratzen zen eta zuzenean alantzik distilatzean *kerosene* izeneko likido horixka lortzen zen. Bestalde, Venezuelako indigenek adibidez, sendagai bezala eta kanoen gainazalak iragazgaitzeko eta estaltzeko erabili zuten.

PETROLIOTIK «PRESTIGE»REN HONDAKIN FUEL-OLIORA

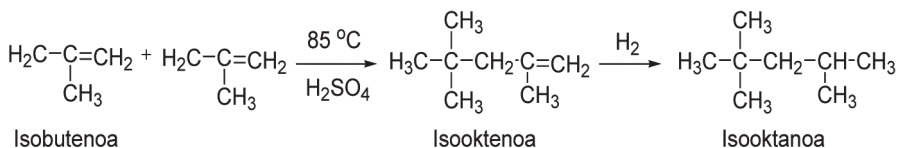
Petrolioak konposatu ugari dituen, baliagarria izateko zenbait aldatuta egin behar zaizkio. Eraldaketa hauek birfindegian egiten dira eta lehenengo prozesua distilazioa da. [2] Konposatuak irakite-tenperaturaren arabera bereizten dira elkarrengandik, irudian adierazten den moduan.

Erabiltzen den prozesua jarraitua da eta errefinatze-zutabeetan egiten da. Edozein nahaste likidotan gertatzen den moduan, lehenik irakite-tenperatura txikiena duen likidoa lurrundu eta distilazio-zutabearen goikalde-tik aterako da. Ondoren gainontzeko konposatuak ateratzen joango dira arinenetik pisutsuenetara. Bukaeran petrolioaren hondakin solido disolbatuak geratuko dira soilik. Distilazio prozesuan lortzen diren produkturik erabilienak eta errentagarrienak ibilgailuen erregaiak (gasolina, gasoleoa...) direnez, beraien etekina handitzeko, hain erabiliak ez diren produktu pisutsuagoak (karbono katea luzedun hidrokarburoak) apurtzen dira produktu arinago hauen portzentaia handitzeko. Prozesu honi **Cracking prozesua** deritxo eta bi modutan egin daiteke: **Cracking termikoa** egin daiteke, frakzio pisutsuak presio eta tenperatura handipean jarriz (18 atm eta 400°C inguru), edo bestela **Cracking katalitikoa** egin daiteke HZSM-5 bezalako katalizatzaileak erabiliz. Egun azkeneko metodo hau erabiltzen da normalean industrian, merkeago baita. Crackingean beste hidrokarburo txiki ba-



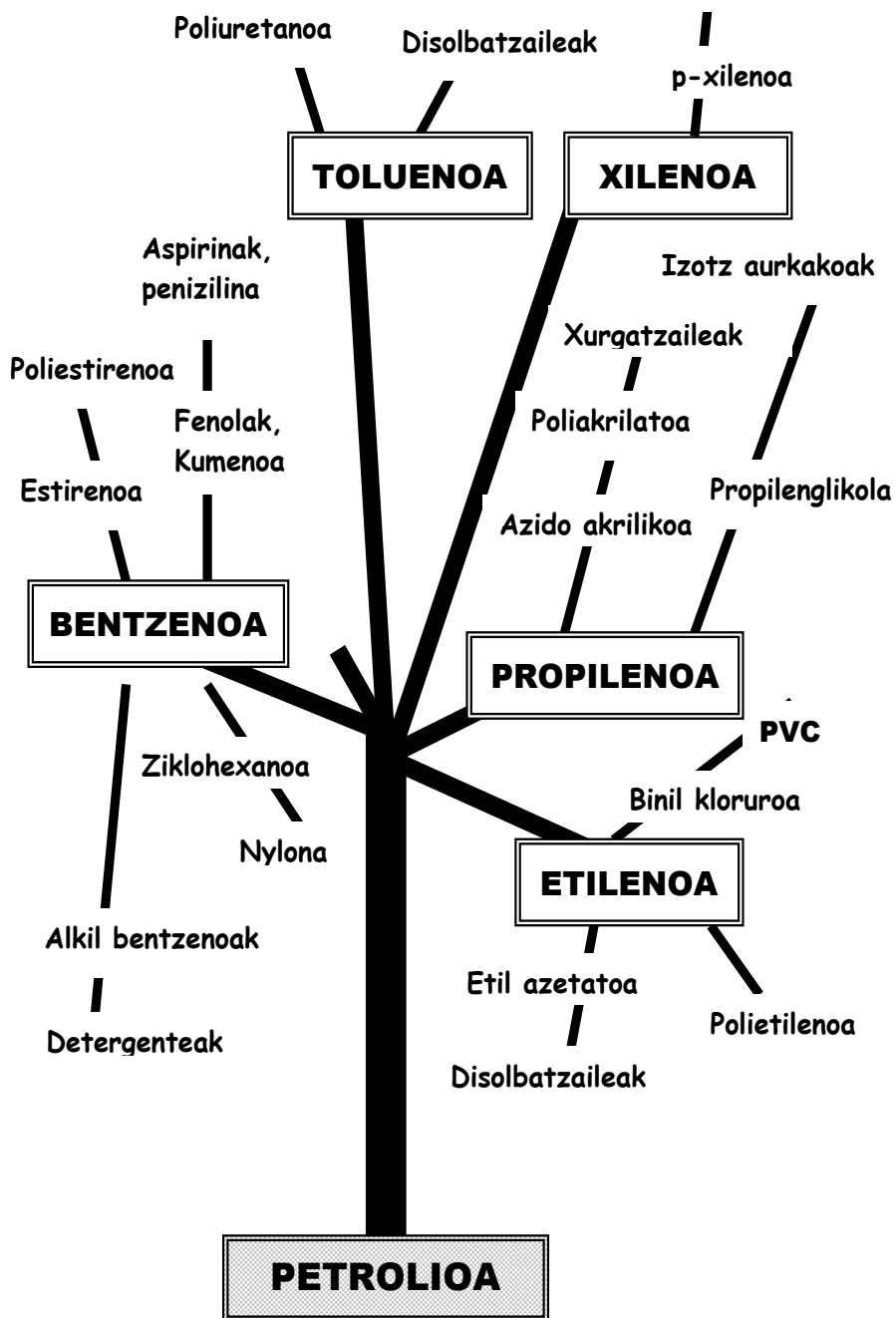
2 irudia: Petrolioaren distilazio-prozesua

tzuk ere lortzen dira (adibidez, butenoa, propenoa) eta hauek beraien artean erreakzionarazten dira hidrokarburo handiagoak eratzeko, hots gasolinaren osagaiak emateko. Gasolina honi polimerizazio-gasolina deritzo.



3 irudia: Gasolina lortzeko polimerizazio-erreakzioa

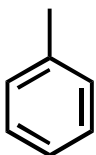
Petrolioaren eraldaketa prozesutik, gasolinaz gain, energia moduan edo industria kimikoan lehengai moduan erabiltzen diren beste produktu asko ateratzen dira. **Petrokimika** arduratzen da petroliotik eratorritako produktuen industri eraldaketaz. II. Mundu-gerratearen ondoren produktu sintetiko merkeen beharrari erantzuteko garatu zen industria hau, eta egun, eguneroko bizitzako hainbat produktu eskaintzen dizkigu: erregaiak, plastikoak, disolbatzaileak, koloratzaileak, detergenteak, xanpuak... Ondoko taulan petroliotik eratorritako hainbat produktu ikus daitezke adibide moduan.



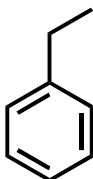
4 irudia: Petroliotik eratorritako zenbait produktu

«Prestige» ontziak zeraman fuel-olioa (76973 tona), errusiar terminologian M-100 bezala ezagutzen den hidrokarburo-nahastea da. Petrolioaren distilazioan geratzen diren frakzio pisutsuen osatua dagoen M-100 hondakin fuel-olioa (C18-C22[↑]), industrian erregai bezala erabiltzen da. Bere oinarriko analisia ondokoa da: karbonoa (%86,8), hidrogenoa (%11), sufrea (%2,28), nitrogenoa (%0,69). Pisu molekular handiko konposatuen nahaste konplexuaz osatuta dago [3]: %22 hidrokarburo asetuak, %50 hidrokarburo aromatikoak, %28 erretsinak eta asfaltenoak. Aipatutako osagaien artean ondokoak aurki ditzakegu: a) Hidrokarburo aromatiko txikiak (toluenoa, etilbentzenoa, xilenoa...), b) Hidrokarburo poliziklikoak (fenantrenoak, bentzopirenoak, antrazenoak...), c) Metal astunak (beruna, merkurioa...).

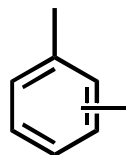
Toluenoa



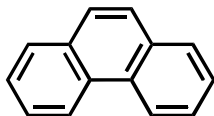
Etilbentzenoa,



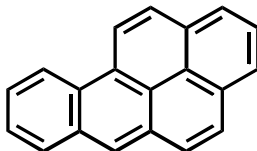
Xilenoa



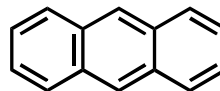
Fenantrenoak



Bentzopirenoak



Antrazenoak

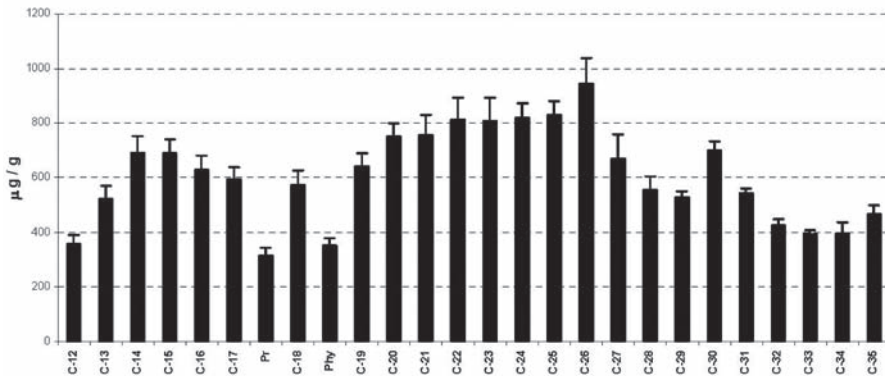


5 irudia: a) Hidrokarburo aromatiko txikiak (toluenoa, etilbentzenoa, xilenoa), b) Hidrokarburo poliziklikoak (fenantrenoak, bentzopirenoak, antrazenoak)

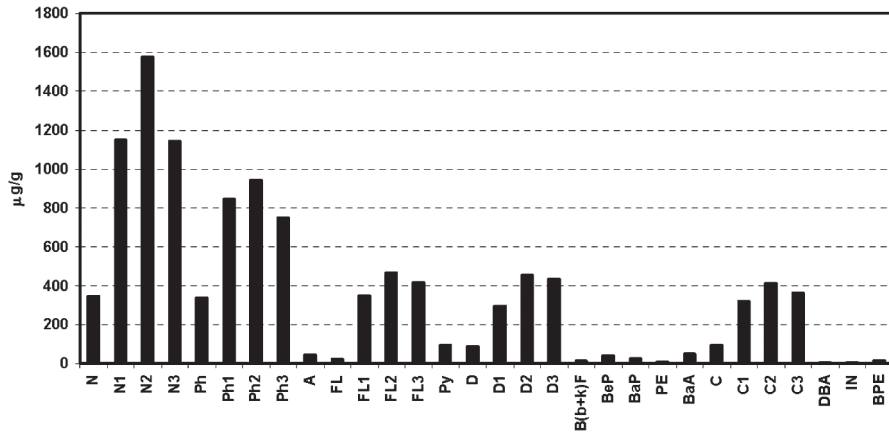
«Prestige»ren hondakin-konposizioa, mota honetako fuel-olio arruntaren antzekoa da. Baina Erikaren fuelaren aldean esaterako, bentzopirenoa, bentzofluorantenoak, eta indeno [123-cd]pirenoa bezalako konposatu minbizi-eragileen kontzentrazio txikiagoak eta sufredun konposatuen portzentaia handiagoak ditu.

«PRESTIGE»REN HONDAKIN FUEL-OLIOAREN EZAUGARRIAK ETA INGURUMENEAN ERAGINDAKO ONDORIOAK

«Prestige»ren hondakin fuel-olioaren ezaugarriak bereziki kaltegarriak gertatu dira ingurumenean. Esate baterako, uretan disolbagarritasun txikia



6 irudia: Fuel-olioan identifikatutako hidrokarburo alifatikoen banaketa. (Pr: Pristanoa, Phy: fitanoa)



7 irudia: Fuel-olioan identifikatutako hidrokarburo aromatiko poliziklikoen banaketa. (N: naftalenoa; N1: metil-naftalenoak; N2: dimetil-naftalenoak; N3: trimetil-naftalenoak; Ph: fenantrenoa; Ph1: metil-fenantrenoak; Ph2: dimetil-fenantrenoak; Ph3: trimetil-fenantrenoak; A: antrazenoa; Fl: fluorantenoa; Fl1: metil-fluorantenoa/pirenoa; Fl2: dimetil-fluorantenoa/pirenoa; Fl3: trimetilfluorantenoa-pirenoa; Py: pirenoa; D: dibenzotiofenoa; D1: metil-dibenzotiofenoa, D2: dimetil-dibenzotiofenoa; D3: trimetil-dibenzotiofenoa; B(b+k)F: bentzo[b+k]fluorantenoak; BeP: bentzo[e]pirenoa; BaP: bentzo[a]pirenoa; PE: perilenoa; BaA: bentz[a]antrazenoa; C: krisenoa+trifenilenoa; C1: metil-krisenoak; C2: dimetil-krisenoak; C3: trimetil-krisenoak; DBA: dibentzo[ah]antrazenoa; BPE: bentzo[ghi]perilenoa)

du, osagaien artean disolbagarriena naftalenoa delarik; barreatze-ahalmen txikia dauka, uretan disolbaezina delako; kostaldeetatik garbitzeko zaila da, likatsua eta itsaskorra delako; gainera, astiro degradatzen denez epe luzez

mantentzen da sedimentuen kutsadura eta marearteko zonaldean kutsadura handia eragiten du. Hondakin fuel-olioak urarekin emultsio egonkorak eratzeko joera handia dauka, pisuan %50-eraino iritsi daitekeelarik. [4] Isurketa ondorengo bi asteetan aztertutako laginen hidrokarburo ase eta aromatikoaren portzentaiak eta konposizioa konstante mantendu ziren, eta beraz produktuen lurrunketa eta degradazioa oso txikiak izan zirela pentsa dezakegu.

Toxikotasunari dagokionez, ondokoak dira kalterik latzenak: alde bate-tik, pisu molekular handiko konposatuez eratua dagoenez gehien bat, hegaz-kortasun txikiko fuel-oila da, eta %5-10a baizik ez da lurruntzen. Beraz, hidrokarburo aromatiko polizikliko iraunkorren kontzentrazio handiak eratuko dira eta ondorioz sedimentuek eta ur kutsatuek luzaro mantenduko dute beren toxikotasuna. Bestetik, gizakiengan fuel-olioak mutazioak, minbizia, sistema immunologikoaren eta sistema endokrinoaren aldaketak, ugalketaren arazoak eta konposatu alkil aromatiko polizikliko eta antzekoen biometaketa [5] eragingo ditu. Honetaz gain, fuel-olioan kontzentrazio altuan agertzen diren sufredun konposatuak toxikoak dira eta begietan, azalean eta arnas- aparatuan narritadura, buruko mina, goragalea eta loezina eragiten dute.

Hainbat bide daude hidrokarburoak gorputzera sartzeko: arnasketa-apa-ratua, digestio-aparatua (ez baitugu zuzenean irentsiko baina arrainetan, he-gaztietan eta abarrekotan sartu eta katea trofikoan zehar gora gizakietaraino helduko baita); azaletik ere sar daiteke.

Hortaz, mota honetako fuel-olioen degradazioa oso geldoa dela kon-tuan izanik, badirudi isuriak ingurumenean eta gizakiarengan, luzaroan eragingo dituela kalteak, bai aipatutakoen tankerakoak, bai eta oraindik ezezagunak diren beste batzuk ere. Izan ere, laborategian egindako ikerke-tetan frogatu denez, hilabete baten buruan petrolio gordinaren degradazioa %50-80 tartekoa den bitartean, produktu hauen degradazioa %12ra heltzen da gehienez. [6] Horregatik, eskuz egindako garbiketa izan zen eraginko-renetakoa etorkizuneko ondorioei begira.

BIBLIOGRAFIA

- [1] VOLLHARDT, K.P.C. (2000): *Química Orgánica*. Omega S.A., Bartzelona.
- [2] RAMOS CARPIO, M.A. (1997): *Refino de petróleo, gas natural y Petroquímica*. Fundación Fomento Innovación Industrial, Madrid.
- [3] CARTON VIRTO, E. (2003): «Marea beltzak, gizarte beltzaren isla». *Elhuyar*. **188**, 18-22.
- [4] PASTOR, D.; SÁNCHEZ, J.; PORTE, C.; ALBAIGÉS, J. (2001): *Mar. Pollut. Bull.* **42**, 895-904.
- [5] BAERT, A. (2003): «Los posibles riesgos para la salud de la exposición y contacto con el fuel vertido por el “Prestige”». *Jano Medicina y Humanidades*. **59** (1459), 55-57.
- [6] ALBAIGÉS, J.; CUBERES, M.R. (1980): *Chemosphere* **9**, 539-545.