



## Application Note/Nota de Aplicación

# Determinación de naftaleno en creosotas mediante GC/MS.

Luis Bartolomé\*

5

\*Servicio Central de Analisis de Bizkaia (SCAB). Servicios Generales de Investigación (SGIker), UPV/EHU.

### ABSTRACT

*In all industrial processes, quality control of the global process and the final product is necessary. The analytical methods involved must be fast, simple and with acceptable accuracy and precision to be able to detect faults in the production chain as well as out-of-specification end products. The applicability of this type of control methods is critical when the products are sold abroad and must fit strict national specifications in the importing country. A poor quality product can cause a rejection with great economic setbacks. In this case, a quick method for the determination of naphthalene in tar creosotes was developed. Good accuracy and reproducibility values were obtained in the determination of different real creosotes.*

### RESUMEN

*En todo proceso industrial es necesario un control de calidad de proceso, así como del producto final. Los métodos analíticos implicados deben ser métodos rápidos, sencillos y con una exactitud y precisión aceptable, para poder detectar faltas en la cadena de producción, así como productos finales fuera de especificaciones. La aplicabilidad de este tipo de métodos de control es máxima cuando los productos son vendidos a países externos y deben cumplir especificaciones nacionales estrictas en el país importador. Un producto de mala calidad puede provocar un rechazo con grandes contratiempos económicos. En este caso, se ha puesto a punto y se ha validado en muestras reales, un método adecuado para la determinación de naftaleno en creosotas de alquitran.*

25

## 1. INTRODUCCIÓN

La creosota fue descubierta y patentada por John Berthell en Inglaterra en el año 1838. Es un líquido aceitoso, de color negro a marrón, escasamente soluble en agua, y de olor característico que recuerda al humo, a la gasolina y al aceite. Es muy inflamable, formándose por combustión humos tóxicos.

La creosota se obtiene al calentar carbón (creosota de alquitrán de hulla) o madera (creosota de madera) a temperaturas muy altas [1]. Cuando la hulla se introduce en un horno de coquificación, se produce por una parte, el coque y por otra, vapores que llegan a un condensador del que se obtienen alquitrán. El alquitrán pasa a la destilería y de su fraccionamiento se obtiene la brea y cuatro sustancias grasas: aceite de naftalina, aceite de antraceno, aceite fenólico y aceite de lavado. La mezcla de estos cuatro componentes en las proporciones adecuadas conforma el producto conocido como creosota.

Durante años estos productos, principalmente el alquitrán de hulla, se han utilizado para conservar, preservar e impermeabilizar la madera ya que al ser tratada con ellos, aumenta su durabilidad evitando los

insectos, hongos y bacterias que la pueden destruir.

También se ha utilizado como plaguicida, insecticida y fungicida, y en medicina como desinfectante, laxante, repelente de insectos y para tratar algunas enfermedades de la piel, aplicaciones estas últimas para las cuales ya no se emplea actualmente.

Actualmente, la principal utilidad de la creosota consiste en proteger del ataque biocida a la madera que se usa en las traviesas de las vías férreas, puentes, postes de vallas, vigas, cerramientos para ganado, o construcciones de madera y postes telefónicos o eléctricos. La madera se impregna con el producto mediante un proceso llamado creosotado; habitualmente se realiza en un autoclave en condiciones específicas de vacío, presión y temperatura. Este método se usa hace más de 150 años para tratar y preservar maderas expuestas a la intemperie. Se abren los poros de la madera consiguiendo que el producto penetre dentro en mayor medida. Por su característica físico-química de sustancia orgánica neutra no ataca los metales que se introduzcan en la estructura de la madera, como clavos, tornillos, o alambres y por ser oleosa, los protege de la humedad del ambiente evitando su oxidación [2,3].

## 2. MATERIAL Y MÉTODOS

### 2.1. Muestreo.

La entrada en vigor de la Orden PRE/2666/2002, de 25 de octubre, que traspuso la Directiva 2001/91/CE modificando el Anexo I del RD 1406/1989, de 10 de noviembre, impone las limitaciones a la comercialización y al uso de ciertas sustancias y preparados peligrosos, que prohíbe el uso y la comercialización de maderas tratadas con creosota. Esta Orden ha materializado la preocupación existente en el ámbito preventivo por los riesgos existentes para la salud de los trabajadores y se ha extendido a la población en general, tanto por el posible riesgo asociado al contacto directo con maderas tratadas, usadas ampliamente, como por el riesgo de contaminación que supone para el medio ambiente. [2]. Las creosotas pueden generar efectos adversos para la salud a corto y a largo plazo. Los primeros son efectos asociados con la toxicidad aguda de las creosotas: irritación de las mucosas y de la piel, fotosensibilización y rinitis o conjuntivitis. La exposición a niveles significativos de creosotas, generan efectos tóxicos agudos. Al contacto con la piel: enrojecimiento, inflamación, irritación y, en algunos casos, quemaduras. Si la exposición es a niveles altos de creosotas o durante períodos prolongados, pueden aparecer llagas y la piel se vuelve sensible a la luz solar. Al contacto con los ojos: puede producir lagrimeo, irritación, quemaduras y sensibilidad a la luz. También puede provocar conjuntivitis. Exposiciones a niveles elevados pueden afectar la vista de forma permanente (efecto poco común). Al contacto con las fosas nasales: rinitis (inflamación del revestimiento mucoso de la nariz) que se puede manifestar con rinorrea, prurito/picor nasal, congestión nasal y estornudos. Desde el punto de vista de su composición, la creosota es una mezcla de unos 200 compuestos químicos, la mayoría de los cuales son derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs). y está más que demostrado su efecto carcinogénico y teratogénico como para el caso del Benzo(a)pireno [4]. Entre los PAHs más habituales y más ubicuos en este tipo de creosotas se encuentra el naftaleno. Como componente de la familia de los PAHs, no es uno catalogado con la mayor toxicidad [5] pero las altas concentraciones en las que se puede encontrar en este tipo de productos, hace que sea uno de los compuestos vigilados para el control de calidad. El objetivo de este trabajo es la puesta a punto de un método rápido, sencillo y fiable que permita determinar la cantidad de naftaleno en creosotas en producción industrial.

55 Todas las muestras se tomaron de las distintas zonas de producción, tanto dentro de la fábrica, como en camiones cisterna listos para exportar. De cada una de los lugares analizados se tomaron alrededor de 20 mL de muestra de creosota, se trasvasaron a un vial de cuarzo topacio y se enviaron al laboratorio de análisis donde se conservaron a 4°C hasta su análisis (Figura 1). Para evitar una toma de muestra no homogénea, las creosotas fueron ligeramente calentadas para poder agitarlas y homogeneizarlas con facilidad a 40°C durante 5 minutos

60 Se pesó la cantidad necesaria de muestra de forma precisa y exacta en una balanza analítica ( $10^{-4}$ ) (Mettler Toledo, Spain). Se realizaron disoluciones en peso de aproximadamente 1000 ppm, utilizando hexano como disolvente. Estas disoluciones se agitaron mediante ultrasonidos hasta la disolución total de la creosota. Las disoluciones se sellaron en viales de cromatografía, para su posterior análisis mediante cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (GC/MS).



75 **Figura 1.** Imagen de la recepción de uno de las muestras de creosota. El envase estaba recubierto con papel de aluminio para proteger el contenido de la luz.

### 80 2.2. Caracterización de la creosota

Previamente a la puesta a punto de un método de cuantificación de naftaleno en creosotas, se realizaron algunos ensayos básicos para la caracterización del material de forma que pudieramos saber los rangos de concentración de naftaleno en las respectivas muestras reales posteriores. Para ello se realizó un análisis elemental CHNSO y un análisis de espectroscopía infrarroja mediante transformada de Fourier (FT-IR).

Para el caso del análisis elemental las muestras de calibración se realizaron de la siguiente manera: Se encapsularon 5 muestras en capsulas de estaño con distintas cantidades de patron acetanilida (para análisis CHNO) o de sulfanilamida (para análisis S). Las distintas masas seleccionadas fueron tomadas teniendo en cuenta le rango de calibración y los porcentajes de cada uno de los elementos esperados (CHNSO). La calibración y las muestras fueron colocadas en un autosampler e introducidas en un reactor de cuarzo a 980°C. Temperatura a la que el material se combustiona (CHNS) o se piroliza (O) en ausencia de O<sub>2</sub>. Los gases de combustión son seprados posteriormente en la correspondiente columna cromatografica de reparto bajo flujo constante de helio. Los gases oxidados resultantes son detectados por un detector de conductividad térmica (TCD). Los resultados fueron posteriormnte tratados mediante el software Callidus®.

Para la medida FT-IR se usó un equipo FTIR de la marca Jasco (modelo 4200) para la realización de espectros en el infrarrojo medio (400-4000 cm<sup>-1</sup>) mediante la técnica de la pastilla de bromuro de potasio. La resolución espectral que alcanza el equipo es de 0.5 cm<sup>-1</sup>.

### 2.3. Cuantificación de naftaleno en distintas muestras de creosota mediante análisis de GC/MS

El método aplicado fue un método en modo SCAN usado para la determinación de PAHs (ver Tabla 1).

Tabla 1. Parámetros cromatográficos utilizados

Cromatógrafo de gases (GC)
Inyección: Líquida
Modo de inyección: split (1:20)
Temperatura de inyección: 300° C
Temperatura de línea de transferencia: 315° C
Columna cromatográfica: HP 5 (30 mx25 mmx0.25 µm)
Gas portador: Helio 1.2 mL min <sup>-1</sup>
Rampa de temperaturas:
T inicial: 45° C
de 50° C a 320° C a 15° C min <sup>-1</sup>
T final: 320° C. durante 5 min
Detector de masas (MS)
Modo SCAN (33-450 m/z)

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Caracterización de la creosotas analizadas

El análisis elemental de la creosota da una información muy importante sobre el propio proceso de formación de la creosota. La presencia de grandes proporciones de contenido de O y N puede implicar cambios muy importantes en las propiedades del material o en su acidez (proporciones más altas de fenoles y cresoles). En la Tabla 2 se puede observar la concentración en porcentaje en peso para cada uno de los elementos CHNSO. Todas las proporciones fueron las esperadas para este tipo de creosota.

Tabla 2. Concentraciones (% W/W) para cada uno de los elementos CHNSO de la muestra de creosota

	N%	C%	H%	S%	O%
<b>muestra</b>	<b>1.52</b>	<b>91.82</b>	<b>6.24</b>	<b>&lt;0.2</b> <b>(0.1)</b>	<b>2.25</b>
s	0.01	0.8	0.05		0.03
<b>RSD</b>	<b>2.3</b>	<b>0.9</b>	<b>0.80</b>		<b>3</b>

s: desviación estándar RSD: Desviación estándar relativa

(0.1): Valor aproximado por debajo del LOQ

En la Figura 2 se muestra el espectro FT-IR con las bandas más características (recogidas en la Tabla 3).

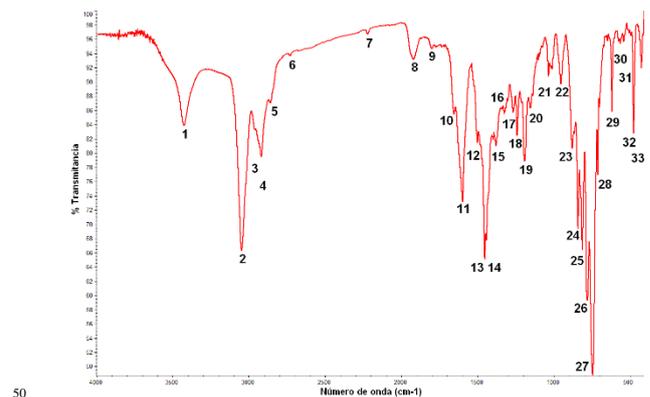


Figura 2. Espectro FT-IR de una muestra de creosota (4000-400 cm<sup>-1</sup>).

**Tabla 3.** Bandas características en el espectro FTIR para la muestra de creosota

Banda	Número de onda	Banda	Número de onda	Banda	Número de onda
	( $cm^{-1}$ )		( $cm^{-1}$ )		( $cm^{-1}$ )
1	3426	12	1500	23	880
2	3048	13	1453	24	842
3	2962	14	1442	25	913
4	2919	15	1378	26	779
5	2860	16	1325	27	745
6	2731	17	1268	28	712
7	2221	18	1240	29	618
8	1921	19	1192	30	564
9	1802	20	1154	31	542
10	1655	21	1036	32	476
11	1599	22	953	33	426

Como se puede observar en la Tabla 3, fueron detectadas 33 bandas características del material creosota. Tanto la determinación de composición elemental como la caracterización FT-IR mostró un producto típico creosota formado en un proceso de craqueo y destilación que, según los criterios de la fábrica, le otorgaba una composición en naftaleno aproximada entre un 2 y un 10%.

### 3.2. Cuantificación de naftaleno en distintas muestras de creosota

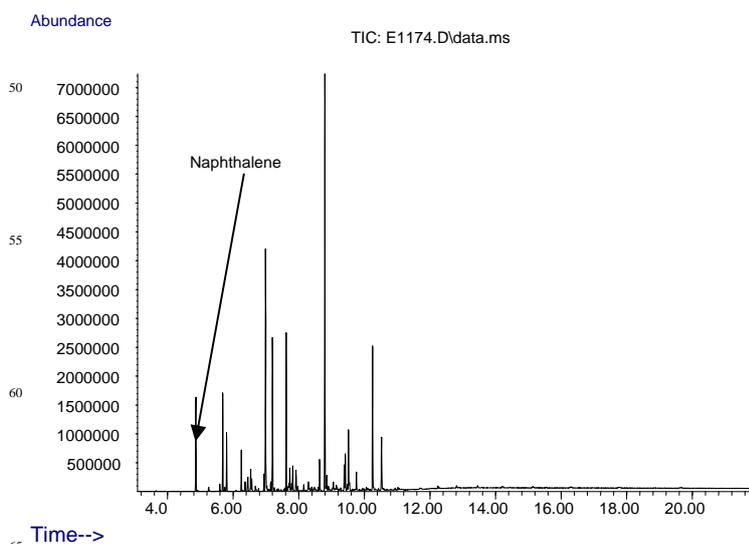
En primer lugar se realizó un estudio de repetitividad y reproducibilidad del método con una muestra de creosota de uno de los almacenes. Se realizaron varias analíticas para la determinación de naftaleno en tres días distintos y en uno de ellos la muestra se analizó por

triplicado ( $n=3$ ). El método resultó ser repetitivo ( $RDS%=1.3\%$ ) y reproducible ( $RSD%=1.6\%$ ). Un  $RSD < 5\%$  en ambos casos implica que el método es fiable para el objetivo de calidad de la empresa.

Por último, tomando el valor obtenido por cromatografía de gases acoplada a un detector de llama (GC/FID) realizado por la empresa, se obtuvo un porcentaje de 7.6% de naftaleno. Tomando este valor como un valor de referencia de la creosota analizada, se pudo comprobar que el método es exacto ( $RSD%=2.6\%$ ).

Una vez estudiada la repetitividad, reproducibilidad y la exactitud del método para la determinación de naftaleno en creosota, se analizaron diversas muestras correspondientes a distintos lotes de producción de la empresa así como el mismo lote en distintos momentos del proceso de producción.

En la Figura 4 se muestra la separación cromatográfica de los compuestos con una resolución suficiente para la correcta determinación de naftaleno ( $t_R: 4.87$  min). En el mismo análisis, se pudieron también identificar en cada una de las muestras algunos de los componentes más abundantes de las muestras de creosota como son los naftalenos metilados, dibenzofuranos, fenantreno y fluoranteno. El método desarrollado también permitiría determinar la cantidad de cada uno de estos compuestos si fuera necesario.



**Figura 4.** Cromatograma en modo SCAN de una de las creosotas analizadas en el lote. Pico cromatográfico de naftaleno a  $t_R: 4.87$  min.

La cantidad detectada en cada una de las muestras analizadas (Tabla 4) se encontró dentro del rango que era esperable teniendo en cuenta la caracterización previa realizada a una de las muestras del lote (ver apartado 3.2). Durante los análisis de las creosotas se

realizaron controles de calidad en la repetitividad de los análisis haciendo por triplicado dos muestras (2 y 12). En ambos casos en la tabla 4 se muestra el valor promedio (n=3). El RSD hallado en los dos casos nunca superó el RSD de repetitividad hallado en la puesta a punto del método (RSD<1.3%).

Además, una de las muestras fue analizada tanto en el tanque de almacenamiento como en el camión cisterna de reparto (14 y 14 camión). Los resultados obtenidos en ambos análisis fueron comparables (p<0.01).

En el mismo proceso se pudieron también identificar y cuantificar otros compuestos que forman parte de la mezcla compleja (compuestos mayoritarios >2%).

**Tabla 4.** Resultados de concentración para naftaleno en distintas muestras de creosotas dentro del proceso de producción de la empresa.

Muestra	Naftaleno (% peso)
1	2.39
2*	5.07
3	5.65
4	3.93
5	4.38
6	4.37
7	5.13
8	2.60
9	4.60
10	2.54
11	2.84
12*	4.31
13	2.44
14	3.56
15	5.24
14 camión	3.56

\*muestras utilizadas en la repetitividad del método

## CONCLUSIONES

El método puesto a punto permitió la cuantificación de una forma rápida, sencilla y fiable para permitir determinar la cantidad de naftaleno en creosotas en producción industrial.

El método cromatográfico permitió la resolución suficiente para la separación de las señales y su cuantificación posterior. La facilidad de la cuantificación del método permitió resolver en la velocidad requerida por un laboratorio de proceso de una planta industrial los requerimientos de calidad del cliente en la exportación de este producto.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Gallacher C., Thomas R., Taylor C., Lord, R., Kalin R.M., 2017. Comprehensive composition of Creosote using comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry (GCxGC-TOFMS). Chemosphere, 178, 34-41.
- [2] Alonso Espadalé R.M., Berenguer Subils M.J, 2008. NTP 699: Creosota: riesgos asociados a su utilización.
- [3] Directiva Europea 2001/90/CE.
- [4] Y. Xia, S. Cheng, J. He, X. Liu, Y. Tang, H. Yuan, L. He, T. Lu, B. Tu, Y. Wan, 2011, Effects of subchronic exposure to benzo[a]pyrene (B[a]P) on learning and memory, and neurotransmitters in male Sprague-Dawley rat. Neurotoxicology 32, 188-198.
- [5] Ung K.H., Yan B., Chillrud S.N., Perera F.P., Whyatt R., Camann D., Kinney P.L., Miller R.A., 2010. Assessment of Benzo(a)pyrene-equivalent Carcinogenicity and Mutagenicity of Residential Indoor versus Outdoor Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Exposing Young Children in New York City. Int. J. Environ. Res. Public Health. 7(5), 1889-1900.

## AGRADECIMIENTOS

El autor agradece el apoyo tecnológico de SGIker de la UPV/EHU y la financiación europea (FEDER y FSE). El autor también agradece a la empresa Bilbaina de Alquitrane S.A. (BASA) la confianza depositada en el SCAB de los SGIker. El autor agradece la revisión profunda del texto realizada por la Dra. Mariluz Alonso.