

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 716**

21 Número de solicitud: 201231094

51 Int. Cl.:

G01V 3/02 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

12.07.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

27.12.2012

Fecha de la concesión:

07.08.2013

45 Fecha de publicación de la concesión:

20.08.2013

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA
(100.0%)**

**Plaza Cronista Isidoro Valverde, s/n. Edificio "La
Milagrosa"
30202 Cartagena (Murcia) ES**

72 Inventor/es:

**FAZ CANO, Ángel;
MARTINEZ PAGAN, Pedro y
ROSALES ARANDA, Rosa María**

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

54 Título: **Método para detectar y evaluar suelos contaminados por hidrocarburos en estaciones de servicio y unidades de suministro fuera de servicio**

57 Resumen:

Método para la detección y evaluación de la contaminación en el subsuelo por hidrocarburos derivados del petróleo en estaciones de servicio y unidades de suministro que comprende la utilización de una combinación de técnicas, tomografía eléctrica 2D, muestreo específico para determinación de compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles en el subsuelo y técnicas geoquímicas que permiten una localización y cuantificación fiable de la plumas de contaminación y localización de tanques enterrados.

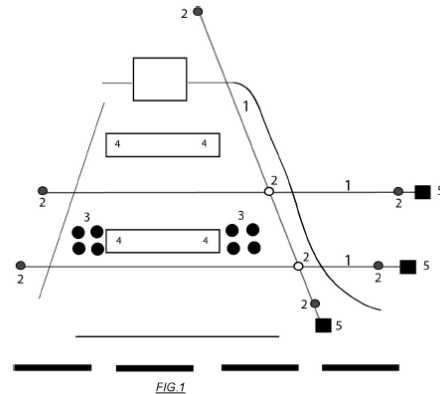


FIG. 1

ES 2 393 716 B1

MÉTODO PARA DETECTAR Y EVALUAR SUELOS CONTAMINADOS POR HIDROCARBUROS EN ESTACIONES DE SERVICIO Y UNIDADES DE SUMINISTRO FUERA DE SERVICIO

5

DESCRIPCIÓN

La presente invención se encuadra en el sector técnico de la detección de contaminación en el subsuelo y evaluación del grado de contaminación, más concretamente en lo relativo a la producida en suelos y/o aguas subterráneas por derrames y fugas en tanques de almacenamiento enterrados que contienen productos derivados del petróleo.

10

Estado de la técnica

El número de estaciones de servicio a nivel mundial supera las 400.000 según estimaciones recientes, con mayor aportación de países como EEUU (121.446) y China (97.000). En España el número de estaciones de servicio se situó en 2010 en 10.240, suponiendo un incremento del 5.2% con respecto al ejercicio anterior (AOP 2010) y superando los 29,3 millones de m³ anuales de carburantes dispensados en estos emplazamientos.

15

En los países de la Unión Europea, el número de emplazamientos con suelos contaminados que requieren limpieza superan los 250.000 de acuerdo a estimaciones realizadas mediante un estudio de indicador de gestión de suelos contaminados en 2007 por la Agencia Europea de Medio Ambiente. Este número se espera siga en aumento. Las actividades potencialmente contaminantes ocupan cerca de 3 millones de emplazamientos y la diagnosis del estado del subsuelo es necesaria para establecer si se requiere remedio. Si continúa la tendencia actual, el número de emplazamientos que necesiten remediación se verá incrementado un 50% en 2025. Por tanto, se observa que el recurso subsuelo está siendo gravemente afectado por actividades antropogénicas a nivel mundial. La cuantía total de emplazamientos afectados es desconocida actualmente.

20

25

Gasolina y diesel, productos principalmente dispensados en las instalaciones objeto de la presente invención, son mezclas complejas de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles, hidrocarburos derivados del petróleo tales como alcanos, tolueno, xilenos, metiltercbutiléter (MTBE) y algunos, como el benceno, cancerígenos y solubles en agua. Este tipo de compuestos provocan contaminación del subsuelo por la presencia de hidrocarburos derivados del petróleo debido a fugas en tanques y líneas de servicio, así como derrames en trasvases de combustible. También deben de considerarse los derrames de aceites procedentes del motor de los vehículos.

30

35

La importancia de este tipo de contaminación radica en las características, principalmente cancerígenas y tóxicas, de los compuestos presentes en gasolinas, diesel y aceites pesados. Éstos compuestos pueden alcanzar, mediante el movimiento de la pluma de contaminación en el subsuelo, las masas de agua subterránea con un grave peligro medioambiental y para la salud humana, bien por su consumo, o bien por su uso en ganadería y/o agricultura.

40

A efectos de la presente invención se entiende por subsuelo el conjunto de minerales, rocas, agua, gases, sustancias orgánicas, raíces, animales y microorganismos que se ubica por debajo de la capa más superficial del suelo, en el presente caso bajo la losa hormigonada, y conforma el espacio inmediatamente posterior a ésta en lo que respecta a las capas geológicas de la tierra.

45

Actualmente, la gestión de este tipo de emplazamientos potencialmente contaminados es compleja debido, entre otras, a la escasa regulación en materia de suelos contaminados por hidrocarburos, no habiéndose aún definido Niveles Genéricos de Referencia en el vigente Real Decreto 9/2005 para considerar un emplazamiento contaminado por este tipo de compuestos.

50

Los distintos tipos de tratamientos in situ y ex situ de suelos contaminados por hidrocarburos pueden ser de muy diversa naturaleza tales como contención/aislamiento, confinamiento, biorremediación, medidas fitocorrectivas, tratamiento térmico, extracción con solventes, deshalogenación química, lavado y extracción de vapores del suelo y aspersión de aire. Ejemplos de ellos los encontramos en patentes como ES2045673, ES2050448, ES2076299, ES2184262, ES2261935, ES2341529, US4573354, WO2011084150, RU2414313, RU2387996, US2010059454, JP2005262066, GH2450341, HU0500412.

55

La problemática se presenta en la detección de este tipo de plumas de contaminación, realizando habitualmente una excesiva toma de muestras medioambientales mediante un diseño al azar o sistemático para evaluar dicha contaminación, sin información previa del estado del subsuelo y generando un incremento notable de los coste asociados.

60

La mayoría de métodos de detección utilizados actualmente se basan en la medición cualitativa de gases en el subsuelo, limitando así al estudio de la contaminación por compuestos orgánicos volátiles y obviando los compuestos orgánicos semivolátiles presentes en el gasóleo. Generalmente, la prospección geoquímica

65

mediante empleo de medidores de gases del suelo no alcanza elevadas profundidades. Ejemplos de dicho método se encuentran descritos en los documentos US2761975, US2767320, y US4573354. La patente US5756357 propone la extracción de hidrocarburos en muestras de suelo usando un solvente miscible en agua y realizando posteriormente un test de turbidez para determinar si existe o no contaminación. Se tiene la posibilidad de detectar fugas en fuentes de combustible mediante un sistema de control instalado en los tanques enterrados para actuar en caso de fuga, sistema que la mayoría de estaciones de servicio no disponen. Ejemplo de un sistema de control se define en la patente US20070131864.

Para la detección de la contaminación por hidrocarburos en el seno de una masa de agua subterránea, la patente ES1071698 propone como objeto de su invención la generación de una señal de alarma. Dicho dispositivo está caracterizado principalmente porque consiste en un bloque de un material que se desintegra en presencia de hidrocarburos. Si bien esta invención no es aplicable a la detección de la contaminación en el suelo, y únicamente podría aplicarse en aquellas zonas en las que el nivel freático se encuentra muy cercano a la superficie.

Como se puede comprobar, en la mayoría de métodos de detección existentes en la actualidad, dicha detección y evaluación de la contaminación por hidrocarburos conlleva una serie de limitaciones: se realiza en una/s zonas determinadas o bien en un volumen definido sin información previa del estado del subsuelo; la evaluación de la contaminación es cualitativa; por último, las técnicas existentes conllevan un alto coste y tiempo asociado al elevado número de sondeos para toma de muestras y a la no información previa del estado del subsuelo en el emplazamiento. Mediante la aplicación de este tipo de métodos no se consigue información de la totalidad del subsuelo a estudiar, sino de aquellas zonas seleccionadas y a una profundidad seleccionada sin criterio científico, por tanto, no obteniendo una información completa del estado del subsuelo en las estaciones de servicio y unidades de suministro.

La detección de estructuras y/o plumas de contaminación en el subsuelo mediante prospección geofísica constituye una tecnología rentable y no destructiva, de aplicación en varios tipos de emplazamientos. Estudios recientes han demostrado la eficacia de este tipo de métodos en problemas relacionados con el medio ambiente, la hidrogeología, de ingeniería civil, geología, prospección minera o de arqueología. Ejemplos de aplicación de técnicas geofísicas no destructivas son el cálculo del volumen de relleno de residuos en depósitos mineros, contaminación por balsas de residuos ganaderos, detección de cavidades en el subsuelo y estructuras geológicas, contaminación en refinerías, contaminación en sedimentos costeros, detección de contaminación en inmediaciones de tuberías y cámaras de purga, estabilidad de muros de contención en ríos, entre otras.

Para la puesta a punto de algunos de los parámetros que se define en la presente invención, se han realizado varias pruebas de aplicación de tomografía eléctrica, técnica de prospección geofísica no destructiva, en varias estaciones de servicio sin actividad.

La altamente probable existencia de emplazamientos potencialmente contaminados, la legislación vigente en materia de suelos contaminados y con mayor importancia, el agudo deterioro medioambiental de suelo y aguas, impone el desarrollo emergente de procedimientos fiables de detección y evaluación del grado de contaminación del subsuelo para proceder con posterioridad, al establecimiento y aplicación de aquellas técnicas de remediación más adecuadas.

Para ello, la presente invención se centra en una propuesta de metodología de detección y evaluación de plumas de contaminación de hidrocarburos principalmente gasolina, gasóleo y aceites pesados, en estaciones de servicio y unidades de suministro mediante la combinación de técnicas optimizadas de prospección geofísica no destructiva y de determinación geoquímica de la contaminación.

La presente invención presenta múltiples ventajas como la aplicación de tomografía eléctrica en dos dimensiones (ERT 2D) como técnica no destructiva para el emplazamiento, bajo coste de transporte e implementación, la rapidez en la toma y en el tratamiento de los datos que permiten la posibilidad de observar los resultados in situ, así como la cuantificación fiable del contenido de hidrocarburos totales del petróleo (TPH) en el subsuelo mediante el uso de técnicas instrumentales con una optimización de la etapa de muestreo para minimización de pérdidas de compuestos volátiles.

En el documento de Aracil [Aracil et al. *Evaluación de problemas medioambientales mediante tomografía eléctrica. (2003). En: Ingeopres. Madrid: Entorno Gráfico, 2003, vol. 122, p. 34-39. ISSN: 1136-4785*] se describen diversas aplicaciones de la tomografía eléctrica estando entre ellas la prospección de contaminación por vertidos incontrolados de alquitranes y residuos de lindano. En ambos casos se ha utilizado la técnica para determinar dónde está, en qué extensión y profundidad se encuentra y qué volumen de materiales que deberían ser objeto de tratamiento.

En el documento de De la Vega [De la Vega et al. *Joint inversion of Wenner and dipole-dipole data to study a gasoline-contaminated soil. Journal of Applied Geophysics (November 2003). Vol. 54, No.1-2, 97 – 109*] se utiliza la tomografía eléctrica para investigar la contaminación con gasolina causada por las fisuras en dos depósitos

ubicados a lo largo de una conducción de combustibles. Mediante tomografía eléctrica 2D se pudo ubicar convenientemente una pluma de contaminación de los hidrocarburos procedentes de las fugas. Esta técnica se combinó además con mediciones Wenner para una mejor definición de la pluma de contaminación.

5 En Atekwana [Atekwana et al. *Investigations of geoelectrical signatures at a hydrocarbon contaminated site. Journal of Applied Geophysics (May 2000), Vol.44, No.2-3, 167 – 180*] se describe la utilización de diversas técnicas entre las que se encuentra también la ERT para la localización de la contaminación con sustancias orgánicas de un acuífero. Es de destacar la influencia que puede tener la modificación de las propiedades fisicoquímicas de la pluma, del suelo y del agua del acuífero por el efecto de reacciones biogeoquímicas.

10 Finalmente, Vaudelet [Vaudelet P. et al. *Mapping of contaminant plumes with geoelectrical methods. A case study in urban context Journal of Applied Geophysics 75 (2011) 738 – 751*] se refiere a una metodología para la caracterización de la contaminación del suelo mediante técnicas entre las que se incluye la ERT y que sirve para identificar las plumas de distintos contaminantes que están presentes en una zona urbana. También se hace referencia a la cromatografía iónica para analizar ciertos contaminantes inorgánicos y a la cromatografía gaseosa para el análisis de disolventes clorados.

Descripción de la invención

20 El problema técnico que resuelve la presente invención es el derivado de la determinación de los compuestos orgánicos volátiles presentes en las gasolinas, minimizando las pérdidas por volatilización durante la etapa de muestreo y manejo en el laboratorio, sin necesidad de secado de muestras de subsuelo previo a la determinación geoquímica, como proponen los métodos existentes.

25 El método para la detección y evaluación de la contaminación en el subsuelo por hidrocarburos derivados del petróleo en estaciones de servicio y unidades de suministro, objeto de la presente invención, comprende la utilización de una combinación de técnicas, tomografía eléctrica 2D, muestreo específico para determinación de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles en el subsuelo y técnicas geoquímicas que permiten una localización y cuantificación fiable de la plumas de contaminación y localización de tanques enterrados.

30 Más concretamente, el método está caracterizado porque comprende (i) una primera etapa de identificación de áreas afectadas por hidrocarburos mediante tomografía eléctrica 2D, de tal forma que se realicen al menos tres perfiles de tomografía eléctrica, en donde dos de ellos son paralelos a las líneas de surtidores cercanos a las bocas de los tanques de almacenamiento enterrados, asegurando el contacto galvánico subsuelo – electrodo; (ii) una segunda etapa de selección de zonas potencialmente contaminadas para la toma de muestras medioambientales tras la interpretación de las secciones eléctricas procesadas de los perfiles de tomografía eléctrica procesados en la etapa (i) de tal forma que se seleccionan las zonas con una resistividad comprendida entre los 50 - 100 $\Omega \cdot m$ en el subsuelo de la estación de servicio; (iii) una tercera etapa de realización de un mínimo de dos perforaciones mecánicas con extracción de testigo continuo donde la elección de las zonas de emplazamiento de la sonda y la profundidad de perforación se basará en los resultados de la etapa (ii) rebasando en profundidad las anomalías poco resistivas definidas como zonas potencialmente contaminadas en la etapa (ii); (iv) una cuarta etapa de toma muestras de subsuelo por cada metro de profundidad del sondeo mecánico realizado en la etapa (iii), de tal forma que se almacenen y conserven las muestras en el emplazamiento de estudio; y (v) una quinta etapa de determinación geoquímicamente las muestras procedentes de la etapa anterior para la cuantificación y evaluación de la contaminación por hidrocarburos.

Gracias al método descrito, la presente invención se refiere al uso de técnicas geofísicas y geoquímicas para detectar y evaluar la contaminación en el subsuelo en estaciones de servicio y unidades de suministro. Por otro lado, la aplicación de esta invención permite:

- 50
- a) la localización aproximada de los tanques enterrados de almacenamiento de combustible en el subsuelo de estaciones de servicio o unidades de suministro identificados como anomalías confinadas y muy resistivas respecto a su entorno circundante.
 - b) localizar y cuantificar plumas de contaminación por hidrocarburos en el subsuelo de estaciones de servicio o unidades de suministro.
- 55

Finalmente, se establecen las determinaciones geoquímicas de muestras procedentes de la etapa de cuantificación y evaluación de la contaminación por hidrocarburos con técnicas instrumentales adecuadas que permitan la separación cuantitativa de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles objeto de estudio.

60 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones, la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención. Además, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferidas aquí indicadas.

65

Breve descripción de las figuras

5 A continuación se pasa a describir de manera muy breve una serie de dibujos que ayudan a comprender mejor la invención y que se relacionan expresamente con una realización de dicha invención que se presenta como un ejemplo no limitativo de ésta.

- 10 FIG1. Muestra un esquema idóneo de disposición de los perfiles de tomografía eléctrica (1) definidos en la primera etapa del método objeto de la presente invención.
- FIG2. Muestra un esquema de la metodología de muestreo empleada en la presente invención.
- FIG3. Muestra el automuestreador de suelo diseñado para la toma de subsuelo sin contacto manual tal y como se define en la presente invención.

Realización preferente de la invención

15 Tal y como se observa en las figura 1 la primera etapa del método objeto de la presente invención es la identificación de posibles áreas afectadas por hidrocarburos con la aplicación de la tomografía eléctrica 2D mediante realización de, al menos, tres perfiles de tomografía eléctrica (1), en donde dos de ellos son paralelos a las líneas de surtidores (4) cercanos a las bocas (3) de los tanques enterrados de almacenamiento, asegurando un contacto galvánico subsuelo – electrodo.

20 En una realización particular, para asegurar un buen contacto galvánico, los electrodos metálicos (2) se ponen en contacto con el suelo natural bajo la losa hormigonada del emplazamiento mediante la realización de agujeros con un martillo perforador y posterior introducción de dichos electrodos (2). La separación entre electrodos es de 2 metros, de tal forma que sea posible alcanzar una profundidad máxima de investigación de 12 metros. En una realización particular, la configuración de medida del resistímetro (5) es dipolo – dipolo.

25 Finalmente, cabe indicar que los datos procedentes de las campañas de tomografía eléctrica deben ser filtrados, sometidos a una corrección topográfica y eliminación del ruido, de tal forma que presenten un ratio de señal/ruido elevado.

30 En una segunda etapa, se seleccionan las zonas potencialmente contaminadas para la toma de muestras medioambientales tras la interpretación de las secciones eléctricas procesadas de los perfiles de tomografía eléctrica (1) realizados. En esta etapa se identifican posibles áreas afectadas por hidrocarburos según los criterios de selección de zonas potencialmente contaminadas, que se basan en la aparición de zonas o capas poco resistivas con valores en torno a 50 – 100 $\Omega \cdot m$ en el subsuelo de la estación de servicio y, con mayor importancia, en profundidades superiores a los 4 metros.

35 Por otro lado, los criterios para la localización de los tanques enterrados en el subsuelo en estaciones de servicio están basados en la existencia de anomalías confinadas muy resistivas, 500 – 2000 $\Omega \cdot m$ a una profundidad en torno a los dos metros.

40 Las zonas potencialmente contaminadas y la localización de los tanques quedan definidos mediante la aplicación de los criterios mencionados, minimizando tiempo y coste frente a otros métodos de detección de contaminación por hidrocarburos tal y como se describen en el estado de la técnica actual.

45 En una tercera etapa se realizan un mínimo de dos perforaciones mecánicas con extracción de testigo continuo, donde el mínimo de perforaciones dependerá de la localización, para reafirmar la localización de dichas zonas potencialmente contaminadas. La elección de las zonas de emplazamiento de la sonda y la profundidad de perforación se basará en los resultados de la elección de las zonas potencialmente contaminadas tal y como se ha indicado. Estas perforaciones rebasarán las anomalías poco resistivas siempre que sea posible.

50 Las perforaciones se realizarán en seco o con ayuda de agua en cantidades mínimas, nunca con el empleo de lubricantes.

55 En una cuarta etapa se toman muestras de subsuelo por cada metro de profundidad del sondeo mecánico realizado, de tal forma que se almacenen y conserven las muestras en el emplazamiento de estudio (figura 2). En una realización práctica, las muestras de subsuelo se seleccionan sobre un volumen cilíndrico del testigo continuo de 15 cm (7) sobre el final de cada metro de profundidad sondeado (6) o bien sobre un volumen análogo de 15 cm sobre la porción de testigo en el que la contaminación sea visible. Gracias a esto se consigue evitar el contacto manual con la muestra.

60 En esta realización práctica, por cada metro de profundidad perforado, se tomarán dos muestras de subsuelos con ayuda de un automuestreador (figura 3) almacenadas en (i) viales tipo *headspace* (8) con tapón de rosca y septum y con 10 ml de solución acuosa de KCl de concentración 250 g/L; y (ii) viales de vidrio ámbar (9) llenos completamente sin dejar espacio de cabeza.

En una realización más en particular de la presente invención, los viales de vidrio conteniendo las muestras medioambientales se almacenan en el emplazamiento a 4°C en nevera con placas de hielo hasta su llegada al laboratorio.

5

En una realización más en particular, el automuestreador (Figura 3) está compuesto por un cuerpo metálico con cavidad interior (10) y tapón (11) sobre el que se golpea con un mazo de teflón con el fin de introducir la cavidad en el testigo continuo y tomar la muestra. Para dispensar la muestra de subsuelo en los viales de vidrio, se introduce un émbolo (12) del mismo material, en el cuerpo del automuestreador (10).

10

En una quinta etapa se determina geoquímicamente las muestras procedentes de la etapa anterior para la cuantificación y evaluación de la contaminación por hidrocarburos mediante cromatografía de gases (GC) con detectores de masas (MS) y FID en función de los analitos objeto de medida. Si bien pueden utilizarse otras técnicas analíticas que permita la separación cuantitativa de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles. A diferencia del actual estado de la técnica, no se produce etapa de secado de las muestras medioambientales previo a las determinaciones químicas.

15

En la presente invención el término BTEX engloba los compuestos benceno, tolueno, etilbenceno y m-,p-,o-xileno.

20

En una realización práctica, para la identificación y cuantificación de compuestos orgánicos volátiles (gasolinas C6-C12 y BTEX) en las muestras de la cuarta etapa y recogidas en viales headspace con tapón de rosca y septum (8), se utiliza un dispositivo headspace acoplado a un cromatógrafo de gases con detector de masas (HS-GC-MS) o bien cualquier otra técnica de análisis que permita la separación de compuestos orgánicos volátiles del suelo y su cuantificación.

25

Por otro lado, la identificación y cuantificación de compuestos orgánicos semivolátiles (diesel C12-C28 y aceites C28-C40) en las muestras de cuarta etapa, recogidas en viales de vidrio ámbar (9), se realiza mediante una extracción sólido/líquido, limpieza de extracto y posterior introducción líquida a un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de fotoionización de llama (CG-FID), pudiéndose utilizar cualquier otro procedimiento de determinación geoquímica que permita la separación cuantitativa de compuestos orgánicos semivolátiles en las muestras de subsuelo.

30

Para la cuantificación de la contaminación en el subsuelo se utiliza el parámetro hidrocarburos totales del petróleo (TPH) expresado en mg TPH/kg suelo húmedo y que se define como la suma de compuestos orgánicos semivolátiles (diesel y aceites) y compuestos orgánicos volátiles (gasolina).

35

Ejemplo práctico de aplicación

40

En un ejemplo práctico de aplicación, la estación de servicio objeto de estudio se inspeccionaría visualmente para optimizar la colocación de los perfiles (1) con referencia a la situación de las bocas de los tanques (3) y surtidores de combustible (4). A continuación, se procede a la indicación y posterior colocación de electrodos metálicos (2) en los lugares señalados mediante la rotura de la losa hormigonada asegurando un buen contacto suelo natural-electrodo. Se realizarían 3 perfiles de tomografía eléctrica (1) en la estación de servicio con una longitud total de 75 m cada uno de ellos dispuesta en su mayor parte, en el interior de la marquesina (Figura 1).

45

Para la primera etapa se utilizaría un equipo convencional de tomografía eléctrica compuesto por un resistivímetro o unidad principal de medida (5), dos bobinas de cable para tal efecto con 18 conectores cada una, 36 electrodos de metal (2), 36 pinzas y cajetín de conexión de bornes del cableado. Para la introducción de los electrodos de metal bajo la losa hormigonada, se utilizarían taladros de batería con brocas de diferente diámetro. Tras la toma de datos del subsuelo, éstos deberían ser sometidos a una serie de etapas de procesado (filtración, corrección topográfica, eliminación de datos anómalos, inversión, etc.). Tras estas fases de procesado se obtendrían las secciones eléctricas de resistividad real de los materiales del subsuelo con una profundidad de investigación de 12 metros.

50

Tras varios ensayos previos con distintos dispositivos de medida del resistivímetro (5), la configuración dipolo-dipolo resultó la idónea para la localización de plumas de contaminación en el subsuelo de la estación de servicio.

55

Tras varios ensayos previos de aplicación de ERT 2D (Electrical Resistivity Tomography) en estación húmeda (octubre-mayo) y estación seca (mayo-septiembre) se llega a la conclusión de que la influencia de la estacionalidad para la detección y localización de plumas de contaminación en el subsuelo es insignificante.

60

De este modo, se obtendría una primera aproximación sobre el estado del subsuelo, localizando varias zonas potencialmente contaminadas por hidrocarburos, y la localización aproximada de los tanques enterrados, siendo especialmente útil en estaciones de servicios sin documentación que indique los servicios enterrados.

65

En las zonas señaladas tras la interpretación de las secciones eléctricas obtenidas mediante ERT 2D, se procedería a realizar sondeos mecánicos con extracción de testigo continuo y a la toma de muestras para cada metro de profundidad a lo largo de la columna de perforación. Mediante el empleo de un automuestreador (Figura 3) se tomarían tres muestras de subsuelo en los 15 cm anteriores (7) a la línea imaginaria que separa cada metro en el testigo continuo (6) y serían almacenadas en viales headspace con tapón de rosca y septum (8) conteniéndose la solución preservante definida en la etapa cuarta. Adicionalmente se tomarían tres muestras por metro de profundidad y serían almacenadas en viales de vidrio ámbar (9) llenando todo el volumen completamente y sin dejar espacio de cabeza. Todas las muestras serían almacenadas a 4°C en la estación de servicio y durante su transporte al Servicio de Instrumentación o laboratorio.

Tras la recepción de las muestras en el Servicio de Instrumentación, se procede a realizar el respectivo análisis geoquímico para identificación y cuantificación de los compuestos orgánicos volátiles (gasolinas C6-C12 y BTEX) antes de 14 días mediante un sistema HS-GC-MS.

Para la identificación y cuantificación de semivolátiles (diesel y aceites) en una muestra de suelo se procedió, antes de 14 días desde la recepción de la muestra en el laboratorio, a realizar una extracción sólido-líquido a alta presión y temperatura con mezcla de solventes diclorometano:acetona en proporción 1:1 (v/v), y limpieza del extracto en un equipo de extracción acelerada (ASE). Una vez obtenido el extracto limpio, éste se llevó a sequedad en un evaporador utilizando una corriente de nitrógeno gas, y posteriormente, se disolvió nuevamente en un volumen conocido. El extracto final, de volumen conocido, para cada una de las muestras tomadas en la estación de servicio se introdujo en un equipo GC-FID mediante tres viales (réplicas) con insertos de 200 µL.

Una vez detectada y/o cuantificada la contaminación por gasolina, diesel y aceites en las muestras del suelo mediante análisis de cromatogramas obtenidos por CG, se calcula el parámetro TPH como la suma de las concentraciones de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles encontrados para cada una de las muestras consideradas, expresando el resultado en mg TPH/kg suelo húmedo.

De acuerdo con este procedimiento se ha constatado que los resultados geofísicos obtenidos tras la aplicación de ERT en estaciones de servicio no varían significativamente con la estacionalidad, y por tanto, para la localización de zonas potencialmente contaminadas no afecta la estación del año en la se aplique el presente procedimiento. Si bien, los resultados se expresan en base húmeda debido a que no existe etapa de secado de las muestras de subsuelo para evitar pérdidas de analitos por volatilización.

A continuación se muestran los resultados obtenidos de un ejemplo práctico llevado a cabo en una estación de servicio tras la aplicación del procedimiento descrito anteriormente.

La aplicación de la presente invención llevó a señalar tres zonas con posible afección por fuga de hidrocarburos en el subsuelo de la estación de servicio, relacionadas con anomalías moderadamente resistivas respecto a su entorno más próximo.

Se seleccionaron las zonas para realización de sondeos mecánicos con extracción de testigo y se definieron las profundidades de dichos sondeos (8 y 10 m). Tras las etapas cuarta y quinta los TPH cuantificados para cada metro de profundidad presentan máximos en zonas de resistividad moderada, confirmando la localización esperada de la pluma de contaminación.

Adicionalmente, la aplicación de la metodología definida en la presente invención permitió localizar la posición de los tanques enterrados en la estación de servicio a una profundidad entre 2 y 6 metros relacionados con mínimos de TPH y anomalías muy resistivas.

De forma general, aplicando el procedimiento según la secuencia definida en la presente invención a una estación de servicio tipo con varios surtidores, permitió obtener los resultados mostrados en la tabla 1.

Sondeo	Profundidad, m	Intervalo resistividad ERT 2D, Ω·m	Máximo valor TPH, mg/kg suelo húmedo
J1	0-2	80-150	52.54
	2-6	350-500	25.89
	6-7	50-80	59.05
	7-8	< 50	17.59
J2	0-3	80-150	63.85
	4-8	10-50	56.52
J3	0-4	30-50	76.65
	5-6	80-350	93.51
	7-10	500-2000	57.30

Tabla 1. Intervalo de resistividad y contenido en TPH en suelo de la estación de servicio tras la aplicación del procedimiento de detección y cuantificación de suelos contaminados por hidrocarburos

5 Estos resultados corresponden a valores medios obtenidos de analizar 3 réplicas por muestra de subsuelo seleccionada en una experiencia llevada a cabo en una estación de servicio abandonada mediante el procedimiento descrito anteriormente.

10 Los resultados obtenidos indican que la invención descrita permite detectar zonas potencialmente contaminadas en estaciones de servicio y unidades de suministro así como en lugares de almacenamiento de hidrocarburos en los que pudiera haber una afección del subsuelo por dicha actividad. La presente invención supone un gran avance en la detección de suelos contaminados por hidrocarburos, minimizando el número de sondeos a realizar y con una profundidad definida con criterios científicos, ahorrando tiempo y costos y obteniendo información fiable del estado del subsuelo en la totalidad del emplazamiento estudiado.

15

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Método para la detección y evaluación de la contaminación en el subsuelo por hidrocarburos derivados del petróleo en estaciones de servicio y unidades de suministro que comprende la utilización de una combinación de técnicas, tomografía eléctrica 2D, muestreo específico para determinación de compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles en el subsuelo y técnicas geoquímicas que permiten una localización y cuantificación fiable de la plumas de contaminación y localización de tanques enterrados **caracterizado porque** comprende (i) una primera etapa de identificación de áreas afectadas por hidrocarburos mediante tomografía eléctrica 2D, de tal forma que se realicen al menos tres perfiles de tomografía eléctrica (1), en donde dos de ellos son paralelos a las líneas de surtidores (4) cercanos a las bocas (3) de los tanques de almacenamiento enterrados, asegurando el contacto galvánico subsuelo – electrodo (2); (ii) una segunda etapa de selección de zonas potencialmente contaminadas para la toma de muestras medioambientales tras la interpretación de las secciones eléctricas procesadas de los perfiles de tomografía eléctrica (1) procesados en la etapa (i) de tal forma que se seleccionan las zonas con una resistividad comprendida entre los 50 - 100 $\Omega \bullet m$ en el subsuelo de la estación de servicio; (iii) una tercera etapa de realización de un mínimo de dos perforaciones mecánicas con extracción de testigo continuo donde la elección de las zonas de emplazamiento de la sonda y la profundidad de perforación se basará en los resultados de la etapa (ii) rebasando en profundidad las anomalías poco resistivas definidas como zonas potencialmente contaminadas en la etapa (ii); (iv) una cuarta etapa de toma muestras de subsuelo por cada metro de profundidad del sondeo mecánico realizado en la etapa (iii), de tal forma que se almacenen y conserven las muestras en el emplazamiento de estudio; y (v) una quinta etapa de determinación geoquímicamente las muestras procedentes de la etapa anterior para la cuantificación y evaluación de la contaminación por hidrocarburos.
- 10
- 15
- 20
- 25 2.- Método de acuerdo con la reivindicación 1 donde la separación entre electrodos metálicos (2) es de 2 m.
- 3.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2 en donde los electrodos metálicos (2) se introducen bajo la losa hormigonada del emplazamiento para asegurar contacto subsuelo-electrodo (2).
- 30 4.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el dispositivo de medida del resistímetro (5) es dipolo-dipolo.
- 5.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la toma de muestras se realiza sobre un volumen cilíndrico de 15 cm de longitud (7) sobre cada metro de profundidad (6) con la ayuda de un automuestreador.
- 35 6.- Método de acuerdo con la reivindicación 5 en donde las muestras se almacenan con ayuda de automuestreador en viales de vidrio headspace (8) conteniendo 10 mL de solución KCl 250 g/L en el emplazamiento para posterior determinación cuantitativa de compuestos orgánicos volátiles.
- 40 7.- Método de acuerdo con la reivindicación 5 en donde las muestras se almacenan en el emplazamiento en viales de vidrio ámbar (9), completamente llenos para posterior determinación cuantitativa de compuestos orgánicos semivolátiles.
- 45 8.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el manejo, conservación y almacenamiento de muestras de subsuelo refrigeradas a 4° C se realiza en el propio emplazamiento de estudio según etapa (iv).
- 50 9.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la cuantificación de la contaminación por hidrocarburos en el subsuelo se expresa con el parámetro hidrocarburos totales del petróleo TPH definido como suma de concentraciones de compuestos orgánicos volátiles y compuestos orgánicos semivolátiles para cada una de las muestras consideradas.

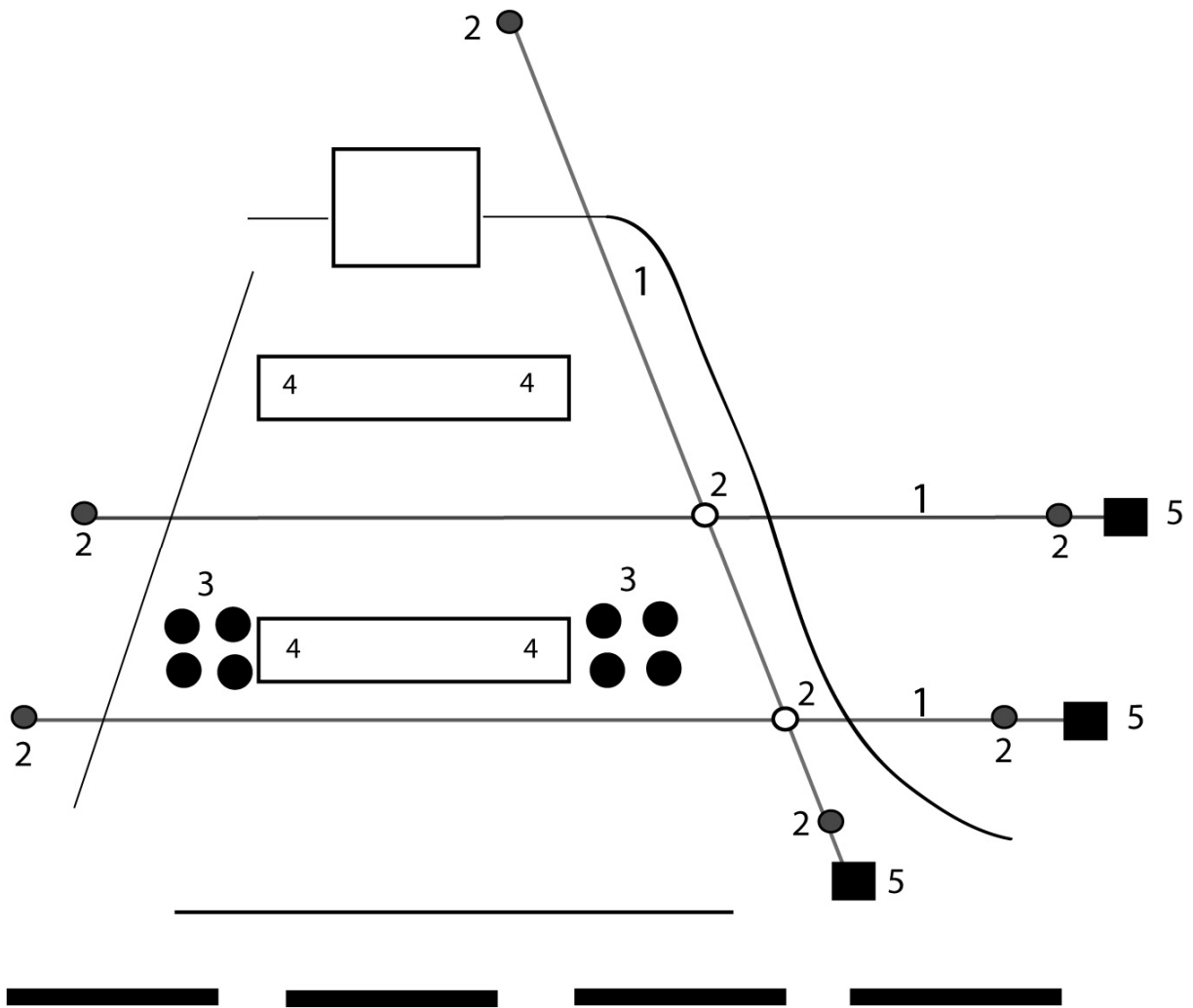


FIG.1

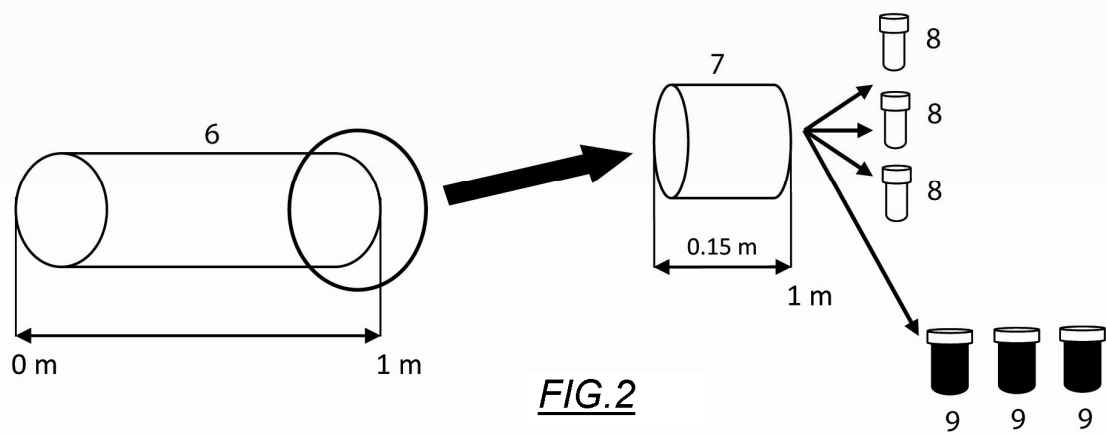


FIG.2

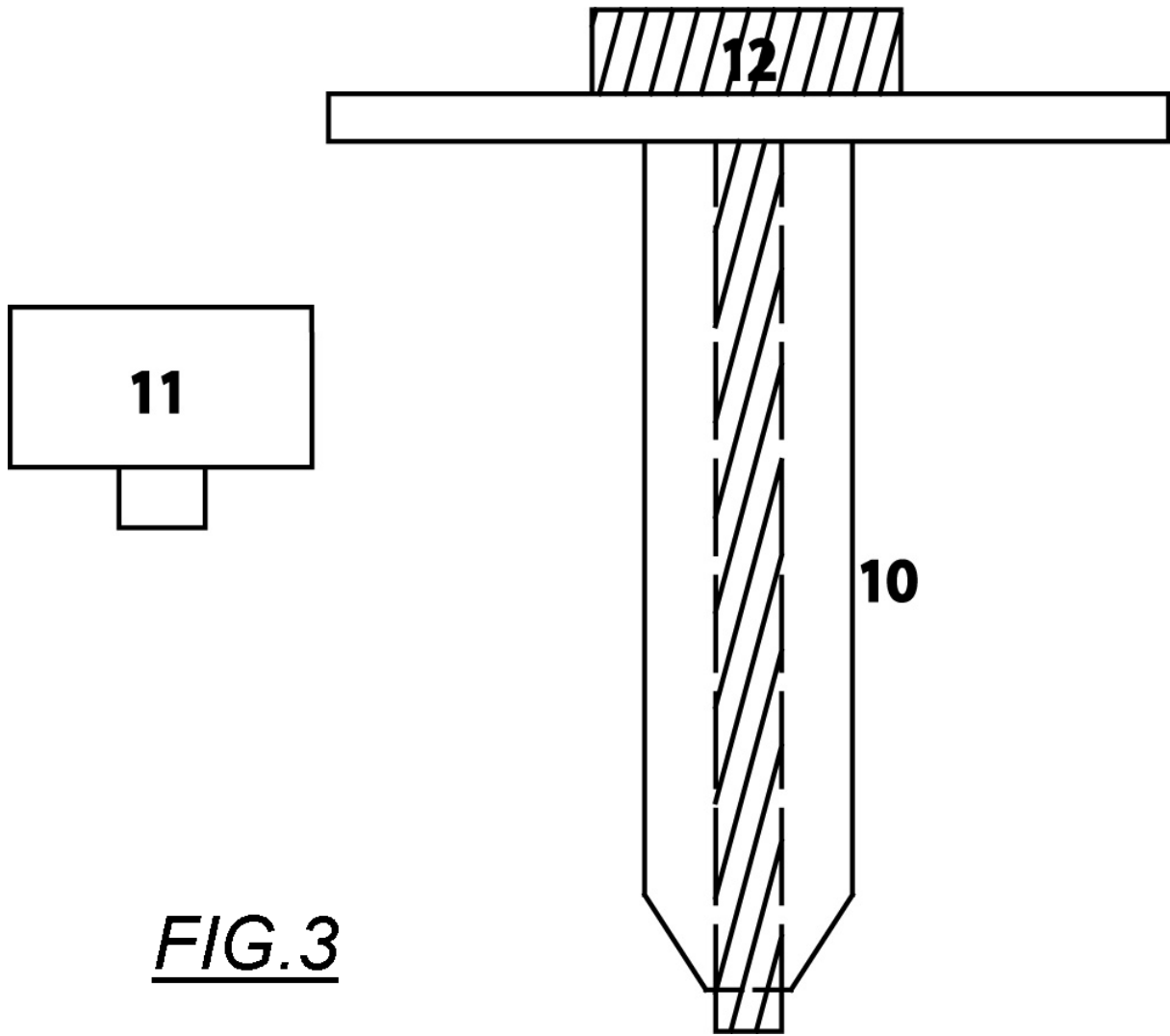


FIG.3



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②¹ N.º solicitud: 201231094

②² Fecha de presentación de la solicitud: 12.07.2012

③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. Cl.: **G01V3/02** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ROSALES, R. Ma.et al. Environmental Monitoring Using Electrical Resistivity Tomography (ERT) in the Subsoil of Three Former Petrol Stations in SE of Spain. Water Air and Soil Pollution, 28.03.2012. Vol. 223, No. 7, páginas: 3757-3773. Isbn: ISSN 0049-6979(print). <DOI: 10.1007/s11270-012-1146-0>	1-4,7-9
Y		5,6
Y	SERRANO, A. et al. Sorption study of 25 volatile organic compounds in several Mediterranean soils using headspace-gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 18.04.2006. Vol. 1118, No. 2, Páginas: 261-270. Isbn: ISSN 0021-9673. <DOI: 10.1007/s11270-012-1146-0>	5,6
A	GODIO, A. et al. Two-dimensional electrical imaging for detection of hydrocarbon contaminants. Near surface Geophysics, Agosto 2003, Vol. 1, No. 3, páginas 131-137, <DOI:10.3997/1873-0604.2003003>	1-8
A	BATAYNEH, A.T. 2D Electrical Imaging of an LNAPL Contamination, Al Amiriyya Fuel Station, Jordan. Journal of Applied Sciences, 2005, Vol. 5, No. 1, Páginas: 52-59.	1-8

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
30.11.2012

Examinador
A. Figuera González

Página
1/5

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G01V, G01M, G01N

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTEN, COMPENDEX, INSPEC, XPAIP, XPESP, XPESP2, XPIEE, XPI3E, Internet

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.11.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-8	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-8	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	ROSALES, R. Ma. et al. Environmental Monitoring Using Electrical Resistivity Tomography (ERT) in the Subsoil of Three Former Petrol Stations in SE of Spain. Water Air and Soil Pollution.	28.03.2012
D02	SERRANO, A. et al. Sorption study of 25 volatile organic compounds in several Mediterranean soils using headspace-gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A.	18.04.2006
D03	GODIO, A. et al. Two-dimensional electrical imaging for detection of hydrocarbon contaminants. Near Surface Geophysics.	Agosto 2003
D04	BATAYNEH, A.T. 2D Electrical Imaging of an LNAPL Contamination, Al Amiriyya Fuel Station, Jordan. Journal of Applied Sciences.	2005

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

REIVINDICACIÓN 1

Se considera que el documento D01 es el documento del estado de la técnica más próximo al objeto de la reivindicación 1.

En el documento D01 se describe la monitorización ambiental mediante tomografía eléctrica resistiva (Electrical Resistivity Tomography - ERT) del subsuelo de tres antiguas estaciones de servicio en el Sur Este de España.

La técnica ERT se presenta como una herramienta para el seguimiento de la evolución temporal de plumas de contaminación en suelos contaminados por hidrocarburos. La técnica ERT se emplea pues para determinar la posición de los tanques de almacenamiento subterráneo (Underground Storage Tanks - USTs) y para indicar anomalías en el subsuelo que pudieran contener NAPL lo que supone una ayuda para el diseño de estrategias de muestreo. En las áreas con valores anómalos de la resistividad, se realizan perforaciones y posteriormente se analizan las muestra de suelo por cromatografía de gases con detector de ionización de llama (CG-FID de acuerdo con las siglas inglesas). Véase D01, resumen.

La prospección geo-eléctrica en cada estación de servicio comprendió la realización de tres perfiles de resistividad. Dos de ellos son paralelos a las líneas de surtidores tal y como se ve en la figura 2. Los electrodos se clavan en la losa para ponerlos en contacto con el suelo que se encuentra debajo (véase D01, página 3761)

Se tomaron muestras del suelo por perforación mecánica en zonas elegidas de acuerdo con la interpretación de los resultados de la ERT. Las muestras compuestas tomadas por cada metro de profundidad se almacenan in situ a 4°C para minimizar las pérdidas por volatilización. El contenido Total de Hidrocarburos del Petróleo (TPH de acuerdo con sus siglas inglesas) se analiza por cromatografía de gases con detector de ionización de llama. Véase D01, página 3762.

Así pues la diferencia existente entre el método objeto de la reivindicación 1 y lo divulgado en el documento D01 es que el criterio para seleccionar las zonas que se deben muestrear es diferente: para D01 (véase página 3765) se asume, de acuerdo con el modelo de la capa aislante, que las anomalías altamente resistivas, del orden de $2500 \Omega \cdot m$, se asocian con la contaminación del suelo por hidrocarburos mientras que en la reivindicación 1 se considera que las zonas que se deben seleccionar para luego comprobar mediante la toma de muestras y el análisis geoquímico si existe contaminación por hidrocarburos son las zonas con una resistividad comprendida entre los 50 y los $100 \Omega \cdot m$.

No obstante es conocido en el estado de la técnica que la caracterización de vertidos de hidrocarburos en el suelo puede generar inicialmente altas resistividades pero con el transcurso del tiempo al degradarse los hidrocarburos el vertido se vuelve más conductor tal y como se ilustra, por ejemplo en los documentos D03 y D04.

Por lo tanto para el experto en la materia la elección uno u otro intervalo de resistividad como criterio de selección de zona a muestrear es una simple elección de alternativas conocidas en el estado de la técnica que realizará en función de las circunstancias del terreno y de la estación de servicio en cuyos alrededores se desea evaluar la posible contaminación del suelo.

En conclusión la reivindicación 1 no tiene actividad inventiva de acuerdo con el artículo 8 de la Ley de Patentes 11/1986.

REIVINDICACIONES 2 a 4, 7 y 8

En el propio documento D01 se divulgan también las características técnicas objeto de las reivindicaciones 2 a 4, 7 y 8 tal y como se indica a continuación:

Reiv. 2 se indica que los electrodos de acero inoxidable se disponen a intervalos constantes con un espacio de separación de 2m (véase D01, página 3761)

Reiv. 3 los electrodos se clavan en la losa para entrar en contacto con el suelo que se encuentra bajo ella (véase D01, página 3761)

Reiv. 4 Para obtener una buena resolución lateral se utiliza una matriz dipolo-dipolo (véase D01, página 3762).

Reiv. 7 las muestras se almacenan en viales de vidrio ámbar completamente llenos que se almacenan in situ.

Reiv. 8 Las muestras se almacenan en viales de vidrio con headspace. Para minimizar pérdidas por volatilización hasta el momento de realizar el análisis, los viales de vidrio ámbar que contienen las muestras de suelo se almacenan in situ a 4°C (véase D01, página 3762)

Así pues las reivindicaciones 2 a 4, 7 y 8 no aportan ninguna característica técnica adicional que no sea ya conocida.

Por lo tanto las reivindicaciones 2 a 4, 7 y 8, dependientes de reivindicaciones anteriores que no tienen actividad inventiva, carecen a su vez de actividad inventiva.

REIVINDICACIÓN 5 y 6

En el documento D01 se toman muestras en cada metro de profundidad. No obstante dichas muestras se almacenan en viales de vidrio ámbar sin headspace y no se dan todos los detalles de cómo se toman las muestras mencionados en las reivindicaciones 5 y 6 ni se menciona un automuestreador.

Sin embargo, en el documento D02 se describe en detalle el estudio de compuestos orgánicos volátiles en diferentes suelos agrícolas utilizando cromatografía de gases con headspace seguida de espectrometría de masas. El sistema experimental de D02 cuenta con un automuestreador para viales headspace (véase D02, página 262). Se introducen 10 ml de solución de KCl de 250mg/ml en el vial sellado (véase D02, página 263)

Por otra parte, la selección de que la toma de muestras se tome sobre un volumen cilíndrico de 15 cm parece una mera opción de diseño que no produce ningún efecto técnico sorprendente ni plantea ningún problema técnico que sea necesario superar.

Se considera por lo tanto que el experto en la materia, conocido el documento D01, podría haber optado por seguir las enseñanzas de D02 para realizar la toma de muestras según un sistema alternativo conocido.

En definitiva, las reivindicaciones 5 y 6, dependientes de reivindicaciones anteriores que no tiene actividad inventiva, carecen a su vez de actividad inventiva.

REIVINDICACIÓN 9

En el documento D01 también se cuantifica el contenido total de hidrocarburos del petróleo (TPH).

Aunque, la definición del contenido total de hidrocarburos del petróleo (TPH) del documento D01 es diferente de la definición de la reivindicación 9, se considera que se trata de una mera opción de diseño ya que como se indica en D01 no existe una definición normalizada de TPH y el experto en la materia puede optar de manera obvia entre una u otra según sea la contaminación que le interesa estudiar. Además esta selección de una u otra definición no parece implicar resultados sorprendentes ni suponer la superación de ningún problema técnico.

En conclusión se considera que la reivindicación 9, dependiente de las reivindicaciones anteriores que carecen de actividad inventiva, tampoco tiene actividad inventiva.