

EVALUACIÓN DE VANADIO COMO INDICADOR DE CONTAMINACIÓN DE ORIGEN PETROLERO

Luis Villacreces C.

Maestría en Sistemas de Gestión Ambiental, ESPE
Gerencia de Seguridad, Salud y Ambiente, EP PETROECUADOR
Autor para correspondencia: lvillacreces@epetroecuador.ec

Fecha de recepción: 18 de julio de 2013 - Fecha de aprobación: 4 de octubre de 2013

Imagen ilustrativa: Petroleo600.
Fuente: www.metroecuador.com (ANDES)



Resumen

El objetivo del estudio fue evaluar la utilidad del vanadio como indicador de contaminación de origen petrolero. Varias muestras de petróleo, agua superficial, suelo, sedimento y tejido de peces fueron sometidas a diferentes procesos de digestión y analizadas para V, Ni y otros metales mediante absorción atómica por flama y horno de grafito. Se determinaron además varias propiedades del petróleo crudo y la partición del vanadio mediante un experimento de lixiviación. Se aplicó lógica difusa para determinar riesgo por V. En 39 muestras de petróleo se encontró una media de 99 mg kg^{-1} de V y 31 mg kg^{-1} de Ni; existe alta correlación ($r=0,95$) entre V y Ni; la relación V/Ni es cercana a 4 que indica condiciones reductoras y formación reciente. Se encontró cierta correlación entre el vanadio y algunas propiedades del crudo: viscosidad ($r=0,78$), densidad API ($r=0,58$) y %S ($r=0,55$). Para obtener valores de fondo, 20 muestras de aguas superficiales y 20 muestras de suelo fueron recolectadas en áreas sin aparente influencia antrópica; se encontró un promedio de V de $0,54 \mu\text{g L}^{-1}$ en aguas y $22,9 \text{ mg kg}^{-1}$ en suelos. En sitios con impacto de actividades hidrocarburíferas, se tomaron 26 muestras de suelo; se analizó además el contenido de hidrocarburo; no se encontró correlación importante entre V, Ni y TPH, sin embargo, se determinó enriquecimiento de V y Ni con respecto a valores de fondo. Mediante el experimento de lixiviación, se determinó la cantidad de vanadio que podría pasar del petróleo al agua con un cambio de pH y con presencia de surfactantes. No se encontró correlación de V con WQI. Al aplicar un índice de geoacumulación (I_{geo}) se obtuvieron valores <2 . En tejido muscular de peces no se detectó V. Se proponen como valores criterio: $2 \mu\text{g L}^{-1}$ para aguas, 100 mg kg^{-1} para suelos.

Palabras clave: vanadio, níquel, petróleo, lógica difusa

Abstract

The aim of this study was to determine the usefulness of vanadium as an indicator of pollution from oil. Oil samples, surface water, soil, sediment and fish tissue were subjected to different processes of digestion and analyzed for V, Ni and other metals by flame atomic absorption and graphite furnace. It also determined several properties of crude oil and the partition of vanadium leaching by experiment. Fuzzy logic was applied to determine risk for V. In 39 samples of oil were found an average of 99 mg kg^{-1} of V and 31 mg kg^{-1} of Ni, there is a high correlation ($r = 0.95$) between V and Ni, the V / Ni is close to 4 indicating reducing conditions and recent formation. We found some correlation between some properties of vanadium and oil: viscosity ($r = 0.78$), API gravity ($r = 0.58$) and % S ($r = 0.55$). For background values, 20 surface water samples and 20 soil samples were collected in areas without apparent human influence, it was found an average of 0.54 mg L^{-1} of V in water and 22.9 mg kg^{-1} in soils. At sites with impact of hydrocarbon activities, 26 samples of soil were collected and also analyzed for hydrocarbon content, there was no significant correlation between V, Ni and TPH; however, we determined the enrichment of V and Ni with respect to background values. By leaching experiment, it was determined the amount of vanadium that could pass from oil to water with a pH change and in the presence of surfactants. There was no correlation of V with WQI. Applying an index of geoaccumulation (I_{geo}) values were <2 . In fish muscle tissue was not detected V. Values are proposed as criteria: 2 mg L^{-1} for water, 100 mg kg^{-1} for soil.

Keywords: vanadium, nickel, oil, fuzzy logic.

1. INTRODUCCIÓN

El vanadio (V) descubierto por Sefstrom en 1831, se encuentra de manera natural en suelo y agua, ocupa el puesto 22 de abundancia, con una concentración media de 150 mg kg^{-1} . [Crans & Tracey (1998), El-Moselhy (2006)]. Mayores concentraciones pueden encontrarse en carbón y en combustibles fósiles. Tiene varios números de oxidación posibles (V^0 hasta V^{5+}), en la corteza de la Tierra sin embargo existe de manera natural en algunos minerales en estados de oxidación III, IV y V principalmente. En la mayoría de los minerales, el V se encuentra como óxido, pero ocasionalmente, asume el rol de un catión metálico. El V_2O_5 se utiliza principalmente en la fabricación de acero y en menor cantidad en la fabricación de plásticos, cerámica, caucho y otros productos químicos (García, 2006). El V forma fácilmente complejos con óxidos y nitrógeno. La forma pentavalente es la más soluble y es el agente primario para el transporte en medio acuoso. En ríos, lagos y océanos, el vanadio existe como el oxoanión monovalente de vanadio (V), vanadato, y dado del pH de la mayoría de las aguas naturales, la forma más común es $H_2VO_4^-$. Los niveles de V son variables con una concentración promedio de alrededor de $10^{-2} \text{ mg L}^{-1}$; las concentraciones de agua dulce son variables y significativamente más altas que las de los océanos. La quema y procesamiento de petróleos crudos ricos en V, en ausencia de las medidas adecuadas puede liberar al ambiente grandes cantidades de V.

Se ha usado el V como agente mimético de la insulina, como antihipertensivo y como anticancerígeno. Se ha empleado para mejorar el rendimiento atlético. La toxicidad del V ha sido documentada en animales y humanos. El V suministrado oralmente en animales preñados es tóxico, interfiere con el desarrollo del feto. El V altera los niveles de neuropéptido Y en hipotálamo y, como consecuencia, disminuye el apetito y el peso corporal. Se ha comprobado el efecto del vanadio sobre estructuras óseas (dientes), al poder suplantar al fosfato de la estructura de la apatita (Ruiz et al, 2007). El V puede estar envuelto en patogénesis de ciertos desórdenes neurológicos y enfermedades vasculares (Moreno et al, 2001), encontró en Maracaibo niveles de V en sangre de una muestra de la población joven de esta ciudad. La exposición al V causa trastornos respiratorios, cardiovasculares, neurológicos y hematológicos. En algunos animales expuestos por largo tiempo se observaron lesiones leves de hígado y riñones (ATSDR, 1995).

Los procesos de degradación de petróleos afectan al contenido de V debido a la mayor remoción de los compuestos saturados y aromáticos, comparados con los asfaltenos. Las porfirinas de V, se han

usado como biomarcadores en estudio del origen y formación del petróleo y también como fingerprinting de contaminación de residuos de petróleo, debido a que son mucho más resistentes a la biodegradación e intemperización que la fracción de hidrocarburos, (Rivaro, 1997). Sasaki, (1998) demostró que el V puede ser considerado como un buen marcador interno para la evaluación de biodegradación o intemperización del petróleo crudo, alternativo al 17α , 21β -Hopano. La relación V/Ni también ha sido usada para identificar el origen de petróleo crudo derramado porque a pesar de los cambios que puedan ocurrir, su relación permanece constante. (Fausnaugh, 2002; Osuji, 2006).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Recolección y tipo de muestras:

- Petróleo crudo: 31 muestras se recolectaron dentro del Distrito Amazónico, siguiendo los lineamientos de ASTM D4057 - 06(2011) Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products. 8 muestras fueron obtenidas de otro laboratorio.

- Agua superficial, sedimento y suelo: Para determinar valores de fondo se tomaron 20 muestras de agua superficial en sitios relativamente sin influencia de actividad humana. En los mismos sitios de toma de muestra de agua superficial se recolectó 20 muestras de suelo y sedimento. Se recolectaron 12 muestras de agua superficial que cruza un sitio impactado. 26 muestras de suelo contaminado se recolectaron de varios sitios afectados.

- Tejido de peces: La muestra consistió de tejido muscular de Cachama blanca (*Piaractus brachyomus*), tomado por encima de la línea lateral y a nivel del inicio de la aleta dorsal. Se obtuvo 3 porciones de 200 g de músculo (base húmeda). Los cortes fueron congelados liofilizados. El liofilizado obtenido se destinó para la extracción y análisis de metales.

2.2 Extracción para medición por Absorción Atómica (AA):

Petróleo crudo: Se pesó 2 g del petróleo crudo llevado a temperatura ambiente. Someter a digestión sistemática con rampa de temperatura con $HNO_3 - H_2SO_4 - H_2O_2$ al 30%. hasta que se haya disuelto todo el material y se obtenga una solución clara. Filtrar llevar a volumen de 50 mL con HNO_3 0,5 medir por AA.

Agua: La muestra equilibrada a temperatura ambiente se homogenizó. 200 mL se destinaron para digestión con 10 mL de HNO_3 concentrado libre de metales, (65% pureza, $d=1,4$. a $150^\circ C$. Se redujo su volumen a 25 mL. Se filtró, aforó y dispuso para análisis con horno de grafito.

Suelo/sedimento: Una fracción de la muestra de aprox. 100 g de suelo se secó sobre papel aluminio a $40^\circ C$ por 24 horas. 2 g de suelo o sedimento seco se digirieron con 30 mL de HNO_3 por dos horas a $150^\circ C$. Se filtró con papel filtro y se aforó a 100 mL con agua Tipo II. Se dispuso para el análisis por AA de medición directa en flama.

Tejidos de peces: Se liofilizó el tejido obtenido, se convirtió a cenizas en mufla (Vulcan) de rampa $400^\circ C - 800^\circ C$. 2 g de residuo se sometió a digestión con 5 mL de HNO_3 conc. y 10 mL de agua tipo II por 2 h. a $150^\circ C$. Se adicionó 2 mL de agua oxigenada y se digirió 30 min. más hasta obtener un líquido claro. Se aforó a 25 mL con agua tipo II. Se analizó con horno de grafito.

Análisis de petróleo crudo: Se midió en las muestras de crudo: Densidad $^\circ API$ (ASTM D-1298), Viscosidad (ASTM D-445): % de S (ASTM D-4294), % de BSW (ASTM D-96).

Medición de metales por absorción atómica (AA): Se usó equipo Shimadzu, modelo AA-6800 con software WizAArd. Determinaciones por flama directa; curva de calibración entre 1 a 5 mg L⁻¹, el límite de cuant. 0,25 mg L⁻¹ conseguido por concentración. Para una mejor detectabilidad se empleó horno de grafito (Límite de cuantificación 0,1 µg L⁻¹, con preconcentración)

Otras determinaciones: Se analizó Ni y otros metales por AA. TPH: En el caso de suelos, se secó la muestra a 40 °C, se molió, tamizó; se extrajeron 2 a 5 g con Tetracloroetileno (TCE) en horno microondas (CEM Mars). Se midió por FTIR Shimadzu IR Prestige 21 con software IR Solution. La curva se preparó a partir de estándar EPA (clorobenceno, hexadecano, isoctano). Se corrigieron los valores con el % de sustancia seca. En el caso de aguas, se extrajo 1L de muestra con 10 mL de TCE. En aguas se analizó además: pH, Conductividad Eléctrica, Oxígeno Disuelto, Sólidos Totales, DQO.

Control de calidad de las determinaciones analíticas: Se utilizaron duplicados, métodos validados y/o acreditados. Se utilizó cuando fue necesario Material de Referencia Interno (MRI) o Certificado (MRC) como parámetro de control de calidad de la extracción y de la curva de calibración.

Comparación con índices de calidad: Se comparó las concentraciones encontradas en agua superficial con el índice de calidad de agua (ICA) relacionado con el mismo punto de toma de muestra. Los parámetros tomados en cuenta fueron: pH, OD, DQO, CE, ST, TPH. También se comparó la concentración de V de suelos con el Índice de geoacumulación (I_{geo}) de Müller, cuya ecuación es $I_{geo} = \text{Log}_2(Cn/0,2Bn)$, donde Cn es la concentración del metal y Bn la concentración de fondo.

Partición/Elución: Se escogieron 5 petróleos con alta concentración de Vanadio y se puso en contacto con soluciones acuosas de diferente pH: 4,0 y 6,5. Se determinó la influencia de la adición de surfactante no iónico Brij-35 (solución al 1%) en la partición de vanadio. Se obtuvo la relación de partición en partes por mil (‰) entre la fase oleosa y la fase acuosa.

Uso de la lógica difusa (Fuzzy logic): Se utiliza el módulo Fuzzy Logic de Matlab para determinar el riesgo por presencia de V en el ambiente de posible origen petrolero. En este proceso se determinaron: variables de entrada y su comportamiento, reglas o supuestos y las variables de salida.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Un resumen de los resultados obtenidos del análisis de propiedades físico químicas del petróleo crudo se indica en la Tabla 1 y el promedio de las concentraciones de V y Ni se muestra en la Tabla 2.

Tabla 1

	BSW (%)	°API	S (%)	cSt 40°C
máximo	0,6	35,9	2,04	80,0
mínimo	0,1	16,4	0,10	4,3
mediana	0,3	28,0	1,00	22,1

Tabla 2

	V (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)
media	99	31
mínimo	<5	<0,5
máximo	552	206

Douglas (2005), reporta una media de 130 mg kg⁻¹, un mínimo de 69 mg kg⁻¹ y un máximo de 220 mg kg⁻¹ para el V, de análisis de 8 petróleos del Ecuador. Para el Ni, en este estudio, se obtuvo una media de 56 mg kg⁻¹, un mínimo de 39 mg kg⁻¹ y un máximo de 87 mg kg⁻¹.

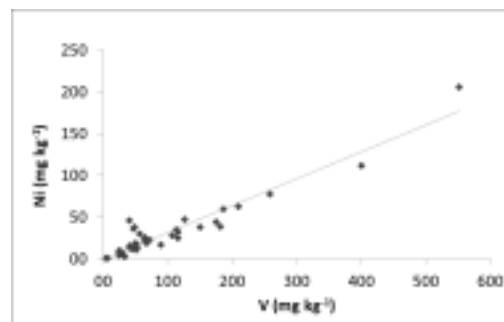


Figura 1. Correlación V vs Ni en petróleo crudo

Se determinó la correlación V vs Ni en el petróleo crudo, que se muestra en la Figura 1, en ella se observa la existencia de una alta correlación entre estos dos metales con un coeficiente de 0,95 aproximadamente. La relación V/Ni obtenida e indicada en la Figura 2, muestra que se mantiene una razón de 4 a 1 como promedio, lo que indica un petróleo de origen relativo reciente y en condiciones reductoras.

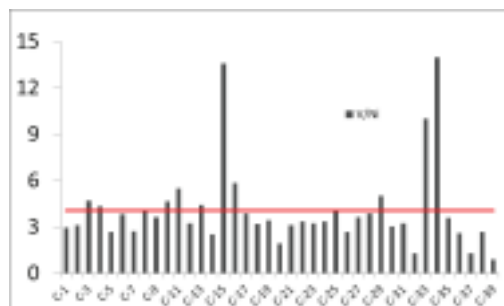


Figura 2. Relación V/Ni para muestras de petróleo crudo

Abubakr et al (2010), indica que la relación V/Ni <0,5 se obtiene en petróleos derivados de materia orgánica marina con contenidos de azufre moderados, mientras que razones V/Ni entre 1 a 10 se esperan para petróleos derivados de materia orgánica lacustre y terrestre. Valores altos de la relación V/Ni se asocian a deposiciones anóxicas, por lo que el contenido de metales de transición disminuye con la madurez del crudo. Por otro lado, por varios autores como Oluwole et al, (1992); determina que no hay correlación entre la relación V/Ni y el origen del crudo. El mismo autor indica que la relación de V/Ni se ha reportado entre 0,17 a 6,67, siendo este rango comparable con otros crudos del mundo.