



**ESPE**  
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**UNIDAD DE GESTIÓN DE POSTGRADO**

**TEMA: “VALIDACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE  
VANADIO COMO INDICADOR DE CONTAMINACIÓN DE  
ORIGEN PETROLERO”**

**POR**

**LUIS ALBERTO VILLACRECES CARVAJAL**

**Proyecto presentado como requisito parcial para la obtención del grado de:**

**MAGISTER EN SISTEMAS DE GESTIÓN AMBIENTAL**

**AÑO**

**2013**

## **CERTIFICACIÓN DEL DIRECTOR**

Certifico que el presente trabajo de investigación titulado “VALIDACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE VANADIO COMO INDICADOR DE CONTAMINACIÓN DE ORIGEN PETROLERO” realizado en su totalidad por LUIS ALBERTO VILLACRECES CARVAJAL ha sido guiado y revisado periódicamente, y cumple con los requerimientos teóricos, metodológicos y técnicos establecidos por la ESPE.

Sangolquí, 16 de marzo de 2012

---

Ing. Lucia Jiménez T. MsC.

**DIRECTOR**

## **AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD**

Yo, LUIS ALBERTO VILLACRECES CARVAJAL

DECLARO QUE:

El proyecto de grado denominado “VALIDACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE VANADIO COMO INDICADOR DE CONTAMINACIÓN DE ORIGEN PETROLERO”, ha sido desarrollado en base a una investigación exhaustiva respetando derechos intelectuales de terceros, conforme las citas que se incluyen el documento, cuyas fuentes se incorporan en la bibliografía

Consecuentemente este trabajo es de mi autoría

En virtud de esta declaración, me responsabilizo del contenido, veracidad y alcance científico del proyecto de grado en mención

Sangolquí, 16 de marzo de 2012

---

Luis Alberto Villacreces Carvajal

## AUTORIZACIÓN

Yo, LUIS ALBERTO VILLACRECES CARVAJAL

Autorizo a la ESPE, la publicación en la Biblioteca Virtual de la Institución del trabajo “VALIDACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE VANADIO COMO INDICADOR DE CONTAMINACIÓN DE ORIGEN PETROLERO”, cuyo contenido, ideas y criterio son de mi exclusiva responsabilidad y autoría.

Sangolquí, 16 de marzo de 2012

---

Luis Alberto Villacreces Carvajal

## **DEDICATORIA**

A mi esposa Erika, a mis hijos Luis Mateo y Joel Felipe, a mis padres.

Luis A. Villacreces Carvajal

## **AGRADECIMIENTO**

A mi esposa por su infinito apoyo.

A mis hijos Luis Mateo y Joel Felipe, a mis padres.

A los compañeros del LABPAM de EP PETROECUADOR.

Luis A. Villacreces Carvajal

## INDICE DE CONTENIDOS

CERTIFICACIÓN DEL DIRECTOR .....	i
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD .....	ii
AUTORIZACIÓN .....	iii
DEDICATORIA .....	iv
AGRADECIMIENTO .....	v
INDICE DE CONTENIDOS .....	vi
INDICE DE TABLAS .....	ix
INDICE DE FIGURAS .....	x
INDICE DE ANEXOS .....	xii
RESUMEN .....	xiii
SUMMARY .....	xiv
VALIDACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE VANADIO COMO INDICADOR DE CONTAMINACIÓN DE ORIGEN PETROLERO .....	xv
 CAPITULO 1 .....	 1
ANTECEDENTES .....	1
 CAPITULO 2 .....	 5
MARCO TEÓRICO .....	5
2.1. EL VANADIO EN EL MEDIO NATURAL .....	5
2.2. VANADIO EN LOS SISTEMAS ACUOSOS .....	6

2.3.	VANADIO EN EL PETRÓLEO CRUDO.....	10
2.4.	FUNCIÓN BIOLÓGICA DEL VANADIO.....	12
2.5.	TOXICIDAD DEL VANADIO PARA EL SER HUMANO.....	14
2.6.	USO FARMACOLÓGICO DEL VANADIO.....	15
2.7.	VANADIO COMO INDICADOR DE CONTAMINACIÓN PETROLERA	16
2.8.	PARTICIÓN DE VANADIO ENTRE FASES ORGÁNICA Y ACUOSA. ..	18
2.9.	VALORES GUÍA PARA VANADIO EN AGUAS Y SUELOS.....	19
2.9.1.	LA REGLAMENTACIÓN AMBIENTAL ECUATORIANA.....	19
2.9.2.	CRITERIOS INTERNACIONALES .....	21
2.9.3.	VALORES REFERENCIALES RELACIONADOS A BIOTA .....	21
2.10.	VALIDACIÓN DE INDICADORES AMBIENTALES CON LÓGICA DIFUSA. ....	22
CAPITULO 3 .....		24
METODOLOGÍA.....		24
3.1.	DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO.....	24
3.2.	RECOLECCIÓN Y TIPO DE MUESTRAS.....	25
3.2.1.	MUESTRAS DE PETRÓLEO CRUDO .....	25
3.2.2.	MUESTRAS DE AGUA SUPERFICIAL, SEDIMENTO Y SUELO.....	27
3.2.3.	MUESTRAS DE PECES:.....	28
3.3.	EXTRACCIÓN PARA MEDICIÓN ABSORCIÓN ATÓMICA .....	29
3.3.1.	PETRÓLEO CRUDO:.....	29
3.3.2.	AGUAS.....	30



3.3.3. SUELOS Y SEDIMENTOS .....	30
3.3.4. TEJIDOS DE PECES: .....	31
3.4. ANÁLISIS DE PETRÓLEO CRUDO.....	32
3.5. MEDICIÓN ANALÍTICA DE METALES.....	34
3.6. DETERMINACIÓN DE TPHs.....	35
3.7. OTRAS DETERMINACIONES.....	36
3.8. CONTROL DE CALIDAD .....	36
3.9. COMPARACIÓN CON ÍNDICES DE CALIDAD.....	36
3.10. PARTICIÓN/ELUCIÓN .....	37
3.11. APLICACIÓN SENCILLA DE LÓGICA DIFUSA PARA EVALUAR RIESGO POR PRESENCIA DE V. ....	38
 CAPITULO VI.....	 39
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	39
4.1. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE PETRÓLEO CRUDO.....	39
4.2. CONTENIDO DE VANADIO Y NÍQUEL EN PETRÓLEO CRUDO.....	39
4.3. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE PETRÓLEO CRUDO Y CONTENIDO DE VANADIO Y NIQUEL.....	43
4.4. CORRELACIÓN DEL CONTENIDO DE VANADIO CON ALGUNAS PROPIEDADES FÍSICO QUÍMICAS DEL PETRÓLEO CRUDO.....	43
4.5. CONTENIDO DE VANADIO A NIVEL DE BACKGROUND.....	44
4.6. CONTENIDO DE VANADIO EN SUELOS Y SEDIMENTOS CONTAMINADOS .....	46

4.7. CONTENIDO DE VANADIO EN AGUAS SUPERFICIALES DE SITIOS CONTAMINADOS.....	50
4.8. PARTICIÓN CRUDO - AGUA DEL VANADIO.....	51
4.9. RELACIÓN WQI CON LA CONCENTRACIÓN DE VANADIO. ....	54
4.10. VANADIO EN TEJIDO DE PECES.....	55
4.11. PROPUESTA PARA VALORES GUÍA PARA VANADIO PARA LA REGIÓN AMAZÓNICA ECUATORIANA. ....	56
4.12. EVALUACIÓN DEL RIESGO POR LA PRESENCIA DE VANADIO MEDIANTE LÓGICA DIFUSA.....	57
 CAPITULO V: .....	60
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	60
5.1. CONCLUSIONES .....	60
5.2. RECOMENDACIONES .....	62
BIBLIOGRAFÍA .....	64
GLOSARIO.....	71

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Muestras de petróleo crudo analizadas.....	26
Tabla 2: Condiciones óptimas para medición por flama de vanadio.....	34
Tabla 3: Condiciones óptimas para medición por grafito de vanadio .....	35
Tabla 4: Valores del ICA aplicado .....	37

Tabla 5: Calificación del $I_{geo}$ aplicado .....	37
Tabla 6: Estadísticas de resultados de V y Ni en petróleo crudo. ....	39
Tabla 7: Propiedades físico-químicas de muestras de petróleo.....	40
Tabla 8: Vanadio y Níquel de muestras de petróleo crudo. ....	41
Tabla 9: Correlación entre propiedades de petróleo crudo .....	43
Tabla 10: Valores de fondo para V, Ni, y TPH en suelos.....	45
Tabla 11: Valores de fondo para V y Ni, en aguas superficiales. ....	45
Tabla 12: Resumen del contenido de vanadio. Valores de fondo. ....	46
Tabla 13: Resumen del contenido de níquel. Valores de fondo.....	46
Tabla 14: Vanadio, Níquel y TPH en suelos contaminados.....	47
Tabla 15: Correlación entre V, Ni y TPH en suelos contaminados.....	47
Tabla 16: Prueba t para dos muestras (varianzas desiguales) para determinar diferencia entre medias. Suelos/sedimentos.....	50
Tabla 17: Prueba t para dos muestras (varianzas desiguales) para determinar diferencia entre medias. Aguas superficiales .....	51
Tabla 18: Contenido de V en la fase acuosa en función del pH en ‰ .....	51
Tabla 19: Vanadio en la fase acuosa por adición de surfactante en ‰ .....	52
Tabla 20: Correlación entre el WQI y vanadio en muestras de agua de sitio con impacto de actividad petrolera .....	54
Tabla 21: Metales en músculo de <i>Piaractus brachypomus</i> en piscícolas de sitios cercanos a infraestructura petrolera .....	55
Tabla 22: Propuesta de valores de vanadio como permisibles.....	56

## INDICE DE FIGURAS

Fig. 1: Diagrama de especiación de V en función del pH y $E_{redox}$ .....	7
Fig. 2: Hidratos para V(III): $[V(H_2O)_6]^{3+} + [VOH(H_2O)_5]^{2+} + y$ $[V(OH)_2(H_2O)_4]^+$ + .....	8

Fig. 3: Hidratos para $\text{VO}_2^+$ : $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + [\text{VO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ + .....	8
Fig. 4: Estructuras acuosas iones oxovanadio (V) desprotonados .....	9
Fig. 5: Estructuras de una Porphirina. ....	11
Fig. 6: Ubicación del área de influencia del estudio (Fuente: internet).....	24
Fig. 7: Carta Topográfica Nueva Loja (Lago Agrio), 1:50.000, Instituto Geográfico Militar (IGM), CT-PIII-E3, 4294-III, Imp. 1993 .....	25
Fig. 8: Cachamas en Mercado Lago Agrio. ....	28
Fig. 9: Procesamiento de la muestra de cachama .....	29
Fig. 10: Secado de suelos y sedimentos mediante estufa de convección mecánica ...	31
Fig. 11: Bloque de digestión con scrubber.....	32
Fig. 12: Aparatos para determinación de la viscosidad .....	33
Fig. 13: XRF para determinación de %S .....	33
Fig. 14: Determinación de % BSW .....	33
Fig. 15: Determinación de °API .....	33
Fig. 16: Alícuotas de las muestras de petróleo crudo .....	34
Fig. 17: Metales por Absorción Atómica. Shimadzu AA 6800. ....	35
Fig. 18: Modelo Fuzzy Logic de Matlab.....	38
Fig. 19: Correlación entre Ni y V en petróleo crudo .....	42
Fig. 20: Relación V/Ni en petróleo crudo .....	42
Fig. 21: Relación API/V en petróleo crudo.....	44
Fig. 22: Relación % S/V en petróleo crudo.....	44
Fig. 23: V vs TPH en suelos contaminados con hidrocarburos.....	48
Fig. 24: Ni vs TPH en suelos contaminados con hidrocarburos. ....	48
Fig. 25: Ni vs V en suelos contaminados con hidrocarburos .....	48
Fig. 26: Contenido de V ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) en suelos contaminados con hidrocarburo en contraste con el contenido de V de fondo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).....	49
Fig. 27: Contenido de Ni ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) en suelos contaminados con hidrocarburo en contraste con el contenido de Ni de fondo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).....	49
Fig. 28: Transferencia de masa de vanadio desde la fase oleosa a la acuosa en diferentes condiciones en %c. ....	52

Fig. 29: I <sub>geo</sub> : V y Ni para muestras contaminadas. ....	55
Fig. 30: Aplicación de Fuzzy Logic para determinar riesgo por V .....	58
Fig. 31: Resultados de la modelización con Fuzzy Logic.....	59

## **INDICE DE ANEXOS**

ANEXO 1: UBICACIÓN GEOGRÁFICA GENERAL DE LOS PUNTOS DE MUESTREO

ANEXO 2: DESARROLLO DEL WQI

ANEXO 3: DETALLE DE LA PROPUESTA DE MEDICIÓN DE RIESGO POR VANADIO CON FUZZY LOGIC.

## RESUMEN

Se determinó una media para V y Ni para petróleo de 99 mg kg<sup>-1</sup> y 31 mg kg<sup>-1</sup> respectivamente. Existe una correlación intensa entre estos metales. La relación V/Ni es cercana a 4. Se encontró correlación de V con viscosidad, densidad API y contenido de azufre.

Con muestras de aguas superficiales y suelo sin aparente influencia antrópica se determinó como concentración de fondo para V en el área de estudio: 0,54 µg L<sup>-1</sup> y 22,9 mg kg<sup>-1</sup> respectivamente. En muestras con impacto de actividades hidrocarburíferas no se encontró un coeficiente r alto para V y Ni, si una leve correlación entre V y TPH, sin embargo se determinó un enriquecimiento de los valores de V y Ni con respecto a valores de fondo.

Se determinó la cantidad de V que podría pasar desde la masa de hidrocarburo hacia el agua en contacto al disminuir el pH y en presencia de tensoactivos.

No se encontró relaciones entre V y un índice WQI. Al aplicar un índice de geoacumulación ( $I_{geo}$ ) se obtuvieron valores < 2.

En tejido muscular de peces del mercado local provenientes de piscinas de cultivo ubicadas alrededor de las estaciones de producción no se detectó V.

Valores de V que pueden indicar contaminación de fuentes relacionadas con la explotación petrolera son: 2 µg L<sup>-1</sup> para aguas y 100 mg kg<sup>-1</sup> para suelos. Se experimentó una propuesta sencilla para determinar el riesgo por presencia de vanadio en el con el modelo de Fuzzy Logic del software MATLAB.

**Palabras clave:** Vanadio, contaminación, petróleo, lógica difusa.

## SUMMARY

The average concentration of V and Ni in crude oil was 99 mg kg<sup>-1</sup> and 31 mg kg<sup>-1</sup>. There is a strong correlation between V and Ni. The ratio V/Ni is close to 4. It was found to be correlated with viscosity, API gravity and the sulfur content.

Samples of water and soil were collected in an area without apparent human influence resulting in an average concentration of 0,54 mg L<sup>-1</sup> and 22,9 mg kg<sup>-1</sup>.

In places with strong impacts from oil activities, samples of water and soil were collected. A high r coefficient for V vs Ni was not found. In soils there was a slight correlation between V and TPH. Enrichment was determined from the values of V and Ni in relation to background values. In 12 samples of surface water there was found to be a slight statistical difference with background values

It was determined the amount of V that could transfer due the hydrocarbon-water contact, in various conditions such as pH change and the presence of surfactants.

No relationship was found between V and WQI. Applying the geoaccumulation index (I<sub>geo</sub>) it was less than 2.

There was no detected V in muscle tissue of fish from the local market growing pools located around oil production stations.

2 mg L<sup>-1</sup> in water and 100 mg kg<sup>-1</sup> in soil of V is proposed as criteria value to show contamination. Is shown a simple proposal to determine the risk for vanadium in the environment using Fuzzy Logic model of MATLAB.

Keywords: Vanadium, contamination, petroleum, Fuzzy Logic.

# **VALIDACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE VANADIO COMO INDICADOR DE CONTAMINACIÓN DE ORIGEN PETROLERO**

Texaco encontró crudo en cantidades comerciales en 1967, años más tarde y hasta 1990, extrajo más de 1,300 millones de barriles de petróleo, sin embargo por la tecnología implementada, la concepción ambiental de la empresa para la época y la falta de regulaciones ambientales, se vertió al ambiente casi 380 millones de barriles de agua de formación, se quemaron cerca de 230 millones de pies cúbicos de gas, se dejaron cerca de 1000 piscinas de desechos petroleros y se produjeron decenas de derrames que no se remediaron.

Luego, la operación de la empresa estatal, tuvo en los primeros años, similares características, pues heredó de Texaco la tecnología y los conceptos en material ambiental, por lo que la contaminación siguió hasta que se publicaron las primeras leyes ambientales, se incrementó la preocupación de las comunidades y la misma industria empezó a elevar los niveles de cuidado al ambiente.

Por otro lado, el transporte de crudo por medio de oleoductos, también ha afectado al ambiente, ha vertido más de 16 millones de galones de petróleo en toda su operación. Sin embargo de lo expuesto y de que la tecnología ha mejorado, siempre incidentes ambientales pueden ocurrir y ocurren ya sea por fatiga de material, negligencia, sabotaje o accidentes.

Uno de los principales problemas asociados a la presencia de hidrocarburos en el ambiente, ya sea por derrames, piscinas, o enterramientos, fuera del misma presencia



del hidrocarburo, es la posibilidad de traslado de contaminantes de metales pesados desde el crudo derramado al ambiente.

El vanadio y el níquel son los metales de mayor concentración en el petróleo. En otros sitios tales como Venezuela o Argentina, se ha asociado la presencia de vanadio en sitios de explotación petrolera con afecciones a la población.

La zona nororiental amazónica del Ecuador ha recibido desde hace más de 35 años el impacto de la explotación petrolera, se han producido cientos de derrames y existen sitios que esperan limpieza y remediación ya varios años y décadas inclusive. Esto ha motivado la generación de legislación pertinente y el establecimiento de demandas ambientales a operadores de las concesiones petroleras.

El petróleo contiene, entre muchos otros elementos, metales pesados tales como níquel (Ni) y vanadio (V), cuya concentración depende del origen y región geográfica del crudo. Se conoce que ciertos petróleos crudos sudamericanos, por ejemplo de Venezuela (Gómez, Ross, & Otero, 2006), de Colombia (Picón, Centeno, & Pantoja, 2008), o de México (Badillo Carrete, 2004) poseen cantidades importantes de vanadio.

Concentraciones relativamente altas de vanadio pueden encontrarse en ciertos petróleos y depósitos de carbón, y consecuentemente, presentan un riesgo de contaminación importante si tales depósitos se explotan. En particular la ceniza de la combustión de gas y petróleo a menudo contiene más del 10% de vanadio. También se encuentran en concentraciones altas en algunas aguas superficiales dulces. El vanadio, además, está en lista de los metales de interés para la EPA (Tracey, Willsky, & Takeuchi, 2007).

El vanadio se ha utilizado como indicador de contaminación en muchos sitios, por ejemplo en el monitoreo del efecto de los inmensos derrames producidos en la Guerra de Kuwait, (Khalaf, Literathy, & Anderlini, 1982), o el de “Erika” (Chiffolleau, 2004).

El vanadio también se ha utilizado para evaluar la biodegradación de petróleos (Sasaki, Masami, & Shigeaki, 1998) y junto al níquel (Ni) se utiliza para identificar el origen del petróleo (Barwise, 1990).

Se ha asociado al vanadio con enfermedades congénitas o como factor cocarcinogénico en algunos sitios en los que se realiza explotación petrolera, como en Zulia en Venezuela ( Tudares & Villalobos, 1998) y en varias áreas en Argentina (UNIDA - CONAPRIS - ATA, 2006).

La legislación ambiental ecuatoriana tales como: Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador, Decreto Ejecutivo 1215 y el Texto Unificado de Legislación Ambiental del Ministerio del Ambiente, Libro VI, Decreto Ejecutivo 3415, contempla la medición de V.

## **CAPITULO 1**

### **ANTECEDENTES**

Los indicadores ambientales sirven para cuantificar y simplificar información sobre aspectos complejos que, a menudo derivan de investigaciones técnicas. Los indicadores son dependientes de un propósito y están abiertos a interpretación. Un indicador ambiental es una variable o suma de variables que proporciona una información sintética sobre un fenómeno ambiental complejo, y permite conocer y evaluar el estado y la variación de la calidad ambiental.

La Región Nororiental Amazónica Ecuatoriana ha sido y es sujeta de una intensa explotación petrolera que ha desencadenado numerosos problemas ambientales. Han sido muy frecuentes los derrames de petróleo por roturas de oleoductos y de líneas de flujo secundarias, además existen fosas de crudo en toda el área de producción de crudo, al mismo tiempo y por derivación, se han desarrollado comunidades y asentamientos junto a los pozos petroleros y las vías requeridas para la producción, que hoy han llegado a ser centros económicos locales y de importancia política, como Lago Agrio, Joya de los Sachas, Shushufindi, etc., teniendo a su población expuesta a un riesgo sistemático y constante.

El monitoreo ambiental es una herramienta poderosa para determinar el impacto de las actividades productivas, sin embargo éste involucra altos costos, difícil acceso a la información y una interpretación de dicha información variable.

Comprobar a un elemento como indicador de contaminación, convierte esta investigación en prioritaria desde el punto de vista del monitoreo ambiental y además

puede brindar información del comportamiento de un contaminante importante en el medio.

Este proyecto de investigación aportará conocimiento sobre el contenido de vanadio en los crudos ecuatorianos, además de poder saber si existen concentraciones de vanadio por sobre valores guía o límites permisibles en ciertas áreas impactadas por la explotación petrolera, también se investigará la utilidad del vanadio como indicador ambiental.

El vanadio en sí mismo ha generado mucha expectativa en cuanto a la función biológica y a los efectos que éste puede producir en una población circundante, especialmente en zonas de influencia petrolera.

El objetivo de este estudio es validar la concentración de vanadio como indicador de contaminación en el ambiente proveniente de la liberación de hidrocarburos de petróleo, alcanzando las siguientes etapas:

- Medir contenidos de vanadio en el petróleo crudo de diferentes formaciones geológicas de la amazonia ecuatoriana y relacionarlo con otras propiedades del hidrocarburo.
- Determinar concentraciones de vanadio en agua, suelo y sedimento en sitios sin actividad para obtener concentraciones de fondo.
- Determinar coeficientes de partición del vanadio entre fases orgánica (petróleo) y acuosa (agua superficial).
- Determinar la concentración de vanadio en suelo, sedimento y tejido de peces en un área de impacto petrolero y relacionarlo con otros parámetros analizados de calidad de agua.

- Establecer correlaciones entre parámetros analizados y determinar con la información disponible valores guía para aguas superficiales, suelo y sedimento en áreas tropicales amazónicas ecuatorianas.
- Validar el uso de la concentración de vanadio como indicador de contaminación ambiental por contacto con petróleo crudo utilizando lógica difusa.

Por lo tanto, este estudio pretende obtener:

- Resultados de vanadio y níquel de muestras de petróleo crudo de diferentes formaciones productoras de la región amazónica
- Gráficos de correlación entre la concentración de vanadio y níquel con las propiedades físico químicas de muestras de petróleo crudo: densidad API, BSW%, contenido de azufre.
- Determinar la concentración de fondo (umbral o background) con los resultados de la concentración de vanadio en aguas superficiales y suelos en muestras provenientes de zonas sin aparente influencia antropogénica en la zona de estudio (Lago Agrio).
- Resultados de vanadio en tejido de pez de sitios con influencia de actividad petrolera.
- Mediante experimentación de partición, la cantidad de vanadio que puede pasar de la fase oleosa a la fase acuosa en diferentes condiciones como disminución de pH y presencia de surfactante.
- Realizar una estimación aproximada y general de la cantidad de vanadio residual que permanecería en el ambiente luego de un derrame de petróleo crudo.

- Determinar las relaciones que puedan existir en muestras reales de sitios contaminados de las concentraciones de vanadio, níquel e hidrocarburos totales.
- Correr un índice de calidad de agua y comparar los resultados con la concentración de vanadio para determinar algún tipo de relación.
- Correr un índice de geoacumulación ( $I_{geo}$ ) para conocer la categoría en la que caen los resultados de vanadio en suelos contaminados con hidrocarburo.
- Realizar estadísticas básicas con los resultados obtenidos de las concentraciones de vanadio en las diferentes matrices.
- Determinar una propuesta para valores indicativos de vanadio como indicador de contaminación de origen petrolero en aguas superficiales y suelos amazónicos.
- Uso de la lógica difusa mediante un software comercial para determinar la validez del uso de la concentración de vanadio como indicador de riesgo ambiental.

.

## CAPITULO 2

### MARCO TEÓRICO

#### 2.1. EL VANADIO EN EL MEDIO NATURAL

El vanadio (V) es un metal gris plateado cuyo descubrimiento se atribuye al químico sueco Nils Sefstrom (1831). 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).

Según Crans & Tracey (1998) y El-Moselhy (2006), el vanadio es un metal traza que se encuentra de manera natural en suelo y agua; es el mineral que ocupa el puesto 22 de abundancia, con una concentración media de  $150 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Aunque las rocas ígneas, complejos de carbonatita, complejos de magnetita titano-ferrosos y depósitos de hierro, uranio, cromo y manganeso, contienen vanadio, menas de alto contenido incluyen vanadita, descloizita, partonita, rescoelita y carnotita. Mayores concentraciones pueden también encontrarse en carbón y otros combustibles fósiles.

Tiene varios números de oxidación posibles ( $V^0$ ,  $V^{1+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ), 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 catión metálico.

El vanadio 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  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ . Los niveles de vanadio son variables con una concentración promedio de alrededor de  $10^{-2}$  mg  $\text{L}^{-1}$ ; las concentraciones de agua dulce son muy variables y significativamente más altas que las de los océanos.

La quema y procesamiento de petróleo rico en vanadio, en ausencia de las medidas adecuadas puede llevar a liberar al ambiente grandes cantidades de vanadio al ambiente. Otras fuentes son el arrastre por el viento, lodos residuales, descargas de aguas residuales, especialmente fertilizantes que contienen materiales con V.

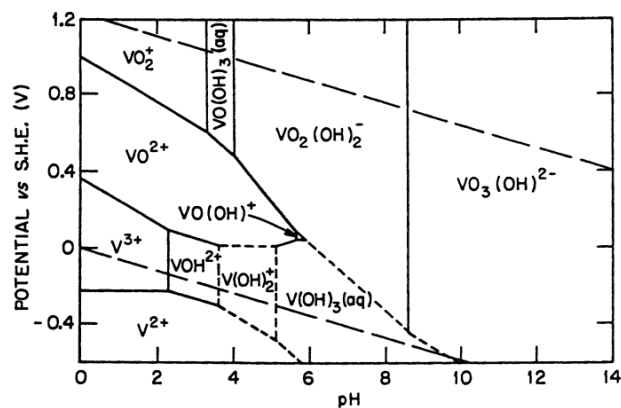
## 2.2. VANADIO EN LOS SISTEMAS ACUOSOS

Los compuestos de V se presentan principalmente, en tres estados de oxidación en sistemas biológicos y en el ambiente: vanadio (III), vanadilo (IV) y vanadato (V) (Crans & Tracey, 1998)

En solución acuosa, los oxoiones, tanto vanadato como vanadilo, sufren varias reacciones hidrolíticas y de autocondensación, que distinguen su química acuosa de lo no acuosa. Estas reacciones son muy sensibles al pH de la solución y a la presencia de ligandos potenciales con los que puede coordinarse y formar varios complejos con diferentes geometrías de coordinación. Es remarcable la fácil interconversión entre sus estados de oxidación. El vanadato, bajo ciertas condiciones, es un agente oxidante y puede rápidamente reducirse a V (IV) o (III) con producción de un producto oxidado. En el rango de pH neutro y básico, la oxidación del aire regenera rápidamente vanadato, a menos que el V (IV) esté fuertemente complejoado a ligandos estabilizantes. Por ejemplo, V (IV) acuoso libre en la forma de vanadilo es estable a la oxidación del aire solamente bajo condiciones ácidas. En disolución, el



vanadio en estados de oxidación IV y V puede sufrir reacciones hidrolíticas, ácido/base, condensación y redox (Fig. 1).



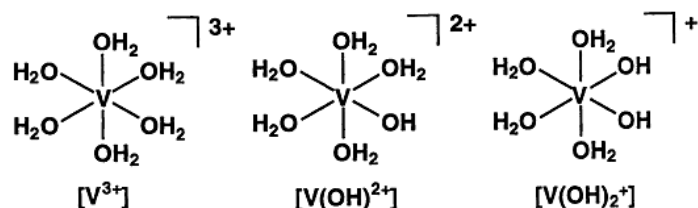
**Fig. 1: Diagrama de especiación de V en función del pH y  $E_{\text{redox}}$**

Por lo que estas especies tienen poca probabilidad de permanecer en su forma de estado sólido bajo disolución. Esta situación es más complicada por el hecho de que la química difiere ampliamente entre estos tres estados de oxidación. En solución acuosa, las especies, tanto de vanadio (III) como de V (IV) son catiónicas, mientras que las especies de V (V) son aniónicas.

**Vanadio (III):** El V (III) tiene un rango limitado de pH y potencial en el que es estable. Las reacciones hidrolíticas y el número de especies que forma en solución acuosa de este estado de oxidación es abundante, tanto como el de los dos estados de oxidación más altos e incluyen especies catiónicas monoméricas y poligoméricas.

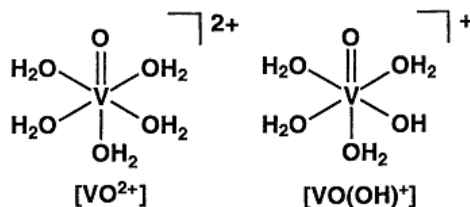
Desprotonación de especies monoméricas  $[V(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $[VOH(H_2O)_5]^{2+}$  (Fig. 2) ocurre rápidamente si los valores de  $pK_a$  están entre 2,6 y 4,2 respectivamente. La mayor de las especies monoméricas que es estable en el rango de pH neutro es por lo tanto  $[V(OH)_2(H_2O)_4]^+$ . Especies dimericas y triméricas son también estables y se forman en solución con concentraciones de vanadio milimolar. La caracterización de la especiación de V (III) solvatado a menudo requiere de la combinación de

potenciometría y electroquímica, la interpretación del cual es a menudo problemática. Complejos de V (III) (Figura 2) con suficiente ligando reductores para que puedan existir en solución acuosa. De hecho, una fracción grande del V en ascidios y otros organismos similares está en estado de oxidación III indicando que la química de este estado de oxidación es importante en nichos biológicos específicos.



**Fig. 2: Hidratos para V(III):**  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$   $[\text{VOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  y  $[\text{V}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$

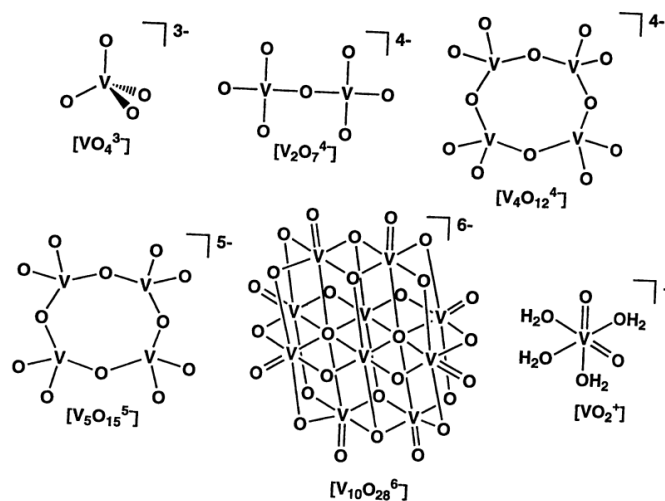
**Vanadio (IV):** La disolución de  $\text{VOSO}_4$  en solución acuosa ácida lleva al catión vanadilo hidratado  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  comúnmente abreviado  $\text{VO}^{2+}$ . Esta especie es estable en aire y en soluciones ácidas (Figura 3). Algunas de las formas poliméricas son altamente insolubles y resultan en precipitados. En el rango de pH neutro, el equilibrio acuoso limita la concentración del hidrato monomérico  $\text{VO}^{2+}$  entre  $10^{-6}$  y  $10^{-9}$  M (dependiendo del pH), a pesar de las cantidades de  $\text{VOSO}_4$  adicionadas a la solución. Sin embargo, debido a que el vanadio IV tiene una gran afinidad con la mayoría de ligandos con oxígeno, nitrógeno y azufre la complejación se puede prevenir la formación de precipitados poliméricos.



**Fig. 3: Hidratos para  $\text{VO}_2^{2+}$ :**  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$   $[\text{VO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$

**Vanadio (V):** En el rango de pH fisiológico a concentraciones por debajo de 1 mM, el vanadato existe predominantemente en la forma monomérica del anión  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ . Todos los estados protonados pueden describirse de acuerdo a la fórmula  $\text{H}_n\text{VO}_4^{(3-n)+}$ , donde n va de 0 a 3. Las medidas termodinámicas son consistentes con 4 átomos de vanadio coordinados, tanto en  $\text{VO}_4^{3-}$  y  $\text{HVO}_4^{2-}$  que soportan la analogía entre el monómero vanadato y el ion inorgánico fosfato. La protonación adicional da como resultado un complejo octaédrico  $\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ , referido como el catión  $\text{VO}_2^+$ .

El vanadato monomérico sufre reacciones de condensación con ligandos nucleofílicos, incluyendo otros derivados de vanadato. En soluciones de pequeñas y altas concentraciones de V (V) las mayores especies en solución son varios de los oligómeros mostrados en la Figura 4. Bajo condiciones ácidas con pH de 3 a 6 el oligómero predominante es de dacavanadato  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ .



**Fig. 4: Estructuras acuosas iones oxovanadio (V) desprotonados**

En estudios bioquímicos se ha demostrado que el efecto de cada oxoanión es diferente puesto que las enzimas pueden distinguir entre especies.

Se ha reportado la formación de complejos con ligandos orgánicos monodentados, bidentados y multidentados. De igual modo se han hecho varios

estudios que demuestran la capacidad del vanadio (V) para complexarse con ligandos de interés biológico

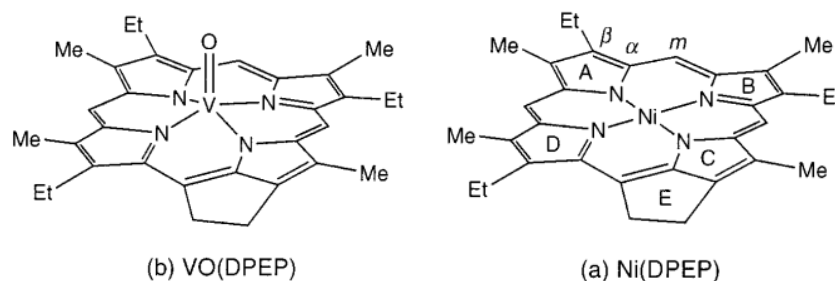
### **2.3. VANADIO EN EL PETRÓLEO CRUDO**

En combustibles fósiles, el vanadio está fuertemente complejo por varios ligandos orgánicos, y debido a esto, puede ser concentrado hasta el orden de unos pocos porcientos. La porfirina de vanadio (IV) es el complejo porfirínico más estable conocido (Crans & Tracey, 1998). De acuerdo a Branthaver (1987), las porfirinas asociadas al vanadio son del tipo desoxo-filo-eritro-etioporfirina (DPEP) y etioporfirina.

La quema o proceso de petróleos crudos ricos en vanadio en ausencia de las precauciones apropiadas, puede llevar a la liberación al aire de cantidades importantes de vanadio transportable al ambiente. Tales liberaciones son frecuentes en la forma de óxido de vanadio (V),  $V_2O_5$  y otros óxidos. Estos compuestos luego de dispersarse, liberarse y reaccionar con el agua, forman especies solubles que generan oxoaniones de vanadio (V), los cuales son lixiviados en ríos, lagos y océanos, pudiendo incorporarse a los sedimentos (Crans & Tracey, 1998).

La mayoría de los petróleos crudos en contacto con el agua forman emulsiones agua en aceite (water-in-oil). La estabilidad de estas emulsiones varía. Cuando el petróleo crudo derramado emulsifica, se vuelve viscoso y expande su volumen, siendo más difícil la recuperación, la dispersión química o la ignición. La capacidad de predecir el comportamiento de formación de emulsión de un petróleo crudo específico podría ayudar a la toma de decisiones frente a un derrame. El problema es complejo debido a los mecanismos diversos de estabilización.

Se ha identificado que las porfirinas son compuestos claves que contribuyen la emulsificación del petróleo crudo, especialmente del petróleo fresco. Se conoce que estos complejos de porfirina están asociados con metales vanadio y níquel (Figura 5). Debido a que los niveles de vanadio y níquel de un petróleo crudo particular se pueden conocer, esto se puede usar para predecir la capacidad de emulsificación. Se requiere de al menos 15 ppm de vanadio y níquel para formar una emulsión estable en el petróleo crudo fresco (Cannevari & Fiocco, 1997).



**Fig. 5: Estructuras de una Porphirina.**

El petróleo crudo contiene cantidades micro de metales pesados en varias formas de especies organometálicas. Complejos de vanadio y níquel en el petróleo han ocupado la atención de muchos investigadores no sólo por ser biomarcadores, también por envenenar los catalizadores usados en la refinación (Saitoh, Tanji, & Zheng, 2011).

Los asfaltenos (ácidos nafténicos cicloalifáticos y policíclicos o sus sales cálcicas o magnésicas solubles en petróleo, fenoles sustituidos y ácidos esteroide carbónicos) contienen metales que incluyen al níquel, vanadio y hierro (Mat, Samsuri, Aizan, Rahman, & Ilyani, 2006).

Los complejos vanadilo porfirínicos, debido a sus propiedades de superficie activas, incrementa la estabilidad de las emulsiones agua en aceite. El contenido de

vanadio en complejos porfirínicos puede estar entre el 10 al 40% de todo el contenido de vanadio en el petróleo crudo (Ergalieva, Bakirova, & Ospanova, 1992).

Se ha reportado contenidos de vanadio en petróleo crudo ecuatorianos entre 69 mg kg<sup>-1</sup> hasta de 220 mg kg<sup>-1</sup> (Douglas, 2005).

Se comprobó la relación inversa que existe entre la densidad API y el contenido de vanadio (Oluwole, y otros, 1993). Muchas propiedades físicas del petróleo crudo, tales como: flujo, densidad y viscosidad, dependen del arreglo geométrico del sitio de vanadio (Elsamoual, 2001).

## **2.4. FUNCIÓN BIOLÓGICA DEL VANADIO**

El vanadio es abundante en la biosfera, dónde tiene una función bien definida en algunos sistemas biológicos (Tracey, Willsky, & Takeuchi, 2007) (García, 2006).

Hay varios mecanismos por los cuales, el vanadio puede ingresar a la cadena alimenticia, el vanadio del suelo y agua puede ser transportado a las plantas, y éstas ser usadas como alimentos. El vanadio a menudo se acumula en raíces y semillas de las plantas y algunos alimentos tales como los cereales, y pueden llegar a contener concentraciones importantes de vanadio.

Se encuentra en mayor proporción en la flora y fauna, aunque alcanza una importante concentración en hongos y otras especies menores. Aunque se han informado concentraciones del vanadio que exceden 350 mmol L<sup>-1</sup> en las células de la sangre de los ascidios, las concentraciones de vanadio en los mamíferos están por término medio en el rango del nmol L<sup>-1</sup>.

Aunque la función del vanadio en mamíferos aún no es totalmente conocida, hay evidencias considerables que sugieren que el vanadio es un elemento esencial. En pollos y ratas se deficiencia produce retardo en el crecimiento, problemas de

reproducción, alteraciones del metabolismo lipídico. En otros animales tales como las cabras el déficit de V provoca abortos y disminución de producción de leche, anormalidades físicas y esqueléticas en los miembros y aumento de los niveles de glucosa sanguínea.

En ratas los compuestos del V regulan los niveles de hormona tiroidea en sangre y afectan el metabolismo de la glucosa y los lípidos, además tienen un efecto diurético y natriurético e inhiben la actividad de la  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ ATPasa en riñón, cerebro y corazón. También se determinó que una variedad de enzimas importantes son inhibidas por el V: ATP fosfohidrolasa, ribonucleasa, adenilatoquinasa, fosfofructoquinasa y glucosa 6 fosfatasa.

También tiene efectos farmacológicos en otros sistemas y se lo considera en los libros de la nutrición modernos como un ultra metal traza importante. El  $\text{VOSO}_4$  fue comercializado por algún tiempo como suplemento nutricional, adicionalmente, muchos suplementos dietéticos minerales contienen vanadio, un hecho que ha permitido estudios humanos continuados con sales de vanadio a pesar de desfavorables índices terapéuticos en roedores.

En los sistemas biológicos, el vanadio actúa recíprocamente con ligandos pequeños y enlazantes para transportarse y enlazarse a proteínas. El vanadio existe como metal estructural en nitrogenasas especializadas y haloperoxidasas. El papel de vanadato como un análogo de fosfato en las reacciones enzimáticas tiene un rol de importancia considerable tanto en estado de transición como en estado base.

En su función como un análogo del estado de transición, tiene influencia en la conducta de numerosas enzimas importantes reacciones no productivas compiten con los contaminantes orgánicos por el oxidante. En algunas situaciones la degradación del contaminante puede detenerse o cesar. Estas reacciones se denominaron

reacciones de secuestro o competitivas y son provocadas por solutos inorgánicos que “compiten” con el contaminante por el radical hidroxilo,  $\text{OH}\cdot$ . Algunas de estas especies son: carbonato y bicarbonato, cloruros, sulfatos, el mismo peróxido de hidrógeno, nitrato y perclorato (solo en ciertas condiciones), enzimas biológicas (catalasa, peroxidasa).

## **2.5. TOXICIDAD DEL VANADIO PARA EL SER HUMANO**

Se ha comprobado el efecto del vanadio sobre estructuras óseas, tales como los dientes al poder suplantar al fosfato de la estructura de la apatita (Ruiz, 2007).

La disposición de vanadio en tejidos específicos puede estar envuelta en la patogénesis de ciertos desórdenes neurológicos y enfermedades vasculares, sin embargo, hay una deficiencia de datos en varios aspectos del efecto en la salud de los compuestos de vanadio. Los estudios de bibliografía de mutagenicidad y carcinogenicidad no son consistentes y deberían incluir y priorizar pruebas con exposiciones a vanadio con tiempo más largos. Es importante desarrollar indicadores específicos para la detección temprana de efectos adversos por vanadio en el hombre. Estudios epidemiológicos de riesgos ocupacionales deberían llevarse a cabo especialmente en zonas donde la concentración de vanadio puede ser alta por las actividades presentes (Venkataraman & Sudha, 2005).

Un estudio en Maracaibo (Moreno, y otros, 2001), que es el centro petrolero más importante y antiguo de Venezuela, donde además hay una planta termoeléctrica que consume coque, se encontró niveles de vanadio altos en la sangre de una muestra de la población joven de esta ciudad. La exposición al V causa trastornos respiratorios, cardiovasculares, neurológicos y hematológicos.



No se conocen los efectos de ingerir vanadio en seres humanos sin embargo pruebas con animales que ingirieron grandes cantidades de vanadio determinaron su muerte. Niveles más bajos, administrados en el agua a hembras preñadas, causaron leves defectos de nacimiento. En algunos animales que respiraron o ingirieron vanadio por largo tiempo se observaron lesiones leves del hígado y los riñones. Las dosis de vanadio que se administraron a los animales en estos estudios, y que produjeron efectos adversos, son mucho más altas que aquellas que probablemente se encuentran en el medio ambiente (ATSDR, 1995).

Los humanos pueden estar expuestos a vanadio en exceso en varias situaciones como por ejemplo el sobreconsumo de alimentos ricos en vanadio, ingestión de ciertas dietas o inhalación de contaminantes con vanadio por actividades laborales específicas. Se estudió la bioacumulación de vanadio en una especie alto consumo humano (bagre), encontrando evidencia de toxicidad en el pez (Zaqui, Sharaf, & Osfor, 2007).

El vanadio puede producir tanto efectos agudos como crónicos en los humanos. Hay que hacer notar que la toxicidad depende del estado de oxidación, aumentando al incrementar éste, siendo el más tóxico el vanadio (V), como el  $V_2O_5$  o  $VO_2Cl$ .

## **2.6. USO FARMACOLÓGICO DEL VANADIO**

De La toxicidad del vanadio ha sido documentada en animales y humanos. Se considera que el vanadio administrado por vía oral es menos tóxico que por vía venosa. El uso extensivo de vanadilo sulfato ( $VOSO_4$ ) y sodio metavanadato ( $NaVO_3$ ) como agentes miméticos de la insulina y en investigación. Es de interés mencionar que los dos compuestos se encuentran de manera natural.

Los compuestos de vanadio han sido objeto de investigación como agentes que disminuyen los niveles séricos de glucosa, como antihipertensivos y como anticancerígeno. El efecto tipo insulina de compuestos de vanadio sobre células y animales diabéticos ha sido estudiado desde hace más de 20 años. Estudios realizados en humanos han demostrado que las sales y los complejos de V mejoran los síntomas de la diabetes. Este efecto es atribuido a una acción sinérgica sobre la insulina a través de la inhibición competitiva del V sobre fosfatasa regulatorias de proteínas, específicamente la fosfatasa 1B, que es la primera en la cascada regulatoria de la insulina. Sin embargo, el V suministrado oralmente en animales preñados es tóxico e inefectivo tanto por no normalizar la glucemia como por interferir con el desarrollo del feto.

El vanadio altera los niveles de neuropéptido Y en hipotálamo y, como consecuencia, disminuye el apetito y el peso corporal. El  $\text{VOSO}_4$  (en una dosis de 60 mg/día) es utilizado en nuestros días por atletas que realizan levantamiento de pesas para mejorar su rendimiento. Sin embargo, Rodríguez & Altamirano (2006), citan que la ingesta diaria de vanadio, de considerarse esencial sería de 15  $\mu\text{g/día}$ .

## **2.7. VANADIO COMO INDICADOR DE CONTAMINACIÓN PETROLERA**

Se ha determinado que el vanadio en sí mismo y en relación con el níquel puede servir como indicador o trazador de contaminación por petróleo o para determinar, edad y origen del hidrocarburo, aprovechando entre otras cosas que son los metales de mayor abundancia en el petróleo.

Los procesos de degradación de petróleos afectan al contenido de vanadio debido a la mayor remoción de los compuestos saturados y aromáticos, comparados con los

asfaltenos (Tocco, Escobar, Ruggiero, & Galárraga, 1995). Las porfirinas de vanadio, se han usado como biomarcadores en el 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 & Frace, 1997). Sasaki, Masami, & Shigeaki (1998) demostraron que el V puede ser considerado como un buen marcador interno para la evaluación de la biodegradación o intemperización del petróleo crudo, alternativo al  $17\alpha, 21\beta$ -Hopano.

Se demostró que cualquier pérdida de los componentes del petróleo crudo ya sea por intemperización o por biodegradación en ambientes acuáticos le corresponde un incremento proporcional de la concentración de níquel y vanadio en el residuo (Robertiello, Petrucci, Angelini, & Olivieri, 1983).

Niveles de níquel en moluscos no parecen mostrar evidencia de relacionarse con un evento de derrame de hidrocarburos, sin embargo el vanadio, cuando está presente puede ser usado como índice de absorción de petróleo crudo (Hara, 2002).

La relación V/Ni también ha sido usada desde hace mucho tiempo atrás, para identificar el origen del petróleo crudo derramado, debido a que, a pesar de los cambios que pueden ocurrir en el petróleo crudo, su relación permanece constante. (Fausnaugh, 2002), (Osuji & Adesiyun, 2005).

El análisis de petroporfirinas de níquel y vanadio se utiliza para la identificación de derrames de petróleo. Su identidad química varía entre las fuentes, dependiendo de las condiciones inherentes a cada sitio (Wang & Fingas, 1999).

La aplicación de metales traza de marcadores biológicos para estudios geoquímicos han demostrado que los petróleos se pueden correlacionar o diferenciar en función de su edad geológica (Abu-Elgheit, El-Gayar, & Hegazi, 1998).

La relación V/Ni  $<0.5$  se obtiene en petróleos derivados de material 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 (Abubakr, Basta, & Ahmad, 2010). Otros autores (Oluwole, y otros, 1993) determinan 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. Hay mucha controversia en definir si la relación V/Ni puede indicar la edad de la formación., aunque se ha propuesto que la relación V/Ni disminuye al aumentar la madurez del crudo (Musa, Marcus, & Elghondy, 1995).

## **2.8. PARTICIÓN DE VANADIO ENTRE FASES ORGÁNICA Y ACUOSA.**

El derrame de grandes cantidades de hidrocarburos en el ambiente, de forma intencionada o no intencionada, tiene el potencial de impactar el agua superficial y el agua subterránea con niveles tóxicos de metales. Muy pocos estudios se han realizado sobre el potencial de lixiviación de estos metales desde la fase oleosa al ambiente o si puede crear niveles tóxicos en el agua subterránea. Las investigaciones indican que aunque puede esperarse una partición muy pequeña (y los metales no están en la fase acuosa en forma iónica), ésta toma lugar y puede ser importante en derrames más grandes de tipos específicos de petróleo crudo o por derrames crónicos en cierto tipo de facilidades.

No está claro si el agua, como solvente polar, tiene la habilidad de particionar cantidades apreciables de estos elementos traza desde el petróleo, tampoco si el

envejecimiento del crudo tiene un efecto o si las especies liberadas afectarán las propiedades de transporte de los metales por el medio poroso.

La investigación ha demostrado que los surfactantes, por incremento de la solubilidad de la porfirina metálica en agua, provee un mecanismo de partición aumentado para la porfirina metálica. Esto implica un problema potencial en el ambiente, por ejemplo agua con concentraciones altas de sustancias húmicas y también podría afectar a escenarios de limpieza con surfactantes (Cantú, Stencil, Czernuszewicz, Jaffe, & Lash, 2000). Bouhamra & Jassem (1994), estimaron los coeficientes de transferencia de masa y difusión de níquel y vanadio en crudos. Se estudió la lixiviación de níquel y vanadio utilizando ácidos nítrico, sulfúrico y acético (pH 4 a 6). Se encontró que la lixiviación depende significativamente del tipo de crudo y el valor del pH.

Los valores del coeficiente de transporte de masa están en el rango de  $0.04 - 6.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . El coeficiente de difusión está en el rango de  $0.06-45.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ day}^{-1}$ . Se indica que el  $\text{HNO}_3$  es el ácido más efectivo. El tiempo para lixiviar el 10% está entre  $4-54.6 \times 10$  años. Mejores resultados se obtuvieron a pH 4.

Los valores estimados para  $P_{ow}$  para metaloporfirinas de vanadio están entre valores de 5.8 (para el complejo 5,10,15,20-tetrametilporfina) a 10.1 (para el complejo 2,3,7,8,12,13,17,18-octaetilporfina) (Asami & Saitoh, 2006).

## **2.9. VALORES GUÍA PARA VANADIO EN AGUAS Y SUELOS.**

### **2.9.1. LA REGLAMENTACIÓN AMBIENTAL ECUATORIANA**

La Reglamentación Ambiental Ecuatoriana, específicamente el Decreto Ejecutivo 1215 (Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para las

Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador) R.O. 265 del 13 de Febrero del 2001, establece límites para vanadio el valor de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  en aguas de descarga (Tabla 4: Límites permisibles para el monitoreo ambiental permanente de aguas y descargas líquidas en la exploración, producción, industrialización, transporte, almacenamiento y comercialización de hidrocarburos y sus derivados, inclusive lavado y mantenimiento de tanques y vehículos. 4.a) límites permisibles en el punto de descarga de efluentes (descargas líquidas).

En la ley mencionada se describe para lixiviados de rípios de perforación un valor de  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$  o  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , dependiendo si existe recubrimiento en la base (Tabla 7: Límites permisibles de lixiviados para la disposición final de lodos y rípios de perforación en superficie).

En cuanto al Decreto Ejecutivo 3516 (Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria) del 31 de marzo del 2003, se indica en la Tabla 2 de Criterios de Calidad de Suelo, un valor de  $25 \text{ mg kg}^{-1}$ . En la Tabla 3 de Criterios de Restauración se indica  $130 \text{ mg kg}^{-1}$  para diferentes tipos de suelo.

Para aguas en el mismo Decreto 3516, en el Anexo VI, Libro 1, en la Tabla 2: Límites máximos permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico que únicamente requieren desinfección se establece un valor de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ . El mismo valor se determina en la Tabla 4: Límites máximos permisibles adicionales para la interpretación de la calidad de las aguas, también en la Tabla 6: Criterios de calidad admisibles para aguas de uso agrícola. La Tabla 8 exige un máximo de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  para Criterios de Calidad de agua para uso pecuario. Finalmente la Tabla 11: Límites de descarga al sistema de alcantarillado público y la Tabla 12. Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce, ambas indican  $5 \text{ mg L}^{-1}$ . La tabla 1108 del INEN de Requisitos del Agua Potable, establece para vanadio un límite permisible de  $6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ .

### **2.9.2. CRITERIOS INTERNACIONALES**

El vanadio permanece en la lista de candidatos para contaminante químico (CCL) de agua potable de la U.S. EPA, como un contaminante prioritario con información insuficiente para soportar una determinación regulatoria, aunque en algunos estados se ha recomendado niveles entre 50 y 15  $\mu\text{g/l}$  para agua subterránea o potable. En algunos estados de Canadá se ha determinado valores de 6  $\mu\text{g/l}$  para protección de la vida en agua dulce (Water Quality Guidelines for British Columbia).

El Canadian Environmental Quality Guidelines del Canadian Council of Ministres of the Environment (CCME) establece para usos agrícolas, residencial e industrial un valor de 130  $\text{mg kg}^{-1}$ . Algunos criterios Europeos para vanadio determinan como valor de objetivo 42  $\text{mg kg}^{-1}$  y 250  $\text{mg kg}^{-1}$  valor de intervención para suelos y para aguas subterráneas 1,2 y 70  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

### **2.9.3. VALORES REFERENCIALES RELACIONADOS A BIOTA**

El crecimiento de una planta acuática es estimulado por trazas de vanadio (1-10  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), pero las concentraciones por encima de 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  son tóxicas. Algunos invertebrados marinos, como los tunicados, acumulan niveles de vanadio hasta el 0,3% de su peso seco. Los invertebrados son menos sensibles al vanadio ( $\text{LC}_{50}$  a 9-días: 10-65  $\text{mg L}^{-1}$ ) que los peces ( $\text{LC}_{50}$  a 4-6 días: 0.5 a 22  $\text{mg L}^{-1}$ ).

El pH es un importante modulador de la toxicidad del vanadio. Este elemento en el suelo en concentraciones de 10  $\text{mg kg}^{-1}$  o más es tóxico para las plantas terrestres (Venkataraman & Sudha, 2005).

En varios estudios mencionados en el ATSDR (2009), los niveles son variables y dependen de la zona de estudio, el rango de valores de uno de ellos es 0,04  $\mu\text{g L}^{-1}$  a

104  $\mu\text{g L}^{-1}$  para agua superficial, se comenta que en agua de mar las concentraciones son menores por precipitación.

Mediante pruebas de toxicidad aguda  $CL_{50-96}$ , basadas en bioensayos estáticos a 96 horas, se determinó la concentración letal media en alevinos de cachama blanca (*Piaractus brachypomus*), utilizando níquel y vanadio, y en tilapia roja (*Oreochromis sp.*) con níquel; pruebas que suministran las bases necesarias para la elaboración de normas reglamentarias sobre la presencia de estos contaminantes en el agua. Para tal fin se emplearon alevinos de cachama blanca de 3,07 cm y 1,21 g y de tilapia roja de 3,19 cm y 1,34 g en promedio.

Concentraciones letales para el 50% de la cachama blanca, en 96 horas, fueron de 2,1  $\text{mg L}^{-1}$  de vanadio y 12,2  $\text{mg L}^{-1}$  de Ni y 15,7  $\text{mg L}^{-1}$  de Ni para tilapia roja, encontrando por medio de pruebas de sensibilidad con dicromato de potasio (sustancia de referencia), que la primera especie es más susceptible a la acción de las sustancias tóxicas; los valores obtenidos con esta prueba fueron de 95,5  $\text{mg L}^{-1}$  para cachama y 124,5  $\text{mg L}^{-1}$  para tilapia. (Vargas & Ramírez, 1996).

## **2.10. VALIDACIÓN DE INDICADORES AMBIENTALES CON LÓGICA DIFUSA.**

La lógica difusa (LD) está clasificada como una técnica de inteligencia artificial. En un sentido estrecho, la LD es un sistema lógico y una extensión de la lógica multivaluada, pero en un sentido más amplio es una herramienta emparentada con la técnica de los conjuntos difusos, una teoría que relaciona los objetos con límites no definidos en los cuales la pertenencia a un conjunto es abordada desde la perspectiva de diferentes grados de certeza. El gran número de interacciones resultantes entre las variables físicas, químicas y los organismos vivos, constituye un problema



matemático de gran complejidad, por lo que se requiere de técnicas sofisticadas para el análisis multivariado de modelos no lineales. La LD ofrece una posibilidad debido a su fácil comprensión, pues es una extensión del sentido común para la solución de problemas matemáticos, la habilidad para reconocer patrones y relaciones en una serie de datos y su capacidad de hacer inferencias sobre nuevos datos (Gutiérrez, Riss, & Ospina, 2004).

La literatura está llena de aplicaciones que se han hecho de la lógica difusa en el campo de la evaluación de la calidad ambiental, por ejemplo, se investigó 10 metales en agua y sedimento y una clasificación de calidad de agua basado en una matriz difusa (Adebowale, Agunbiade, & Olu-Owolabi, 2008). Ocampo (2008), desarrollo un sistema de decisión para evaluar la calidad de agua basado en la lógica difusa; Ferraro, Ghera, & Sznajder (2003), usaron lógica difusa para evaluar indicadores de impacto ambiental; Liu, Hao, & Cheng (2003), analizaron el riesgo a fuentes de agua de consumo humano contaminadas por derrames de hidrocarburo mediante criterios difusos.

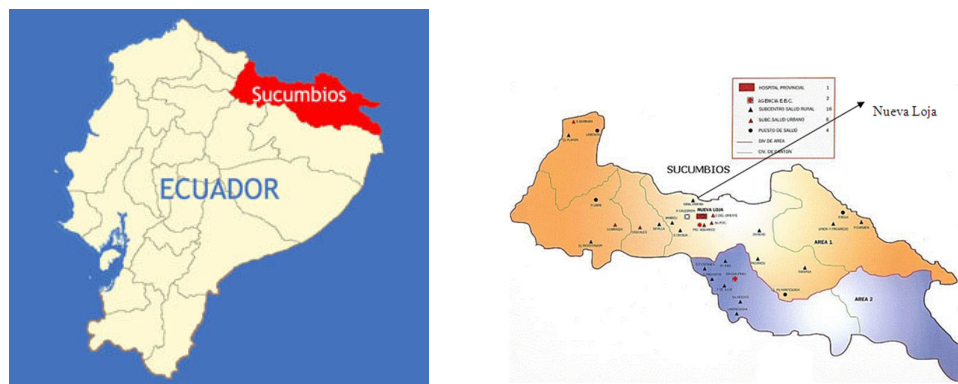
## CAPITULO 3

### METODOLOGÍA

#### 3.1. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

La zona de influencia directa del presente estudio es el área de Nueva Loja en la provincia de Sucumbíos en Ecuador (Ver Fig. 6).

Este sitio se ha desarrollado como un centro urbano en el medio de la explotación, impacto e infraestructura petrolera a lo largo de los años.



**Fig. 6: Ubicación del área de influencia del estudio (Fuente: internet)**

La zona de estudio principal se encuentra dentro del Campo Lago Agrio, ubicado en la llanura aluvial amazónica de la cuenca del río Teteyé, al Campo le atraviesan varios cursos hídricos entre los que se destacan: El río Teteyé y el río Orienco, además al Sur se encuentra el río Aguarico, a donde confluyen directamente varios esteros, uno de ellos atraviesa la Estación y otro se une al anterior luego de pasar frente a los tanques de la Estación de Bombeo de Oleoducto (Fig. 7). La temperatura media del sector se ajusta al grado de cobertura más que a la topografía predominante. La mayor temperatura media multianual es 36°C. La zona de más alta

pluviosidad se ubica en la parte Noroccidental del Campo Lago Agrio, con alrededor de 3.560 mm (Plan de Contingencias de Lago Agrio, 2001).



**Fig. 7: Carta Topográfica Nueva Loja (Lago Agrio), 1:50.000, Instituto Geográfico Militar (IGM), CT-PIII-E3, 4294-III, Imp. 1993**

## **3.2. RECOLECCIÓN Y TIPO DE MUESTRAS**

### **3.2.1. MUESTRAS DE PETRÓLEO CRUDO**

En cuanto a las muestras de petróleo crudo C-1 a C-31, se recolectaron dentro del Distrito Amazónico, siguiendo los lineamientos de ASTM D4057 - 06(2011) Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products.

Se obtuvo aproximadamente 500 mL de las bombas de transferencia en cada una de las estaciones de producción, luego de la separación y el tanque de reposo. Las muestras C-32 a C-39 fueron obtenidas del banco de muestras del laboratorio. Las muestras fueron puntuales. Todos los ítems de ensayo fueron transportados en refrigeración hasta el laboratorio y analizados inmediatamente, luego de lo cual las muestras fueron mantenidas en condiciones de frío en envases herméticos de HDPE con tapa de empaque de teflón, se les asignó un código para laboratorio. Las muestras de petróleo crudo recolectadas se muestran en la Tabla 1 siguiente:

**Tabla 1: Muestras de petróleo crudo analizadas**

<b>Cód. Laboratorio</b>	<b>Cód. Campo</b>	<b>Procedencia</b>	<b>Cód. Laboratorio</b>	<b>Cód. Campo</b>	<b>Procedencia</b>
<b>S1103-060</b>	C-1	Est. SAC Norte 2	<b>S1103-080</b>	C-21	Est. Sansahuari
<b>S1103-061</b>	C-2	Est. TTT	<b>S1103-081</b>	C-22	Est. Culebra
<b>S1103-062</b>	C-3	Est. AUC Central	<b>S1103-082</b>	C-23	Est. Shuara
<b>S1103-063</b>	C-4	Est. Frontera	<b>S1103-083</b>	C-24	Est. SSFD SW
<b>S1103-064</b>	C-5	Est. Parahuaco	<b>S1103-084</b>	C-25	Oleoducto SUC
<b>S1103-065</b>	C-6	Est. Atacapi	<b>S1103-085</b>	C-26	Oleoducto CUY
<b>S1103-066</b>	C-7	Est. Cononaco	<b>S1103-086</b>	C-27	Est. SSFD Central
<b>S1103-067</b>	C-8	Est. SAC Norte 1	<b>S1103-087</b>	C-28	Oleod. CUY-AUC
<b>S1103-068</b>	C-9	Est. Shushuqui	<b>S1103-088</b>	C-29	Est. SSFD
<b>S1103-069</b>	C-10	Est. CUY	<b>S1103-089</b>	C-30	Est. SSFD Sur
<b>S1103-070</b>	C-11	Est. Sacha Sur	<b>S1103-090</b>	C-31	Est. SSFD-Agu
<b>S1103-071</b>	C-12	Est. Yuca Central	<b>S1103-091</b>	C-32	Oleod. AUC-SAC
<b>S1103-072</b>	C-13	Est. Pichincha	<b>S1103-092</b>	C-33	Santa Elena
<b>S1103-073</b>	C-14	Est. Sacha Central	<b>S1103-093</b>	C-34	Lumbaqui
<b>S1103-074</b>	C-15	Est. Lago Norte	<b>S1103-094</b>	C-35	City Oriente
<b>S1103-075</b>	C-16	Est. Secoya	<b>S1103-095</b>	C-36	Palo Azul
<b>S1103-076</b>	C-17	Est. Yulebra	<b>S1103-096</b>	C-37	Bermejo
<b>S1103-077</b>	C-18	Est. VHR	<b>S1103-097</b>	C-38	Bloque Sur
<b>S1103-078</b>	C-19	Est. Lago Central	<b>S1103-098</b>	C-39	Tecpetrol
<b>S1103-079</b>	C-20	Est. Pucuna			

### **3.2.2. MUESTRAS DE AGUA SUPERFICIAL, SEDIMENTO Y SUELO.**

Para determinar valores de fondo se tomaron muestras de agua superficial, en cuerpos de agua sin identificación en una locación alejada lo más posible de cualquier influencia proveniente de la actividad humana, cercana a la ciudad de Lago Agrio.

Para este estudio también se recolectaron muestras de corrientes de agua que cruzan la infraestructura petrolera de la Estación de Producción Lago Agrio Central (291012, 10.860.020, WGS 84, referencia al Wash Tank) y que han recibido descargas de aguas industriales y derrames de hidrocarburo.

Las muestras fueron simples y puntuales. Se tomaron datos de campo con un multiparámetro WTW 3410. Se empleó bailer de PVC (ASTM D6699 - 01(2010) Standard Practice for Sampling Liquids Using Bailers) para la toma de muestras y siguiendo los lineamientos básicos de uso de este material. Se utilizaron botellas de HDPE y de vidrio ámbar para la toma de muestras de agua superficial, se recolectaron 250 ml de muestra en el recipiente de HDPE y 1L en la de vidrio ámbar, se mantuvo la cadena de frío hasta llegar al laboratorio donde se añadieron, a la primera botella, 2 ml ácido nítrico concentrado (65% pureza,  $d=1,4$ ) para garantizar que el pH sea  $<2$  y se refrigeró a  $<4$  °C hasta el análisis de metales, y se mantuvo en frío el recipiente de vidrio ámbar para el resto de parámetros.

En los mismos sitios de toma de muestra de agua superficial se recolectó muestras de suelo y sedimento mediante herramientas tales como dutch auger, un auger de cápsula cerrada o con toma sedimentos. Se guardaron las muestras en fundas herméticas tipo ziploc y se mantuvieron en frío hasta el análisis.

La ubicación geográfica general de los puntos de toma de muestra se indica en el Anexo 1.

### 3.2.3. MUESTRAS DE PECES:

Se adquirió cachama blanca (*Piaractus brachypomus*) del mercado local de Lago Agrio y proveniente de estanques piscícolas, ubicados en la el área de estudio y por lo tanto cercanos a estaciones de producción y pozos de producción (Fig. 8). Estas especies tienen un valor comercial importante. La muestra consistió en 10 especies recolectadas jóvenes de ambos sexos con un peso y talla promedio de 260 g y 22 cm respectivamente. A cada ejemplar se le extrajo una muestra del tejido muscular, a través de cortes realizados con bisturí de disección, por encima de la línea lateral y a nivel del inicio de la aleta dorsal (Ver Figura 9). Se obtuvo 3 porciones de 200 g de músculo (base húmeda). Los cortes fueron congelados en un refrigerador momentáneamente y luego fueron liofilizados en equipo Ilshin Lab de escritorio de 3 L de capacidad. El liofilizado obtenido se destinó para la extracción y análisis de metales.



**Fig. 8: Cachamas en Mercado Lago Agrio.**



**Fig. 9: Procesamiento de la muestra de cachama**

### **3.3. EXTRACCIÓN PARA MEDICIÓN ABSORCIÓN ATÓMICA**

#### **3.3.1. PETRÓLEO CRUDO:**

Se empleó el procedimiento clásico de digestión húmeda, que consistió en:

- 1) Pesar en una balanza analítica (Ohaus), aproximadamente 2 g del petróleo crudo llevado a temperatura ambiente.
- 2) Someter a digestión ácido los 2 g de petróleo crudo pesado anteriormente con 10 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado, utilizando un digestor (Gerhardt) con controlador de temperatura, utilizando una rampa de ascenso: 3 horas a  $70^\circ\text{C}$ , 6 horas a  $150^\circ\text{C}$ .
- 3) Añadir 10 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y 2 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30%
- 4) Digerir con soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  por aproximadamente 12 horas a  $145\text{-}150^\circ\text{C}$  hasta que se haya disuelto todo el material y se obtenga una solución clara.

- 5) Filtrar por papel filtro tipo Whatman 42 y se llevar a volumen de 50 ml con  $\text{HNO}_3$  0,5 N en un balón aforado con agua Tipo II.
- 6) Guardar el filtrado en recipiente de HDPE en refrigeración hasta su medición por absorción atómica (Shimadzu AA-6800).
- 7) Hacer el proceso por duplicado.

### **3.3.2. AGUAS**

- 1) Dejar que la muestra equilibre a temperatura ambiente.
- 2) Homogenizar por agitación manual
- 3) Tomar 200 ml para análisis en un tubo de digestión
- 4) Añadir 10 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado libre de metales, (65% pureza,  $d=1,4$ )
- 5) Digerir a 145-150 °C y reducir el volumen por evaporación a 20 ml
- 6) Filtrar sobre papel filtro Whatman 41
- 7) Disponer para análisis instrumental por horno de grafito (Shimadzu AA-6800).
- 8) Hacer el proceso por duplicado

### **3.3.3. SUELOS Y SEDIMENTOS**

- 1) Extraer el material recolectado de su recipiente de muestreo
- 2) Secar una fracción de la muestra de aproximadamente 100 g de suelo o sedimento sobre papel aluminio mediante una estufa (Bearnstead Thermolyne), a 40 °C por 24 horas (Fig. 10).
- 3) Pesar 2 g de suelo o sedimento seco
- 4) Digerir el suelo en un tubo de digestión con 30 ml de  $\text{HNO}_3$  por dos horas a 145 -150 °C.



- 5) Filtrar por papel Whatman 41 y se aforar a 100 ml con agua Tipo II.
- 6) Disponer para el análisis instrumental por absorción atómica por medición directa en flama (Shimadzu AA6800).
- 7) Realizar el proceso por duplicado.



**Fig. 10: Secado de suelos y sedimentos mediante estufa de convección mecánica**

### **3.3.4. TEJIDOS DE PECES:**

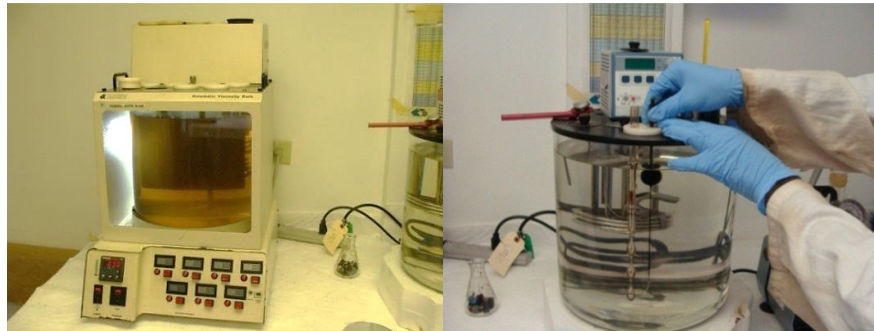
- 1) Liofilizar el tejido obtenido del pez
- 2) Convertir el tejido liofilizado a cenizas en una mufla (Vulcan) de rampa 400°C a 800 °C.
- 3) Pesar el residuo
- 4) Tomar aproximadamente 2 g y someter a digestión (Fig. 11) con 5 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado y 10 ml de agua destilada por 2 horas a 150 °C.
- 5) Añadir 2 ml de agua oxigenada y digerir 30 minutos más hasta obtener un líquido claro.
- 6) Llevar a 25 ml con agua Tipo II
- 7) Disponer para el análisis instrumental por horno de grafito (Shimadzu AA6800).



**Fig. 11: Bloque de digestión con scrubber**

### 3.4. ANÁLISIS DE PETRÓLEO CRUDO

- 1) Densidad °API (ASTM D-1298): usando un hidrómetro de vidrio a temperaturas convenientes y luego se las corrige a 60°F (Fig. 15).
- 2) Viscosidad (ASTM D-445): Se determina la viscosidad cinemática midiendo el tiempo que un volumen de líquido fluye bajo el efecto de la gravedad y temperatura a través de un viscosímetro de tubo capilar calibrado bajo una temperatura conocida y controlada (Fig. 12). La viscosidad cinemática es el producto del tiempo de flujo medido y la constante del viscosímetro. Se requieren de dos determinaciones para calcular el promedio en cSt a 40°C
- 3) % de Azufre (ASTM D-4294): Se determina en el espectrómetro de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva (Fig.13), crudos de bajo °API tiene contenidos de azufre altos, lo ideal para un crudo es 0,5% para ser llamado dulce
- 4) % de BSW (ASTM D-96): Volúmenes conocidos de petróleo crudo y solvente -que puede ser tolueno o xileno-, son puestos en un tubo de centrífuga y calentados a  $60^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ , luego de centrifugar, se leen los niveles de agua y sedimentos en el fondo del tubo (Fig.14).



**Fig. 12: Aparatos para determinación de la viscosidad**



**Fig. 13: XRF para determinación de %S**



**Fig. 14: Determinación de % BSW**



**Fig. 15: Determinación de °API**



**Fig. 16: Alícuotas de las muestras de petróleo crudo**

### 3.5. MEDICIÓN ANALÍTICA DE METALES

El equipo empleado es de marca Shimadzu, modelo AA-6800 (Fig. 17), se empleó el software WizAArd.

Para las determinaciones por flama directa, las concentraciones de vanadio en las muestras de suelo se determinaron empleando una curva de calibración entre 1 a 5 mg L<sup>-1</sup>, elaborada a partir del patrón, el límite de cuantificación es de 0,25 mg L<sup>-1</sup>, esto debido a que las muestras se evaporan a 25 ml.

Las condiciones óptimas del equipo comprenden las recomendadas por el fabricante en su Cookbook (Tabla 2). Para una mejor detectabilidad se empleó horno de grafito (Tabla 3):

**Tabla 2: Condiciones óptimas para medición por flama de vanadio**

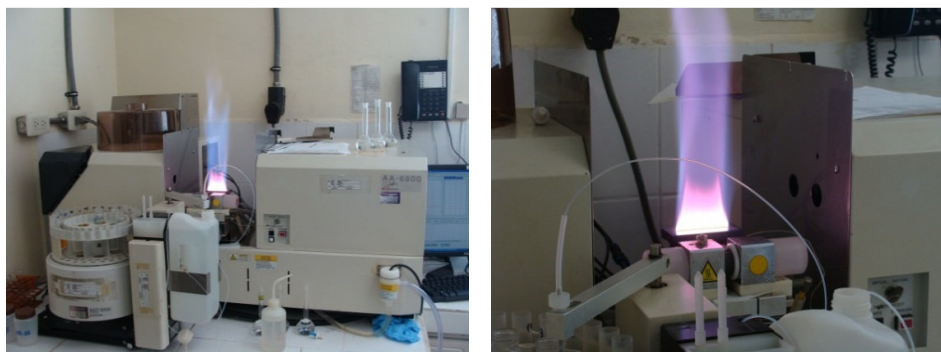
<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
Corriente baja de lámpara (mA)	10
Longitud de onda (nm)	318.4
Altura (mm)	17.0
Ancho de ranura (nm)	0,2
Modo de medición	Absorción, corrección lámp. D <sub>2</sub> .
Flujo del gas combustible (L/min)	7,5
Tipo de llama	Óxido Nitroso-Acetileno
Rango de calibración (mg L <sup>-1</sup> )	1 a 5
Tipo de curva	1 orden, r ≥ 0,995
Repeticiones	3; RSD ≥ 99,9%

**Tabla 3: Condiciones óptimas para medición por grafito de vanadio**

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
Corriente de lámpara (mA)	10
Longitud de onda (nm)	318.4
Altura (mm)	17.0
Ancho de ranura (nm)	0,5
Modo de la lámpara	Corrección con lámpara de deuterio
Rango de calibración (µg/L)	2 a 10
Tipo de curva	1 orden, $r \geq 0,995$
Repeticiones	3; RSD $\geq 99,9\%$
Tipo de horno	Tubo pirolítico de grafito
Programa de temperatura	120°C-20 s (rampa); 250°C-20 s (rampa); 900°C-10 s (rampa); 900°C-3 s (step); 2700°C -3 s (step-sampling).
Volumen de inyección (µL)	20

El límite de detección para vanadio para horno de grafito se estimó en 0,1 µg/L, esto debido a una preconcentración intensiva en atmósfera estéril, con un factor de cambios en el volumen de muestra puesto a digestión.

Se hicieron todas las transformaciones requeridas para los reportes en unidades de la matriz inicial.

**Fig. 17: Metales por Absorción Atómica. Shimadzu AA 6800.**

### 3.6. DETERMINACIÓN DE TPHs

En el caso de suelos, se secó la muestra a 40 °C por una noche, se molió, tamizó y se extrajeron 2 a 5 g con Tetracloroetileno para espectroscopía (TCE), en un horno microondas (CEM Mars) se utilizó para la cuantificación la técnica de espectroscopía

infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR) Shimadzu IR Prestige 21 con software IR Solution. La curva se preparó a partir del estándar EPA (clorobenceno, hexadecano, isooctano). Se corrigieron los valores con los valores de sustancia seca.

En el caso de aguas, 1L de la muestra se extrajo con 10 ml de Tetracloroetileno (TCE), se realizó clean up con sílica gel activa y se midió en equipo FTIR.

### **3.7. OTRAS DETERMINACIONES**

También se determinaron otros metales utilizando las recomendaciones del fabricante o sus configuraciones por defecto. En aguas se analizó pH (electrométricamente), Conductividad Eléctrica (electrométricamente), Oxígeno Disuelto (electrodo de oxígeno disuelto), Sólidos Totales (gravimétricamente), Coliformes Fecales (filtración sobre membrana y cultivo en medio selectivo), Hidrocarburos Totales (espectroscopía infrarroja), todos siguiendo métodos internos basados en el Standard Methods, Ed. 2000.

### **3.8. CONTROL DE CALIDAD**

Se hicieron duplicados. Se utilizaron métodos validados. Se emplearon equipos calibrados. Se utilizó Material de Referencia Interno (MRI) o Certificado (MRC) como parámetro de control de calidad de la extracción y de la curva de calibración. Se determinó estadísticamente los valores diferentes de cero.

### **3.9. COMPARACIÓN CON ÍNDICES DE CALIDAD**

El ICA empleado para calidad de agua superficial tiene los siguientes pesos (ver Tabla 4). Las ecuaciones para cada parámetro se pueden encontrar en anexos. Se comparó la concentración de vanadio con el resultado del ICA producto.

**Tabla 4: Valores del ICA aplicado**

Parámetro	Unidades	W
Potencial Hidrógeno	unid. de pH	0,175
Oxígeno Disuelto	% de sat.	0,175
Demanda Química de Oxígeno	mg L <sup>-1</sup>	0,150
Conductividad Eléctrica	μS/ cm <sup>-1</sup>	0,175
Sólidos Totales	mg L <sup>-1</sup>	0,125
Hidrocarburos Totales	mg L <sup>-1</sup>	0,200
<b>TOTAL</b>		<b>1,000</b>

En el caso de metales se empleó el Índice de Geoacumulación ( $I_{geo}$ ) para determinar la acumulación del metal en sitios contaminados comparándolos con los valores de fondo determinados en este estudio. La ecuación es  $I_{geo} = \log_2(C_n/1,5B_n)$ ; donde  $C_n$  es la concentración el metal;  $B_n$  es la concentración de fondo.

La estimación de contaminación se hace en función de la siguiente Tabla 5:

**Tabla 5: Calificación del  $I_{geo}$  aplicado**

ABREV.	CALIFICACIÓN	VALOR
<b>EC</b>	Extremadamente contaminada	>5
<b>FEC</b>	Fuerte a extremadamente contaminada	4 a 5
<b>FC</b>	Fuertemente contaminada	3 a 4
<b>MFC</b>	Moderada a fuertemente contaminada	2 a 3
<b>MC</b>	Moderadamente contaminada	1 a 2
<b>NC</b>	No contaminada	<1

### 3.10. PARTICIÓN/ELUCIÓN

Se escogieron cinco petróleos crudos de mayor contenido de Vanadio y se colocaron 100 ml de cada uno en embudos de separación de vidrio, se adicionó 250 ml de soluciones acuosas de dos diferentes pH aproximados: 4,0 y 6,5. La soluciones se prepararon a partir de ácido sulfúrico concentrado (98%,  $d=1,8$ ) y se reguló el pH con adiciones mínimas de NaOH diluido. Se colocaron en un agitador orbital por 24 horas, se dejó en reposo por 1 hora, se separaron las fases. La fase

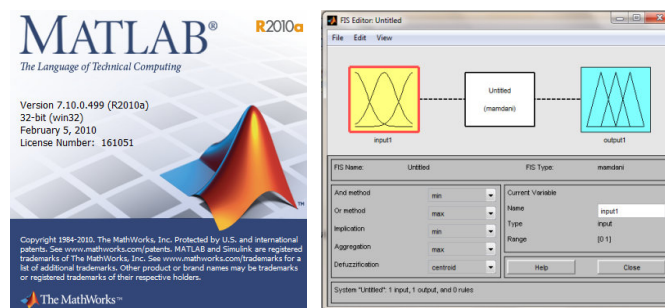
acuosa se filtró, se la trató como una muestra de agua y se determinó en ella el contenido de vanadio mediante horno de grafito en el equipo de Absorción Atómica Shimadzu AA-6800.

También se determinó la influencia de la adición de surfactante no iónico Brij-35  $C_{12}H_{26}O(OCH_2CH_2)_{10}$ , al medio acuoso en la partición o lixiviación de vanadio, para lo que se repitió el experimento descrito, esta vez adicionando una solución al 1% preparada con agua Tipo II.

Se obtuvo la relación de partición en partes por mil (‰) entre la fase oleosa y la fase acuosa a partir de las concentraciones de V en crudo y en la fase acuosa decantada. Se determinó la cantidad de petróleo derramado que podría dejar en un cauce de agua una concentración importante de vanadio, mediante un equilibrio de masas. Se ha tomado en cuenta los valores experimentales obtenidos en este estudio.

### 3.11. APLICACIÓN SENCILLA DE LÓGICA DIFUSA PARA EVALUAR RIESGO POR PRESENCIA DE V.

Se utiliza el modelo Fuzzy Logic de Matlab (Fig.18) para determinar el riesgo por presencia de V en el ambiente de posible origen petrolero. En este proceso, primero se determinan las variables de entrada y su comportamiento, las reglas o supuestos y variables de salida.



**Fig. 18: Modelo Fuzzy Logic de Matlab**



## CAPITULO VI

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE PETRÓLEO CRUDO

Los resultados de los parámetros densidad API ( $^{\circ}$ API), porcentaje de sedimentos básicos y agua (% BSW), porcentaje de azufre (% S), viscosidad cinemática (cSt o  $\text{mm}^2/\text{s}$  a  $40^{\circ}\text{C}$ ), se exponen en la Tabla 7:

#### 4.2. CONTENIDO DE VANADIO Y NÍQUEL EN PETRÓLEO CRUDO.

Los resultados obtenidos para contenido de vanadio, níquel, en las muestras de crudo recolectadas se indican en la Tabla 6 y Tabla 8.

Douglas (2005) reporta una media de  $130 \text{ mg kg}^{-1}$ , un mínimo de  $69 \text{ mg kg}^{-1}$  y un máximo de  $220 \text{ mg kg}^{-1}$  para el vanadio, de análisis de 8 petróleos del Ecuador. Para el níquel se presentan los valores respectivos de una media de  $56 \text{ mg kg}^{-1}$ , un mínimo de  $39 \text{ mg kg}^{-1}$  y un máximo de  $87 \text{ mg kg}^{-1}$ .

**Tabla 6: Estadísticas de resultados de V y Ni en petróleo crudo.**

	V ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Ni ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
<b>Media</b>	99	31
<b>Mínimo</b>	<5	< 0,5
<b>Máximo</b>	552	206

**Tabla 7: Propiedades físico-químicas de muestras de petróleo**

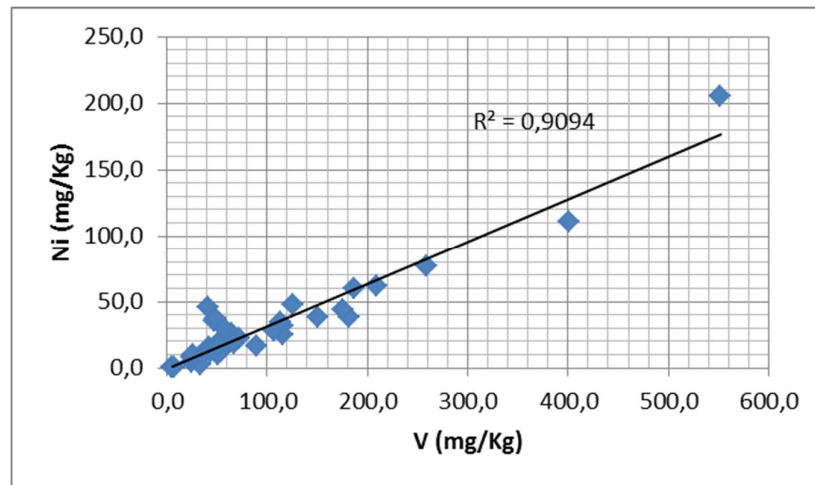
<b>Cód. Lab.</b>	<b>Cód.</b>	<b>Sitio/Lugar</b>	<b>BSW (%)</b>	<b>° API</b>	<b>S (%)</b>	<b>cSt 40°C</b>
S1103-060	C-1	Est. Sacha Norte 2	0,2	27,9	1,20	26,03
S1103-061	C-2	Est. Tetete	0,2	28,2	0,77	18,70
S1103-062	C-3	Est. Auca Central	0,3	25,4	1,65	45,81
S1103-063	C-4	Est. Frontera	0,4	31,7	0,70	9,12
S1103-064	C-5	Est. Parahuaco	0,4	31,3	0,69	9,42
S1103-065	C-6	Est. Atacapi	0,2	31,0	0,67	9,26
S1103-066	C-7	Est. Cononaco	0,1	28,4	1,16	22,14
S1103-067	C-8	Est. Sacha Norte 1	0,3	26,8	1,07	27,58
S1103-068	C-9	Est. Shushuqui	0,5	28,0	1,23	23,84
S1103-069	C-10	Est. Cuyabeno	0,3	23,2	1,10	29,98
S1103-070	C-11	Est. Sacha Sur	0,5	28,5	1,23	25,99
S1103-071	C-12	Est. Yuca Central	0,3	22,4	1,70	15,23
S1103-072	C-13	Est. Pichincha	0,1	28,1	0,94	23,17
S1103-073	C-14	Est. Sacha Central	0,3	28,4	1,21	26,15
S1103-074	C-15	Est. Lago Norte	0,5	29,5	0,78	16,08
S1103-075	C-16	Est. Secoya	0,2	28,0	1,00	26,42
S1103-076	C-17	Est. Yulebra	0,4	21,2	1,77	20,47
S1103-077	C-18	Est. VHR	0,1	29,2	0,80	17,70
S1103-078	C-19	Est. Lago Central	0,3	29,1	0,90	13,48
S1103-079	C-20	Est. Pucuna	0,1	31,4	0,87	13,21
S1103-080	C-21	Est. Sansahuari	0,3	25,4	1,02	48,38
S1103-081	C-22	Est. Culebra	0,1	16,4	2,04	52,53
S1103-082	C-23	Est. Shuara	0,2	28,0	1,00	23,61
S1103-083	C-24	Est. Shushufindi SW	0,4	25,0	1,49	80,00
S1103-084	C-25	Oleoducto Sucumbios	0,4	30,5	0,72	15,83
S1103-085	C-26	Oleoducto Cuyabeno	0,3	27,2	1,05	27,32
S1103-086	C-27	Est. Shushufindi Central	0,3	29,3	0,90	15,76
S1103-087	C-28	Oleoducto Cuy-Auca	0,3	27,2	1,05	27,32
S1103-088	C-29	Est. Shushufindi	0,3	29,3	0,96	16,76
S1103-089	C-30	Est. Shushufindi Sur	0,2	30,7	0,85	10,90
S1103-090	C-31	Est. Shushufindi-Aguarico	0,1	30,1	0,80	11,82
S1103-091	C-32	Oleoducto Auca-Sacha	0,5	26,2	1,33	25,40
S1103-092	C-33	Península Santa Elena	0,6	21,0	0,10	4,25
S1103-093	C-34	Mascarey 01	0,2	35,9	0,33	n.d.
S1103-094	C-35	City Oriente	0,2	22,5	1,32	n.d.
S1103-095	C-36	Palo Azul	0,1	27,5	0,60	n.d.
S1103-096	C-37	Campo Bermejo	0,1	31,2	0,34	n.d.
S1103-097	C-38	Crudo Bloque Sur	0,2	18,1	1,59	n.d.
S1103-098	C-39	PPR Tecpetrol	0,2	21,0	0,80	n.d.

n.d.: no determinado

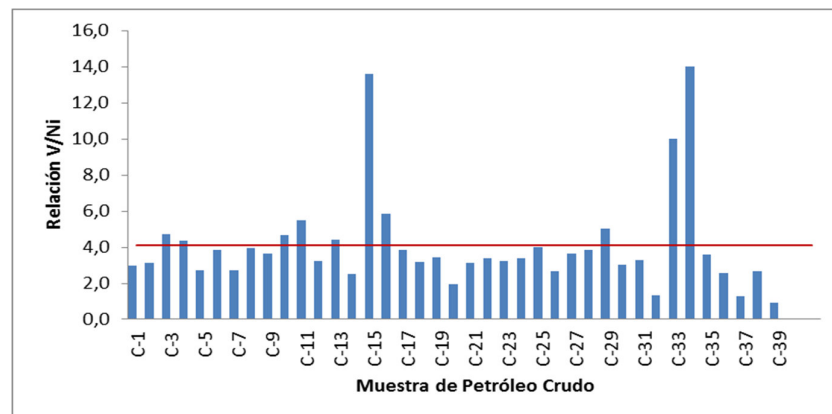
**Tabla 8: Vanadio y Níquel de muestras de petróleo crudo.**

<b>Cód. Lab.</b>	<b>Cód.</b>	<b>Sitio/Lugar</b>	<b>V (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ni (mg kg<sup>-1</sup>)</b>
<b>S1103-060</b>	C-1	Est. Sacha Norte 2	64,6	21,9
<b>S1103-061</b>	C-2	Est. Tetete	41,2	13,3
<b>S1103-062</b>	C-3	Est. Auca Central	182,1	38,6
<b>S1103-063</b>	C-4	Est. Frontera	30,2	6,9
<b>S1103-064</b>	C-5	Est. Parahuaco	41,8	15,5
<b>S1103-065</b>	C-6	Est. Atacapi	51,9	13,5
<b>S1103-066</b>	C-7	Est. Cononaco	50,5	18,7
<b>S1103-067</b>	C-8	Est. Sacha Norte 1	150,9	38,0
<b>S1103-068</b>	C-9	Est. Shushuqui	116,3	31,9
<b>S1103-069</b>	C-10	Est. Cuyabeno	116,3	24,9
<b>S1103-070</b>	C-11	Est. Sacha Sur	89,8	16,4
<b>S1103-071</b>	C-12	Est. Yuca Central	113,5	34,9
<b>S1103-072</b>	C-13	Est. Pichincha	53,2	12,0
<b>S1103-073</b>	C-14	Est. Sacha Central	64,5	25,5
<b>S1103-074</b>	C-15	Est. Lago Norte	34,0	2,5
<b>S1103-075</b>	C-16	Est. Secoya	25,0	4,3
<b>S1103-076</b>	C-17	Est. Yulebra	43,9	11,4
<b>S1103-077</b>	C-18	Est. VHR	24,9	7,8
<b>S1103-078</b>	C-19	Est. Lago Central	26,2	7,7
<b>S1103-079</b>	C-20	Est. Pucuna	56,9	29,4
<b>S1103-080</b>	C-21	Est. Sansahuari	186,5	59,6
<b>S1103-081</b>	C-22	Est. Culebra	259,1	77,0
<b>S1103-082</b>	C-23	Est. Shuara	72,0	22,2
<b>S1103-083</b>	C-24	Est. Shushufindi Suroeste	209,7	62,3
<b>S1103-084</b>	C-25	Oleoducto Sucumbios	175,4	43,9
<b>S1103-085</b>	C-26	Oleoducto Cuyabeno	126,3	47,2
<b>S1103-086</b>	C-27	Est. Shushufindi Central	67,7	18,7
<b>S1103-087</b>	C-28	Oleoducto Cuyabeno-Auca	107,6	27,8
<b>S1103-088</b>	C-29	Est. Shushufindi	51,0	10,1
<b>S1103-089</b>	C-30	Est. Shushufindi Sur	52,0	17,1
<b>S1103-090</b>	C-31	Est. Shushufindi-Aguarico	51,0	15,7
<b>S1103-091</b>	C-32	Oleoducto Auca-Sacha	46,8	35,6
<b>S1103-092</b>	C-33	Península Santa Elena	5,0	0,5
<b>S1103-093</b>	C-34	Mascarey 01	7,0	0,5
<b>S1103-094</b>	C-35	City Oriente	400,8	111,2
<b>S1103-095</b>	C-36	Palo Azul	26,0	10,1
<b>S1103-096</b>	C-37	Campo Bermejo	49,0	37,7
<b>S1103-097</b>	C-38	Crude Bloque Sur	551,9	205,7
<b>S1103-098</b>	C-39	PPR Tecpetrol	41,2	45,6

Se determinó la correlación V/Ni que se muestra en la Figura 19. Como se observa existe una excelente relación entre estos dos metales con un coeficiente de correlación de 0,95 aproximadamente y manteniendo una razón de 4 a 1 como promedio (Fig. 20).



**Fig. 19: Correlación entre Ni y V en petróleo crudo**



**Fig. 20: Relación V/Ni en petróleo crudo**

Aunque hay criterios y estudios que establecen algún tipo de relación de la razón Ni/V con la edad del crudo (Musa, Marcus, & Elghondy, 1995) (Andrade, Covell, Vega, & Marcet, 2004) (Osuji & Adesiyun, 2005), como el que cuando el petróleo crudo tiene esta relación cercana a cero se considera “joven”, de reciente formación,

también hay estudios como el de Oluwole, y otros, (1993), que no encuentra ninguna correlación obvia.

También es usual encontrar la relación  $V/(V+Ni)$ , en este caso se comporta de manera similar, con una media de 0,77 que indica condiciones reductoras (Elsamoual, 2001).

### 4.3. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE PETRÓLEO CRUDO Y CONTENIDO DE VANADIO Y NIQUEL.

Utilizando una hoja de cálculo de Excel, se encontraron las siguientes correlaciones (Tabla 9) entre las características del crudo y el contenido de V y Ni.

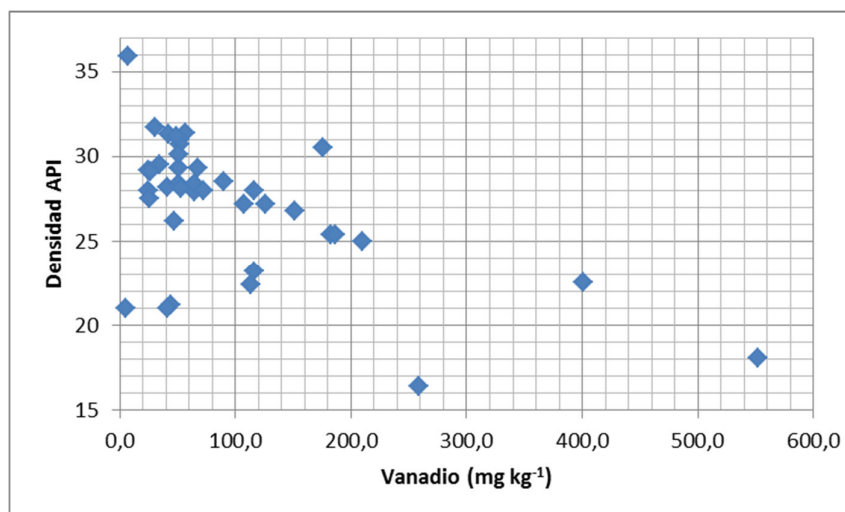
**Tabla 9: Correlación entre propiedades de petróleo crudo**

	BSW (%)	API	S (%)	Viscosidad	V (mg kg <sup>-1</sup> )	Ni (mg kg <sup>-1</sup> )
BSW (%)	1					
API	-0,0824	1				
S (%)	0,0180	-0,6214	1			
Viscosidad	-0,0285	-0,4750	0,6276	1		
V (mg kg <sup>-1</sup> )	-0,0663	-0,5796	0,5518	0,7769	1	
Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	-0,1305	-0,5881	0,4820	0,7560	0,9536	1

Se confirma lo expresado en varios estudios preliminares y ya citados sobre la relación entre Ni y V por un lado y, °API - vanadio por otro.

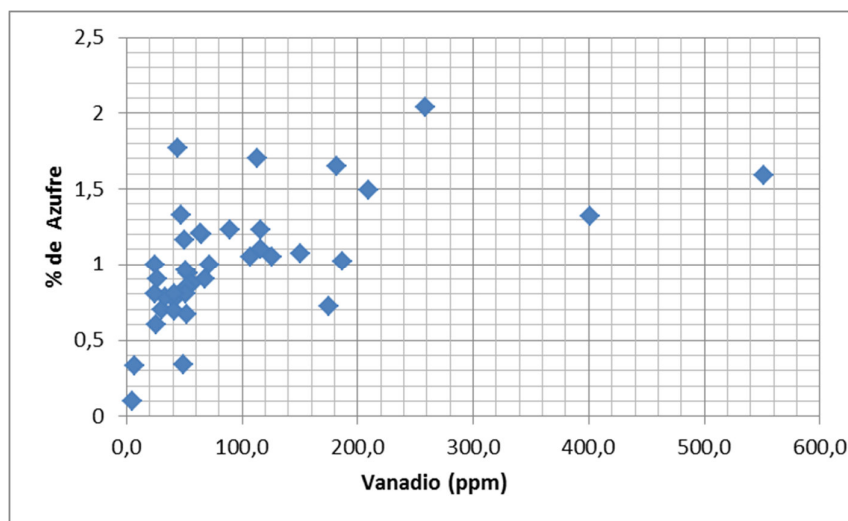
### 4.4. CORRELACIÓN DEL CONTENIDO DE VANADIO CON ALGUNAS PROPIEDADES FÍSICO QUÍMICAS DEL PETRÓLEO CRUDO.

Se comprobó la relación inversa que existe entre la densidad API y el contenido de vanadio (Fig. 21), tal como lo describen en bibliografía (Oluwole, y otros, 1993).



**Fig. 21: Relación API/V en petróleo crudo**

Se determinó una ligera correlación entre concentración de V y %S (Fig. 22)



**Fig. 22: Relación % S/V en petróleo crudo**

#### 4.5. CONTENIDO DE VANADIO A NIVEL DE BACKGROUND

A continuación se expone el contenido de vanadio y níquel en suelos (Tabla 10) y aguas (Tabla 11) en 20 muestras recolectadas en sitios, en lo posible sin influencia antrópica, en zonas periféricas al sitio de estudio; además los valores de fondo (Tabla 12 y 13).

**Tabla 10: Valores de fondo para V, Ni, y TPH en suelos**

Código de Lab.	Código campo	V (mg kg <sup>-1</sup> )	Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	TPH (mg kg <sup>-1</sup> )
S1179-73	F-1	25,0	10,9	< 250
S1179-74	F-2	27,7	29,0	< 250
S1179-75	F-3	20,4	11,4	< 250
S1179-76	F-4	30,5	18,3	< 250
S1179-77	F-5	23,8	14,0	< 250
S1179-78	F-6	31,3	23,1	< 250
S1179-79	F-7	22,1	16,3	< 250
S1179-80	F-8	19,1	17,3	< 250
S1179-81	F-9	32,7	12,0	< 250
S1179-82	F-10	32,5	19,9	< 250
S1179-83	F-11	22,3	16,2	< 250
S1179-84	F-12	20,4	14,8	< 250
S1179-85	F-13	10,4	17,9	< 250
S1179-86	F-14	31,9	18,2	< 250
S1179-87	F-15	12,4	14,9	< 250
S1179-88	F-16	20,5	22,7	< 250
S1179-89	F-17	21,5	13,1	< 250
S1179-90	F-18	18,4	7,4	< 250
S1179-91	F-19	16,4	12,4	< 250
S1179-92	F-20	18,4	12,9	< 250

**Tabla 11: Valores de fondo para V y Ni, en aguas superficiales.**

Código de Laboratorio	Código campo	V (μ L <sup>-1</sup> )	Ni (μ L <sup>-1</sup> )
A1109-53	F-1 A	0,51	< 0,10
A1109-54	F-2 A	0,23	< 0,10
A1109-55	F-3 A	0,63	0,10
A1109-56	F-4 A	0,12	< 0,10
A1109-57	F-5 A	0,98	0,10
A1109-58	F-6 A	0,16	< 0,10
A1109-59	F-7 A	0,73	0,10
A1109-60	F-8 A	0,70	0,10
A1109-61	F-9 A	0,37	< 0,10
A1109-62	F-10 A	0,86	0,10
A1109-63	F-11 A	0,65	< 0,10
A1109-64	F-12 A	1,21	< 0,10
A1109-65	F-13 A	<0,10	0,10
A1109-66	F-14 A	0,16	0,10
A1109-67	F-15 A	0,12	< 0,10
A1109-68	F-16 A	0,24	0,10
A1109-69	F-17 A	1,00	0,10
A1109-70	F-18 A	0,97	0,10
A1109-71	F-19 A	0,34	< 0,10
A1109-72	F-20 A	0,67	0,10

**Tabla 12: Resumen del contenido de vanadio. Valores de fondo.**

Matriz	Máximo	Mínimo	Media	Número de datos
<b>Aguas</b>	1,21 $\mu\text{L}^{-1}$	< 0,10 $\mu\text{L}^{-1}$	0,54 $\mu\text{L}^{-1}$	20
<b>Suelos</b>	32,7 $\text{mg kg}^{-1}$	10,4 $\text{mg kg}^{-1}$	22,9 $\text{mg kg}^{-1}$	20

**Tabla 13: Resumen del contenido de níquel. Valores de fondo.**

Matriz	Máximo	Mínimo	Media	Número de datos
<b>Aguas</b>	0,10 $\mu\text{L}^{-1}$	< 0,01 $\mu\text{L}^{-1}$	0,10 $\mu\text{L}^{-1}$	20
<b>Suelos</b>	29,0 $\text{mg kg}^{-1}$	7,4 $\text{mg kg}^{-1}$	16,1 $\text{mg kg}^{-1}$	20

#### **4.6. CONTENIDO DE VANADIO EN SUELOS Y SEDIMENTOS CONTAMINADOS**

Se tomaron 26 muestras de suelo y sedimentos de varios sitios históricamente contaminados o de contaminación periódica, ubicados en el distrito amazónico, especialmente de piscinas en estaciones de producción, derrames y pozos de producción.

Se determinó Hidrocarburos Totales de Petróleo (TPH) por espectroscopía infrarroja y se obtuvieron valores entre aproximadamente 5000 a 236.000  $\text{mg kg}^{-1}$  (0,5 a 23,6 %). Se determinó vanadio y níquel para determinar si existen relaciones fuertes entre estos parámetros. En la Tablas 14, 15 y Gráficos 23, 24, y 25 siguientes se muestran los resultados obtenidos.

No se han encontrado correlaciones fuertes en los resultados por lo que se puede decir que la concentración de vanadio no depende de la concentración de hidrocarburos totales en las muestras de suelo, al menos en primer análisis. Se recomienda correlacionar la edad del petróleo con el contenido de TPH y el de



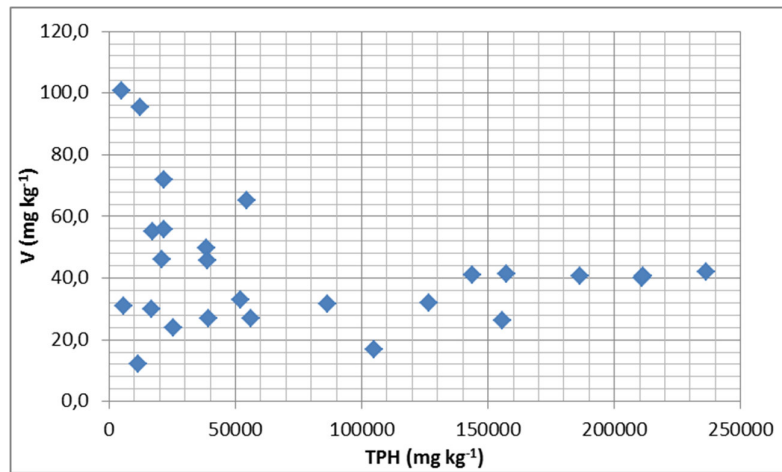
vanadio. Tampoco se puede observar correlación importante entre níquel y vanadio, lo que si ocurre en el petróleo crudo.

**Tabla 14: Vanadio, Níquel y TPH en suelos contaminados.**

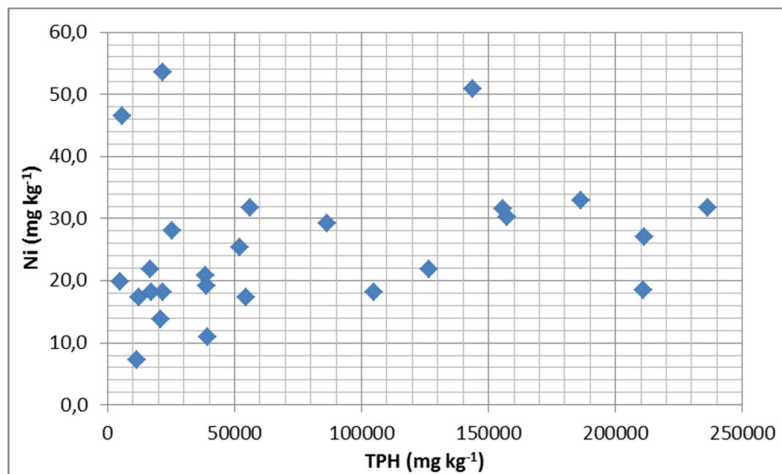
<b>Código Laboratorio</b>	<b>Código Campo</b>	<b>TPH (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>V (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ni (mg kg<sup>-1</sup>)</b>
s1107-032	M1	210994	40,1	18,4
s1108-006	M2	12393	95,3	17,4
s1108-008	M3	39286	26,8	11,0
s1108-009	M4	11615	12,1	7,3
s1108-010	M5	20813	45,9	13,8
s1108-012	M6	5094	100,9	19,9
s1108-014	M7	21608	72,0	18,1
s1108-015	M8	54335	65,2	17,4
s1108-016	M9	38484	49,6	20,8
s1108-017	M10	17146	55,0	18,2
s1108-037	M11	52146	32,8	25,4
s1108-051	M12	17000	29,8	21,9
s1108-052	M13	126698	31,9	21,8
s1108-053	M14	104990	17,0	18,2
s1108-055	M15	186567	40,5	33,0
s1108-056	M16	157489	41,2	30,2
s1108-058	M17	56134	27,0	31,7
s1108-059	M18	86645	31,7	29,2
s1108-060	M19	211486	40,5	27,0
s1108-061	M20	5843	31,0	46,5
s1108-063	M21	21608	55,7	53,6
s1108-072	M22	143721	40,9	50,9
s1108-080	M23	38886	45,7	19,2
s1108-082	M24	25348	24,0	28,1
s1109-001	M25	236156	41,9	31,8
s1109-016	M26	155532	26,3	31,6

**Tabla 15: Correlación entre V, Ni y TPH en suelos contaminados**

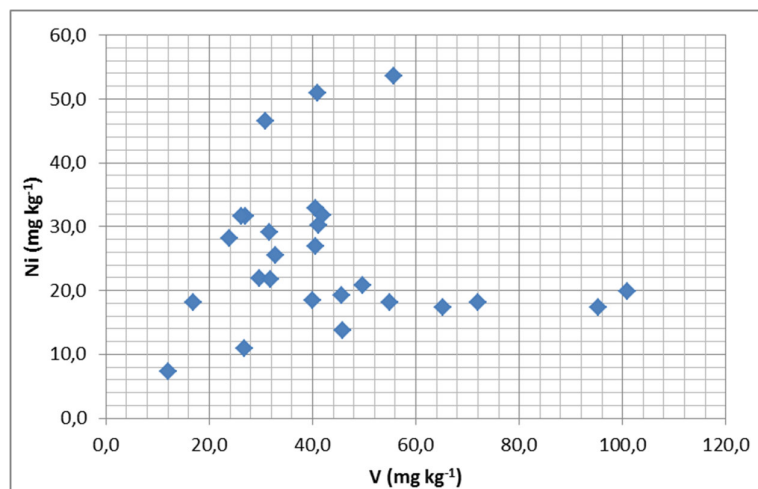
	TPH (mg kg <sup>-1</sup> )	V (mg kg <sup>-1</sup> )	Ni (mg kg <sup>-1</sup> )
TPH (mg kg <sup>-1</sup> )	1		
V (mg kg <sup>-1</sup> )	-0,25	1	
Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	0,24	-0,08	1



**Fig. 23: V vs TPH en suelos contaminados con hidrocarburos.**

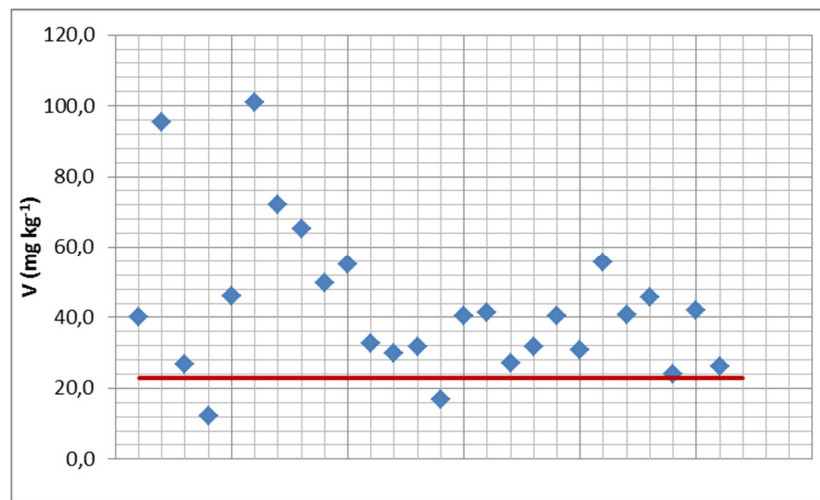


**Fig. 24: Ni vs TPH en suelos contaminados con hidrocarburos.**

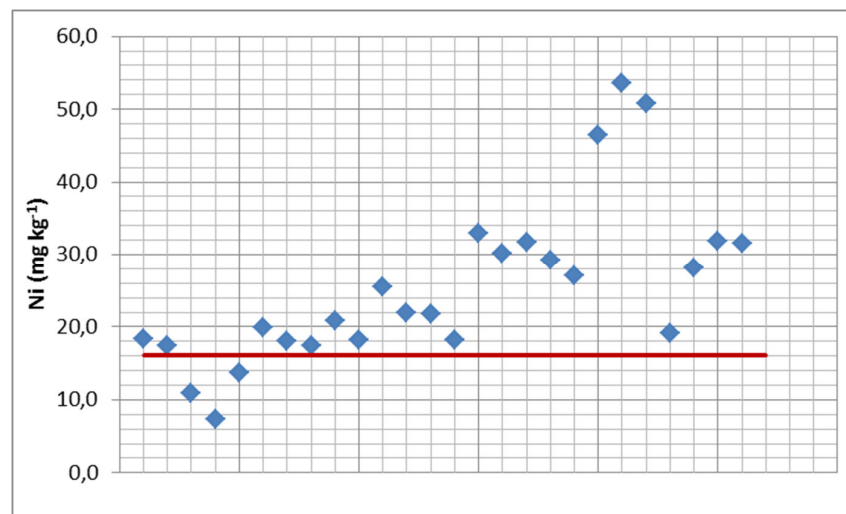


**Fig. 25: Ni vs V en suelos contaminados con hidrocarburos**

Si comparamos los valores obtenidos para vanadio y níquel de los sitios contaminados con la concentración de fondo o background encontrada y reportada en el numeral anterior (Fig. 26, Fig. 27), se puede determinar que existe un enriquecimiento de estos metales en los sitios históricamente contaminados por presencia de hidrocarburos de petróleo.



**Fig. 26: Contenido de V (mg kg<sup>-1</sup>) en suelos contaminados con hidrocarburo en contraste con el contenido de V de fondo (mg kg<sup>-1</sup>).**



**Fig. 27: Contenido de Ni (mg kg<sup>-1</sup>) en suelos contaminados con hidrocarburo en contraste con el contenido de Ni de fondo (mg kg<sup>-1</sup>).**

La acumulación de derrames y los procesos de intemperización del hidrocarburo han determinado el enriquecimiento de vanadio y níquel en suelos contaminados.

Al determinar en Excel si existe diferencia estadística entre los valores de sitios contaminados y los valores encontrados en sitios sin influencia contaminante mediante el test de medias de Student (Tabla 16), se confirmó la procedencia de dos poblaciones diferentes:

**Tabla 16: Prueba t para dos muestras (varianzas desiguales) para determinar diferencia entre medias. Suelos/sedimentos**

	V (mg kg <sup>-1</sup> )	V (mg kg <sup>-1</sup> ) fondo
Media	43,11	22,88
Varianza	451,18	42,63
Observaciones	26	20
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	31	
Estadístico t	4,58	
P(T<=t) una cola	0,000035	
Valor crítico de t (una cola)	1,70	
P(T<=t) dos colas	0,000071	
Valor crítico de t (dos colas)	2,04	

#### **4.7. CONTENIDO DE VANADIO EN AGUAS SUPERFICIALES DE SITIOS CONTAMINADOS.**

Se determinó estadísticamente una diferencia no muy significativa entre los resultados obtenidos de sitios contaminados y valores obtenidos de fondo (Tabla 17). Esto puede ser el resultado de la abundante precipitación en la zona (cerca de 3000 mm anuales), y que hace que el volumen de agua que recorre los esteros sea pasajero y no estacionario, lo que no da oportunidad de mantener un contacto considerable para que se produzcan fenómenos que permitan la liberación de vanadio en el agua.

**Tabla 17: Prueba t para dos muestras (varianzas desiguales) para determinar diferencia entre medias. Aguas superficiales**

	V ( $\mu\text{ L}^{-1}$ ) fondo	V ( $\mu\text{ L}^{-1}$ ) contaminados
Media	0,53525	0,8275
Varianza	0,122567039	0,109711364
Observaciones	20	12
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	24	
Estadístico t	-2,364946226	
P(T<=t) una cola	0,013229354	
Valor crítico de t (una cola)	1,71088208	
P(T<=t) dos colas	0,026458708	
Valor crítico de t (dos colas)	2,063898562	

#### 4.8. PARTICIÓN CRUDO - AGUA DEL VANADIO

El experimento realizado de partición para determinar la masa que puede lixiviar o transportarse desde el petróleo crudo hacia la fase acuosa. Esto podría simular el contacto de un derrame de petróleo crudo con un cuerpo de agua. La cantidad de vanadio que podría pasar a la fase acuosa se incrementa con la disminución del pH y mejora más aún con la adición de un surfactante. La relación de mejora al bajar el pH de 6,5 a 4 tiene una relación entre 5 a 12 aproximadamente (Tabla 18).

**Tabla 18: Contenido de V en la fase acuosa en función del pH en %.**

Muestra	pH		Relación pH4/pH6,5
	4,0	6,5	
<b>Crudo 1</b>	39,4	8,1	4,9
<b>Crudo 2</b>	117,4	19,2	6,1
<b>Crudo 3</b>	75,6	6,0	12,6
<b>Crudo 4</b>	100,2	8,3	12,1
<b>Crudo 5</b>	48,3	5,2	9,3

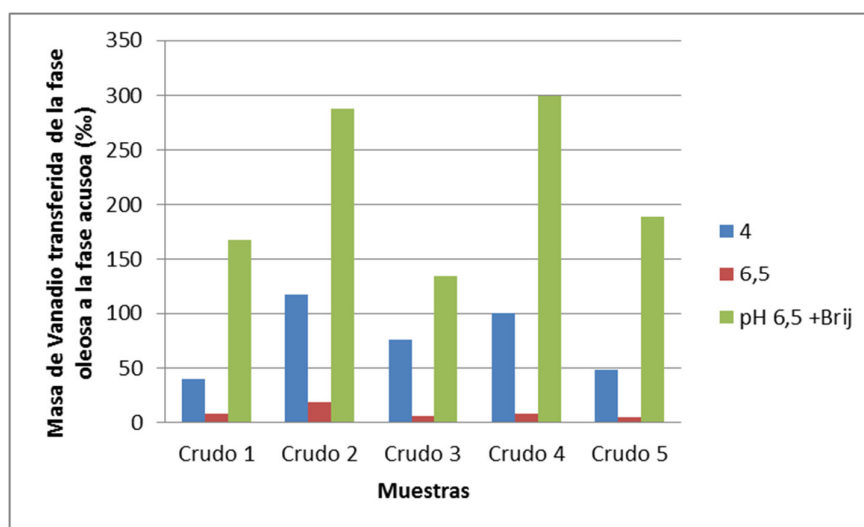
Descargas ácidas, entonces podrían liberar más vanadio de la masa de petróleo crudo.

Al añadir un surfactante, la lixiviación a la fase acuosa mejoró (Tabla 19), sin embargo se produjo en casi todos los casos emulsión, por lo que la fuente para la mayor extracción tiene aportes de ella.

**Tabla 19: Vanadio en la fase acuosa por adición de surfactante en %.**

Muestra	pH 6,5	pH 6,5 + Brij	Relación
Crudo 1	8,1	168,2	20,8
Crudo 2	19,2	287,6	15,0
Crudo 3	6,0	134,6	22,4
Crudo 4	8,3	299,6	36,1
Crudo 5	5,2	189,2	36,4

La adición de surfactante podría simular la presencia de químicos de este tipo e incluso contenidos de sustancias húmicas y materia orgánica en el agua.



**Fig. 28: Transferencia de masa de vanadio desde la fase oleosa a la acuosa en diferentes condiciones en %.**

Utilizando estos datos y los anteriores obtenidos se puede estimar la cantidad máxima que podría depositarse en el ambiente luego de un derrame de hidrocarburos sobre un cuerpo de agua, asumiendo un recorrido estándar y una mezcla completa:

<i>Concentración promedio de vanadio en el petróleo crudo</i>		99 mg kg <sup>-1</sup>
<i>Densidad relativa promedio del petróleo crudo</i>		0,8862) g mL <sup>-1</sup> (28 °API)
<i>Concentración promedio de vanadio en el petróleo crudo</i>		88 mg L <sup>-1</sup> o g m <sup>3</sup>
<i>Lixiviación de V de la fase oleosa a la fase acuosa en condiciones normales (1)</i>		9,4 ‰
<i>Lixiviación de V de la fase oleosa a la fase acuosa en condiciones ácidas (2)</i>		76,2 ‰
<i>Lixiviación de V de la fase oleosa a la fase acuosa con surfactante (3)</i>		298,3 ‰
<i>Ancho (m)</i>		6
<i>Profundidad (m)</i>		1,25
<i>Largo(m)</i>		500
<i>Volumen (m<sup>3</sup>)</i>		3750
<i>Derrame (BLS)</i>		20,0
<i>Derrame (m<sup>3</sup>)</i>		3,2
<i>Masa de vanadio contenida en el petróleo derramado</i>	279,0	Conc. (µg L <sup>-1</sup> )
<i>Masa de vanadio que pasa a la fase acuosa (1)</i>	2,6	0,7
<i>Masa de vanadio que pasa a la fase acuosa (2)</i>	21,3	5,7
<i>Masa de vanadio que pasa a la fase acuosa (3)</i>	83,2	22,2

Se esperaría en este caso una concentración de vanadio en el agua de máximo 0,022 mg L<sup>-1</sup> (22 ppb), asumiendo una mezcla completa y la presencia de surfactantes. Si se considera valores más reales como una tasa de mezcla del 10% y lixiviación en condiciones normales se esperará una concentración de 0,07 µg L<sup>-1</sup> (0,07 ppb), lo que quiere decir que el vanadio pasa muy difícilmente a la fase acuosa. No se han tomado en cuenta otros factores como evaporación, capacidad de emulsión, envejecimiento del crudo, etc., debido a que sería ya un estudio de modelización.

Por otro lado, en suelo la liberación y acumulación de V desde la masa de hidrocarburo depende de la intemperización y de la reiteración de un evento de derrame.

#### 4.9. RELACIÓN WQI CON LA CONCENTRACIÓN DE VANADIO.

Se tomaron muestras de agua superficial de un sitio con impacto de actividades petrolera, se determinó el WQI (índice de calidad de agua) utilizando 5 parámetros y valores utilizados en sistemas hídricos de estudios anteriores y se obtuvieron los siguientes resultados (Tabla 20) al compararlos con la concentración de vanadio encontrada en el agua.

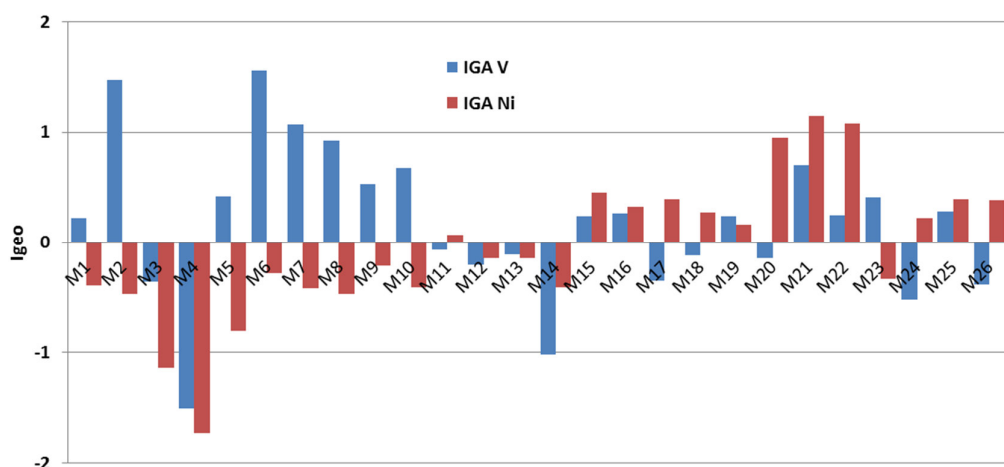
**Tabla 20: Correlación entre el WQI y vanadio en muestras de agua de sitio con impacto de actividad petrolera**

QWI PRODUCTO	VALORACIÓN	V ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
34,58	MALA	0,51
44,65	MALA	1,23
52,57	MEDIA	0,68
42,74	MALA	0,23
42,26	MALA	0,98
44,56	MALA	1,18
44,37	MALA	1,03
57,30	MEDIA	0,68
55,06	MEDIA	0,49
40,56	MALA	1,08
34,77	MALA	0,65
39,34	MALA	1,21

Se determinó que el agua contiene concentraciones más altas que las encontradas en las muestras destinadas para valores de fondo, sin embargo no hay correlación entre el WQI y la concentración de vanadio.

En el caso de índice de geoacumulación (Fig. 29) la mayoría de datos obtenidos se encuentran como “no contaminado” y “contaminación moderada” (valor  $<2$ ).





**Fig. 29: Igeo: V y Ni para muestras contaminadas.**

#### 4.10. VANADIO EN TEJIDO DE PECES.

No se detectó vanadio ( $< 0,038 \mu\text{g kg}^{-1}$  de tejido vivo) en la muestra de pez recolectada. Para el níquel el resultado fue de  $0,53 \mu\text{g kg}^{-1}$  de tejido vivo. Otros metales analizados se encuentran en la Tabla 21.

Comparando estos valores con los obtenidos en la laguna de Unare (Anzoátegui-Venezuela) por Arístide, Senior, Fermín, Martínez, Castañeda, & González (2008),  $0,14 \text{ mg kg}^{-1}$  a  $1,94 \text{ mg kg}^{-1}$  para Ni;  $0,12 \text{ mg kg}^{-1}$  a  $0,28 \text{ mg kg}^{-1}$  para Pb;  $0,04 \text{ mg kg}^{-1}$  a  $0,88 \text{ mg kg}^{-1}$  para Cd, los valores obtenidos en este estudio son mucho menores.

**Tabla 21: Metales en músculo de *Piaractus brachipomus* en piscícolas de sitios cercanos a infraestructura petrolera**

	Plomo	Níquel	Cadmio	Vanadio
$\mu\text{g kg}^{-1}$ tejido vivo	9,597	0,533	0,202	$<0,038$
$\mu\text{g kg}^{-1}$ peso seco (lío-filizado)	43,706	2,428	0,919	$<0,173$

#### 4.11. PROPUESTA PARA VALORES GUÍA PARA VANADIO PARA LA REGIÓN AMAZÓNICA ECUATORIANA.

Con los datos obtenidos en:

- Línea base en aguas y suelos;
- Concentraciones resultantes de las muestras recolectadas en sitios contaminados
- El experimento que determina la cantidad de vanadio que lixiviaría en ciertas condiciones
- La aplicación del  $I_{geo}$ ,

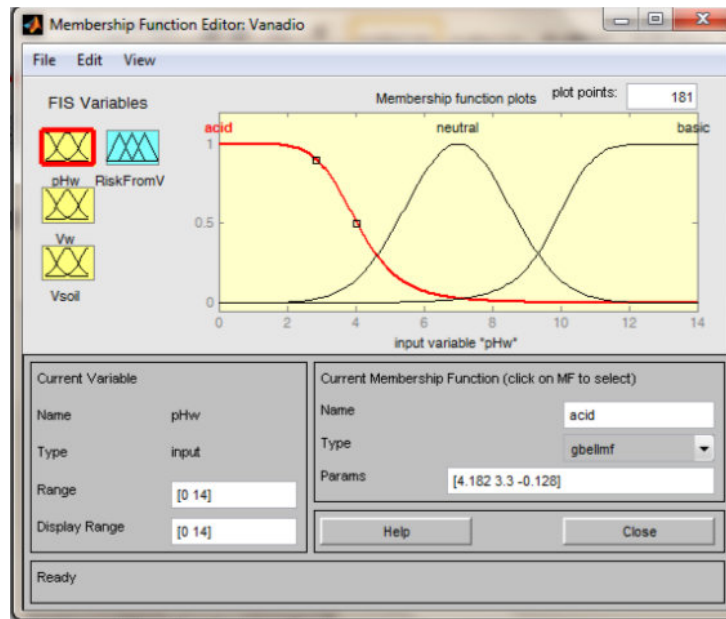
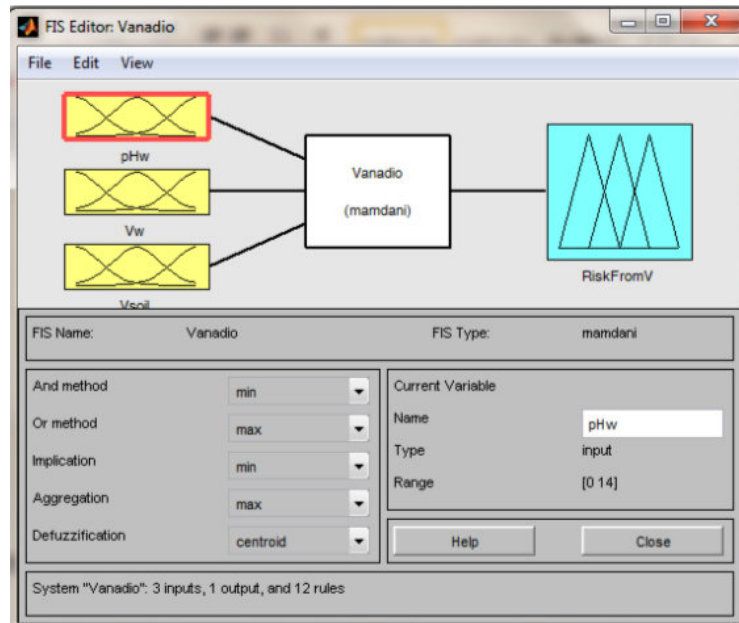
Se propone valores guía para determinar si el vanadio encontrado es de origen petrolero, en aguas superficiales y suelo de la región amazónica. Que se indican en la Tabla 22:

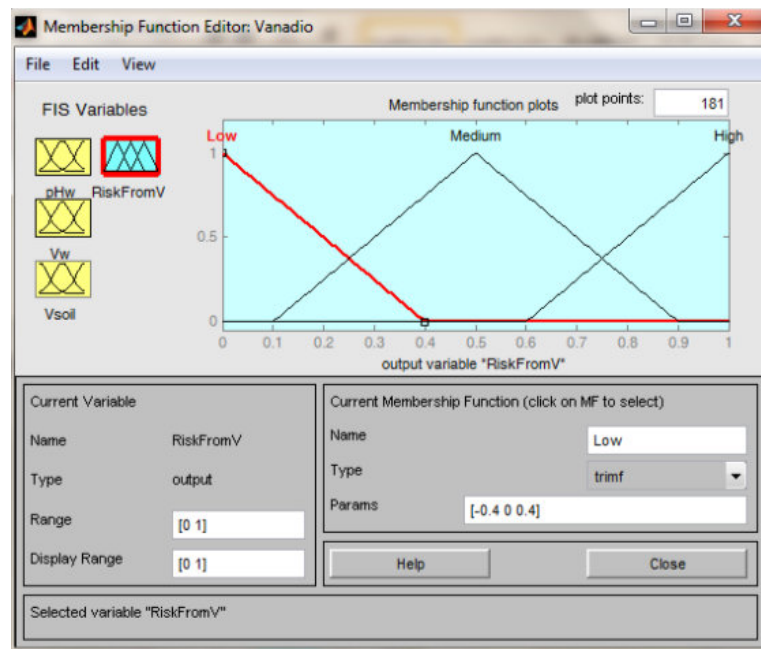
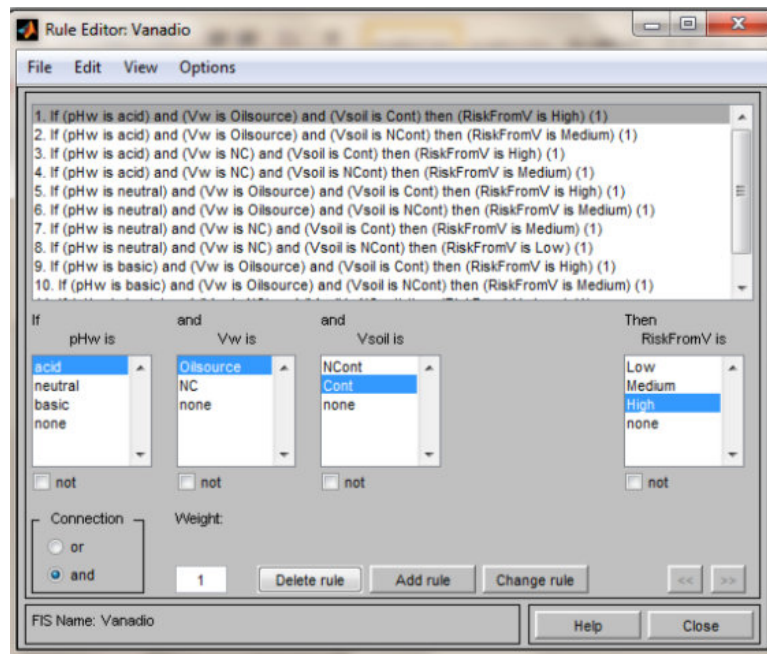
**Tabla 22: Propuesta de valores de vanadio como permisibles**

Matriz	Valor de fondo	Criterio Propuesto
Aguas superficiales	0,54 $\mu\text{g L}^{-1}$	2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$
Suelo	23 $\text{mg kg}^{-1}$	100 $\text{mg kg}^{-1}$

Sin embargo se debería complementar con experimentos de biodisponibilidad y de toxicidad a organismos indicadores locales para complementar la información. Estos estudios están fuera del alcance del presente estudio. Se propone estos valores, en primer lugar para el agua superficial, porque de acuerdo a lo expuesto previamente un valor de 5 ppb en el agua determinaría ya la existencia de un problema asociado a derrames de petróleo. En el caso de suelo, se toma el valor de 100 debido a que considerando el valor de fondo y los lineamientos del  $I_{geo}$ , éste representaría una acumulación del metal importante.

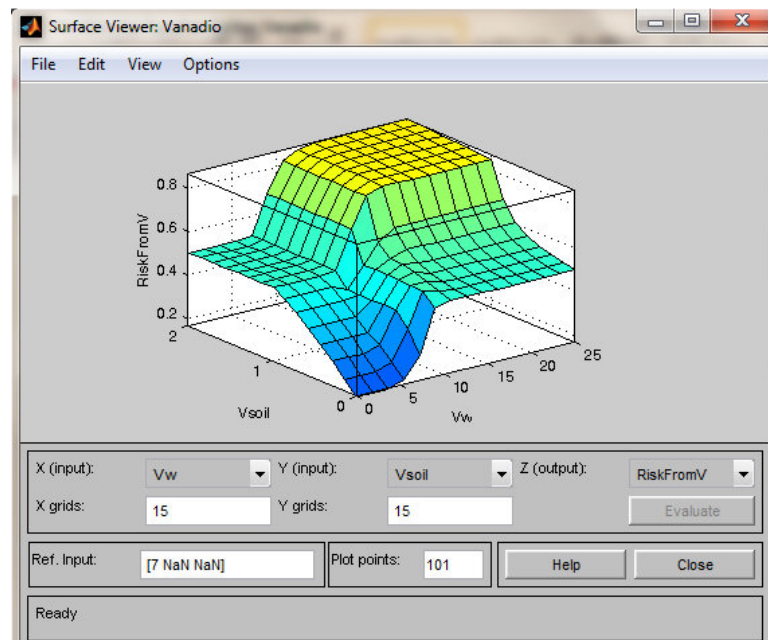
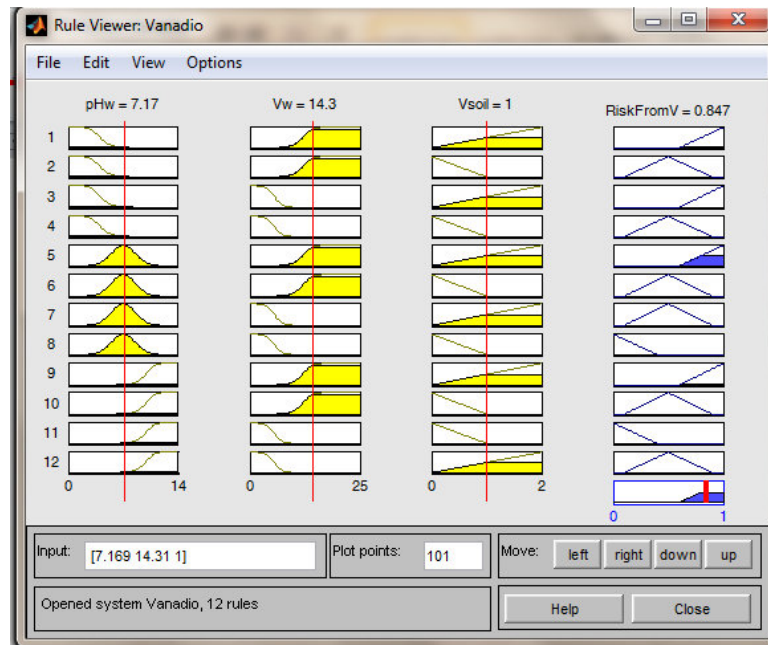
## 4.12. EVALUACIÓN DEL RIESGO POR LA PRESENCIA DE VANADIO MEDIANTE LÓGICA DIFUSA.





**Fig. 30: Aplicación de Fuzzy Logic para determinar riesgo por V**

Se obtiene (Fig. 30, 31) la modelación que ratifica el uso de la concentración de vanadio como indicador de contaminación petrolera. Se puede distinguir la modelización del riesgo en función de las variables consideradas.



**Fig. 31: Resultados de la modelización con Fuzzy Logic**

## CAPITULO V:

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1. CONCLUSIONES

- En los análisis sobre las muestras de petróleo crudo, se encontró una correlación alta entre la concentración de vanadio y níquel ( $r=0,95$ ). Aplicando el resultado de la relación de concentraciones V/Ni se encontró que ésta es cercana a 4, lo que indica que es un petróleo crudo joven y en condiciones reductoras. Se encontró correlación entre la concentración de vanadio en el petróleo crudo y algunas de sus propiedades tales como viscosidad ( $r=0,78$ ), densidad API ( $r=0,58$ ) y contenido de azufre ( $r=0,55$ )
- Luego del análisis en sitios sin aparente influencia antropogénica directa, se ha determinado un valor de línea base o fondo de  $0,54 \mu\text{g L}^{-1}$  para vanadio en aguas superficiales y un valor de  $22,9 \text{ mg kg}^{-1}$  para suelos.
- En las muestras recolectadas en sitios con impacto por operación hidrocarburífera o con alto contenido de hidrocarburos totales de petróleo, no se encontró una correlación entre vanadio y níquel; se halló una correlación, tan solo una medianamente apreciable entre TPH (total petroleum hydrocarbons) con vanadio ( $r=0,25$ ). Sin embargo, se determinó la existencia de un enriquecimiento de los valores de concentración de vanadio y níquel con respecto a valores de fondo, tanto en aguas como en suelos.
- En los ensayos de laboratorio de partición de vanadio entre fase oleosa y la fase acuosa, se encontró que el vanadio es un elemento que permanece en el

petróleo crudo, seguramente por la forma de porfirina estable en la que se encuentra, lo que determina que a la fase acuosa en condiciones normales la cantidad del elemento sea mínima. También se confirmó que la disminución de pH y mejor, con la presencia de surfactantes, puede determinar una mayor cantidad de vanadio en la fase acuosa cuando está en contacto con petróleo crudo. Con estas premisas se pueden hacer estimaciones aproximadas de balance de masas para determinar concentraciones residuales de vanadio en el ambiente luego de un derrame de petróleo crudo.

- No se encontró relaciones con la concentración de V cuando se aplicó un índice de calidad de agua (WQI) a muestras de agua superficial recolectadas de sitios con influencia o impacto petrolero.
- Al aplicar el índice de geoacumulación ( $I_{geo}$ ) para V con los datos obtenidos en este estudio, se halló que la mayoría de las muestras tenía valores menores a 2 (no contaminado a contaminación moderada) dentro de la escala que se ha especificado para este índice.
- En tejido muscular de la especie de pez recolectada (cachama) en el mercado local y que se conoce que proviene de sitios expuestos a la operación petrolera, se obtuvieron valores menores al límite de detección para vanadio, sin embargo se detectó presencia de Ni, Cd, Pb pero en concentraciones menores a las reportadas por la literatura para esta especie.
- Se propone en función de los valores obtenidos en este estudio, que las concentraciones de vanadio, que pueden indicar contaminación de origen o impacto por liberación de hidrocarburos, pueden ser 2,5  $\mu\text{g/l}$  en aguas superficiales y 100  $\text{mg kg}^{-1}$  en suelos o sedimentos.

- Empleando el modelo Fuzzy Logic del software comercial MATLAB se demostró la utilidad de la presencia de vanadio en determinar riesgo ambiental.
- El vanadio debido a la capacidad mínima de pasar al ambiente en condiciones normales, su sola presencia en sitios contaminados puede ser indicador de contaminación por fuentes asociadas a la explotación petrolera.
- Con los resultados obtenidos se confirma que el elemento vanadio es un metal asociado a la explotación petrolera, operaciones e impactos.

## **5.2. RECOMENDACIONES**

- Determinar correlaciones entre la concentración de vanadio, níquel, otros indicadores y bioindicadores de contaminación o degradación de hidrocarburos.
- Realizar mayores estudios, incluidos de salud, en todas las áreas relacionadas a este trabajo para determinar si existen actualmente efectos del vanadio en la salud humana en zonas de explotación petrolera.
- Analizar vanadio en material particulado proveniente de emisiones a la atmósfera de fuentes fijas debido a que son fuente importante de este metal.
- Determinar las formas de vanadio acuoso, más tóxicas y de mayor afinidad al tejido vivo humano o animal.
- Construir un modelo más completo y complejo de las interacciones entre variables que determinen un mejor uso de la lógica difusa para la cuantificación del riesgo químico al ambiente.



- Buscar otras zonas con antecedentes de contaminación petrolera y estudios previos para investigar la presencia de vanadio, tomando en cuenta también las propiedades del petróleo crudo asociadas.

## BIBLIOGRAFÍA

- Abubakr, F., Basta, J., & Ahmad, S. (2010). Genetic origin, thermal maturation, paleoenvironment and classification of some crude oils from the western desert, egypt, by aid of organic and inorganic geochemistry. *International Journal of Academic Research*, 2(2).
- Abu-Elgheit, M., El-Gayar, M., & Hegazi, A. (1998). Application of Petroleum Markers to Geochemical and Environmental Investigations. *Energy Sources*, 20(1).
- Adebowale, K., Agunbiade, F., & Olu-Owolabi, B. (2008). Fuzzy comprehensive assessment of metal contamination of water and sediments in Ondo Estuary, Nigeria. *Chemistry and Ecology*, 24(4), 269-283.
- Andrade, M., Covell, o. E., Vega, F., & Marcet, P. (2004). Effect of the Prestige Oil Spill on Salt Marsh Soils on the Coast of Galicia (Northwestern Spain). *Journal of Environmental Quality*, 33(6), 2103-2110.
- Arístide, M., Senior, W., Fermín, I., Martínez, G., Castañeda, J., & González, A. (2008). Cuantificación de las concentraciones de metales pesados en tejidos de peces y crustáceos de la Laguna de Unare, estado Anzoátegui, Venezuela. *Revista Científica*, 18(1), 73-86.
- Asami, S., & Saitoh, K. (2006). Prediction of the Octanol/Water Partition Coefficients of Petroporphyrin Model Compounds. *Chemistry Letters*, 35(2), 196.
- ATSDR. (1995). *Reseña Toxicológica del Vanadio*. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades.

- ATSDR. (2009). *Draft Toxicological Profile for Vanadium*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry., U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES.
- Badillo Carrete, A. (2004). *Hidrotratamiento del petróleo crudo tipo Maya*. Tesis Licenciatura, Universidad de las Américas, Escuela de Ingeniería, Puebla.
- Barwise, A. (1990). Role of nickel and vanadium in petroleum classification. *Energy & Fuels*(4), 647–652.
- Bouhamra, W., & Jassem, F. (1994). Estimation of the mass transfer coefficients and diffusion coefficients of nickel and vanadium in Kuwait crude oils: Prediction of long term leaching under simple experimental conditions. *Environmental Technology*, 15(7), 645-656.
- Branthaver, J. (1987). Application of Metal Complexes in Petroleum to Exploration Geochemistry. En *Metal Complexes in Fossil Fuels* (págs. 84–99). American Chemical Society.
- Cannevari, G., & Fiocco, R. (1997). Crude oil vanadium and nickel content can predict emulsification tendency. *International Oil Spill Conference*.
- Cantú, R., Stencel, J., Czernuszewicz, R., Jaffe, P., & Lash, T. (2000). Surfactant-Enhanced Partitioning of Nickel and Vanadyl Deoxophylloerythroetioporphyrins from Crude Oil into Water and Their Analysis Using Surface-Enhanced Resonance Raman Spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, 34(1), 192-198.
- Chiffolleau, J. (2004). Nickel And Vanadium Contamination Of Benthic Invertebrates Following The “Erika” Wreck. *Aquatic Living Resources*(17), 273–280.

- Crans, D., & Tracey, A. (1998). The Chemistry of Vanadium in Aqueous and Nonaqueous Solution, In Vanadium Compounds. *American Chemical Society*.
- Douglas, G. (2005). BTEX, Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, Contenido de Metales Traza y Propiedades Características de los Crudos del Ecuador. En F. Morales, *Inspección Judicial Estación Producción Lago Agrio Norte*.
- El-Moselhy, K. (2006). Distribution of vanadium in bottom sediments from the marine coastal area of the Egyptian Seas. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 32(1), 12-21.
- Elsamoual, M. (2001). *Evaluation of some Chemical And Physical Parameters of Sudanese Crude Oil*. Thesis of Master of Science in Chemistry, University of Al Neelain, Faculty of Science & Technology, Sudan.
- Ergalieva, K., Bakirova, S., & Ospanova, S. (1992). Distribution of vanadium and nickel in crudes from the prorva zone of Kazakhstan. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 28(12).
- F., A., Basta, J., & Ahmad, S. (2010). Genetic origin, thermal maturation, paleoenvironment and classification of some crude oils from the western desert, egypt, by aid of organic and inorganic geochemistry. *International Journal of Academic Research*, 2.
- Fausnaugh, J. (2002). *Nickel and Vanadium: Using trace metal for anomaly identification and characterization*. GEOTECH.
- Ferraro, D., Ghersa, C., & Sznajder, G. (2003). Evaluation of environmental impact indicators using fuzzy logic to assess the mixed cropping systems of the Inland Pampa, Argentina. *Agriculture, Ecosystems and Environment*(96), 1-18.
- García, G. (2006). El vanadio, un elemento ambiguo. *Acta Toxicologica*, 14(2), 32-36.

- Gómez, J., Ross, J., & Otero, M. (2006). Determinación de vanadio por espectrometría de absorción atómica en fuel oils. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 31(1).
- Gutiérrez, J., Riss, W., & Ospina, R. (2004). Lógica Difusa como herramienta para Bioindicación de la Calidad del Agua con Macroinvertebrados Acuáticos en la Sabana de Bogotá – Colombia. *Caldasia*, 26(1), 161-172.
- Hara, S. (2002). Technical lessons learnt from the Erika incident and other oil spills. *CEDRE*. Brest.
- Khalaf, F., Literathy, V., & Anderlini, V. (1982). Vanadium as a tracer of oil pollution in the sediments of Kuwait. *Hydrobiologia*, 91-92(1), 147-154.
- Liu, L., Hao, R., & Cheng, S. (2003). A Possibilistic Analysis Approach for Assessing Environmental Risks from Drinking Groundwater at Petroleum-Contaminated Sites. *Journal of Environmental Informatics*, 2(1), 31-37.
- Mat, H., Samsuri, A., Aizan, W., Rahman, A., & Ilyani, S. (2006). *Study on demulsifier formulation for treating malaysian crude oil emulsion*. Universiti Teknologi Mala, Department of Chemical Engineering Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering, Mala.
- Moreno, D., González, M., Manzanilla, J., Briceño, O., Parra, A., & Granadillo, V. (2001). Niveles de vanadio y parámetros hematológicos en una muestra poblacional juvenil de la ciudad de Maracaibo, Venezuela. *CIENCIA*, 9(4), 474-485.
- Musa, M., Marcus, M., & Elghondy, A. (1995). Neutron activation analysis of major and trace elements in crude petroleum. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 198(1), 17-22.

- Ocampo, W. (2008). *On the development of decision-making systems based on fuzzy models to assess water quality in rivers*. Universitat Rovira i Virgili, Graduate Studies in Chemical and Process Engineering Department of Chemical Engineering, Tarragona.
- Oluwole, A., Asubiojo, O., Nwachukwu, J., Ojo, J., Ogunsola, O., Adejumo, J., . . . Grimm, C. (1993). Neutron Activation Analysis of Nigerian Crude Oils. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 168(1), 145-152.
- Osuji, L., & Adesiyun, S. (2005). Extractable hydrocarbons, nickel and vanadium contents of Ogbodo-Isiokpo oil spill polluted soils in Niger Delta, Nigeria. *Environmental Monitoring Assessment*, 110(1-3), 129-139.
- Picón, H., Centeno, A., & Pantoja, E. (2008). Morphological Classification Of Coke Formed From The Castilla And Jazmín Crude Oils. *Ciencia, Tecnología y Futuro*, 3(4).
- Rivaro, P., & Frace, R. (1997). Determination of trace amounts of vanadyl porphyrin in marine mussel tissues by high-performance liquid chromatography with both ultraviolet/visible and inductively coupled plasma atomic emission spectrometric detection. *Analyst*, 122(10), 1069-1072.
- Robertiello, A., Petrucci, F., Angelini, L., & Olivieri, R. (1983). Nickel and vanadium as biodegradation monitors of oil pollutants in aquatic environments. *Water Research*, 17(5), 497-500.
- Rodríguez, J., & Altamirano, M. (2006). Vanadio: Contaminación, Metabolismo y Genotoxicidad. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 22(4), 173-189.
- Ruiz, G. (2007). Efectos de la inhalación del vanadio en diente (esmalte y dentina). Modelo en ratón. *IX Congreso Nacional de Microscopía*. Guanajuato.

- Saitoh, K., Tanji, H., & Zheng, Y. (2011). Practical Approach to Chemical Speciation of Petroporphyrins. *The Japan Society for Analytical Chemistry*, 17.
- Sasaki, T., Masami, I., & Shigeaki, H. (1998). Vanadium as an Internal Marker to Evaluate Microbial Degradation of Crude Oil. *Environmental Science and Technology*, 32(22), 3618-3621.
- Tocco, R., Escobar, M., Ruggiero, A., & Galárraga, F. (1995). Geochemistry of oil seeps and rock samples of the Early Tertiary section from the North Andean Flank of the Venezuelan Andes. *Organic Geochemistry*(23), 311-327.
- Tracey, A., Willsky, G., & Takeuchi, E. (2007). *Vanadium: chemistry, biochemistry, pharmacology, and practical applications*. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Tudares, C., & Villalobos, H. (1998). Determinación de la Concentración de Vanadio en Alimentos Procedentes de la Costa Oriental del Lago de Maracaibo. *Inv. Clínicas*(39), 29-38.
- UNIDA - CONAPRIS - ATA. (2006). *Epidemiología del Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico en la República Argentina*. Buenos Aires.
- Vargas, J., & Ramírez, M. (1996). Pruebas de toxicidad aguda CL 50-96 con Vanadio y Níquel, en *Piaractus brachipomus* Cuvier, (Pisces: Cypriniformes) y *Oreochromis* sp. *Trewavas*, (Pisces: Perciformes) especies ícticas de importancia comercial de los llanos orientales de Venezuela. *Boletín Científico INPA*(4), 183-203.
- Venkataraman, B., & Sudha, S. (2005). Vanadium Toxicity. *Asian Journal Exp. Science*, 19(2), 127-134.
- Wang, Z., & Fingas, M. (1999). Identification of sources of unknown spilled oil. *International Oil Spill Conference*.

Zaqui, M., Sharaf, N., & Osfor, M. (2007). Effect of Vanadium Toxicity on Biochemical, Haematological and Clinicopathological Changes in *Clarias lazera* present in the River Nile. *American Eurasian Journal of Agriculture & Environment*, 2(6), 741-745.



## GLOSARIO

**CONCENTRACIÓN DE FONDO:** la concentración ambiente debida al aporte de otras fuentes distintas a las analizadas. Puede ser fruto del aporte de fuentes naturales, otras fuentes que contribuyan a la contaminación ambiental en la zona de estudio, identificadas o no. Puede ser la concentración de una especie dada en un área prístina en la cual los inputs antropogénicos son despreciables.

**COEFICIENTE DE DISTRIBUCIÓN:** (coeficiente de partición o reparto) es el cociente o razón entre las concentraciones de esa sustancia en las dos fases de la mezcla formada por dos disolventes inmiscibles en equilibrio. Por tanto, ese coeficiente mide la solubilidad diferencial de una sustancia en esos dos disolventes.

**COMPUESTO DE COORDINACIÓN:** está formado generalmente por un ión denominado complejo y uno o varios contraiones. El interés de los compuestos de coordinación reside generalmente en las propiedades químicas y físicas del ión complejo, que además de tener unas propiedades químicas muy importantes, presenta propiedades físicas de gran interés, como un intenso color característico de cada complejo, una estructura cristalina bien definida e importantes propiedades magnéticas. Un ión complejo es un sistema cargado formado por un catión metálico central (generalmente un metal de la serie de transición, con una capa electrónica d parcialmente llena) y una esfera de coordinación formada por iones moleculares (p.ej CN<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, EDTA o ión etilendiamintetraacetato), átomos ionizados (p.ej F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) o moléculas neutras como el agua, amoníaco, monóxido de carbono. A las especies que forman la esfera de coordinación en el complejo se les denomina ligandos

**ESTADO DE OXIDACIÓN:** Se define como la suma de cargas eléctricas positivas y negativas de un átomo, lo cual indirectamente indica el número de electrones que tiene el átomo.

**ÍNDICE DE GEOACUMULACIÓN ( $I_{geo}$ ):** definido por Müller (1990) como medida cuantitativa de contaminación del metal en sedimentos acuáticos. Los índices de geoacumulación relacionan la concentración total de metal de la muestra de interés con la concentración de origen natural del mismo metal.

**ÍNDICE DE CALIDAD DE AGUA (ICA o WQI):** desarrollado por Horton (1970) es básicamente un medio matemático para transformar grandes cantidades de datos en un número simple que representa el nivel de calidad de agua en una cuenca, lago o corriente de agua mientras se elimina la evaluación subjetiva, luego de Horton, un número considerable de WQI fueron desarrollados.

**MATLAB:** es un entorno de computación y desarrollo de aplicaciones totalmente integrado orientado para llevar a cabo proyectos en donde se encuentren implicados elevados cálculos matemáticos y la visualización gráfica de los mismos. MATLAB integra análisis numérico, cálculo matricial, proceso de señal y visualización gráfica en un entorno completo y de fácil expresión.

**METAL TRAZA O PESADO:** Químicamente corresponden a los elementos de transición, pero también se incluyen elementos no metálicos, tales como Al (III); Pb(IV); As(V), Se(VI), tienen una densidad  $> 5 \text{ g/cm}^3$ . Su concentración en sedimentos es muy baja ( $< 0,1\%$ ). Son esenciales y tóxicos.

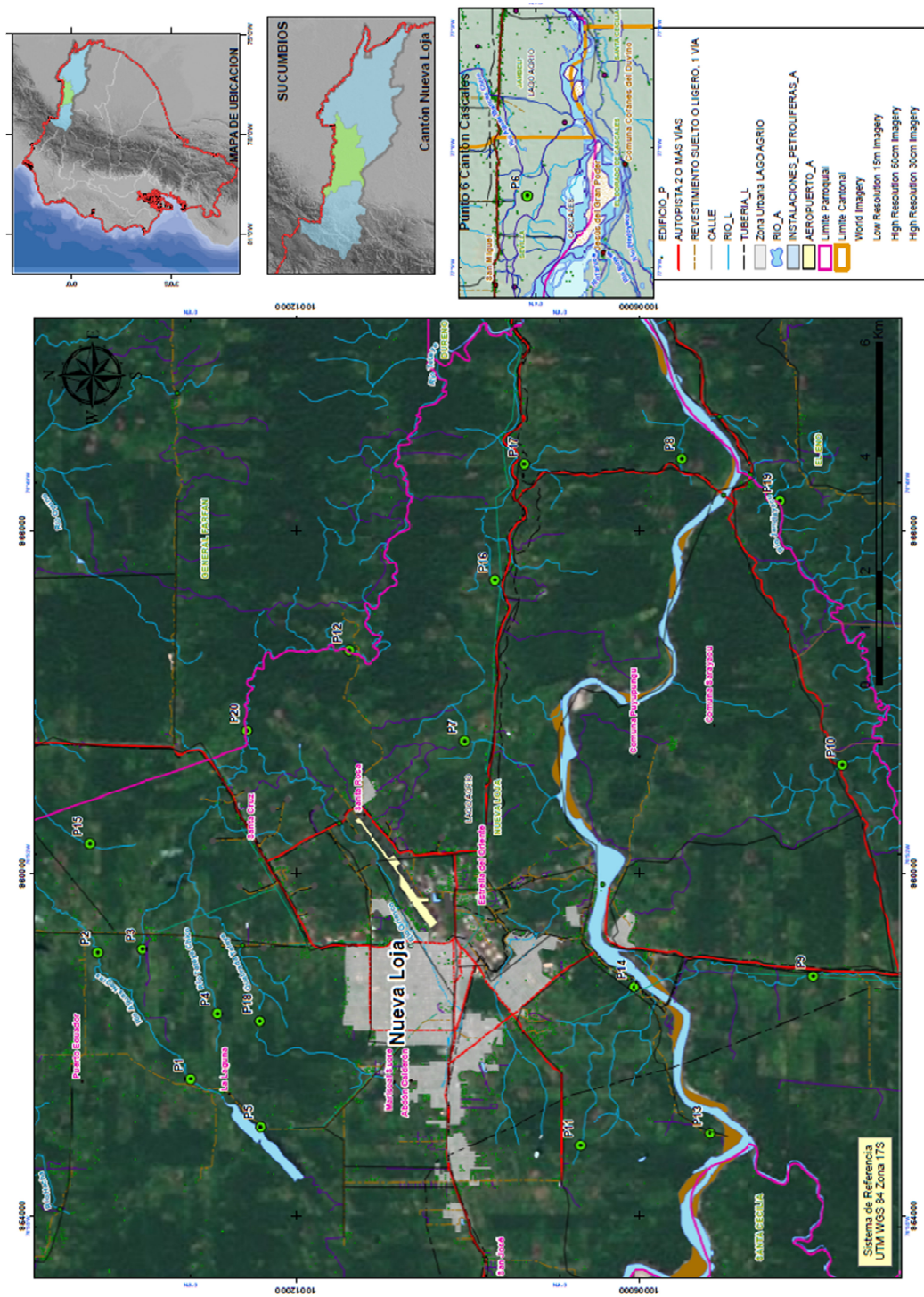
**PORFIRINA:** Están compuestas por un anillo tetrapirrólico con sustituyentes laterales y un átomo metálico en el centro, unido mediante cuatro enlaces de coordinación. Se clasifican basándose en los sustituyentes laterales del anillo, de

modo que se distinguen mesoporfirinas, uroporfirinas, etioporfirinas y protoporfirinas.

**RIESGO AMBIENTAL:** probabilidad de ocurrencia de un fenómeno que afecta directa o indirectamente al ambiente. Peligro ambiental al que se le asocia una probabilidad e suceso y una gravedad para sus consecuencias.

**SURFACTANTE:** (tensoactivos o tensioactivos) son sustancias que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases.

## ANEXO 1: UBICACIÓN GEOGRÁFICA GENERAL DE LOS PUNTOS DE MUESTREO

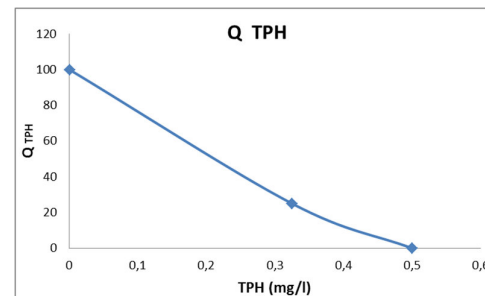
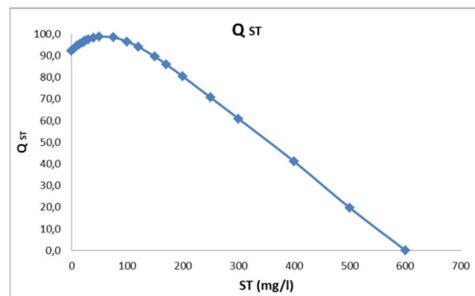
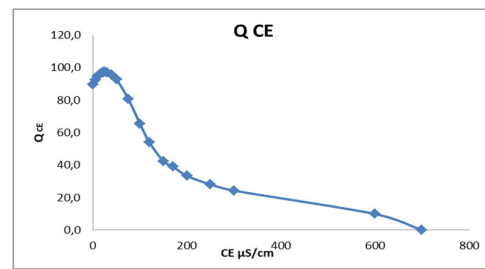
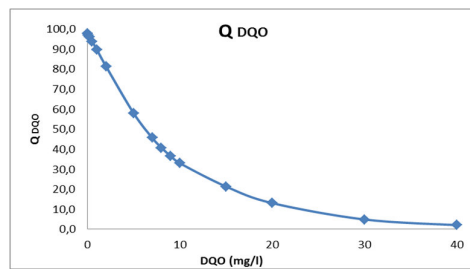
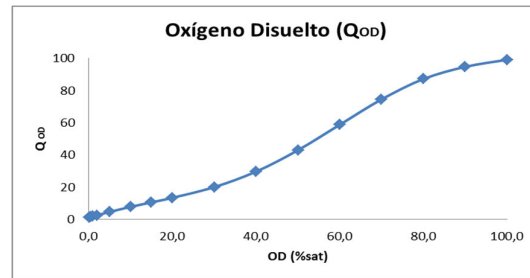
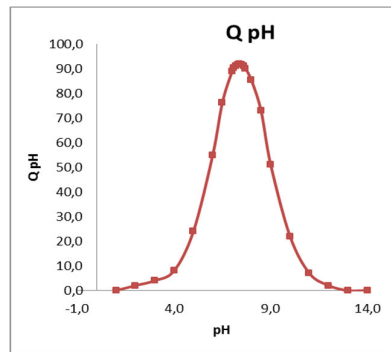


## ANEXO 2: DESARROLLO DEL WQI

### a) Pesos (W) de los parámetros

Parámetro	Unidades	W
Potencial Hidrógeno (pH)	unid. de pH	0,175
Oxígeno Disuelto (OD)	% de sat.	0,175
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	mg L <sup>-1</sup>	0,150
Conductividad Eléctrica (CE)	μS/cm	0,175
Sólidos Totales (ST)	mg L <sup>-1</sup>	0,125
Hidrocarburos Totales (TPH)	mg L <sup>-1</sup>	0,200
<b>TOTAL</b>		<b>1,000</b>

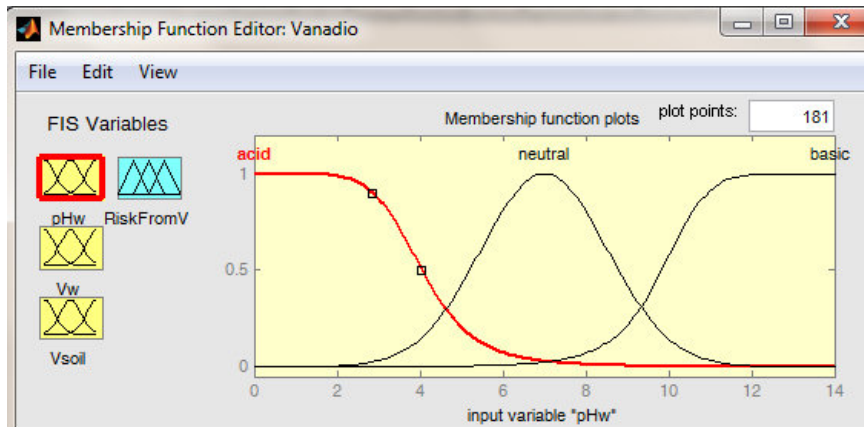
### b) Calificación (Q) de los parámetros



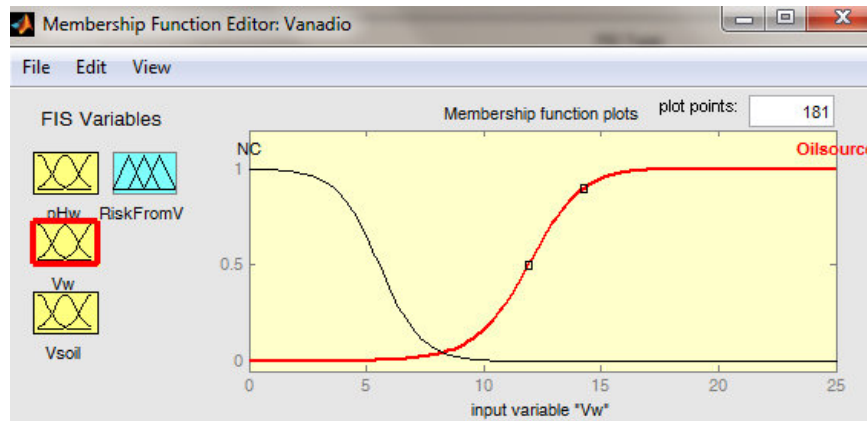
### ANEXO 3: DETALLE DE LA PROPUESTA DE MEDICIÓN DE RIESGO POR VANADIO CON FUZZY LOGIC.

#### a) Funciones de Membresía

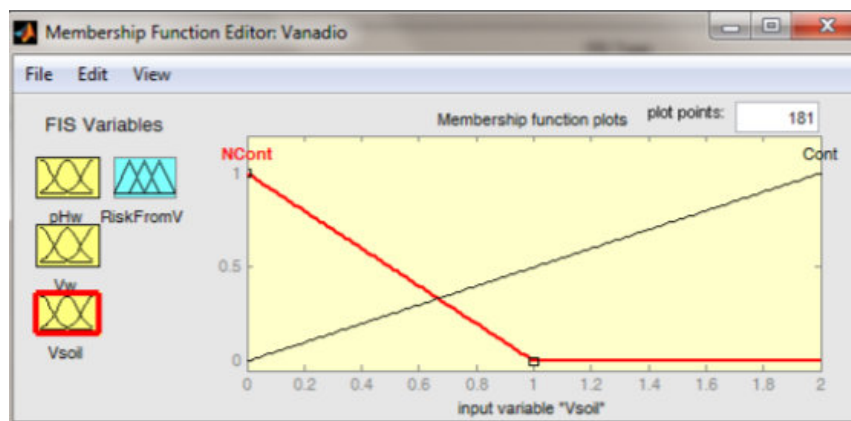
- pH



- Vanadio en agua



- Vanadio en suelo

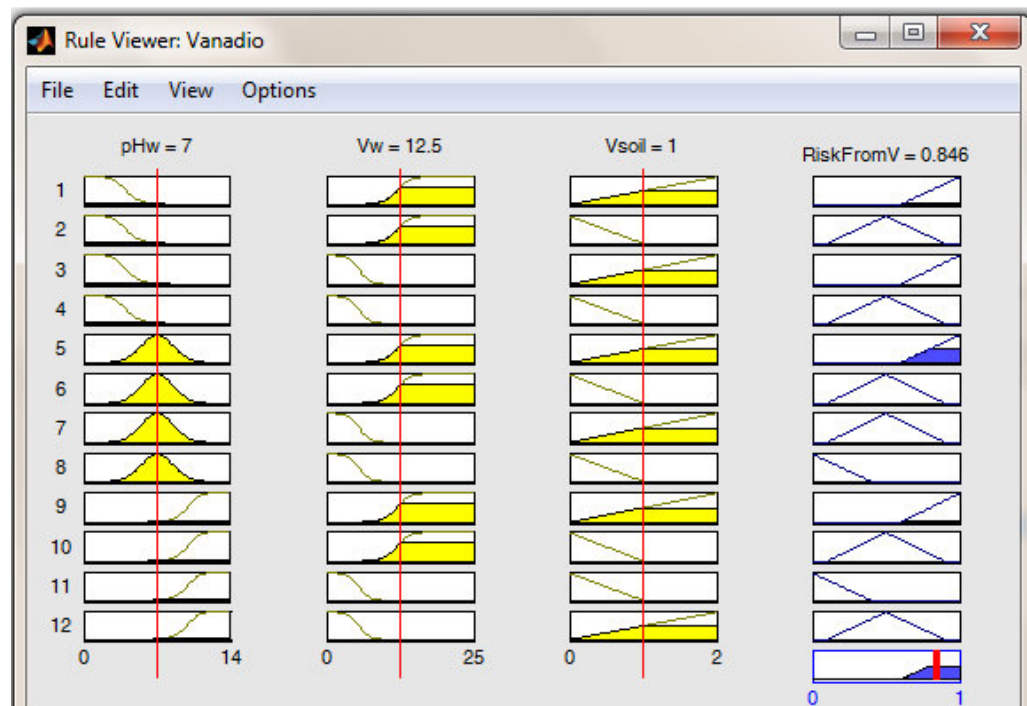


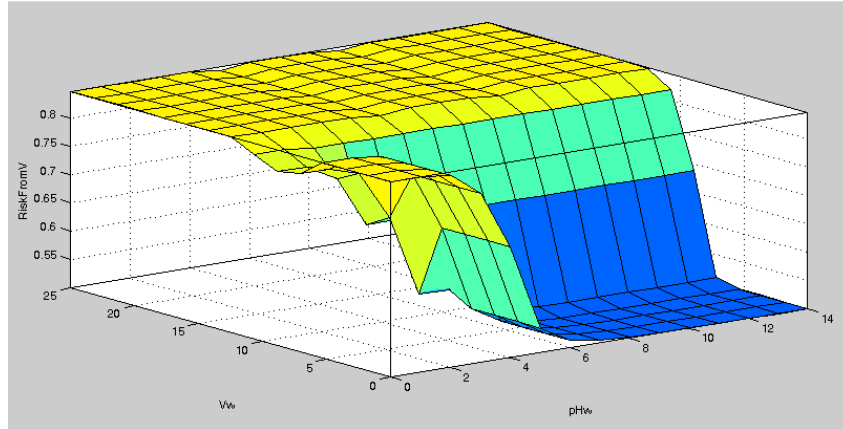
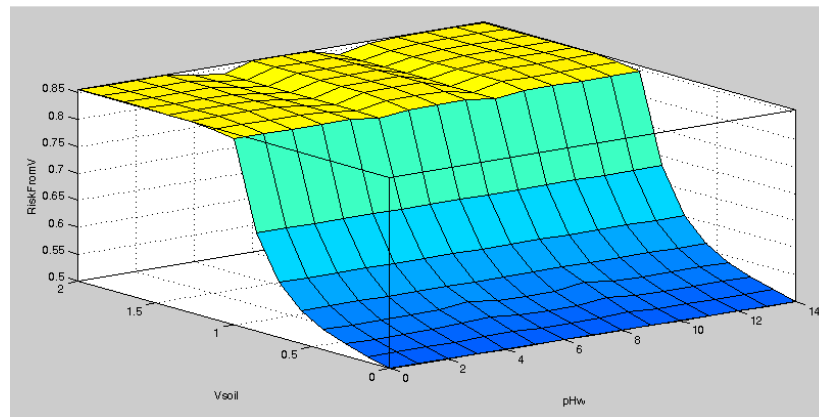
## b) Reglas de interpretación

File Edit View Options

1. If (pHw is acid) and (Vw is Oilsource) and (Vsoil is Cont) then (RiskFromV is High) (1)
2. If (pHw is acid) and (Vw is Oilsource) and (Vsoil is NCont) then (RiskFromV is Medium) (1)
3. If (pHw is acid) and (Vw is NC) and (Vsoil is Cont) then (RiskFromV is High) (1)
4. If (pHw is acid) and (Vw is NC) and (Vsoil is NCont) then (RiskFromV is Medium) (1)
5. If (pHw is neutral) and (Vw is Oilsource) and (Vsoil is Cont) then (RiskFromV is High) (1)
6. If (pHw is neutral) and (Vw is Oilsource) and (Vsoil is NCont) then (RiskFromV is Medium) (1)
7. If (pHw is neutral) and (Vw is NC) and (Vsoil is Cont) then (RiskFromV is Medium) (1)
8. If (pHw is neutral) and (Vw is NC) and (Vsoil is NCont) then (RiskFromV is Low) (1)
9. If (pHw is basic) and (Vw is Oilsource) and (Vsoil is Cont) then (RiskFromV is High) (1)
10. If (pHw is basic) and (Vw is Oilsource) and (Vsoil is NCont) then (RiskFromV is Medium) (1)
11. If (pHw is basic) and (Vw is NC) and (Vsoil is NCont) then (RiskFromV is Low) (1)
12. If (pHw is basic) and (Vw is NC) and (Vsoil is Cont) then (RiskFromV is Medium) (1)

## c) Visor de Reglas y Resultado



**d) Modelación 3D****a. Riesgo: pH agua vs Vanadio en agua****b. Riesgo: pH agua vs Vanadio en suelo****c. Riesgo: Ven agua vs Vanadio en suelo**