

EVALUACIÓN DE VANADIO COMO INDICADOR DE CONTAMINACIÓN DE ORIGEN PETROLERO

Luis Villacreces

Coordinación de Laboratorio, EP PETROECUADOR

*Maestría en Sistemas de Gestión Ambiental, Escuela Politécnica del Ejército, (ESPE), Sangolquí, Ecuador
luis_villacreces@hotmail.com*

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

Palabras Clave: vanadio, níquel, petróleo, fuzzy logic

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

Key words: vanadium, nickel, oil, fuzzy logic.

I. Introducción

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

Se ha usado el V como agente mimético de la insulina, se ha estudiado como factor que disminuye los niveles séricos de glucosa, como antihipertensivo y como anticancerígeno. Se ha empleado para mejorar el rendimiento atlético. La toxicidad del V ha sido documentada en animales y humanos. Se ha comprobado el efecto del V sobre estructuras óseas (dientes), al poder suplantar al fosfato de la estructura de la apatita (Ruiz *et al*, 2007). El V puede estar envuelto en patogénesis de ciertos desórdenes neurológicos y enfermedades vasculares. Moreno *et al* (2001), encontró en Maracaibo niveles de V en sangre de una muestra de la población joven de esta ciudad. La exposición al V causa trastornos respiratorios, cardiovasculares, neurológicos y hematológicos. En algunos animales expuestos se observaron lesiones leves de hígado y riñones (ATSDR, 1995).

Los procesos de degradación de petróleos afectan al contenido de V debido a la mayor remoción de los compuestos saturados y aromáticos, comparados con los asfaltenos (Tocco, 1995, Robertiello *et al*, 1983). Las porfirinas de V, se han usado como biomarcadores en estudio del origen y formación del petróleo y también como fingerprinting de contaminación de residuos de petróleo, debido a que son mucho más resistentes a la biodegradación e intemperización que la fracción de hidrocarburos, (Rivaró, 1997). Sasaki, (1998) demostró que el V puede ser considerado como un buen marcador interno para la evaluación de biodegradación o intemperización del petróleo crudo, alternativo al 17α , 21β -Hopano. La relación V/Ni también ha sido usada para identificar el origen de petróleo crudo derramado porque a pesar de los cambios que puedan ocurrir, su relación permanece constante. (Wilson, 1975, Fausnaugh, 2002; Osuji, 2005).

II. Metodología

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

Para determinar valores de fondo se tomaron 20 muestras de agua superficial en sitios relativamente sin influencia de actividad humana. Se recolectaron 12 muestras de agua que cruza la infraestructura petrolera de la Estación de Producción Lago Agrío Central, y que han recibido descargas de aguas industriales y derrames de hidrocarburo desde hace casi 30 años. En los mismos sitios de toma de muestra de agua superficial se recolectó 20 muestras de suelo y sedimento. 26 muestras de suelo contaminado se recolectaron de varios sitios afectados.

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

METALES POR ABSORCIÓN ATÓMICA: 2 g de suelo se digirió en microondas MILESTONE con 15 ml de HNO₃ con. por 30 min. a 145 -150 °C, (EPA 3050B). Se enfrió y filtró por papel Whatman 41, se aforó a 100 ml con agua Tipo II. Se dispuso para el análisis en flama (Perkin Elmer AAnalyst-400 - software WinLab32).

2 g del petróleo crudo llevado a temperatura ambiente fueron digeridos con adiciones sistemáticas con rampa de temperatura con HNO₃ - H₂SO₄ - H₂O₂ al 30% hasta disolución del material y obtención de una solución clara. Se filtró y llevó a 50 ml con HNO₃ 0,5 N. Se midió por AA.

200 ml de muestra de agua se digirieron con 10 ml de HNO₃. Se redujo su volumen a 25 ml por evaporación al vacío. Se filtró, aforó y dispuso para análisis con horno de grafito.

Se liofilizó el tejido de pez obtenido, se convirtió a cenizas en mufla (Vulcan) de rampa 400°C - 800 °C. 2 g de liofilizado se sometieron a digestión con 5 ml de HNO₃ y 10 ml de agua tipo II por 2 h. a 150 °C. Se adicionó 2 ml de H₂O₂ y se digirió 30 min. hasta obtener un líquido claro. Se aforó a 25 ml con agua tipo II. Se analizó con horno de grafito.

ANÁLISIS EN EL PETRÓLEO CRUDO: Se midió en las muestras de crudo Densidad °API (ASTM D-1298), Viscosidad (ASTM D-445): % de Azufre (ASTM D-4294), % de BSW (ASTM D-96).

OTRAS DETERMINACIONES: Se analizó Ni y otros metales por AA. TPH: 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 (TCE) en horno microondas (CEM Mars). Se midió por FTIR Shimadzu IR Prestige 21 con software IR Solution. La curva se preparó a partir de estándar EPA (clorobenceno, hexadecano, isooctano). Se corrigieron los valores de sustancia seca. En el caso de aguas, 1L se extrajo con 10 ml de TCE, se realizó clean up con sílica gel activa y se midió en el equipo FTIR. En aguas se analizó además: pH, Conductividad Eléctrica, Oxígeno Disuelto, Sólidos Totales, DQO. De acuerdo a métodos internos basados en SM, Ed. 2000.

COMPARACIÓN CON ÍNDICES DE CALIDAD: Se comparó las concentraciones encontradas en agua superficial con el índice de calidad de agua (ICA) relacionado con el mismo punto de toma de muestra. Los parámetros tomados en cuenta fueron: pH, OD, DQO, CE, ST, TPH. También se comparó la concentración de V de suelos con el Índice de geoacumulación (Igeo) de Müller, cuya ecuación es $I_{geo} = \log_2(C_n/0,2B_n)$, donde C_n es la concentración del metal y B_n la concentración de fondo.

PARTICIÓN / ELUCIÓN: Se escogieron 5 petróleos crudos con alta concentración de Vanadio y se puso en contacto con soluciones acuosas de diferente pH: 4,0 y 6,5. Se

determinó la influencia de la adición de surfactante no iónico Brij-35 (solución al 1%) en la partición de V. Se obtuvo la relación de partición en partes por mil (‰) entre la fase oleosa y la fase acuosa; con estos valores se puede determinar la cantidad de petróleo derramado que podría dejar en un cauce de agua una concentración importante de V, mediante un equilibrio de masas.

USO DE LA LÓGICA DIFUSA (FUZZY LOGIC): Se utilizó el módulo Fuzzy Logic de Matlab para determinar el riesgo por presencia de V en el ambiente de posible origen petrolero. En este proceso se determinaron: variables de entrada y su comportamiento, reglas o supuestos y las variables de salida.

III. Evaluación de resultados y discusión

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

TABLA 1. Propiedades Petróleo Crudo

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

TABLA 2. Contenido de V y Ni en Petróleo Crudo

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

Se determinó la correlación V vs Ni en el petróleo crudo, que se muestra en la Figura 1, en ella se observa la existencia de una alta correlación entre estos dos metales con un coeficiente de 0,95 aproximadamente.

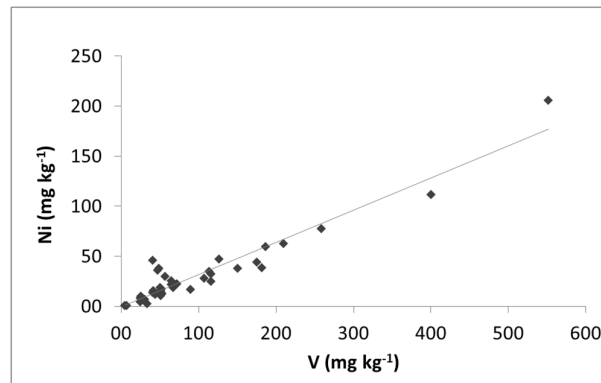


Figura 1. Correlación V vs Ni en petróleo crudo

La relación V/Ni obtenida e indicada en la Figura 2, muestra que se mantiene una razón de 4 a 1 como promedio, lo que indica un petróleo de origen relativo reciente y en condiciones reductoras.

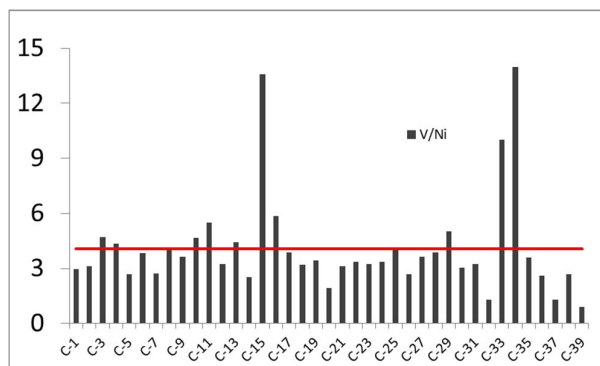


Figura 2. Relación V/Ni para muestras de petróleo crudo

Se encontró correlaciones importantes entre el contenido de V y °API, % S, viscosidad, como se indica en la Tabla 3. Una mejor apreciación se puede observar en las Figuras 3 y 4.

TABLA 3. Correlación entre propiedades del Petróleo Crudo y contenidos de V y Ni

Propiedad	BSW (%)	API	S (%)	cSt	V (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)
BSW (%)	1					
API	-0,08	1				
S (%)	0,02	-0,62	1			
cSt	-0,03	-0,48	0,63	1		
V (mg kg⁻¹)	-0,07	-0,58	0,55	0,78	1	
Ni (mg kg⁻¹)	-0,13	-0,59	0,48	0,76	0,95	1

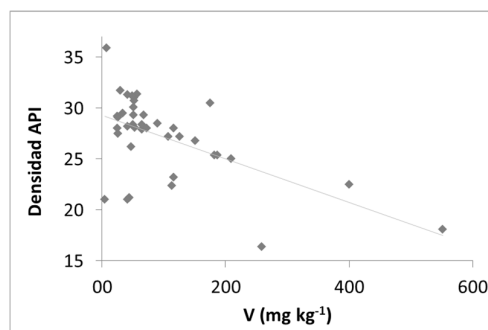


Figura 3. Relación °API y V en petróleo crudo

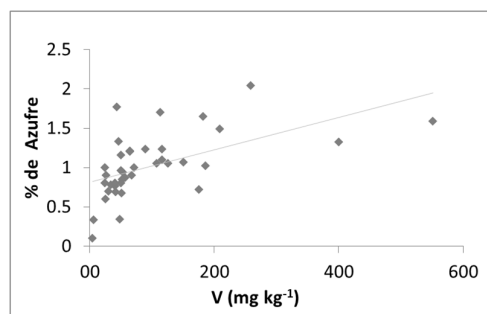


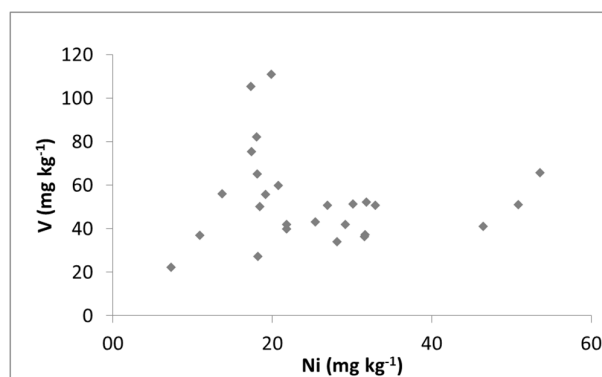
Figura 4. Relación % S y V en petróleo crudo

Se obtuvieron los siguientes resultados, mostrados en la Tabla 4, de las muestras recolectadas de lugares sin aparente influencia antrópica, datos que se emplearon para determinar valores de fondo.

TABLA 4. Valores de fondo V en aguas superficiales y suelos

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

En sitios contaminados, se determinó TPH por espectroscopía IR y se obtuvieron valores entre aproximadamente 5000 a 236.000 mg kg^{-1} (0,5 a 23,6 %). Se determinó V y Ni para determinar si existen relaciones fuertes entre estos parámetros.

**Figura 5.** Relación V/Ni en suelos contaminados.

No se encontraron correlaciones fuertes en las propiedades medidas, por lo que se puede decir que la concentración de vanadio no depende de la concentración de hidrocarburos totales en las muestras de suelo. Tampoco se puede observar correlación importante entre níquel y vanadio, lo que si ocurre en el petróleo crudo.

Al comparar los valores de sitios afectados, Tablas 5 y 6, contra los valores de fondo encontrados este estudio encontró diferencias estadísticas entre las medias, por lo que se concluye leve enriquecimiento de vanadio en el entorno contaminado.

TABLA 5. Valores de Fondo V Agua Superficial

	V ($\mu\text{g L}^{-1}$) fondo	V ($\mu\text{g L}^{-1}$) agua superficial de sitios contaminados
Media	0,54	0,83
Varianza	0,12	0,11
Número de datos	20	12

TABLA 6. Valores Fondo V Suelo

	V (mg kg^{-1}) fondo	V (mg kg^{-1}) suelo contaminado
Media	22,88	43,11
Varianza	42,63	451,18
Número de datos	20	26

La cantidad de V 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. Descargas ácidas, entonces podrían liberar más V de la masa de petróleo crudo. Al añadir un surfactante, la lixiviación a la fase acuosa mejoró hasta aproximadamente 40 a 1. 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.

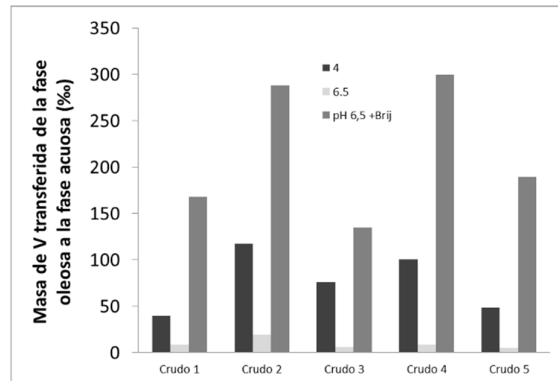


Figura 6. Masa transferida desde la fase oleosa hacia la acuosa en diferentes condiciones durante un experimento de lixiviación.

Al calcular el Igeo (Müller) se determinó que la mayoría de resultados caían en valores menores a 2 (no contaminado y moderadamente contaminado).

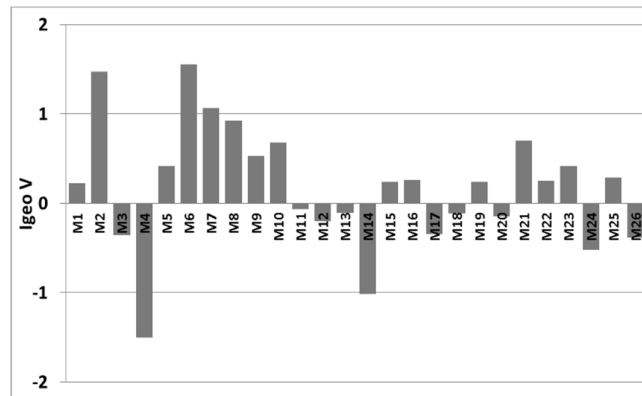


Figura 7. Geoacumulación aplicado a los resultados de V en sitios afectados.

A partir de los resultados del Igeo, se determinó la concentración recomendada como indicativo de presencia de contaminación de origen petrolero al tomar un valor medio entre dos categorías que ya indican contaminación.

La siguiente Tabla 7, se indica la concentración promedio de metales en el tejido de la especie cachama recolectada del mercado local. Los resultados muestras que no se encontró vanadio por sobre el límite de cuantificación determinado.

TABLA 7. Pb, Ni, Cd, V, tejido muscular de *Piaractus brachyomus*

	Pb	Ni	Cd	V
$\mu\text{g kg}^{-1}$ tejido vivo	9,60	0,53	0,20	<0,04
$\mu\text{g kg}^{-1}$ peso seco (Iiofilizado)	43,71	2,43	0,92	<0,17

Basado en los resultados obtenidos y en el Igeo se proponen los siguientes valores en la Tabla 8, por sobre los cuales habría afectación de origen petrolero.

TABLA 8. Criterios propuestos para Vanadio

Matriz	Valor de fondo	Criterio propuesto
Aguas superficiales	$0,54 \mu\text{g L}^{-1}$	$2,5 \mu\text{g L}^{-1}$
Suelo	23mg kg^{-1}	100mg kg^{-1}

En la reglamentación ambiental ecuatoriana (RAOHE, TULAS) se establece valores entre 0,1 mg L⁻¹ a 10 mg L⁻¹ para aguas de diferente uso y descargas. Para suelos se indican valores entre 25 mg kg⁻¹ a 130 mg kg⁻¹. Para agua potable (Norma INEN 1108:2010) se indica 6 µg L⁻¹.

En algunos estados de EEUU se ha recomendado niveles entre 50 y 15 µg L⁻¹ para agua subterránea o potable. En algunos estados de Canadá se ha determinado valores de 6 µg L⁻¹ para protección de la vida en agua dulce (Water Quality Guidelines for British Columbia). El Canadian Environmental Quality Guidelines del Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) establece para usos agrícolas, residencial e industrial un valor de 130 mg kg⁻¹. Algunos criterios Europeos para V determinan como valor de objetivo 42 mg kg⁻¹ y 250 mg kg⁻¹ valor de intervención para suelos y, para aguas subterráneas 1,2 y 70 µg L⁻¹.

Mediante lógica difusa se comprobó la validez de la aplicación para determinar riesgo por la presencia de vanadio en un ambiente. Se empleó como parámetros pH del agua, concentración de V en el agua superficial y concentración de V en el sedimento con los valores de fondo y los criterios sugeridos.

IV. Trabajos relacionados

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

Abubakr et al (2010), indica que 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 anóxicos, por lo que el contenido de metales de transición disminuye con la madurez del crudo. Por otros lado, por varios autores como Oluwole *et al*, (1993); determina que no hay correlación entre la relación V/Ni y el origen del crudo. El mismo autor indica que la relación de V/Ni se ha reportado entre 0,17 a 6,67, siendo este rango comparable con otros crudos del mundo. 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, 1995). Aunque hay criterios y estudios que establecen algún tipo de relación de la razón Ni/V con la edad del crudo, por ejemplo Musa, (1995); Andrade, (2004); Osuji, (2005), que establecen que cuando el petróleo crudo tiene esta relación cercana a cero se considera “joven”, de reciente formación, también hay estudios como el de Ulowole, (1993), que no encuentra ninguna correlación obvia.

También es usual encontrar la relación V/(V+Ni). En este caso, se obtiene una media de 0,77 que indica condiciones reductoras de acuerdo a Elsamouad (2001).

Lo encontrado en este estudio concuerda con lo obtenido por Bouhamara, (1994), quien estimó 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.

Vargas (1996), mediante pruebas de toxicidad aguda CL₅₀₋₉₆, se determinó la concentración letal media en alevinos de cachama blanca (*Piaractus brachypomus*), utilizando níquel y vanadio, y en tilapia roja (*Oreochromis sp.*) con Ni se determinó de 2,1 mg L⁻¹ de V y 12,2 mg L⁻¹ (Bernal, 1997).

V. Conclusiones y trabajo futuro

En el petróleo crudo se encontró una correlación alta entre Vanadio y Ni ($r=0,95$). La relación V/Ni es cercana a 4, lo que indica que es un petróleo crudo joven y en condiciones reductoras. Se encontró correlación entre el contenido de V en el petróleo crudo y viscosidad ($r=0,78$), densidad API ($r=0,58$) y contenido de azufre ($r=0,55$).

En sitios sin aparente influencia humana, se ha determinado un valor de fondo de $0,54 \mu\text{g L}^{-1}$ para V en aguas superficiales y $22,9 \text{ mg kg}^{-1}$ para suelos. En las muestras recolectadas en sitios con impacto por operación, no se encontró una correlación entre V y Ni; tan solo una medianamente entre TPH y V ($r=0,25$). Sin embargo, se determinó la existencia de un enriquecimiento de los valores de concentración de V y Ni 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 de V con el WQI. Al aplicar el índice de geoacumulación (Igeo) se halló que la mayoría de las muestras tenía valores < 2 (no contaminado a contaminación moderada).

En tejido muscular de se obtuvo valores $<$ al límite de detección para V, sin embargo se detectó presencia de Ni, Cd, Pb.

Se propone como valores criterio $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para aguas superficiales y 100 mg kg^{-1} para suelos o sedimentos.

El vanadio debido a la capacidad mínima de pasar al ambiente en condiciones normales, su sola presencia en sitios contaminados puede ser indicador de polución por fuentes asociadas a la explotación petrolera. Se debe a futuro buscar relaciones con indicadores de la salud y la presencia de V en el entorno.

Referencias Bibliográficas

- ATSDR, Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, 1995. Reseña Toxicológica del Vanadio.
- 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.

- 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.
- 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.
- 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.
- Fausnaugh, J. (2002). *Nickel and Vanadium: Using trace metal for anomaly identification and characterization*. GEOTECH.
- García, G. (2006). El vanadio, un elemento ambiguo. *Acta Toxicologica*, 14(2), 32-36.
- 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.
- 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., & Adesiyani, 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.
- Rivaró, 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.
- Ruiz, G. (2007). *Efectos de la inhalación del vanadio en diente (esmalte y dentina)*. Modelo en ratón. IX Congreso Nacional de Microscopía. Guanajuato.
- 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.
- 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.