

TRABAJO AUSPICIADO POR: TOTAL AUSTRAL S.A.

USOS Y APLICACIONES DE EAA-AET EN LA CARACTERIZACION DE RESIDUOS DE PETROLEO

J.Stripeikis, L.d'Huicque, M.Tudino, R.Portal* & O.Troccoli

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física,
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales(UBA)

*Total Austral S.A.

SUMMARY:

Metal analysis can provide valuable information for crude oil identification in polluted samples.

Special attention has been focused on V, Ni and Cu determination due to the fact that the ratio of these metals in petroleum seems to be a function of its geographical source.

In this paper we present the results of the determination of Ni, Cu and V via ETA-AAS in crude oils from Neuquen, Mendoza, and Tierra del Fuego (Argentina). We have found that it is possible to identify the geographical source of these samples through the relationships Ni/V, Ni/Cu and V/Cu.

RESUMEN:

El análisis de metales puede proporcionar información muy valiosa en la caracterización de residuos de petróleo.

Se ha prestado especial atención a la valoración de Ni, V y Cu dado que las relaciones entre estos elementos en petróleo crudo son función del lugar geográfico del cual proceden.

En este trabajo se han valorado Ni, Cu y V por espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica (EAA-AET) y se presentan las relaciones entre ellos en muestras de crudos argentinos de Neuquén, Tierra del Fuego, y Mendoza, encontrándose que es posible identificar el sitio de procedencia de los crudos a través de estas relaciones.

INTRODUCCION:

Es conocido que en distintos puntos de la costa marítima argentina se producen con frecuencia derrames de petróleo que afectan a las playas y a los recursos naturales vivos como algas, ostras, pingüinos, etc..(1,2)

La identificación del petróleo es una de las herramientas más importantes de la que disponen los organismos de control para poder establecer responsabilidades en casos de derrame accidental u operacional cuando éste se transporta, almacena y/o procesa.

Sin embargo cuando el petróleo se derrama en el mar ocurren, por acción del tiempo una serie de procesos naturales como evaporación, emulsificación, dispersión, sedimentación, fotooxidación, biodegradación, etc. que producen cambios en las propiedades físicas y químicas dificultando su caracterización.(3).

Los componentes orgánicos del petróleo son una verdadera "impresión digital" del mismo pero son también los más alterados

en los procesos de envejecimiento ó "weathering" que se describieron anteriormente.(4-6).

En cambio, los componentes metálicos del petróleo tal como V y Ni resultan de gran interés en los casos de derrame dado que: a) su concentración varía con el lugar de origen del petróleo y b) la relación de sus concentraciones no se ve alterada con el transcurso del tiempo tal como ocurre con los componentes orgánicos volátiles.(7). No obstante cuando se pretende asignar la responsabilidad de un derrame a través de la identificación del crudo es necesaria la determinación de otros elementos para establecer fehacientemente la fuente.

La espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica (EAA-AET) es una técnica analítica de mucha utilidad para la determinación de vestigios de metales en muestras complejas.(8). En el presente trabajo se han determinado por esta vía Ni, V y Cu en muestras de crudos argentinos de Mendoza, Tierra del Fuego y Neuquén y se han calculado las relaciones entre estos metales a fin de poder trazar con precisión el lugar de origen del crudo.

MATERIALES Y METODOS

En nuestros laboratorios se analizaron los contenidos de Cu, Ni y V de muestras de petróleo crudo provenientes de Mendoza, Tierra del Fuego y Neuquén.

La mineralización de las muestras se realizó en recipiente de vidrio borosilicato a partir de 1,00 g de petróleo crudo al que se adicionaron 5 mL de $H_2SO_4(c)$, 25 mL de $HNO_3(c)$ y, en la última etapa del proceso de oxidación, 5 mL de $HClO_4(c)$. Los digeridos obtenidos se llevaron a 50,00 mL con agua de baja conductividad (MiliQ). Los contenidos de Ni, V y Cu fueron obtenidos por espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica en un equipo Shimadzu 6501 con accesorio para horno de grafito Shimadzu GFA 6000 y dispensador automático de muestras Shimadzu ASC 6000.

Todos los solventes y reactivos utilizados fueron de calidad para análisis. Las soluciones patrón de Ni, V y Cu se prepararon por adecuada dilución de soluciones de 1,000 g Ni/L, 1,000 g V/L y 1,000 g Cu/L (Titrisol Merck).

RESULTADOS Y DISCUSION

En un trabajo previo (9) se usó la espectrometría de absorción atómica con horno de grafito para la caracterización de petróleo en pingüinos contaminados en Punta Tombo quedando pendiente extender el estudio a los crudos de la República Argentina.

En esta ocasión se ha trabajado sobre un total de 30 muestras de petróleo provenientes de distintos yacimientos ubicados en Tierra del Fuego y con un grupo de muestras aisladas de pozos petrolíferos de Mendoza y Neuquén.

Si bien en la literatura se informan valoraciones de Ni y V en muestras de petróleo utilizando la espectrometría atómica sin

digestión previa de la muestra (10,11), el compromiso que implica identificar una fuente de contaminación a través de una relación numérica obliga a trabajar con una precisión normalmente no requerida en el análisis de vestigios aunque con esto se sacrifique la rapidez en la determinación y el límite de detección.

Los condiciones de trabajo en el espectrómetro de absorción atómica y los programas utilizados en el atomizador electrotérmico para la valoración de Ni, V y Cu se muestran en la Tabla 1.

La Fig. 1 muestra una señal de atomización típica en EAA-AET para Ni a diferentes concentraciones. Se puede observar que el pico de atomización del analito aparece perfectamente discriminado del que corresponde a absorción de fondo.

La concentración de Ni, V y Cu y las relaciones entre metales para todas las muestras analizadas aparecen en la Tabla 2. Se indica también la precisión con la que se obtuvo cada resultado.

El método analítico se ha validado contra un patrón de referencia (Total Austral-Francia). Los resultados obtenidos están en buena concordancia con los valores certificados.

CONCLUSIONES:

A partir de los resultados obtenidos se observa que:

a) No existen diferencias significativas para los valores de níquel en los petróleos crudos de tres presuntos yacimientos de la cuenca fueguina (relevamiento Total Austral S.A.). Los niveles de vanadio en estas muestras no son detectables por nuestro método de valoración. Rigurosamente podría decirse que se trata de un solo yacimiento.[1].

b) Los niveles de níquel son distintos entre cuencas fueguina-mendocina y fueguina-neuquina. Entre las cuencas de Neuquén-Mendoza no existen diferencias significativas.

c) Los niveles de vanadio resultan cuantificables solamente en la cuenca neuquina.

d) Los niveles de cobre son distintos entre cuencas fueguina-mendocina y fueguina-neuquina. Entre las cuencas de Neuquén y Mendoza no existen diferencias significativas.

Con lo cual, a través de las relaciones Ni/V; Ni/Cu; V/Cu podrá llegar a establecerse la procedencia del crudo contaminante, realizando una serie de ensayos que se informarán oportunamente.

Se extenderá este estudio a zonas productoras de petróleo aún no informadas en el presente trabajo. De hecho, ya se han analizado más de veinte muestras de pozos de la provincia de Chubut cuyos resultados no han sido evaluados hasta el momento.

[1] Al tiempo de redactarse este trabajo, se nos ha informado que los estudios geológicos confirman que los tres yacimientos son en realidad uno.

TABLA 1: Condiciones Instrumentales y Programas de Atomización para Ni, V y Cu.

Valoración de Ni

Espectrometro:

Intensidad de la lámpara = 6 mA; ancho de ranura = 0,30 nm.
Longitud de onda = 232 nm; Modo: Absorción Normal (área de pico) con corrección de fondo.

Programación del horno:

Paso	Temperatura	Tiempo	Flujo Argon
1	100 C	5 seg.	1,5 l/min
2	500 C	20 seg.	1,5 l/min
3	2000 C	2 seg.	0 l/min
4	2800 C	2 seg.	1,5 l/min

Tiempo de integración de pico de atomización = 3 seg.

Precisión: CV=5% (n=3, ó n=5 máximo).

Calibración: Curva de calibración: 0,1-0,4 mgNi/L.

Valoración de V

Espectrometro:

Intensidad de la lámpara = 6 mA; ancho de ranura = 0,50 nm.
Longitud de onda = 318,4 nm; Modo: Absorción Normal (área de pico) con corrección de fondo.

Programación del horno:

Paso	Temperatura	Tiempo	Flujo Argon
1	100 C	5 seg.	1,5 l/min
2	500 C	20 seg.	1,5 l/min
3	3000 C	2 seg.	0 l/min

Tiempo de integración de pico de atomización = 3 seg.

Precisión: CV=5% (n=3, ó n=5 máximo).

Calibración: Curva de calibración: 0,1-0,3 mgV/L.

Valoración de Cu

Espectrometro:

Intensidad de la lámpara = 5 mA; ancho de ranura = 0,50 nm.
Longitud de onda = 324,8 nm; Modo: Absorción Normal (área de pico) con corrección de fondo.

Programación del horno:

Paso	Temperatura	Tiempo	Flujo Argon
1	100 C	5 seg.	1,5 l/min
2	500 C	20 seg.	1,5 l/min
3	2500 C	2 seg.	0 l/min

Tiempo de integración de pico de atomización = 3 seg.

Precisión: CV=5% (n=3, ó n=5 máximo).

Calibración: Curva de calibración: 0,05-0,2 mgCu/L.

Tabla 2:

A) Concentraciones de V, Ni y Cu.			
Muestra	Ni (mg/kg)	V (mg/kg)	Cu (mg/kg)
HN 5LS	1,29 +/- 0,08	< 1,0	-----
HN5SS	1,19 +/- 0,12	< 1,0	-----
HN6LS	1,22 +/- 0,03	< 1,0	-----
HN8LS	1,24 +/- 0,10	< 1,0	-----
HN8SS	1,29 +/- 0,08	< 1,0	-----
HN9SS	1,34 +/- 0,05	< 1,0	-----
HN10	1,29 +/- 0,08	< 1,0	-----
HN11	1,35 +/- 0,12	< 1,0	-----
HC3SS	1,14 +/- 0,10	< 1,0	-----
HC5LS	1,11 +/- 0,05	< 1,0	-----
HC5SS	1,20 +/- 0,10	< 1,0	-----
HC8LS	1,39 +/- 0,12	< 1,0	-----
HC8SS	1,38 +/- 0,12	< 1,0	-----
HC9LS	1,17 +/- 0,05	< 1,0	-----
HC9SS	1,21 +/- 0,09	< 1,0	-----
HC12LS	1,23 +/- 0,10	< 1,0	-----
HC12SS	1,12 +/- 0,15	< 1,0	-----
CA 15	1,10 +/- 0,10	< 1,0	-----
CA 56	1,30 +/- 0,05	< 1,0	-----
CA 59	1,40 +/- 0,09	< 1,0	-----
CA 72	1,60 +/- 0,20	< 1,0	-----
CA 83	1,30 +/- 0,05	< 1,0	-----
CA 97	1,20 +/- 0,08	< 1,0	-----
CA 110	1,10 +/- 0,08	< 1,0	-----
CA 111	1,40 +/- 0,05	< 1,0	-----
CA 121	1,40 +/- 0,07	< 1,0	-----
CA-S/N	1,52 +/- 0,15	< 1,0	0,18 +/- 0,02
Mendoza	10,9 +/- 1,1	< 1,0	1,1 +/- 0,1
Neuquén	10,3 +/- 1,0	6,4 +/- 0,6	1,1 +/- 0,1

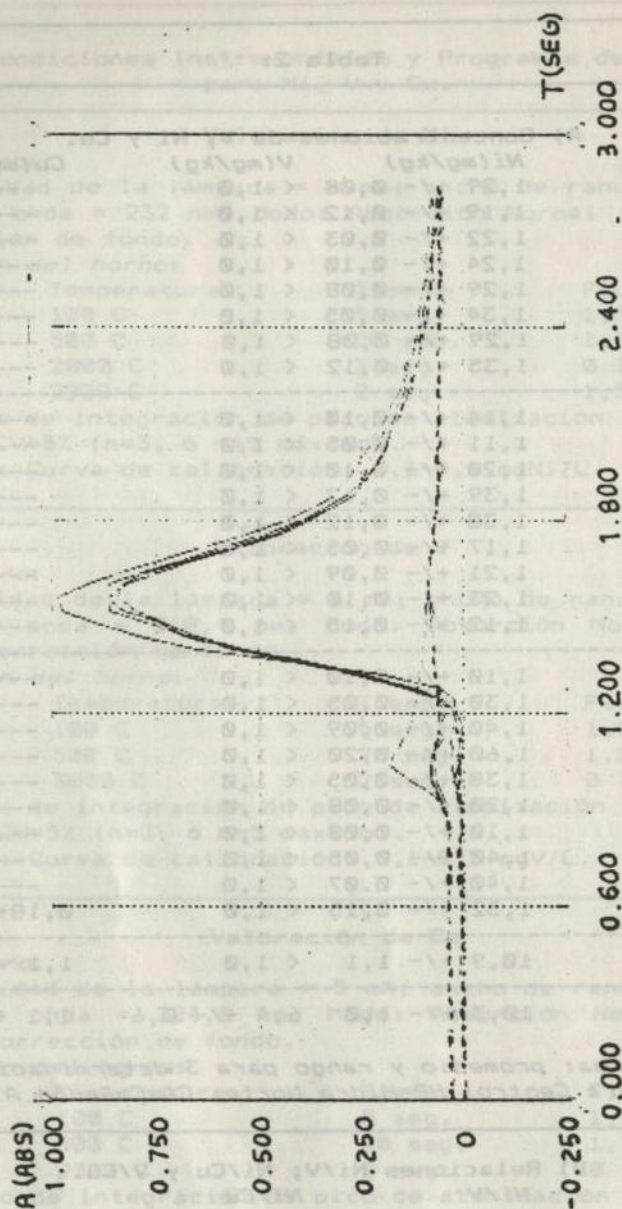
Se informa: promedio y rango para 3 determinaciones.
 HC=Hidra Centro; HP=Hidra Norte; CA=Cañadón Alfa.

B) Relaciones Ni/V; Ni/Cu y V/Cu.			
Muestra	Ni/V	Ni/Cu	V/Cu
CA-S/N	-----	8,4 (6,9-10,4)	-----
Mendoza	-----	9,9 (8,1-13,3)	-----
Neuquén	1,6 (1,3-1,9)	9,4 (7,2-12,6)	5,8 (4,5-7,8)

Se consignan entre paréntesis los valores extremos para cada una de las relaciones.



Figura 1.
Señal de atomización de Niquel en el horno de grafito.



AGRADECIMIENTOS:

A Total Austral y al Ingeniero Juan Carlos Sotomayor por la provisión de muestras de petróleo crudo. Al INQUIMAE por permitir el uso del equipamiento con el que se realizaron las determinaciones. Al Servicio de Análisis a Terceros de los Laboratorios de Análisis de Trazas por el soporte económico.

BIBLIOGRAFIA:

- 1.- G. Arguez. "Contaminación Acuática en Argentina". Greenpeace Argentina. (1988).
- 2.- Informe Técnico: "Pinguino de Magallanes. Evaluación del Impacto por Empetrolamiento en Chubut". Fundación Vida Silvestre. (1991).
- 3.- J.A. Butt, D.F. Duckworth and S.G. Perry. "Characterization of Spilled Oil Samples". John Wiley & Sons. New York (1986).
- 4.- Zo Bell C. Adv. Wat. Pollut. Res. 3, 85(1964)
- 5.- P. Bacchin, A. Robertiello and A. Viglia. Appl. Microbiol. 28, 737(1974).
- 6.- A. Jobson, F. Cook and D. Westlake. Appl. Microbiol. 23, 1082(1972).
- 7.- J.V. Brunnock, D.F. Duckworth and D. Stephens. J. Inst. Petrol. 54, 310(1968).
- 8.- G. Hall, M. Bratzel and C.L. Chakrabarti. Talanta. 20, 755(1973).
- 9.- J. Stripeikis, L.d'Huicque, M. Tudino, R. Portal y O. Troccoli. Fresenius Environm. Bull. 1(12), 809(1992).
- 10.- C.M. Christian and J.W. Robinson. Anal. Chim. Acta. 56, 470(1971).
- 11.- A. Robertiello, F. Petrucci, L. Angelini and R. Olivieri. Water Research. 1(5), 497(1983).