

Distribución de cenizas volantes en sedimentados y su relación con la emisión proveniente de una termoeléctrica en la ciudad de Maracaibo

Analí Machado^{1,}, Giuseppe Sepede¹, César García¹, Gilberto Colina²,
Neyma García¹ y Víctor Granadillo³*

¹Centro de investigaciones CEDEGAS, Facultad de Ingeniería.

²Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (DISA), Facultad de Ingeniería.

³Laboratorio de Química Ambiental, Dpto. de Química. Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia. Apartado Postal 526. Maracaibo 4001-A, Venezuela.

Recibido: 04-05-09 Aceptado 21-07-10

Resumen

Debido a la influencia en la salud que poseen los metales pesados, ésta investigación tiene como objetivo evaluar la distribución de las concentraciones de níquel y el vanadio en sedimentos viales y su relación con las cenizas volantes generadas en la planta termoeléctrica de la ciudad de Maracaibo. Para tal fin se realizó un muestreo inicial en forma radial (n=112 muestras) en sedimento vial con centro en la planta termoeléctrica Ramón Laguna. Posteriormente, se realizó un muestreo final en la zona de mayores concentraciones (n=24 muestras). Las concentraciones fueron medidas por espectrometría de absorción atómica en horno de grafito, mientras que para las cenizas se empleó la atomización en la llama. La distribución de las concentraciones de los trazadores y el aporte estimado por parte de las cenizas volantes, demostró la influencia de la planta termoeléctrica en las emisiones de estos metales, obteniéndose valores más altos en la zona sur-suroeste de la planta. Las concentraciones de níquel obtenidas estuvieron muy cercanas al máximo valor permisible de referencia de acuerdo a la EPA.

Palabras clave: sedimentos viales, cenizas volantes, vanadio, níquel.

Distribution of flying ashes in sediments and its relation to the emission from a thermoelectric facility in Maracaibo

Abstract

Due to the well known influence on health which heavy metals such as, nickel and vanadium have, this research main objective is to evaluate the distribution of these metal concentrations in vial sediments and its relation to flying ashes produced by the Fuel Oil burning at the thermoelectric facility in Maracaibo city. In order to accomplish this, a preliminary sampling in dry season on vial sediment through a radial sampling centered at the Ramón Laguna thermoelectric facility was done (n=112 samples). Then a final sampling in higher concentrations area (n=24 samples). The concentrations were measured by atomic adsorption spectrometry in a graphite furnace, while, flame atomization was used for ashes. The distribution of tracer con-

* Autor para la correspondencia: analimachado@yahoo.com

centrations and its appraised contribution from the flying ashes showed the influence of the thermoelectric facility on these metal emissions, obtaining, in this way, higher levels at the south-eastern zone of the facility. The nickel concentrations obtained were near the maximum permissive referential level according to EPA.

Key words: vial sediments, flying ashes, vanadium, nickel.

Introducción

La creciente necesidad de energía eléctrica en nuestro planeta ha fomentado el desarrollo tecnológico para poder satisfacer dichas necesidades, muchas veces sin darle importancia al impacto negativo que se produce sobre los distintos ecosistemas terrestres, incluyendo la salud de los seres humanos.

Desde hace algunos años se viene incrementando la importancia de la protección ambiental a través de investigaciones que evitan o remedian los impactos negativos producidos por las plantas generadoras de electricidad. Dentro de las principales fuentes antropogénicas de metales pesados en suelo, se encuentra la generación de energía eléctrica. Las centrales térmicas que emplean petróleo como fuente energía pueden producir Pb, Ni y V (1).

Una fuente importante de energía eléctrica para la ciudad de Maracaibo es la planta termoeléctrica Ramón Laguna, la cual produce energía eléctrica a razón de 450 KW/h, en su proceso se consume combustible como el Fuel Oil Residual o más conocido como Bunker C, aproximadamente 60×10^6 L/mes, para una generación de cenizas o cenizas volantes de 200 m^3 al año por caldera. El Fuel Oil Residual N° 6, atiende a las exigencias de la norma Covenin N° 787, pero presenta valores extremos como 2,7 a 3 %P de azufre, 450 ppm de vanadio, 60 ppm de sodio, cenizas sulfatadas entre 0,1 y 0,25 %P, viscosidad de 424 cp (2). Este combustible proveniente del petróleo posee metales pesados que provocan impactos negativos a la salud de los seres vivos, tal es el caso del vanadio y el níquel que en concentraciones elevadas provocan enfermedades respirato-

rias y de la piel principalmente (3, 4). Estos metales son depositados en los suelos de las zonas cercanas a la planta por acción del viento al transportar el particulado de las cenizas volantes (Oil Fly Ash) producidas por la combustión del combustible usado. Dichas partículas pueden afectar a las personas circunvecinas a la planta, ya que pueden ser sensibles a la contaminación por vía respiratoria, dérmica o por ingestión de estos metales.

Este trabajo tiene por objetivo general evaluar la distribución de los sedimentos de cenizas volantes (Oil Fly Ash) mediante la determinación de las concentraciones de vanadio y níquel sedimentados en el ambiente urbano de la ciudad de Maracaibo, además de evaluar la relación existente entre las concentraciones de vanadio y níquel en sedimentos con las emisiones de cenizas provenientes de una termoeléctrica.

Parte Experimental

Ubicación de los puntos de recolección en el muestreo preliminar

El municipio Maracaibo ocupa un cuadrilátero territorial costanero, ubicado en la parte occidental del estrecho del Lago de Maracaibo. Los límites considerados para la determinación preliminar de los puntos de muestreo fueron:

Norte: punto de coordenadas Lat. N. $10^\circ 47'$ y Long. W. $71^\circ 47'$. Se continúa en línea recta con rumbo este franco hasta Lat. N. $10^\circ 47'$ y Long. W. $71^\circ 38'$ ubicado sobre la costa del Lago de Maracaibo, en el sitio denominado Salina Rica.

Este: desde el punto anterior, se sigue por la costa Lago de Maracaibo, hacia el

punto de la desembocadura de la cañada Bajo Grande en el Lago de Maracaibo.

Sur: desde el punto anterior se continúa por el centro del curso de la cañada Bajo Grande aguas arriba hasta el punto de coordenadas Lat. N. 10° 31' y Long. W. 71° 38' sobre la carretera que une a Maracaibo con la Concepción, capital del municipio La Cañada de Urdaneta. Se continúa en línea recta hacia el punto situado en el Oeste.

Oeste: punto de coordenadas Lat. N. 10° 31' y Long. W. 71° 47'. Se continúa en línea recta con rumbo norte franco hasta el punto Lat. N. 10° 47' y Long. W. 71° 47' (5).

Recolección preliminar de las muestras

Este muestreo se realizó con la finalidad de obtener las concentraciones de vanadio y níquel en sedimentos urbanos y observar la distribución de estos metales en las zonas cercanas a la planta y cubrir todas las direcciones de los vientos posibles. Luego, con el análisis del muestreo preliminar poder seleccionar las zonas más afectadas y determinar nuevos puntos de muestreo.

La recolección se realizó en forma radial por toda la ciudad de Maracaibo tomando como centro u origen la planta termoeléctrica Ramón Laguna ubicada en la avenida Los Haticos (dentro de la Parroquia Cristo de Aranza en el Municipio Maracaibo del Estado Zulia). Cada radio o curva tenía una separación de 500 metros entre si hasta la curva N° 8, luego la separación entre las curvas fue de 1 Km, o de acuerdo a las condiciones que la geografía permitió (figura 1). El número de muestra dependió del tamaño de la curva, si la zona de recolección seleccionada fue accesible o no de acuerdo a su ubicación geográfica (6). La toma de las muestras para sedimento en cada punto fue 500 y 1000 g, para completar un total de 112 muestras.

Las muestras del sedimento vial se colectaron mediante captación de la capa superficial del suelo en los puntos selecciona-

dos durante la estación climática seca correspondiente al año 2004; utilizando para la recolección una típica pala plástica (cepillo y pala), dispuestos en una bolsa de propileno con cierre hermético y de fácil rotulación largas (6, 7).

Reactivos

Los reactivos químicos fueron de grado analítico (Analar, Ultra, Supra.) o equivalentes. La solución concentrada o solución "stock" de vanadio y níquel se preparó a partir de un concentrado Titrisol (Merck, Alemania). Las soluciones patrones se prepararon diariamente por diluciones directas del concentrado, usando agua tridestilada y desionizada grado I, establecido por la "American Society for Testing and Materials" (ASTM), en ácido nítrico 0,01 M (Riedel-de Haën, Alemania, o Fisher Scientific Co., USA). Se emplearon balones volumétricos de vidrio de 10, 25, 50, 100 y 250 mL (Pyrex o Kimax, USA) para preparar las soluciones, y envases de polietileno lineal de 125 y 250 mL (Nalgene, USA) para almacenar las soluciones stock, intermedia y patrones acuosos de vanadio y níquel; los digeridos ácidos de las muestras de sedimento y material certificado; y las diluciones a las mismas realizadas para al análisis espectroquímico (6).

Los patrones empleados para la preparación de las curvas de trabajo o calibración para la determinación analítica del vanadio y níquel por ETA-AAS fueron 5, 10, 15, 25, 35 y 45 µg Ni/L y 20, 30, 50, 70 y 100 µg V/L. Estos patrones se prepararon a partir de la solución intermedia del analito (ca. 100 µg/L), la cual se preparó a su vez usando la solución "stock" (ca. 1000 µg/L).

La evaluación de la exactitud del método analítico para determinar las concentraciones de vanadio y níquel en los digeridos ácidos de las muestras de sedimento vial urbano se realizó a través del análisis por ETA-AAS de materiales de referencia estándar, suministrados por diferentes agencias y laboratorios internacionales.



Figura 1. Plano de Maracaibo con trazo de curvas del muestreo preliminar. Cada semicírculo, es una curva sobre la cual se encuentran los puntos del muestreo.

Todas las soluciones fueron preparadas con agua doblemente destilada y desionizada grado I ASTM (ca. resistividad eléctrica $> 16,6 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ a 25°C), en ácido nítrico $0,01 \text{ M}$. Esta agua grado I ASTM se obtuvo mediante adecuados mecanismos de purificación (e.g., destilación a presión atmosférica, ósmosis inversa e intercambio iónico), lo que permitió reducir las concentraciones de vanadio y níquel a niveles no detectables por ETA-AAS. El ácido nítrico concentrado (Riedel-de Haën o Fisher Scientific, USA) contenía concentraciones de vanadio y níquel no detectables por ETA-AAS. Todo el material se lavó con un detergente alcalino no fosfatado (Sodosil, Riedel-de Haën), con contenidos no detectables de vanadio y níquel por ETA-AAS (6).

Equipos

Las determinaciones analíticas de vanadio y níquel presentes en los digeridos ácidos del sedimento vial urbano se realizaron mediante un espectrofotómetro de absorción atómica con llama de aire/acetileno utilizando un tubo de grafito (Perkin-Elmer Modelo 3110, USA), en el modo instrumental de absorbancia. Las absorbancias se midieron por pentaplicado. Estas lecturas de absorbancia se utilizaron para los cálculos matemáticos relacionados con la estimación de las concentraciones analíticas del níquel y vanadio, con la finalidad de minimizar errores en las mediciones asociados al trabajo experimental cuando se emplea directamente el parámetro concentración dado por el espectrofotómetro.

La fuente primaria de radiación electromagnética que se empleó en la determinación analítica del níquel y vanadio fue una lámpara de cátodo hueco (HCL) del metal, conocido como lámpara monocátodo de níquel y de vanadio.

El límite de detección del espectrofotómetro de absorción atómica fue de $0,0092 \mu\text{g/g}$, para vanadio y de $0,008675 \mu\text{g/g}$ para níquel en la atomización electrotérmica en el

horno de grafito y $449,75 \mu\text{g/g}$, para vanadio y de $6,02 \mu\text{g/g}$ para níquel en la atomización en la llama. Así todo valor por debajo estos puntos fueron no detectables.

Para el secado de las muestras sólidas: sedimento vial urbano y los materiales de referencia estándar (e.g., patrones o materiales certificados) se utilizó una estufa u horno de convección por gravedad (Memmert, Suiza) a 60°C por 24 h, tiempo requerido para eliminar el 100% del contenido de agua de las porciones de prueba. Se empleó una plancha de calentamiento grande (Thermolyne USA Modelo 2200), con capacidad de 24 vasos de precipitado de 250 mL, para las digestiones de las muestras sólidas a presión atmosférica y temperatura controlada a $60\text{-}70^\circ\text{C}$.

Las pesadas se realizaron en balanzas analíticas Mettler (Modelo AE-163; sensibilidad, $\text{DE} = \pm 0,001 \text{ mg}$) y Sauter (Modelo D-7470; $\text{DE} = \pm 0,01 \text{ mg}$). Los volúmenes se midieron con micropipetas automáticas Gilson (Pipetman Modelos P-20, P-200, P-1000y p-5000) y puntillas de polipropileno de grado premium. El tratamiento estadístico de los datos se realizó en un computador utilizando programas estadísticos comerciales como el Statistical, Excel, Origin 6.0, etc. (6).

Limpieza del material

Debido a los bajos niveles de concentración que se determinaron al emplear la técnica instrumental de la ETA-AAS, la cual detectó concentraciones trazas ($\mu\text{g/L}$), y a que los metales bajo estudio pueden estar presente en el polvo y el salitre urbano, es imprescindible realizar una rigurosa limpieza del material analítico a utilizar.

El proceso de lavado aplicado a todo el material, excepto el material volumétrico, incluyó tres etapas: (a) remojo del material durante 24 horas con una solución de ácido nítrico $0,01 \text{ M}$, el cual permitió solubilizar y remover el metal adherido a las paredes de los recipientes; (b) Posteriormente, todo el

material se enjuagó 3 veces con agua destilada y se colocó en otro recipiente que contenía un detergente alcalino no fosfatado (Sodosil), el cual actuó durante 24 horas, (c) Todo el material se lavó tres veces con agua destilada y cuatro veces con agua desionizada grado I ASTM, y se colocó en la estufa entre 30 y 40°C para su secado durante 8~10 h (“overnigh”).

Este procedimiento se realizó una vez por semana. Cada dos semanas los recipientes de lavado se lavaron con cloroformo o formol, para evitar el crecimiento bacteriano (6).

Tratamiento de las muestras

Cada muestra de sedimento vial urbano se tamizó a través de un tamiz de 50 mesh, unificando el tamaño del grano de tierra y secadas en una estufa a $60 \pm 2^\circ\text{C}$ por 24 h. El control minucioso de la temperatura fue necesario para evitar la pérdida por volatilización del metal, una vez que fue ampliamente conocido el carácter volátil del níquel y vanadio, propiedad fisicoquímica relevante de estos analitos. Las muestras sólidas secas fueron digeridas por triplicado empleando el método de digestión ácida a presión atmosférica y calentamiento a temperaturas controladas entre 60 y 70°C (5, 6).

Método analítico

La determinación analítica del Ni y V se realizó con la técnica de espectrofotometría de absorción atómica con llama (FAAS). Se construyeron curvas de calibración preparadas con patrones acuosos en ácido nítrico 0.01 M, esto es para validar el método. Los patrones fueron preparados cada vez que se realizaron las determinaciones por FAAS.

Las muestras fueron analizadas por triplicado, registrando una absorbancia por pentuplicado.

Se utilizaron factores de dilución de 20-X para las muestras digeridas y 5, 10, 20-X para los materiales certificados.

Se realizaron las curvas de calibración estándar para estudiar interferencias no espectrales y comprobar la exactitud del método.

La adición estándar se realizó agregando volúmenes (spike) de concentraciones variables de níquel y vanadio.

Análisis estadístico

A cada muestra analizada se le calculó la media aritmética, la desviación estándar y la desviación estándar relativa o coeficiente de variación y estadístico (8).

Para determinar las concentraciones de las muestras se empleó la ecuación de la línea recta de acuerdo a la Ley de Beer (9). Se empleó la prueba de rechazo de Chauvenet (8).

Recolección final de las muestras

A partir de los resultados obtenidos en el primer muestreo, se estableció la nueva zona de la ciudad o área de muestreo, la cual presentaba los niveles más altos de los metales estudiados. Dicha zona se cuadrículó con un tamaño necesario para abarcar todo el sector. El nuevo muestreo se realizó en una zona delimitada por un rectángulo de 3 kilómetros de ancho partiendo de la planta hacia el este de la ciudad y 5 de largo partiendo de la planta hacia el sur de la ciudad. El rectángulo fue dividido en cuadrículas separadas por 1 Km, se muestra en la figura 2, para formar una malla de 24 puntos de muestreo, los cuales se especifican en dicha figura.

El procedimiento y los implementos para la recolección fueron igual al muestreo anterior.

Se seleccionaron tres puntos de muestreo adicionales para realizar los estudios de granulometría y sus respectivas concentraciones vanadio y níquel. Estos puntos fueron ubicados en los lugares de más alta coincidencia entre las concentraciones más elevadas obtenidas de cada metal y sobre la línea de los vientos. Dichas concentraciones

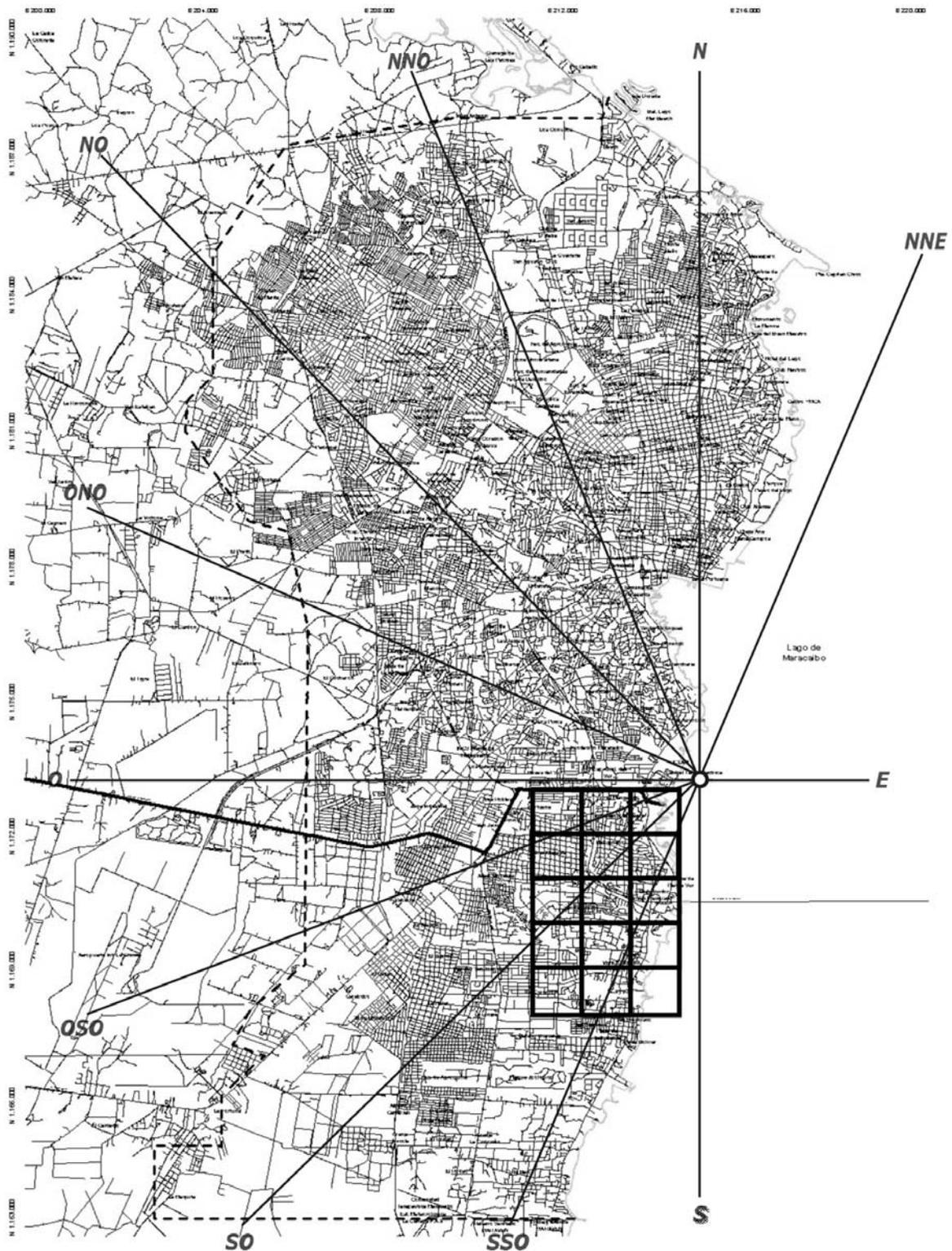


Figura 2. Ubicación de la malla del muestreo final en el mapa de Maracaibo.

se compararon con las obtenidas en el análisis de las muestras de cenizas volantes (fly ash) provenientes de la planta termoeléctrica, la cual fue recolectada en el año 2005.

La recolección final de todos los muestreos se realizó cada 15 días, hasta completar tres muestreos, esto con la finalidad de garantizar un buen depósito de cenizas volantes en el sedimento urbano.

El muestreo se comenzó a principio del mes de Marzo y finalizó a mediados del mes de Abril del año 2005, reportándose altas temperaturas en la región Zuliana, típicas del período de sequía.

Resultados y discusión

Concentraciones de metales en sedimento vial en el muestreo preliminar

La codificación empleada en este muestreo preliminar es la siguiente: la letra C acompañada del primer número a su derecha representa la curva y su número, y el siguiente número a la derecha representa un punto sobre esa curva, ej. C-5-12, esto representa el punto número 12 en la Curva 5, en la figura 1.

Las concentraciones de vanadio más elevadas se observaron en puntos de muestreo como el C-4-2, C-4-6, C-5-2, C-5-3, C-9-2 y C-9-3 entre otros, los cuales se encuentran ubicados en el cuadrante comprendido por la línea sur y oeste de los vientos (figura 1). Para níquel las concentraciones más elevadas se observaron en puntos como el C-4-3, C-6-4, C-8-6, C-9-6, C-10-8 y C-15-10 entre otros, los cuales se encuentran en el mismo cuadrante que para vanadio, esto permite establecer la coincidencia entre las concentraciones más elevadas de estos metales en la misma zona.

Resultado del muestreo final para vanadio y níquel

En la figura 2 muestra la ubicación de la zona final de muestreo o malla con las di-

recciones de los vientos, mientras que la figura 3 se presentan las codificaciones de los puntos de muestreo en la malla.

En la tabla 1 pueden apreciarse los promedios obtenidos en cada punto con su respectiva desviación estándar. De acuerdo a dicha tabla y como puede observarse en la figura 3, el punto donde coincidieron las concentraciones más altas para níquel y vanadio, es el punto 2-4, el cual se encontró

Tabla 1
Promedio Final para vanadio y níquel

Muestra	Concentración ($\mu\text{g/g}$)	
	Vanadio	Níquel
0-0	5,63 \pm 2,53	9,82 \pm 5,45
0-1	4,60 \pm 0,61	4,27 \pm 0,75
0-2	4,13 \pm 1,20	8,02 \pm 4,28
0-3	3,76 \pm 0,69	8,80 \pm 1,56
0-4	20,09 \pm 16,06	5,59 \pm 2,19
0-5	6,12 \pm 3,65	7,26 \pm 0,09
1-0	3,04 \pm 0,69	4,92 \pm 0,90
1-1	6,23 \pm 3,91	2,57 \pm 0,10
1-2	6,35 \pm 3,86	4,95 \pm 2,15
1-3	13,35 \pm 8,64	8,04 \pm 3,71
1-4	18,91 \pm 16,42	7,68 \pm 0,75
1-5	23,45 \pm 1,37	7,49 \pm 1,77
2-0	16,81 \pm 3,04	3,03 \pm 1,40
2-1	23,93 \pm 9,78	6,26 \pm 2,53
2-2	13,56 \pm 2,07	5,06 \pm 1,24
2-3	25,37 \pm 6,73	4,54 \pm 2,16
2-4	31,65 \pm 7,93	9,44 \pm 3,37
2-5	15,27 \pm 3,62	3,16 \pm 2,15
3-0	19,59 \pm 2,01	8,22 \pm 3,28
3-1	19,89 \pm 4,43	5,21 \pm 3,55
3-2	22,43 \pm 5,14	7,39 \pm 3,26
3-3	16,5 \pm 3,89	2,75 \pm 0,18
3-4	15,20 \pm 4,37	4,47 \pm 1,16
3-5	21,18 \pm 6,33	5,79 \pm 1,00

muy cercano a la dirección SSO del viento (figura 4a). Igualmente se observó que para vanadio el crecimiento de la concentración aumenta al alejarse del punto de origen 0-0 (planta termoeléctrica) y en la dirección de las líneas de los vientos O, OSO, SO y SSO.

El aumento de las concentraciones de níquel resulta ser más irregular. Es así como adicionalmente al punto 2-4, el punto 3-0 en la dirección oeste (figura 4b) y el 0-3 hacia el sur, poseen concentraciones altas (figura 4c).

Pruebas de granulometría

Para el estudio de granulometría se seleccionaron tres puntos en los cuales coincidieron los valores más altos para níquel y vanadio y ubicados en las líneas de la dirección de la dirección de los vientos. La cantidad de muestra seleccionada para los análisis fue de 100 g, debido a las recolecciones que se obtuvieron en los muestreos. Los tamices número 40, 80 y 100 fueron los que retuvieron cantidades de muestra considerable para su análisis.

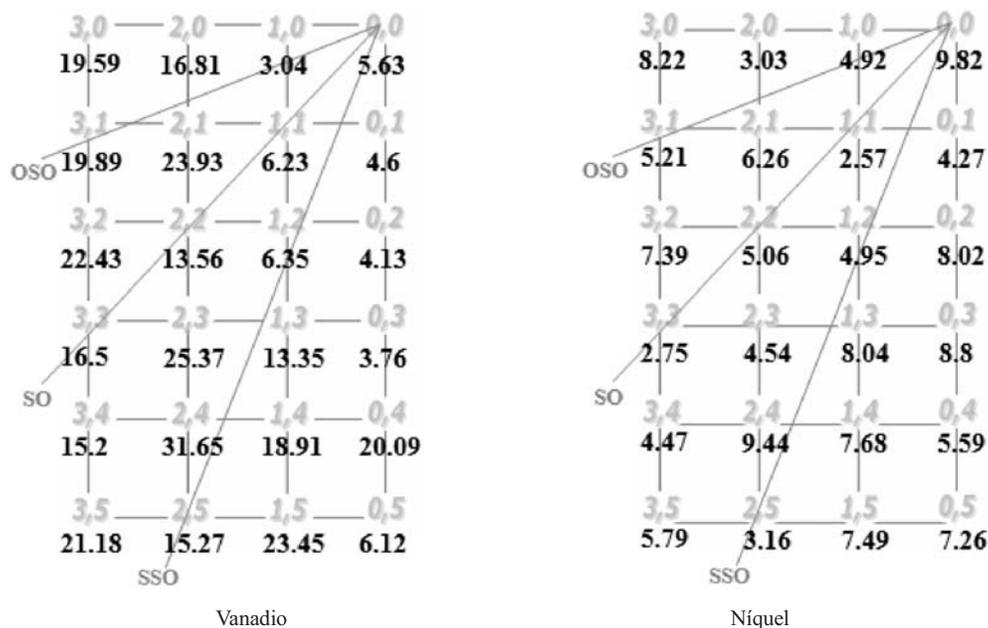


Figura 3. Malla del muestreo final. Los números en los vértices de la malla corresponden a los puntos de muestreo; mientras los valores debajo de los vértices representan las concentraciones de V y Ni.

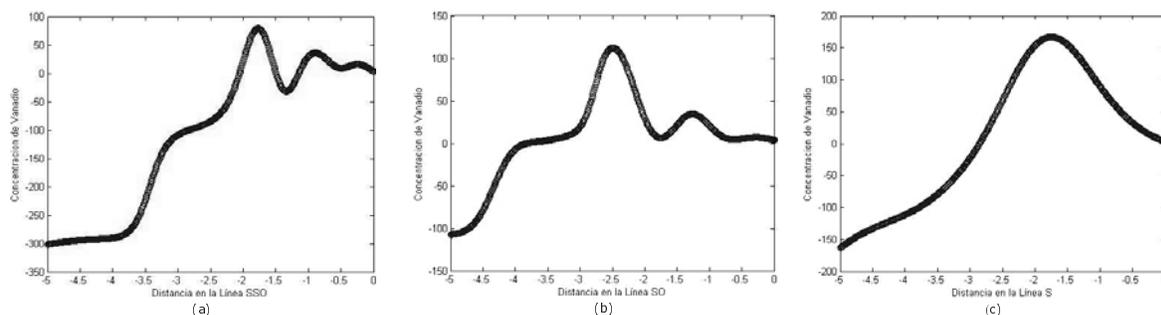


Figura 4. Concentración de V (µg/g) vs. distancia en Km. sobre la línea: (a) SSO, (b) SO y (c) S.

En la figura 5 se denota la ubicación de los tres puntos seleccionados encerrados en círculos para el estudio de la granulometría. Las coordenadas representan kilómetros en distancia seleccionando como el punto central la planta termoeléctrica, en donde el punto 1 se encuentra localizado a 2.53 Este con 2.98 Sur; Punto 2 a 0.04 Este con 2.08 Sur y el Punto 3 a 1.48 Este con 4.63 Sur.

Para las cenizas volantes se utilizó la misma cantidad que en las muestras anteriores (100 g) y de igual manera los tamices número 40, 80 y 100 fueron los que retuvieron cantidades de muestra considerable para su análisis.

Prueba de granulometría para vanadio y níquel

En la tabla 2 se presentan los promedios y desviación estándar, de las concentraciones para vanadio y níquel en el estudio granulométrico. Los puntos 1, 2 y 3 representan los puntos donde se realizó el muestreo, TO la muestra sin tamizar, T40 la muestra retenida en el Tamiz N° 40, T80 la

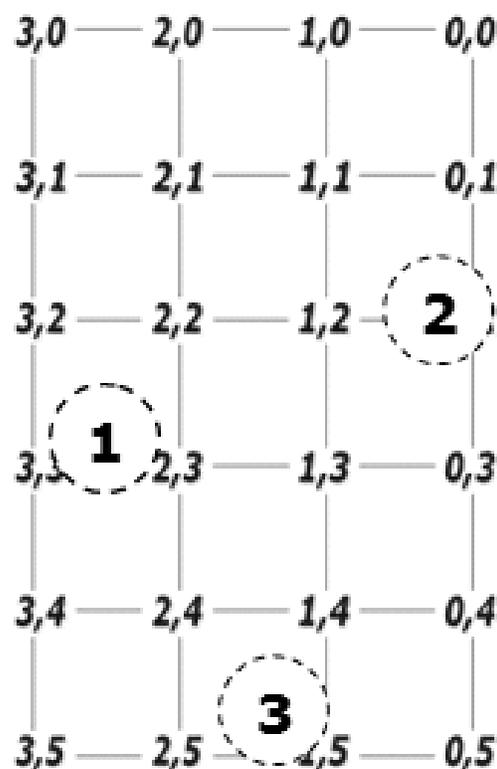


Figura 5. Puntos sobre la malla estudiados por granulometría.

Tabla 2
Promedio de V y Ni en el estudio de granulometría realizado a los puntos 1, 2, y 3

Muestra	Concentración ($\mu\text{g/g}$)	
	Vanadio	Níquel
1-TO	18,74 \pm 3,02	3,65 \pm 0,09
1-T40	9,91 \pm 0,92	2,97 \pm 0,57
1-T80	10,97 \pm 1,75	4,34 \pm 2,16
1-T100	17,15 \pm 0,55	4,69 \pm 2,31
2-TO	18,8 \pm 6,61	9,07 \pm 4,51
2-T40	7,5 \pm 0,25	3,41 \pm 0,93
2-T80	13,93 \pm 4,01	1,74 \pm 0,05
2-T100	33,11 \pm 2,03	16,13 \pm 8,41
3-TO	22,59 \pm 7,43	7,9 \pm 0,58
3-T40	6,62 \pm 2,22	2,10 \pm 0,05
3-T80	20,89 \pm 9,06	3,57 \pm 1,77
3-T100	12,77 \pm 2,74	8,41 \pm 0,26

retenida en el Tamiz N° 80 y T100 la retenida en el Tamiz N° 100.

Analizando la tabla 2 puede observarse que para vanadio las mayores concentraciones se encontraron en la muestra original a excepción de la muestra 2, en la cual la mayor concentración se presentó en lo recolectado en el Tamiz 100, sin embargo la tendencia es el aumento de la concentración a medida que las partículas son más finas. Partículas que por su tamaño presentan un tiempo de sedimentación mayor.

En el caso del níquel las mayores concentraciones se encontraron en lo recolectado en el Tamiz 100, esto indica un comportamiento parecido al del vanadio.

La muestra 1 está sobre la línea SO de los vientos y a unos 3.83 Km aproximadamente de la planta termoeléctrica sector Sierra Maestra del Municipio San Francisco y el punto 2 entre la SSO y S, a unos 2 Km aproximadamente, en el sector El Manzanillo del Municipio San Francisco.

Puede apreciarse que el punto 1 se encuentra muy cercano al 2-4 de la malla, el cual fue el valor de concentración más alto para los dos metales.

Prueba de granulometría para las cenizas volantes (Fly Ash)

En la tabla 3 se observan los promedios obtenidos y desviaciones estándar para vanadio y níquel, en el estudio de granulometría, donde FA0 representa la muestra sin

tamizar, FA40 la muestra retenida en el tamiz de 40, FA80 la retenida en el Tamiz de 80 y FA100 la retenida en el Tamiz de 100. Como puede apreciarse la mayor concertación para el vanadio se obtuvo en la muestra sin tamizar y para níquel en lo recolectado por el Tamiz 40. El menor valor de concentración para vanadio se encontró en el Tamiz 80 y para níquel en el Tamiz 100.

Aporte de cenizas volantes en sedimentos viales

El aporte se obtuvo de las relaciones másicas entre las concentraciones de níquel y vanadio (trazadores), encontradas en las muestras de sedimentos viales y los derivados de los análisis efectuados a las cenizas de la central termoeléctrica. La relación másica para los sedimentos viales, consistió en dividir el contenido en peso de cada metal entre el contenido en peso del sedimento vial, luego se realizó la relación másica entre el vanadio calculado por método de absorción atómica y el contenido total en peso de cenizas. Por último se estimó el aporte de las cenizas volantes (ecuación 1 y tabla 4).

Aporte =

$$\frac{\left[\frac{\text{masa del metal en el sedimento}}{\text{masa total del sedimento}} \right]}{\left[\frac{\text{masa del metal en la ceniza de la planta}}{\text{masa total en la ceniza de la planta}} \right]}$$

[1]

Tabla 3
Concentraciones de V y Ni en el estudio de granulometría del Fly Ash

Muestra	Concentración (µg/g)	
	Vanadio	Níquel
FA0	48242,06 ± 2579,37	3408,12 ± 126,5
FA40	35742,06 ± 9920,64	5368,79 ± 51,75
FA80	28003,97 ± 595,24	4788,06 ± 57,50
FA100	40900,79 ± 1587,30	2936,64 ± 34,50

Tabla 4
Aporte de vanadio y níquel de las cenizas volantes a las muestras de la Tabla 2

Muestra	Vanadio (μg cenizas volantes /g sed vial)	Níquel (μg cenizas volantes/g sed vial)
1-TO	388	1070
1-T40	277	553
1-T80	391	906
1-T100	419	1590
2-TO	389	2660
2-T40	209	635
2-T80	497	363
2-T100	809	5490
3-TO	468	2310
3-T40	185	391
3-T80	745	743
3-T100	297	2860

Los aportes más altos para vanadio se encontraron en lo recolectado por el Tamiz N° 100 para la muestra 1 y 2, sin embargo, para el punto 3 el aporte más alto se consiguió en el Tamiz N° 80, para níquel los aportes más elevados se observaron en el Tamiz N° 100 para todos los puntos.

Como era de esperarse, de acuerdo a la velocidad y dirección de los vientos, y tamaño de las partículas los resultados obtenidos muestran que los sectores Sierra Maestra y El Manzanillo del Municipio San Francisco, pueden considerarse más sensibles a la acumulación de níquel y vanadio en sus sedimentos. Los aportes más significativos se observaron en el Tamiz 100 para el vanadio y el Tamiz 80 para el níquel. Los rangos de aporte se encuentran entre 185-809 μg cenizas volantes/g sed vial para el vanadio y de 363-5490 μg cenizas volantes/g sed vial para el níquel. Es decir, que dichas concentraciones pueden atribuirse a la planta termoeléctrica.

Comparación con los niveles ambientales permisibles

Las normativas venezolanas actuales tales como: "Normas sobre la Calidad del Aire y Control de la Contaminación Atmosférica". Decreto N° 638 (10); "Normas sobre Emisiones de Fuentes Móviles". Decreto N° 2.673 (11); "Normas para el Control de la Recuperación de Materiales Peligrosos y el Manejo de los desechos Peligrosos". Decreto N° 2.635 (12), no poseen una regulación específica para metales como vanadio y níquel en sedimentos viales ni suelo, por tal motivo se han realizado comparaciones con normativas de otros países para níquel (13-15) y con otras investigaciones (16-19). Los valores permisibles y reportados en otras investigaciones se observan en la tabla 5.

En el caso del níquel, aunque los valores obtenidos no exceden los estipulados como máximos según la clasificación de la EPA ni la de MPSR (tabla 5), el 25% se encuentra muy cercano de los valores de la

Tabla 5
Comparación de las concentraciones de los metales con los niveles ambientales en normas internacionales y en otras investigaciones

Metal	Normativa legal y otras estudios Investigaciones	Concentración del metal ($\mu\text{g/g}$)
Ni	Regulación Control de Contaminación de Suelos de Turquía (TSPCR 2000) (13).	Máximo 100
Ni	Clasificaciones de los suelos según U.S. Environmental Protection Agency (EPA) (14).	No contaminados < 2 2 ~ 10 Límites permisibles 11 ~ \geq 100 Altamente contam
Ni	Narin I y Soylak M. Metales trazas en muestras de polvo en las avenidas de Nigde en Turquía (16).	51.8
Ni	Rango de la media de níquel mundial para muestras de polvo en avenidas (16).	50 ~ 100
Ni	Mogollón J. L. y col., Contenidos de Ni en suelos superficiales al NO de la cuenca del Lago de Valencia en Vzla (17).	Contenido de Ni similar a suelos no contaminados.
Ni	Kobza J. Contaminación en suelos y plantas por elementos potencialmente tóxicos en Eslovaquia (18)	12.8
Ni	MZPS (Ministry for Land Manegement) (MPSR 1994) (15)	No contaminados < 35 mg/kg 2-100 Límites permisibles 100-500 contaminado Extremadamente contam>500
Ni	Galán E. y Romero A. Contaminación de suelos por metales pesados. Valores de fondo en suelos de Andalucía (1)	29
V	Hindy K. T. y col., V en suelo proveniente de las cenizas volantes de la combustión de fuel oil en una planta de cemento en Egipto (19).	340
V	Hindy K. T. y col., el suelo del desierto al NE de El Cairo en Egipto, posee una concentración de vanadio (19).	100

EPA. Por otra parte las concentraciones obtenidas no exceden los límites de la regulación del control de suelo de Turquía (13). Igualmente el valor máximo de Ni encontrado en Slovakia (15) se encuentre un 26,25% por debajo del promedio reportado en esta investigación: y por debajo del encontrado en Andalucía (1).

Para vanadio se observó que los valores de las muestras se encontraron por debajo del nivel presente en el desierto al NE de la ciudad de El Cairo en Egipto (16).

Conclusiones

Existe un aporte de vanadio y níquel por parte del Oil Fly Ash a las muestras reco-

lectadas en las zonas circunvecinas a la planta termoeléctrica.

Los sectores más influenciados por la presencia de vanadio y níquel en los sedimentos recolectados en la ciudad de Maracaibo fueron Sierra Maestra y El Manzanillo del Municipio San Francisco en la ciudad de Maracaibo, encontradas entre las líneas de los vientos oeste y sur (específicamente OSO, SO, SSO), considerando como punto central la planta termoeléctrica, siendo a lo largo de la línea SSO en la que se encontraron mayores concentraciones de estos metales. Por lo que puede concluirse que la dispersión del Oil Fly Ash es una de las principales causas de la presencia de estos metales en los sedimentos.

Las pruebas de granulometría indicaron que se incrementaban las concentraciones de vanadio y níquel a medida que el tamaño de las partículas disminuía, siendo las de mayor concentración las recolectadas por el tamiz N° 100.

Igualmente, de acuerdo al estudio del aporte de cenizas puede considerarse que Los sectores Sierra Maestra y El Manzanillo del Municipio San Francisco, son más sensibles a la acumulación de níquel y vanadio en sus sedimentos. Los aportes más significativos se observaron en el Tamiz 100 para el vanadio y el Tamiz 80 para el níquel, lo cual indica la misma tendencia en la cual las partículas más finas presentan mayor cantidad de estos metales.

De acuerdo a la clasificación de los suelos según la EPA entre los años 1981 y 1997, las concentraciones de níquel obtenidas en las muestras analizadas se encontraron muy cercanas al máximo valor permisible de referencia.

Agradecimiento

Los autores desean agradecer al personal del Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (DISA) de la Facultad de Ingeniería y del Laboratorio de Instrumenta-

ción Analítica (LIA) de la Facultad de Ciencias de la Universidad del Zulia.

Referencias bibliográficas

1. GALAN E., ROMERO A. **Postminera derivada de la explotación Sulfuro Polimetalico**. MACLA. 48-60. Sevilla (España). 2008.
2. GONZÁLEZ J., GARCÍA C., MACHADO A., RINCÓN C., VILLALOBOS E., MARTÍNEZ K. **Interciencia** 29:504-509. 2004.
3. CHÁVEZ M., FERNÁNDEZ Influencia del Níquel Sobre el Lodo Granular Anaeróbico en Reactores por Carga, Maracaibo (para obtener el título de Magíster en Ciencias Ambientales). Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo (Venezuela). 77pp. 1999.
4. GAMERO G. Toxicidad del Vanadio en Organismos Acuáticos en Aguas Costeras del Oeste de la Península de Paraguaná (para obtener el título de Ingeniero). Universidad del Zulia. Facultad de Ingeniería. 99 pp. 1997.
5. STRAUSS E., FUENMAYOR W., ROMERO J. **Atlas del Municipio Maracaibo**. Facultad de Humanidades. Mapoteca Agustín Codazzi. Universidad del Zulia. 19-23. 1996.
6. GRANADILLO V. Niveles de plomo total sedimentado en cuatro vías de alta circulación automotor de la ciudad de Maracaibo determinado espectrométricamente. (Trabajo de Ascenso). Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia. Maracaibo (Venezuela). 55pp. 2002.
7. NASR O., RADZI M., KAMAL K., NOR-HAYATI T. **Atmospheric Environment** 36: 247-254. 2002.
8. MACHADO A. Modelo de dispersión de emisiones en la atmósfera generadas por fuentes móviles (para obtener el título de doctora en Ingeniería Ambiental). Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo (Venezuela). 276pp. 2004.
9. MILLER J., MILLER J. **Estadística para Química Analítica**. Segunda Edición.

- Addison-Wesley Iberoamericana (ed) Wilmington, Delaware.(E.U.A). 87-103. 1993.
10. GACETA OFICIAL DE LA REPÚBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA. Decreto N° 638 "Normas sobre calidad del aire y control de la contaminación atmosférica". N° 4.899 Extraordinario.12.1995
 11. GACETA OFICIAL DE LA REPÚBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA. Decreto N° 2.673 "Normas sobre Emisiones de Fuentes Móviles". Extraordinario N° 36.532. 7. 1995.
 12. GACETA OFICIAL DE LA REPÚBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA. Decreto N° 2.635 "Normas para el Control de la Recuperación de Materiales Peligrosos y el Manejo de los desechos Peligrosos". Extraordinario N° 5.245. 1-31. 1998.
 13. YUKSELEN M.A. **Environ Geol** 42: 597-603. 2002.
 14. YU-PIN L., TUNG-PO T. y TSUN-KUO CH. **Landscape Urban Plan** 62:19-35. 2002.
 15. M PS (Ministry for Land Management). **Vestník M P sr** 16(1): 7. 1994.
 16. NARIN I., SOYLAK M. **Trace Elem Electroly**. 16(2): 99-103.1999.
 17. MOGOLLÓN J. L., GARCÍA B Y BIFANO C. **Acta Cient Venez** 39: 437-442.1988
 18. KOBZA J. **Plan Soil Environ** 51: 243-248. 2005
 19. HINDY K. T., ANDEL SHAFY H.I., FARAG S.A. **Environ Poll** 66:195-205. 1990.