

DERRAMES DE PETRÓLEO Y SUS EFECTOS EN EL CARBONO ORGÁNICO DE SUELOS Y SEDIMENTOS

OIL SPILLS AND THEIR EFFECTS ON ORGANIC CARBON IN SOILS AND SEDIMENTS

*Liliana López**

RESUMEN

La identificación de los compuestos orgánicos vertidos en derrames de petróleo y su efecto en el ambiente es un tema de interés mundial que debe ser prioritario en países petroleros, ya que estudiar estos compuestos permite evaluar su impacto en ambientes terrestres y marinos, así como su destino en el tiempo. Debido a los recientes derrames de petróleo en las costas del occidente de Venezuela, específicamente en el estado Falcón, en este trabajo se tratan algunos aspectos relacionados a cómo el carbono orgánico en suelos y sedimentos es alterado por derrames de petróleo, especialmente en ecosistemas de manglares. También se presentan aspectos relacionados a los procesos físicos, químicos y biológicos que alteran los hidrocarburos derramados en el ambiente.

ABSTRACT

The identification of organic compounds discharged in oil spills and their effect on the environment is a topic of global interest that should be a priority in oil-producing countries, since the study of these compounds allows the evaluation of their impact on terrestrial and marine environments and their fate in time. Due to the recent oil spills in the shoreline from western coasts of Venezuela, specifically in the Falcón state, this paper deals with some aspects related to how organic carbon in soils and sediments is altered by oil spills, especially in mangrove ecosystems. Aspects related to the physical, chemical, and biological processes that alter the hydrocarbons spilled in the environment are also presented.

Palabras clave: Derrames de petróleo, manglares, suelos, sedimentos, carbono orgánico.

Keywords: Oil spills, mangroves, soils, sediments, organic carbon.

1. Introducción

Los derrames de petróleo, a lo largo de la cadena de producción de la industria petrolera (exploración, producción, transporte, refinación, almacenamiento y distribución) y la contaminación por derivados de esa industria y otros desechos industriales y domésticos ocurren generalmente en una magnitud muy variable. Uno de los objetivos de la geoquímica orgánica ambiental es determinar las huellas digitales que dan información valiosa sobre el tipo y origen de contaminantes en las áreas de derrames, para así extrapolar cuánta biodegradación puede esperarse a futuro y sugerir métodos y técnicas para acelerar este proceso. Sin embargo, la gran variedad de compuestos orgánicos descargados,

junto con los cambios a que son sometidos en el ambiente de meteorización por procesos físicos, químicos y biológicos, hace que su estudio, en cuanto a la determinación de su origen, sea complicado. Adicional al reto de conocer el destino de los contaminantes orgánicos es necesario estudiar cómo éstos afectan a distintos ecosistemas y cómo tales compuestos interactúan con los suelos y sedimentos, lo que está determinado por la composición química y mineralógica de los últimos. Es por ello que en este trabajo se tratan algunos aspectos relacionados al carbono orgánico total (COT) en suelos y sedimentos, con énfasis en ecosistemas de manglares y cómo este COT es alterado por derrames de petróleo. También se analizan aspectos relacionados al efecto de procesos físicos, químicos y biológicos del ambiente sobre los hidrocarburos

* Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela y Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales.
e-mail liliana.lopez@ciens.ucv.ve

derramados.

2. El carbono orgánico en suelos y sedimentos

La materia orgánica (MO) en suelos y sedimentos proviene de la biomasa que caracteriza el tipo de ambiente y ecosistemas donde se desarrolla. Esta MO es el producto de la degradación química y biológica de residuos de plantas y animales y de la actividad de microorganismos [1]. En ambos, suelos y sedimentos, la MO se mide en función de la concentración de carbono orgánico, expresada como carbono orgánico total (COT).

En los suelos, el COT representa la MO propia del ecosistema donde este se desarrolla. Por otra parte, la MO en sedimentos depende de la dinámica del ambiente de sedimentación, ya que representa la materia propia del ecosistema (autóctona) o la transportada (alóctona) desde otros ambientes. Específicamente, en el caso de los ecosistemas de manglares, que por sus propiedades y cambios en el tiempo pueden ser considerados suelos o sedimentos [2] y corresponden a ambientes transicionales (terrestre-marinos) o líneas de costas, la materia orgánica aportada representa la propia del ecosistema, la que es transportada de los ambientes terrestres y la correspondiente a los ambientes marinos.

En suelos y sedimentos, el COT puede ser acumulado u oxidado, dependiendo del contenido de oxígeno y del tipo de materia orgánica. El carbono orgánico en los suelos representa el compartimiento con mayor contenido de COT en ecosistemas terrestres, pero su preservación puede ser en cortos períodos de tiempo. En los sedimentos, su tiempo de permanencia, como carbono reducido, va a depender del desarrollo de ambientes con bajo o ningún contenido de oxígeno (ambientes anóxicos). Cuando la sedimentación ocurre en ambientes anóxicos éstos representan reservorios de carbono, con un importante papel en la preservación del carbono a largo plazo. Para los ambientes de manglares, el aporte de MO suele ser alto, y el desarrollo de ambientes anóxicos permite la acumulación de materia orgánica en el tiempo, siendo por lo tanto un reservorio de carbono en la biosfera, lo que constituye uno de los ecosistemas más importantes en el secuestro de carbono a largo plazo. Esta acumulación de materia orgánica almacenada en humedales denominada *blue carbon*, incluye la biomasa viva aérea (hojas, ramas, troncos) y la subterránea (raíces), la biomasa no viva (hojarasca, madera, etc.) y la MO en los sedimentos (sustancias húmicas y no húmicas). Debido a su alto potencial como reservorio de carbono, los manglares pueden contribuir de forma efectiva a la mitigación del cambio climático [3].

3. Cambios en los suelos, los sedimentos y el

crudo derramado

Ahora, ¿qué sucede si en ambientes de manglares a la MO natural y en bajo grado de evolución se le agrega MO de combustibles fósiles, específicamente de derrames de petróleo? Van a ocurrir cambios por procesos físicos, químicos y biológicos tanto en los suelos como en los sedimentos y el crudo derramado también va a ser alterado. Todo ello afectará al sistema, ya que la contaminación que causan los derrames tiene un impacto en los ambientes, los ecosistemas y la salud de las zonas impactadas [4].

3.1 Efecto de los derrames de hidrocarburos sobre el carbono orgánico en suelos y sedimentos

En los suelos y sedimentos, los cambios físicos pueden incluir daño a la cobertura de la capa vegetal, dispersión en el medio acuoso y depósito de sedimentos de fondo. Los biológicos pueden abarcar muerte de los microorganismos, muerte de la capa vegetal, oxidación de los componentes del suelo y encapsulamiento de la MO natural por los hidrocarburos derramados. En cuanto a los cambios por procesos químicos, puede ocurrir la oxidación y posterior metanogénesis de la MO, con producción de gases que contribuyen al efecto invernadero (CO_2 , CH_4). Debido a la oxidación de la MO, los ambientes serán más del tipo anóxico, los organismos aeróbicos se verán desfavorecidos en estas nuevas condiciones, alcanzando así el proceso de metanogénesis. Aquí, los cambios en la composición van a depender del COT en los suelos y de su composición mineralógica [5], ya que ocurrirá la adsorción en la fase orgánica o inorgánica de los suelos o sedimentos, así como también la absorción de los hidrocarburos por las raíces de las plantas, la alteración de los componentes susceptibles a la biodegradación, la evaporación y la lixiviación a aguas subterráneas [6] (Figura 1). Específicamente en el caso de los suelos (o sedimentos) asociados a ambientes de manglares, el deterioro y muerte de éstos acelera la remineralización y erosión del COT, lo que genera la emisión de cantidades significativas de gases de efecto invernadero (CO_2 , CH_4), y cambios de los ecosistemas de manglares, que pasan de ser un reservorio a una fuente de carbono dispersada en el ambiente, como partículas de materia orgánica que al oxidarse genera CO_2 .

3.2 Cambios en la composición de los hidrocarburos derramados en el ambiente de meteorización

La meteorización (o interperismo) ocasiona cambios en las propiedades del crudo o de los hidrocarburos derramados en el ambiente exógeno, variaciones que ocurren a medida que el material derramado se propaga en un ambiente específico (Figuras 1 y 2). Estos cambios son producidos



Figura 1. Destino de los hidrocarburos productos de derrames de petróleo en suelos o sedimentos.

por la temperatura, el contenido de oxígeno, la pluviosidad y el clima en general. En el material del derrame, ocurrirá evaporación o pérdida de volátiles, reacciones fotoquímicas y biodegradación, con los consecuentes cambios en la viscosidad por disminución de las fracciones livianas, dispersión de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y los correspondientes de alta masa molecular que, al ser insolubles pueden ser bioacumulados [4].

En cuanto a los cambios a los cuales es sometido el crudo derramado, dependerán de la composición original del mismo y por ello es necesario tener en cuenta algunas consideraciones [7]:

- ¿es el material derramado una mezcla de hidrocarburos de la cadena de producción de la industria petrolera (exploración, producción, transporte, refinación, almacenamiento y distribución)?
- ¿es un crudo normal?
- ¿es un crudo biodegradado?
- ¿cuál es la gravedad API-viscosidad del material derramado?
- ¿cuál es su concentración en hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (composición SARA)?
- ¿cuál es el contenido de fracciones más resistentes a ser alteradas?
- ¿cuál es el contenido y tipo de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)?

En los ambientes marinos y transicionales, los cambios dependerán del tipo de sedimentos y del tipo de ecosistema marino. Adicionalmente, estas variaciones pueden depender del clima y de las condiciones marítimas. Los cambios en la composición de los hidrocarburos derramados pueden ocurrir

por: evaporación (pérdida de volátiles), disolución, dispersión, adsorción por la fase orgánica o inorgánica de los suelos, sedimentación, reacciones fotoquímicas, biodegradación, ingestión por organismos marinos y bioacumulación (Figura 2). Los HAP, compuestos muy tóxicos, no son biodegradados y

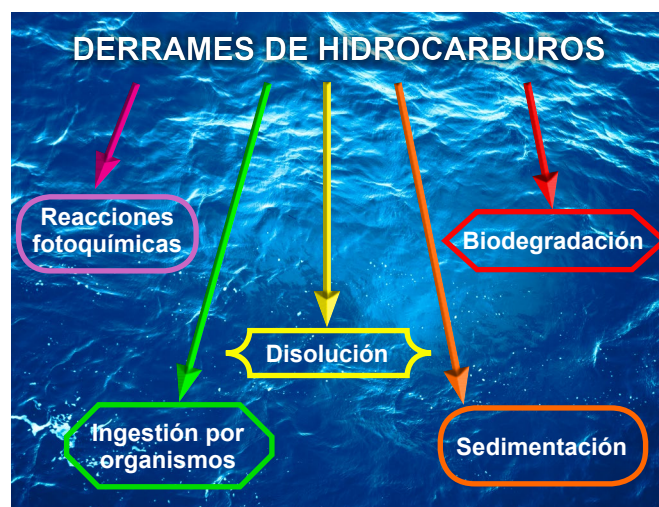


Figura 2. Destino de los hidrocarburos productos de derrames de petróleo en ambientes marinos.

persisten en el ambiente. Para los hidrocarburos susceptibles a la biodegradación es importante conocer su nivel de sensibilidad, ya que permite extrapolar cuánta degradación puede esperarse a futuro y sugerir métodos y técnicas para acelerar este proceso [8], lo que entra en los estudios de biorremediación.

4. Identificación de la fuente de derrames de hidrocarburos

Debido a lo complejo de los suelos y sedimentos y a la variabilidad tanto de la materia orgánica natural como de los productos de los derramamientos, el primer paso a seguir al ocurrir un evento es evaluar el tipo de hidrocarburos, para entender el destino de éstos y planificar estrategias de limpieza en las zonas afectadas [9]. La ventaja es que en el análisis de los productos derramados se utilizan los mismos métodos y técnicas que emplea la industria petrolera en los estudios de exploración y producción de hidrocarburos, lo que facilita la evaluación del material esparcido. Algunos de estos procedimientos incluyen la determinación de la gravedad API y la viscosidad, la concentración de azufre y de elementos traza como vanadio y níquel, la composición SARA, la distribución de biomarcadores por técnicas como cromatografía de gases con detector de ionización a la llama (GC-FID) o por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS), la composición isotópica de los hidrocarburos [10] y técnicas como pirólisis [11].

5. Recomendaciones ante la presencia de

derrames de hidrocarburos

Conocer la composición de los hidrocarburos derramados es indispensable previo a la aplicación de técnicas de remediación. Este debe ser el primer paso a seguir ante la presencia de un derrame [12]. Por otra parte, debido a la composición compleja, en cuanto a los compuestos orgánicos que constituyen el petróleo [4] y la materia orgánica natural en el sitio del derrame, los métodos de remediación que se apliquen no son sencillos. A esto hay que sumarle que muchos derrames son mezclas complejas de hidrocarburos y además, que los procesos de meteorización a que es sometido el material derramado cambian su composición original.

En cuanto a cómo evaluar el material derramado, la aplicación de los métodos y técnicas en el estudio de la geoquímica del petróleo con equipos básicos en la industria petrolera, como los indicados, debe ser realizada de forma inmediata al conocerse la presencia de derrames. Estos métodos y técnicas también permitirán identificar la fuente de un posible derrame, si su origen no es evidente, y considerar los riesgos asociados para tomar decisiones en cuanto a la remediación y para predecir consecuencias futuras [4]. Es por ello necesario conocer el ambiente donde ocurre el derrame o consultar a expertos que lo conozcan.

Referencias

- [1] Whitby, L. M. y Schnitzer, M. Humic and fulvic acids in sediments and soils of agricultural water sheds. *Canadian Journal Soil Science* **58**, 167-178 (1978).
- [2] Ferreira, T. O., Vidal-Torrado, P., Otero, X, L. y Macias F. Are mangrove forest substrates sediments or soils? A case study in southeastern Brazil. *Catena* **70**, 79-91 (2007).
- [3] Senger, D. F., Saavedra Hortua, D. A. Engel, S., Schnurawa, M., Moosdorf, N. y Gillis, L. G. Impacts of wetland dieback on carbon dynamics: A comparison between intact and degraded mangroves. *Science of the Total Environment* **753**, 141817 (2021).
- [4] Colvin, K. A., Lewis, C. y Galloway, T. S. Current issues confounding the rapid toxicological assessment of oil spills. *Chemosphere* **245**, 125585 (2020).
- [5] Barreto, M. B., Lo Mónaco, S., Díaz, R., Barreto-Pittol, E., López, L. y Ruaro Peralba, M. C. Soil organic carbon of mangrove forests (*Rhizophora and Avicennia*) of the Venezuelan Caribbean coast. *Organic Geochemistry* **100**, 51-61 (2016).
- [6] Weber, J. B. y Miller, C. T. Organic chemical movement over and through soil reactions and movement of organic chemicals in soils. En *Chemical Soils* 22, (Eds.) Sawhney, B. L. y Brown, K. (Science Society of America (SSSA) Special Publications, 1989) pp 305-334.
- [7] López, L., Barreto, M. B., Ruaro Peralba, M. C., Barreto-Pittol, E., Lo Mónaco, S. y Díaz, R. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil of mangrove forest of the Venezuelan Caribbean coast. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* **36**, 677-687 (2020). Disponible en: www.revistascca.unam.mx/rica/.
- [8] Prince, R. C. y Walters, C.C. Biodegradation of oil hydrocarbons and its implications for source identification. En: *Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics*, 2nd ed., Stout, S. y Wang, Z. (Eds), (Elsevier, Amsterdam, 2016), pp. 869-916.
- [9] Oliveira, O., Queiroza, A., Cerqueira, J., Soares, S., García, K., Filho, A., *et al.* Environmental disaster in the northeast coast of Brazil: Forensic geochemistry in the identification of the source of the oily material. *Marine Pollution Bulletin* **160**, 111597 (2020).
- [10] Volkman, J. K., Revill, A. T. y Murray, A. P. Applications of biomarkers for identifying sources of natural and pollutant hydrocarbons in aquatic environments. En: *Molecular markers in environmental geochemistry*, (Ed.) Eganhouse, R.P., (American Chemical Society, Washington, 1997), pp. 110-132.
- [11] Lafargue, E., Marquis, F. y Pillot, D. Rock-eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. *Revue de l'institut Français du Pétrole* **53**, 421-437 (1998).
- [12] López, L. e Infante, C. Cambios en los biomarcadores de la fracción de hidrocarburos saturados en un ensayo de biorremediación con un crudo extra pesado. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* **37**, 119-131 (2021). Disponible en: www.revistascca.unam.mx/rica/.