



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BIOLÓGICAS

**Efectos de la matriz en la determinación de
Hidrocarburos Totales del Petróleo
empleando el método EPA 1664-A**

TESIS

Que para optar a grado de:
Maestro en Ciencias Ambientales

PRESENTA

GERARDO HERNÁNDEZ JIMÉNEZ

DIRECTORES

Dr. CARLOS MARIO MORALES BAUTISTA (DACB)

Dr. RANDY HOWARD ADAMS SCHROEDER (DACBIOL)

Villahermosa, Tabasco

Noviembre, 2017



**UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"

**DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BIOLÓGICAS
DIRECCIÓN**



OCTUBRE 26 DE 2017

**C. GERARDO HERNÁNDEZ JIMÉNEZ
PAS. DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES
P R E S E N T E**

En virtud de haber cumplido con lo establecido en los Arts. 80 al 85 del Cap. III del Reglamento de titulación de esta Universidad, tengo a bien comunicarle que se le autoriza la impresión de su Trabajo Recepcional, en la Modalidad de Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales titulado: **"EFECTOS DE LA MATRIZ EN LA DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS TOTALES DE PETRÓLEO EMPLEANDO EL MÉTODO EPA 1664-A"**, asesorado por el Dr. Randy Howard Adams Schroder y Dr. Carlos Mario Morales Bautista sobre el cual sustentará su Examen de Grado, cuyo jurado está integrado por el Dr. Carlos Ernesto Lobato García, Dr. José Roberto Hernández Barajas, Dr. Carlos Mario Morales Bautista, Dr. Randy Howard Adams Schroder, Dra. Verónica Isidra Domínguez Rodríguez.

Por lo cual puede proceder a concluir con los trámites finales para fijar la fecha de examen.

Sin otro particular, me es grato enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE
ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE

**M. EN C. ROSA MARTHA PADRON LOPEZ
DIRECTORA**

C.c.p.- Expediente del Alumno.
C.c.p.- Archivo

UJAT
DIVISIÓN ACADÉMICA
DE CIENCIAS BIOLÓGICAS



DIRECCIÓN

CARTA AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente el Trabajo Recepcional en la modalidad de Tesis de Maestría denominado: **EFFECTOS DE LA MATRIZ EN LA DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS TOTALES DE PETRÓLEO EMPLEANDO EL MÉTODO EPA 1664-A**, de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco el Trabajo Recepcional antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa más no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en éste documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco el Día 26 de Octubre de 2017.

AUTORIZO



GERARDO HERNÁNDEZ JIMÉNEZ

Agradecimientos.

Al Dios fuerte y eterno.

La bendición y la gloria y la sabiduría y la acción de gracias y la honra y el poder y la fortaleza, sean a nuestro Dios por los siglos de los siglos. Apocalipsis 7:12

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyt) por el financiamiento económico otorgado al iniciar y culminar los estudios de maestría.

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT) por permite ocupar un espacio y darme las herramientas necesarias, otorgadas a través de la División Académica de Ciencias Biológicas (DACBiol).

A mis asesores Dr. Carlos Mario Morales y Dr. Randy Howard Adams, por su valioso apoyo, al transmitirme sus conocimientos en el desarrollo del presente trabajo.

Al comité sinodal, por sus importantes observaciones, que sin duda sirvieron para presentar un mejor trabajo de investigación.

A los profesores y administrativos de la DACBiol.

A todos los integrantes de mi familia por su apoyo.

	Pág.
Índice de cuadros.	I
Índice de figuras.	II
I. Introducción.	1
II. Revisión de literatura	4
2.1 Contaminación del suelo por hidrocarburo.	4
2.1.1 Normatividad Mexicana para la contaminación de suelos por hidrocarburos de petróleo.	5
2.2 Comportamiento de los contaminantes en el suelo.	6
2.2.1 Adsorción – Desorción.	6
2.2.2 Medidas de Adsorción: Isotermas.	7
2.3 Consecuencias de la contaminación de suelo por HTP.	7
2.4 Hidrocarburos Totales de Petróleo.	9
2.5 Métodos de extracción y cuantificación de hidrocarburos en suelos.	9
2.5.1 Métodos de extracción y cuantificación de hidrocarburos en suelos	10
2.5.1.1 Descripción del equipo de extracción.	11
2.5.2 Método EPA 3550 C. Extracción ultrasónica.	11
2.5.3 Método de espectroscopia de infrarrojo (IR).	12
2.6 Disolventes orgánicos.	13
2.7 Estudios de extracción y cuantificación de HTP	13
III. Justificación.	16
IV. Objetivos.	19
4.1 Objetivo general.	19
4.2 Objetivos específicos.	19
4.3 Hipótesis de Trabajo.	19
V. Materiales y métodos.	20
5.1 Trabajo de campo.	21

5.1.1 Aspectos geográficos del Estado de Tabasco	21
5.2 Localización de las zonas de muestreo.	22
5.2.1 Zona de muestreo Cárdenas.	23
5.2.2 Zona de muestreo Macuspana.	24
5.2.3 Zona de muestreo Paraíso.	25
5.3 Toma de la muestra y desarrollo de los perfiles.	26
5.4 Preparación de la muestra.	27
5.5 Análisis fisicoquímicos.	27
5.5.1 Determinación de pH.	28
5.5.2 Determinación de textura.	28
5.5.3 Determinación de densidad aparente.	30
5.5.4 Determinación de densidad real.	30
5.5.5 Determinación de Materia orgánica por el método de Walkley y Black.	31
5.5.6 Determinación de conductividad eléctrica.	32
5.6 Cuantificación de HTP en los suelos contaminados.	33
5.6.1 Preparación de la muestra.	33
5.6.2 Variables.	33
5.6.3 Extracción continua con Soxhlet y solventes de extracción.	34
5.6.4 Análisis estadísticos.	36
VI. Resultados y Discusión.	37
6.1 Descripción de perfil suelo de Cárdenas.	37
6.2 Descripción de perfil suelo de Macuspana.	38
6.3 Descripción de perfil suelo de Paraíso.	40
6.4 Resultados de pruebas fisicoquímicas.	41
6.4.1 pH	41
6.4.2 Textura	41
6.4.3 Capacidad de intercambio catiónico	42

6.4.4 Densidad real y aparente	42
6.4.5 Materia orgánica.	43
6.4.6 Conductividad eléctrica.	43
6.5 Determinación de tipo de suelo.	44
6.6 Determinación y evaluación de la eficiencia de extracción en los suelos contaminados mediante el metodo EPA 1664-A	46
6.6.1 Extracción de HTP en el suelo Fluvisol (Cárdenas).	46
6.6.2 Extracción de HTP en suelo Luvisol (Macuspana).	48
6.6.3 Extracción de HTP en suelo Gleysol (Paraíso).	49
6.7 Análisis de resultados estadístico en suelo de Cárdenas.	50
6.7.1 Análisis de resultados estadístico en suelo de Macuspana.	50
6.7.2 Análisis de resultados estadístico en suelo de Paraíso.	51
VII. Conclusiones.	53
VIII. Anexos.	55
IX. Bibliografía.	60

ÍNDICE DE CUADROS.

	Pág.
Cuadro 1. Límites máximos de hidrocarburos permitidos según el uso del suelo.	6
Cuadro 2. Propiedades de los disolventes más comunes.	13
Cuadro 3. Diseño experimental.	33
Cuadro 4. Cuantificación de la extracción de HTP del suelo de Cárdenas.	55
Cuadro 5. Cuantificación de la extracción de HTP del suelo de Macuspana.	55
Cuadro 6. Cuantificación de la extracción de HTP del suelo de Paraíso.	56
Cuadro 7. Prueba de ANDEVA, suelo Macuspana.	61
Cuadro 8. Prueba de ANDEVA, suelo Cárdenas.	61
Cuadro 9. Prueba de ANDEVA, suelo Paraíso.	61
Cuadro 10. Prueba de Tukey, suelo Cárdenas.	62
Cuadro 11. Prueba de Tukey, suelo Macuspana.	62
Cuadro 12. Prueba de Tukey, suelo Paraíso.	62

ÍNDICE DE FIGURAS.

	Página.
Figura 1. Equipo soxhlet.	11
Figura 2. Metodología general	20
Figura 3. Ubicación geográfica de los sitios de muestreos; Cárdenas, Macuspana y Paraíso.	22
Figura 4. Zona de muestreo Cárdenas.	23
Figura 5. Zona de muestreo Macuspana.	24
Figura 6. Zona de muestreo Paraíso	25
Figura 7. Desarrollo del perfil.	26
Figura 8. Agitación de la muestra.	28
Figura 9. Medición del pH.	28
Figura 10. Adición del peróxido de hidrógeno a la muestra.	29
Figura 11. Aforo en, probeta de 1000 ml	29
Figura 12. Adición de dicromato de potasio.	31
Figura 13. Medición de la Conductividad eléctrica.	32
Figura 14. Muestra en el equipo Soxhlet.	34
Figura 15. Extracción de HTP en el equipo Soxhlet.	35
Figura 16. Perfil Cárdenas.	37
Figura 17. Perfil Macuspana.	38
Figura 18. Perfil Paraíso.	40
Figura 19. Resultados de pH.	41
Figura 20. Resultados de Textura.	41
Figura 21. Resultados Capacidad de intercambio catiónico.	42
Figura 22. Resultados de densidad aparente y densidad real.	42
Figura 23. Resultados de materia orgánica.	43

Figura 24. Resultados de conductividad eléctrica.	43
Figura 25. Porcentaje de eficiencia de extracción suelo Cárdenas.	47
Figura 26. Porcentaje de Extracción en suelo de Macuspana.	48
Figura 27. Porcentaje de Extracción en suelo de Paraíso.	49
Figura 28. Tipos de suelos con los tratamientos más eficientes.	52
Figura 29. Suelos representativos de Tabasco.	59

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

I. Introducción.

El suelo es considerado un cuerpo natural constituido de sólidos (minerales y materia orgánica), líquidos, y gases que cubre la superficie de la tierra, ocupa un espacio, y presenta horizontes que se distinguen del material inicial como resultado de las adiciones, pérdidas, transferencias, y transformaciones de energía y materia tiene la capacidad para permitir el enraizamiento de plantas en un ambiente natural (WRB, 2007). Este recurso natural se puede ver afectado por diversos contaminantes que alteran sus propiedades fisicoquímicas, llegando incluso a la degradación del mismo. México es un país con una gran diversidad de tipos de suelos, existen 26 de los 32 grupos de suelo reconocidos por el Sistema Internacional Base Referencial Mundial del Recurso Suelo (INEGI, 2012).

No obstante de esta gran variedad de suelos existentes, estos son afectados por distintos tipos de contaminantes, entre el más común, se encuentran los hidrocarburos, el cual se origina al presentarse frecuentes derrames de los hidrocarburos derivados del petróleo, estos sin lugar a duda constituyen la principal fuente de energía para la humanidad, pero el uso de los mismos los convierte en un importante contaminante ambiental (Verma *et al.*, 2006). La distribución de estos productos se realiza por una red de ductos conectando las estaciones y subestaciones de distribución y venta con las refinerías y plantas petroquímicas; además se utiliza la red de carreteras para el transporte de gasolina, diésel y algunos otros derivados del petróleo. Lo anterior se resalta como un factor de alto riesgo durante el traslado de estas sustancias, ocasionando en muchos casos el derrame de hidrocarburos, provocando la contaminación del suelo. (PROFEPA, 2010)

Los hidrocarburos de petróleo se clasifican en fracción ligera, mediana y pesada, dependiendo al rango de carbonos, las impurezas de azufre y metales que presente (SEMARNAT, 2012). Estos son una de las principales fuentes de contaminación de suelos y aguas, tal como lo hace evidente estudios que muestran que el 93% de

los derrames de hidrocarburos de petróleo impactan directamente al suelo. (PROFEPA, 2010) estos a su vez ocasionan perturbaciones en los ecosistemas al afectar su estructura y bioprocesos. Este tipo de contingencias ambientales originan efectos directos sobre la biota, ya que el petróleo contiene compuestos químicos tóxicos que producen daños a plantas, animales y humanos pero principalmente sobre las poblaciones de microorganismos, los cuales representan parte importante del ecosistema y son claves para los procesos biogeoquímicos (Vasudevan *et al.*, 2001).

Ante esta situación, la NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012 establece los límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y lineamientos para el muestreo en la caracterización y especificaciones para la remediación. Sin embargo en el proceso del mismo, el suelo remediado suele perder fertilidad, lo cual inevitablemente genera otros problemas, principalmente en el sector primario. Una de las limitantes que esta norma presenta, se encuentra en el análisis de cuantificación de Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP), en los cuales no es considerado el tipo de suelo y de hidrocarburos presentes. Esto se refleja en que los resultados presentan altas incertidumbres y poca efectividad en la restauración del suelo contaminado. En un estudio realizado por Zavala en 2005, en suelos impactados por derivados de petróleo, los cuales fueron tratados con técnicas de remediación, en estas se encontraron hidrocarburos residuales; después del proceso. “El efecto negativo de estos contaminantes varía dependiendo de las características del suelo, que cambian sus propiedades entre una zona y otra” (Zavala, 2005).

Investigadores coinciden que los hidrocarburos residuales presentes en suelos remediados causan repelencia al agua, provocando baja capacidad de campo y disminución de productividad primaria de forrajes; el solvente especificado en los métodos de la NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012 (hexano), no solubiliza a todas las familias de hidrocarburos del petróleo, principalmente la fracción resinas y asfáltenos, por consiguiente, no son cuantificadas en la determinación de HTP

(Adams *et al.*, 2008; Pons *et al.*, 2011). Por lo anterior es necesario establecer nuevos conocimientos que relacionen, los tipos de solventes con las características de cada suelo y poder además optimizar el tiempo de extracción; esto permitirá obtener la mayor extracción de hidrocarburos totales de petróleo, además será primordial, para tener una noción más precisa y clara, al momento de escoger la técnica de remediación más efectiva.

En estos términos, se presenta el presente trabajo de investigación en el cual, se evaluó tres tipos de suelos; Fluvisol, Gleysol y Luvisol, cuyas características son distintas entre sí; con tres combinaciones de solventes; hexano (normado), diclorometano y metanol, a tres tiempos distintos; 6, 8 y 10 horas respectivamente, utilizando el método de Soxhlet, empleando como contaminante; petróleo crudo pesado. En esta prueba se determinó también las características fisicoquímicas. Además se evaluó la eficiencia de cada extracción, en relación a la mezcla de los solventes.

II. Revisión de literatura.

El suelo y subsuelo constituyen un recurso natural difícilmente renovable, que desempeña funciones de gran importancia para el sustento de la vida de este planeta, es fuente de alimentos para la producción de biomasa, actúa como medio filtrante, amortiguador y transformador. Además, es hábitat de miles de organismos y el escenario donde ocurren los procesos biogeoquímicos, hidrológicos y redes tróficas, además de ser el espacio donde se realizan las actividades agrícolas, ganaderas y ser el soporte de la vegetación (Saval, 1995; Volke *et al.*, 2005). Cada uno de los suelos existentes presenta características y propiedades que los hace únicos y diferentes de los demás, de ahí la importancia de su identificación, descripción, estudio y muestreo de manera particular.

2.1 Contaminación del suelo por hidrocarburos.

A lo largo de los últimos años, se ha registrado en casi todo el mundo, un incremento vertiginoso en la cantidad de suelos contaminados con hidrocarburos de petróleo. (Vasudevan *et al.*, 2001). Se considera que un suelo está contaminado cuando sus características han sido alteradas negativamente por la presencia de compuestos químicos de carácter peligroso de origen antropogénico, y que conllevan a un riesgo inaceptable para la salud humana o el medio ambiente (Real Decreto, 2005).

Los hidrocarburos han sido estimados como uno de los principales contaminantes que afectan a la calidad del suelo, el impacto que esta tenga en la calidad de los suelos varía según las fuentes del hidrocarburos, la edad de las instalaciones petroleras y el deterioro que presenten (Adams *et al.*, 1999), también el grado de afectación del suelo está determinado por el tipo de accidente, las características que presente la región afectada, el tipo de crudo derramado y el tiempo en que el contaminante permanezca en contacto con el suelo. (Murguía y Martínez, 1991)

Los hidrocarburos son compuestos de gran abundancia en la naturaleza integrados por átomos de carbono e hidrógeno, se clasifican según la estructura de los enlaces existentes entre los átomos de carbono que componen la molécula (Griem W. y Griem-Klee S, 2001).

La contaminación de suelos por hidrocarburos se produce de forma frecuente a través de los derrames de petróleos crudos quienes contienen fracciones de compuestos alifáticos, aromáticos, polares y asfaltenos. Esta última es la fracción residual después de un tratamiento; algunos suelos pueden o no presentar problemas de fertilidad dependiendo de la cantidad de materia orgánica, viscosidad del petróleo derramado y del tipo de arcilla. (Martínez y López, 2001)

Los hidrocarburos totales de petróleo son una mezcla de todos los hidrocarburos presentes en el suelo y su medida puede ser usada para valorar el grado de contaminación y monitorear el proceso de biorremediación de gasolina, aceites, lubricantes, disolventes y demás contaminantes de hidrocarburos (Khaitan *et al*, 2001) Los límites de limpieza para hidrocarburos en suelos y aguas dependerán de los criterios o normas vigentes en México.

2.1.1 Normatividad Mexicana para la contaminación de suelos por hidrocarburos de petróleo.

La Norma Oficial Mexicana publicó la NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012, que establece los límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación. En ésta, se implantan los límites en función de las fracciones ligera, media y pesada, así como del uso del suelo, tal y como se resume en el cuadro 1.

Cuadro 1. Límites máximos de hidrocarburos permitidos según el uso del suelo.

Fracción de hidrocarburos	¹ Agrícola mg/kg base seca)	² Residencial mg/kg base seca)	³ Industrial mg/kg base seca)
Ligera	200	200	500
Media	1,200	1,200	5,000
Pesada	3,000	3,000	6,000

1. Para usos de suelos mixtos, deberá aplicarse la especificación al menor de los valores de usos involucrados.
2. Incluye suelo forestal, recreativo y de conservación.
3. Industrial incluye comercial.

2.2 Comportamiento de los contaminantes en el suelo.

El desarrollo de los contaminantes en el suelo se ve regido por ciertos factores como lo son la composición del suelo, su actividad microbiana además de su capacidad de adsorción y desorción, estos contaminantes se ven afectados por dos principales procesos: el proceso de transporte (adsorción-desorción, volatilización, lixiviación y adsorción) y de transformación (degradación química, biodegradación y foto degradación) (Real, 2009).

2.2.1 Adsorción - Desorción.

La adsorción se entiende como el fenómeno por el cual una sustancia se une a una superficie al ser atraída (la primera) por fuerzas que pueden ser: electrostáticas, de Van der Waals o químicas. Este es uno de los procesos más importantes el cual determina la cantidad de contaminante que queda en la determinación del suelo y sobre la que se darán el resto de los procesos. La adsorción es el proceso clase

que controla el transporte, la transformación química y los procesos biológicos que se van a dar sobre los compuestos orgánicos (Fassbender y Bornemisza, 1987)

La desorción, es el paso del adsorbato del estado absorbido a la fase líquida o gaseosa: la desorción puede ser total, en cuyo caso se habla de adsorción reversible, o parcial cuando una parte del adsorbato se une de manera irreversible. (Real, 2009)

Estos son procesos dinámicos, es decir, las moléculas orgánicas se están adsorbiendo y desorbiendo constantemente siendo el resultado final la suma de ambos procesos. Las interacciones entre adsorbente y adsorbato pueden ser interacciones químicas y físicas como las fuerzas de Van der Waals, enlace de hidrogeno, transferencia de carga, enlace iónico, entre otras. (Real, 2009)

2.2.2 Medidas de Adsorción: Isotermas.

Mediante las isotermas podemos comparar compuestos diferentes en un mismo suelo o suelos diferentes frente a un mismo compuesto y en diferentes condiciones. Este tipo de técnica de medición de adsorción ofrece información para poder predecir de qué manera se está comportando el contaminante en el suelo. (Enell *et al*, 2005).

La obtención de un sistema de adsorción consiste en poner en contacto distintas disoluciones de un compuesto con una cantidad determinada de suelo. Una vez alcanzado el equilibrio, se centrifuga y se mide el compuesto que queda en el sobrenadante a por espectroscopia UV Vis de esta manera se obtiene la concentración del contaminante que no está unida al suelo. (Real, 2009)

2.3 Consecuencias de la contaminación de suelo por HTP.

El nivel de impacto varía mucho según las fuentes de hidrocarburos, la edad de las instalaciones petroleras y el deterioro de estas (Adams *et al* 1999). Los suelos al

ser contaminados producen distintos cambios tales como, la pérdida parcial o total de la productividad del suelo, como consecuencia de acumulación de sustancias tóxicas, principalmente por los hidrocarburos de fracción pesada, este tipo de hidrocarburo suele perdurar por más tiempo después de un derrame o descarga de petróleo y además es quien ocasiona mayor efecto negativo en las propiedades del suelo (SEMARNAT, 2005)

Los hidrocarburos del petróleo, al contaminar el suelo, afecta sus propiedades fisicoquímicas, tales como el cambio del pH del suelo el cual tiende a disminuir en presencia del crudo, posiblemente debido a la disminución en la concentración de cationes intercambiables (Amadi *et al*, 1993; Osuji *et al*, 2005).

La disminución del pH en suelos contaminados con HTP también ha sido reportada por Caravaca y Roldán (2003). Reduce también su fertilidad, provoca igualmente un cambio físico de la estructura del suelo, esto se debe a la aglomeración de las partículas finas, la compactación del suelo, y la reducción de la porosidad. (Adams *et al*, 2008). Otro estudio hace evidente que la presencia de petróleo en el suelo forma una capa hidrofóbica que disminuye la retención del agua higroscópica (Quiñones *et al.*, 2003).

El efecto de los hidrocarburos también se hace notar en la modificación que este tiene sobre la textura de los suelos, en el suelo arcilloso en estudio se reportó un aumento en los valores de arena; en tanto los valores de arcilla disminuyeron notablemente, ocasionando un cambio en su textura pasando de un suelo arcilloso a uno de tipo migajón-arcilloso. (Martínez y Lopez, 2001).

Con respecto al efecto ecológico que ocasiona la contaminación por HTP podemos señalar que bloquea el intercambio de gases que se realiza entre el suelo y la atmósfera (Leitgi *et al.*, 2008), disminuyen notablemente las comunidades microbianas que se desarrollan en el suelo (Labud *et al.*, 2007) también la presencia de petróleo en el suelo presenta efectos negativos sobre las plantas, al inhibir la

germinación, crecimiento y acumulación de la biomasa, lo que da como resultado que se produzca en menor cantidad.

2.4 Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP)

Mcmillen (2001) menciona que la definición que se emplea para referirse a los HTP depende, “del método analítico usado para su determinación, ya que la medida de HTP es la concentración total de los hidrocarburos extraídos y medidos por un método en particular”. “Los hidrocarburos totales de petróleo son una mezcla de todos los hidrocarburos presentes en el suelo y su medida puede ser usada para valorar el grado de contaminación y monitorear el proceso de biorremediación de gasolina, aceites, lubricantes, disolventes y demás contaminantes del ambiente” (Khaitan *et al.*, 2001).

2.5 Métodos de extracción y cuantificación de HTP en suelos.

El término HTP corresponde a una medida de los compuestos que se solubilizan a ciertos solventes y son detectados por ciertos métodos analíticos (infrarrojo, gravimétrico, cromatografía gaseosa) (Brissio, 2005).

Los métodos analíticos incluyen generalmente información sobre la toma, transporte y almacenamiento de muestras; definen procedimientos para concentrar, separar, identificar y cuantificar los componentes incluidos en la muestra; especifica qué criterios de control de calidad han de alcanzar los datos analíticos. La extracción es la técnica más empleada para separar un producto orgánico de una mezcla de reacción, puede definirse también como la separación de un componente de una mezcla en un disolvente.

Los métodos de extracción pueden ser de dos tipos:

- Extracción líquido-líquido.
- Extracción sólido-líquido.

Sin embargo la extracción que se suele utilizar para cuantificar HTP en suelos es de extracción sólido-líquido (Caldas, 2012).

La cuantificación y extracción de hidrocarburos presenten en el suelo se puede realizar de distintas maneras a continuación se mencionan las más comunes.

2.5.1 Método EPA 1664- A. Extracción continua por método Soxhlet.

Una de las técnicas más utilizadas, por resultar económico y de fácil reproducción, es la extracción por Soxhlet propuesta por la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos;(EPA por sus siglas en inglés). Este método es útil para la extracción de compuestos volátiles y semi volátiles de suelos utilizando como solvente el hexano. A través de este método se busca que la matriz tenga contacto directo con el solvente de elección, además se busca que el tipo de solvente o mezcla de solvente sean afines a la muestra que se desea analizar. El solvente a su vez debe de ser volátil ya que al final será extraído con el fin de concentrar el analito de interés (Weisman, 2001).

La muestra se coloca en un dedal, cartucho de papel o papel filtro. Mediante los reflujos del solvente y la temperatura se permite el contacto constante de la muestra con el solvente de extracción, de esta manera se logra la liberación de los hidrocarburos presentes en la matriz. El extracto orgánico se concentra para después realizar los cálculos correspondientes (Weisman, 2001).

2.5.1.1 Descripción del equipo de extracción.



Figura 1. Equipo soxhlet.

La muestra se introduce en un cartucho poroso (generalmente hecho con papel de filtro, que permite al solvente entrar y salir reteniendo al sólido) que se coloca dentro del recipiente. Se adosa un matraz tipo balón a dicho recipiente donde se coloca el volumen de disolvente que se utilizará en la extracción. Por el extremo superior del recipiente, se coloca un condensador.

El solvente se calienta, los vapores ascienden por el tubo, condensan en el refrigerante y caen dentro del tubo, impregnando a la muestra que se encuentra en el cartucho. El recipiente se va llenando lentamente del solvente hasta que llega al límite del tubo y se descarga dentro del matraz, se repite automáticamente hasta que la extracción se completa. El solvente de extracción se evapora, recuperando así a la sustancia deseada.

2.5.2 Método EPA 3550 C. Extracción ultrasónica.

La extracción asistida por ultrasonidos puede usarse con cualquier disolvente tal como la extracción Soxhlet, además otra ventaja sustancial de los ultrasonidos es la influencia en los parámetros de procesamiento más importantes como: amplitud,

tiempo, temperatura, presión y viscosidad. De este modo el proceso de extracción puede optimizarse para asegurar que la estructura de los extractos no se dañe (Wang, *et al* 2006).

El método se divide en dos secciones:

1. Método de baja concentración: se mezcla una muestra de 30 g con sulfato de sodio anhidro, la mezcla se extrae tres veces con disolvente, utilizando extracción. El extracto se separa de la muestra mediante filtración a vacío o centrifugación.
2. Método de concentración media:- Alta: se mezcla una muestra de 2 g con sodio anhidro sulfato para formar un polvo de flujo libre. Se extrae con disolvente una vez, utilizando extracción, se recoge una parte del extracto para su limpieza y análisis (EPA 2003)

2.5.3 Método de espectroscopia de infrarrojo (IR).

El análisis cuantitativo de los HTP por espectroscopia de infrarrojo es un método relativamente rápido para determinar la cantidad aproximada presente en el suelo. La principal ventaja de este método es que es simple, rápido y barato. Este método se realiza utilizando el método 8440 EPA (1996) por espectroscopia de IR. Consiste en, medir la absorción producida por los cambios de vibración-rotación de los enlaces C-H de los hidrocarburos en un rango de longitud de onda de 3200 a 2700 cm^{-1} . La cuantificación se lleva a cabo comparando la absorción de la muestra contra una curva de calibración hecha con petróleo de referencia. El límite de detección de la técnica va de 10 a 600 mg/kg de HTP y en caso de tener extractos más concentrados se recomienda hacer las diluciones necesarias para obtener mediciones de absorbancia entre 0.1 y 0.8; además se recomienda que la muestra previo análisis se haga uso de gel de sílice para eliminar todo el material biogénico. (EPA, 2003)

2.6 Disolventes orgánicos.

Los solventes más utilizados son el hexano, metanol, éter etílico, diclorometano, acetona, ciclohexano y butanol o bien la mezcla de uno o más solventes. (Szolar *et al.* 2002). Para la elección de un determinado solvente es importante la constante dieléctrica como se indica en el cuadro 2.

Cuadro 2. Propiedades de los disolventes más comunes.

Solvente	Punto de Ebullición	Constante dieléctrica (ε)
Metanol	65	1.7
Etanol (Anhidro)	78.5	1.7
Etilenglicol	198	2.3
Acetona	56	2.9
Agua	100	1.8
Hexano	69	0
Diclorometano	40	1.6
Ciclohexano	81	0

Fuente: (Wade, 1993 Gokel 2007)

2.7 Estudios de extracción y cuantificación de HTP.

Existen diversos estudios relacionados con extracción de HTP en algún tipo de suelo en los cuales emplearon el método de extracción por Soxhlet con diversos solventes a continuación se describen dichos estudios:

Científicos, realizaron la extracción de HTP a tres tipos de suelos que son; Antrosol, Gleysol e Histosol a cuatro tiempos (4, 8, 12 y 16 horas) y tres disolventes (metanol, hexano y diclorometano); considerando las características de los suelos empleados, obtuvieron que los tratamientos con diclorometano se lograron mayor recuperación en el suelo Gleysol. En los tratamientos con hexano se evidenciaron bajas

recuperaciones en los suelos Antrosol y Gleysol y altas recuperaciones en el suelo Histosol; en cambio la capacidad extractora del diclorometano se manifestó en los suelos Antrosol e Histosol, concluyeron que no todos los solventes son idóneos para cada tipo de suelo. (Pons-Jiménez *et al*, 2011).

Morales *et al*, (2006) evaluaron la eficiencia del solvente de extracción en dos tipos de suelo, uno de textura franco-arenosa y la segunda de textura arcillosa; los solventes evaluados correspondieron a diclorometano, tolueno, hexano/acetona y hexano; todos en una proporción 1:1. La mayor recuperación se logró con la mezcla hexano/acetona sin embargo, estadísticamente fue similar al tolueno y diclorometano ($P < 0.05$), mientras que el hexano fue el menos eficiente (51%), además se logró mayor eficiencia en el suelo de textura arcillosa que uno de franco arenosa.

Rivera *et al*. (2005) extrajeron y cuantificaron HTP a través del método EPA 418.1. La extracción se efectuó usando como solvente el diclorometano en equipo Soxhlet durante 12 horas, utilizaron una muestra testigo, el extracto se condensó con un rota vapor. La cuantificación de los HTP se realizó en un espectrofotómetro infrarrojo a una longitud de onda de 2930 cm^{-1} , los resultados que obtuvieron con respecto a la extracción variaron de 85 a 93%.

Méndez *et al*. (2011) cuantificaron los hidrocarburos totales de petróleo; para poder realizar este análisis utilizaron el método Soxhlet usando el n-pentano como solvente, por dos horas de extracción continua; posteriormente los extractos fueron llevados al cromatógrafo de gases con un detector FID para poder cuantificar la concentración de hidrocarburos.

Alemán, Caporal (2009) realizó un estudio de cuantificación de HTP de fracción pesada en 21 suelos. Para ello se utilizó extracción Soxhlet y método gravimétrico, empleando como solvente el hexano, por cuatro horas de extracción continua. Los

resultados obtenidos muestran a tres suelos como los de mayor concentración de HTP por arriba del límite máximo permisible.

Castellanos *et al.* (2015) realizaron una evaluación de los HTP sobre suelos urbanos en Maicao, Colombia. Para ello selecciono 18 sitios, extrajo los HTP de las fracciones media utilizando el método Soxhlet EPA 3540C y de fracción pesada usando el método de reflujo en Soxhlet EPA 3550C. El solvente empleado fue el hexano, la eficiencia de extracción fue de 70 a 74%.

Aunque la norma de referencia para la determinación de HTP en suelos especifica que se debe realizar el ensayo con hexano, existen diversos estudios en los que se emplean otros solventes como metanol, éter etílico, diclorometano, butanol, acetato de etilo, acetona, ciclohexano, o la combinación entre ellos, buscando la selectividad de los diversos componentes del petróleo (Mejía *et al*, 2012).

Un estudio realizado por Pons-Jiménez *et al*, (2011) establece que químicamente la electronegatividad de especies nucleofílicas tales como el -Cl, -OH favorece la interacción y solvatación de la mayoría de los compuestos derivados del petróleo en comparación con el hexano, también aportan el tiempo mínimo de extracción y que los suelos interactúan de manera diferente al contaminante, por los que se desconoce la fracciones presentes.

III. Justificación

En México, uno de los problemas ambientales más importantes es la contaminación de ecosistemas terrestres y acuáticos por derrames de hidrocarburos de petróleo y sus derivados (Castro 2004). Debido a la amplia gama de productos derivados del petróleo, resulta complicado evaluar cuantitativamente la contaminación involucrada desde la fase de explotación hasta la obtención de los productos petroquímicos básicos (Saval 1995).

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPA) son contaminantes ambientales propios de los sitios donde han ocurrido derrames de petróleo. Varios de los HPA, son considerados contaminantes persistentes en la matriz del suelo y sedimentos. Desde el descubrimiento de su poder cancerígeno, organismos internacionales, como la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América, han regulado el nivel permitido de estas sustancias en el medio ambiente (Hernández *et al*, 2003).

El Sureste de México con particular interés en Tabasco resulta ser unos de los principales Estados de la República Mexicana, en el que las efusiones de hidrocarburos se han exhibido de mayor proporción. Ejemplo claro es la estimación realizada por la SEMARNAT la cual hace notar a la zona de la región de la Chontalpa como la de mayor índice de contaminación con respecto al hidrocarburo (SEMARNAT 2008) De igual manera se hace evidente a El Activo Cinco Presidentes en Cárdenas que registra la mayor cantidad de derrames de petróleo en suelos, en donde además la mayoría está por arriba del límite máximo permisible establecido en la norma.

Todo ello ha tenido efectos en lo económico pero del mismo modo tiene sin duda, un impacto sensible en materia ambiental; provocando un efecto en los ecosistemas tropicales, así como en la alimentación, en la producción vegetal, sin embargo, se necesita saber las consecuencias que genera la contaminación por hidrocarburo y generar conocimiento para una efectiva remediación.

Cuando se realiza el diagnóstico de impactos ambientales, con principal énfasis en suelos es importante tomar en cuenta las características fisicoquímicas del mismo. Contrario a lo que habitual se realiza, en el cual solo se da relevancia a la concentración del hidrocarburo presente en el suelo contaminado. Las investigaciones, realizadas para conocer los tipos de hidrocarburos que se han acumulado en los suelos tropicales, han encontrado que los tipos de suelo tienen diferente capacidad de respuesta a la acumulación de contaminantes (Zavala y Botello, 1997). Además es relevante conocer las características fisicoquímicas del suelo en estudio que ha sido impactado por derrame de hidrocarburo, los cuales son básicos si se requiere diseñar alguna tecnología de restauración (Morgan, 1989).

Los hidrocarburos totales de petróleo (HTP) son una mezcla de todos los hidrocarburos (HCs) presentes en el suelo y su medida puede ser usada para valorar el grado de contaminación y monitorear el proceso de biorremediación de gasolina, aceites, lubricantes, diésel, disolventes y demás contaminantes del ambiente (Chitan *et al.*, 2001).

El análisis de HTP por sí solo no identifica los compuestos o el riesgo asociado con los contaminantes, incluyendo su toxicidad, movilidad, contacto con el hombre y ambiente, ya que una concentración de HTP puede contener diferentes compuestos y por lo tanto constituir diferentes riesgos (Roberts, 2000). Por lo tanto, la medición de HTP solo indica la variación en el tiempo de los hidrocarburos de petróleo en un área durante el proceso de biorremediación (EPA, 2000).

También se han desarrollado trabajos, respecto a la relación entre la concentración de hidrocarburos y el tipo de impacto sufrido por el suelo y/o planta, pero han sido muy pocas las investigaciones que se enfocan en la determinación del componente del petróleo que causa estos tipos de impactos y los solventes específicos.

La NOM-138- SEMARNAT establece actualmente la metodología y el solvente a emplearse, para la extracción de hidrocarburos de fracción pesada. El solvente normado es el hexano, no obstante si analizamos la composición estructural de los hidrocarburos de fracción pesada, podríamos determinar que este tipo de compuestos contiene asfáltenos. Esto desde el punto de vista químico, establecemos que los asfáltenos no son afines con el hexano, por lo tal concluimos que al realizar la cuantificación de este tipo de hidrocarburos, no se están cuantificando los asfáltenos. Además las propiedades fisicoquímicas de un suelo son muy cambiantes de un lugar a otro, factor que también es determinante para cuantificar los hidrocarburos totales de petróleo y por ello es necesario tomarlo en cuenta con fines de lograr una eficiente extracción de HTP.

En síntesis, para una mayor eficiencia de la concentración real de HTP se tiene que contemplar el tipo de suelo impactado y el solvente de extracción. Debido a lo anterior, en el presente trabajo se evaluará la eficiencia de extracción de la determinación de HTP mediante el método 1664-A Soxhlet. Con los resultados, se estableció la relación entre, los componentes del petróleo y el tipo de solvente, se obtuvo herramientas que permitirán menores incertidumbres y coadyuven la remediación de suelos contaminado con hidrocarburos del petróleo así como también representara un disminución sensible en el aspecto económico.

IV. OBJETIVOS

4.1 Objetivo General:

Evaluar los efectos de la matriz en la determinación de los HTP de diferentes tipos de suelos contaminados con petróleo crudo mediante el método 1664-A Soxhlet, a través de la determinación de la eficacia de extracción de los solventes empleados.

4.2 Objetivos Específicos:

1. Conocer las características fisicoquímicas de los suelos testigos según la NOM-021-SEMARNAT-2000 y la clasificación del tipo de suelo para establecer una relación entre la eficacia obtenida y las características del suelo.
2. Determinar la concentración de HTP de los suelos contaminados mediante el método EPA 1664-A.
3. Evaluar la eficiencia de extracción de los solventes en los diferentes tipos de suelos a diferentes tiempos con el fin de establecer diferencias entre los tratamientos.

Hipótesis de Trabajo.

Las eficiencias de extracción de HTP en suelos están relacionadas con el tiempo y el tipo de solvente utilizado y las características del suelo, las propiedades del suelo varían de uno a otro; por lo tanto a cada tipo de suelo un tipo de tratamiento y no solo el Hexano como lo establece la NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012.

V. MATERIALES Y MÉTODOS.

Este trabajo de investigación se basó en dos áreas generales. 1) Análisis fisicoquímico de los suelos de interés y 2) Cuantificación de los hidrocarburos totales de petróleo (HTP) y análisis estadísticos; en el siguiente diagrama se describe a detalle los pasos que se siguieron en este estudio.

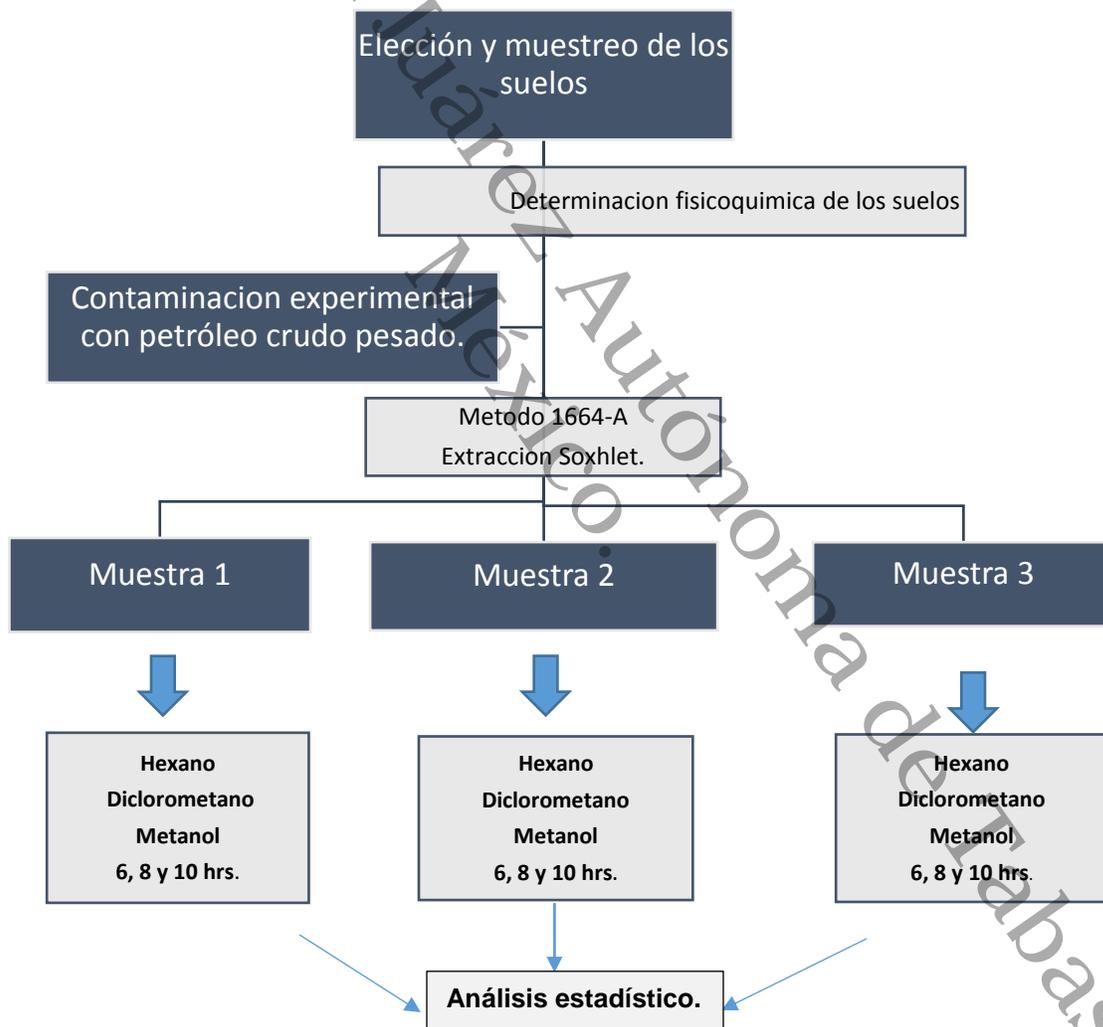


Figura 2. Metodología general.

5.1 Trabajo de campo.

La estrategia que se siguió para elegir suelos de Cárdenas, Macuspana y Paraíso, fue por las características fisicoquímicas que estos suelos presentan, el suelo de Paraíso es un suelo pantanoso costero y el suelo de Macuspana es de una terraza, en cambio el suelo de Cárdenas se considera aluvial; también un punto importante en la elección, fue que estos suelos se ubican en regiones propensas a derrame de petróleo, ya que existen pozos y ductos de petróleo cercanas al punto de muestreo. Por lo que conocer el comportamiento de estos tipos de suelos ante un posible derrame es de importancia para efectos de remediación ya que cada uno de los suelos presenta características fisicoquímicas distintas entre sí, además de las propiedades físicas correspondientes por su ubicación geográfica.

En los siguientes apartados se describen las zonas de muestreo que se seleccionaron para obtener las muestras, así como también se describe el clima, porcentaje territorial y coordenadas geográficas.

5.1.1 Aspectos geográficos del Estado de Tabasco.

- Coordenadas geográficas extremas: al norte $18^{\circ}39'$ al sur $17^{\circ} 15'$ de latitud norte al este $91^{\circ}00'$, al oeste $94^{\circ}07'$.
- Porcentaje territorial: El estado pertenece al 1.3% ($24,731 \text{ km}^2$ de la superficie del país).
- Colindancias: Tabasco colinda al norte con el Golfo de México y Campeche, al sur con el Estado de Chiapas y al oeste con Veracruz

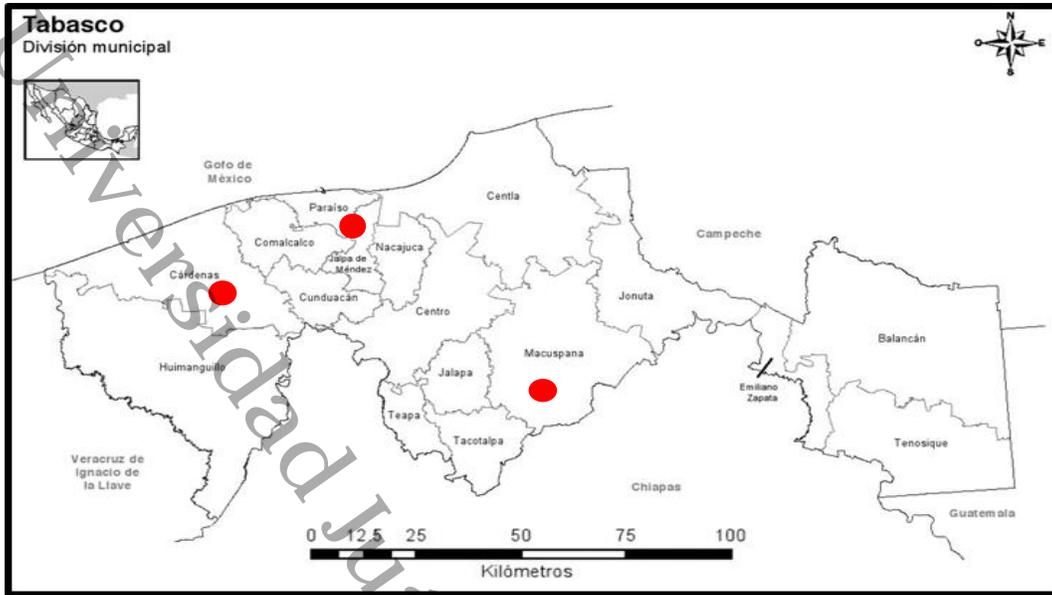


Figura 3. Ubicación geográfica de los sitios de muestreos; Cárdenas, Macuspana y Paraiso.

Fuente: INEGI. 2001

5.2 Localización de las zonas de muestreo.

En el siguiente apartado se ubica geográficamente cada punto de muestro así como sus principales características.

5.2.1 Zona de muestreo Cárdenas.



Simbología.
● Zona de muestreo.
Escala 1:1,500 000

Figura 4. Zona de muestreo Cárdenas.
Fuente: Google Earth, 2017

- Coordenadas: Entre los paralelos $17^{\circ}55'$ y $18^{\circ}25'$ de latitud norte; los meridianos $93^{\circ}16'$ y $94^{\circ}08'$ de longitud oeste; altitud entre 0 y 100 m.
- Porcentaje territorial: Ocupa el 8,28% de la superficie del estado.
- Colindancias: Colinda al norte con los municipios de Paraíso, Comalcalco y el Golfo de México; al este con los municipios de Comalcalco, Cunduacán y el estado de Chiapas; al sur con el municipio de Huimanguillo; al oeste con el municipio de Huimanguillo y el Golfo de México.
- Clima: Cálido húmedo con abundantes lluvias en verano.

El punto de muestreo se ubica en el poblado Pedro C. Colorado perteneciente al Municipio de Cárdenas, Tabasco, la ubicación en el GPS es de UTM 15Q 0430597-1992822 ± 5 . (Toledo, 2016)

5.2.2 Zona de muestreo Macuspana.



Simbología.
● Zona de muestreo.
Escala 1:1,500 000

Figura 5. Zona de muestreo Macuspana.
Fuente: Google Earth, 2017

- Coordenadas: Entre los paralelos 17°32' y 18°11' de latitud norte; los meridianos 92°07' y 92°44' de longitud oeste; altitud entre 0 y 500 m.
- Porcentaje territorial: Ocupa el 9.81% de la superficie del estado
- Colindancias: Colinda al norte con los municipios del Centro, Centla y Jonuta; al este con el municipio de Jonuta y el estado de Chiapas; al sur con el estado de Chiapas y el municipio de Tacotalpa; al oeste con los municipios de Jalapa y Centro.
- Clima: Cálido húmedo con abundantes lluvias en verano y cálido húmedo con lluvias todo el año.

El punto de muestreo se localiza en la R/a Limón Sector C (17°52'26.6"N 92°30'41.0"W) de Cd. Pemex Tabasco. Carretera Vernet 1ra. Pertenece a la villa Benito Juárez (San Carlos)

5.2.3 Zona de muestreo Paraíso.



Simbología.

- Zona de muestreo.
- Escala 1:1,500 000

Figura 6. Zona de muestreo Paraíso.

Fuente: Google Earth, 2017

- Coordenadas: Entre los paralelos $17^{\circ}18'$ y $18^{\circ}13'$ de latitud norte; los meridianos $93^{\circ}17'$ y $94^{\circ}08'$ de longitud oeste; altitud entre 0 y 1000 m
- Porcentaje territorial: Ocupa el 15.05 % de la superficie del Estado.
- Colindancias: el estado de Chiapas; al sur con la zona interestatal Tabasco-Chiapas y los estados de Chiapas y Veracruz de Ignacio de la Llave; al oeste con el estado de Veracruz de Ignacio de la Llave
- Clima: Cálido húmedo con abundantes lluvias en verano y cálido húmedo con lluvias todo el año.

El punto de muestreo se ubicó en la carretera dos bocas-Reforma hasta llegar a la desviación a la carretera federal Paraíso-Comalcalco, se pasó por las bodegas de instalación petrolera y se avanzó a la carretera de acceso a las tuberías de la paraestatal Pemex utilizada como bordo de contención. La localización en GPS es de UTM 15Q 0475593,2030615 con un porcentaje de error de ± 5 de acuerdo al satélite, perteneciente a la Colonia Moctezuma de dicho municipio antes mencionado, el predio elegido para realizar dicho perfil se encuentra a escasos 10 metros de un ducto de la paraestatal Petróleos Mexicanos (PEMEX) (Toledo, 2016)

5.3 Toma de la muestra y desarrollo de los perfiles.

Una vez seleccionado los puntos de muestreo se procedió a la toma de la muestra y desarrollo del perfil para ello, se siguieron los siguientes pasos:

Con la ayuda de palas rectas se realizó una calicata de 1 metro de ancho por 1,85 cm de profundidad como se puede observar en la figura 7.



Figura 7. Desarrollo del perfil.

Al terminar de registrar las observaciones y de haber identificado los horizontes que son una serie de estratos horizontales que se desarrollan en el interior del mismo y que presentan diferentes caracteres de composición, textura, adherencia, se efectuó la toma de muestra del material de cada uno de ellos, empezando de abajo hacia arriba esto con la finalidad de evitar contaminación; por residuos que se desprendan del horizonte anterior. Las muestras se guardaron en bolsas de plástico, el peso aproximado de la muestra era de 1 kg. Cada bolsa estaba previamente etiquetado, con datos como; número de sitio, fecha, perfil, número de perfiles, y condiciones del clima etc. Al concluir la toma de las muestras, estas se trasladaron al laboratorio, donde se colocaron sobre papel para su secado al aire libre.

5.4 Preparación de la muestra.

Después de haber secado previamente la muestra, se molieron y tamizaron en un tamiz de diámetro menor a 2 mm de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000 para la determinación de parámetros fisicoquímicos. Se guardaron en frascos con previa etiqueta para después realizar los análisis fisicoquímicos. Los pasos descritos anteriormente de toma de muestra, desarrollo del perfil y preparación de la muestra, fueron los mismos para los tres puntos de muestreo.

5.5 Análisis fisicoquímicos.

Los análisis fisicoquímicos realizados a las muestras fueron la prueba de pH mediante el método AS-02 siguiendo la NOM- 021 SEMARNAT 2000, porcentaje de materia orgánica por el método de Walkley y Black (1947) y textura por el método de Bouyoucus (1963), densidad aparente y real, conductividad eléctrica y capacidad de intercambio catiónico. Los siguientes parámetros, que a continuación se describen se hicieron por triplicado.

5.5.1 Determinación de pH.

Para determinar el pH fue empleado el método AS – 02 establecido en la NOM 021 SEMARNAT 2000. En un vaso de precipitado se agregó 5 g de muestra y 10 ml de KCl 0.1 M, para después agitar por 30 min. (Fig. 8), transcurrido el tiempo señalado se procedió a medir el pH (Fig. 9) el procedimiento se repitió usando CaCl_2 al 0.1 M (Porta *et al* 1999, SEMARNAT 2000).



Figura 8. Agitación de la muestra.



Figura 9. Medición del pH.

5.5.2 Determinación de textura.

La textura representa el porcentaje en que se encuentran los elementos que constituyen el suelo; arena, limo, arcilla (Rucks, *et al.* 2004).

El método del hidrómetro de Bouyoucos es una de las formas más rápidas para analizar el tamaño de las partículas del suelo. La muestra de suelo disperso es mezclada en un cilindro de vidrio alto con agua y una vez que se asienta, la densidad de la suspensión se puede medir con el densímetro. El tiempo que cada tamaño de partícula toma al caer, por debajo de un plano de conjunto imaginario en el cilindro puede ser medido, con las lecturas que son tomadas después de 40 s para medir la sedimentación de arena y después de dos horas para medir las partículas de limos.

A continuación se describe el procedimiento empleado a mayor detalle.

Se pesó 55 g de la muestra en un vaso de precipitado de 500 ml, posteriormente se agregó 100 ml peróxido de hidrógeno (Fig. 10) y se procedió a dejar reposar 30 min.



Figura 10. Adición del peróxido de hidrógeno a la muestra.

Transcurrido este tiempo se mantuvo en agitación en una batidora por 2 min al finalizar se agregó 5 ml de oxalato de sodio y 5 ml de metasilicato de sodio; esta mezcla se depositó en una probeta de 1000 ml, completando el aforo con agua (Fig. 11), e inmediatamente se midió la temperatura, esta se reguló con agua fría hasta llegar a que la mezcla tuviera una temperatura de 21 °C. Se agitó nuevamente y se dejó reposar por 40 s al concluir se determinó la temperatura y se introdujo el Bouyocus.



Figura 11. Aforo en probeta de 1000 ml

La fórmula para hacer las determinaciones de textura es la siguiente:

% de limos + % de arcillas = (1ra lectura x 100) / g de suelo.

% de arcilla = (2da lectura x 100) / g de suelo.

% de limo = se resta al % de limos + arcillas el % de arcillas.

5.5.3 Determinación de densidad aparente.

La metodología que se siguió para determinar la densidad aparente fue la siguiente:

Se pesó una probeta de 10 ml a esta se agregó suelo hasta los 10 mL se golpeó ligeramente tres veces sobre una franela, después se agregó el suelo faltante hasta el aforo, finalmente se pesó y se registró los pesos obtenidos. La fórmula empleada es:

$$DA = PS / 10 \text{ ml}$$

$$PS = PLL - PV$$

Donde PS es el peso de la probeta llena menos peso de la probeta vacía, PLL es el peso de la probeta llena y PV representa el peso de la probeta vacía

5.5.4 Determinación de Densidad Real.

La determinación de la densidad real con el picnómetro se realizó a través del método AS-04, establecido en la NOM-021-SEMARNAT-2000. Este método consiste en obtener el volumen de una muestra de suelo en forma indirecta, determinando por pesada el volumen de agua existente en un recipiente (picnómetro) con y sin muestra de suelo es decir el desplazamiento del aire en los poros del suelo por el agua. Se pesó el matraz aforado con y sin agua después se agregó 20 g de la muestra a analizar.

5.5.5 Determinación de Materia orgánica por el método de Walkley y Black.

La materia orgánica por su efecto benéfico sobre las propiedades físicas, químicas y biológicas, es considerada como uno de los principales indicadores de calidad de suelo, por lo que es necesario determinarlo con suficiente exactitud. (Eyherabide *et al*, 2014). Existen diferentes técnicas analíticas para su determinación, el método de Walkley y Black es de las más difundidas y es de las que se utilizan en los laboratorios con mayor frecuencia.

El método de combustión húmeda de Walkley-Black consiste en una oxidación con dicromato de potasio en medio de ácido sulfúrico. La reacción toma el calor de la disolución del ácido, lo que eleva la temperatura y logra la oxidación del carbono orgánico. El dicromato residual es posteriormente titulado con una sal ferrosa (Carreira, 2005).

A continuación se detalla el procedimiento realizado.

Se pesó 0.2 g de muestra de suelo, para después colocarlo en un matraz Erlenmeyer de 250 ml, inmediatamente se agregó 5 ml de dicromato de potasio 1 N. Después se tomó 10 ml de H_2SO_4 con una probeta y se adiciono lentamente por las paredes del matraz (Figura 12)



Figura 12. Adición de dicromato de potasio.

La mezcla se agitó por un minuto para después dejar reposar por 30 min, transcurrido el tiempo se adicionó a la mezcla 100 ml de agua destilada más 5 ml de ácido ascórbico y 5 gotas del indicador de Bariosulfonato de difenilamina. Al final se tituló con sulfato ferroso 0.5 N. Se prepararon dos blancos para determinar la normalidad del sulfato ferroso.

5.5.6 Determinación de conductividad eléctrica.

El método de la conductividad eléctrica se realiza por medio de un conductímetro sobre el extracto de la pasta extraída. Este método se basa en la teoría de la disociación electrolítica. El equipo para medir la conductividad eléctrica es un conductímetro, que consiste en dos electrodos colocados a una distancia fija y con líquido entre ellos, de tal manera que este aparato puede ser sumergido en el líquido por medir.

El procedimiento fue el siguiente:

Se agregaron 100 g de suelo en un vaso de plástico saturándolo con agua destilada. Se dejó reposar durante 1 h y se monitoreó para asegurarse de que esta se encontrara en condiciones óptimas (de encontrarse en estado seco se le debe agregar más agua). Se reposó durante dos horas más y filtró al vacío.

El producto líquido obtenido se colocó en un vaso de precipitado (para ser analizado con un equipo Multímetro. (Figura 13). De esta manera se determinó su conductividad eléctrica.

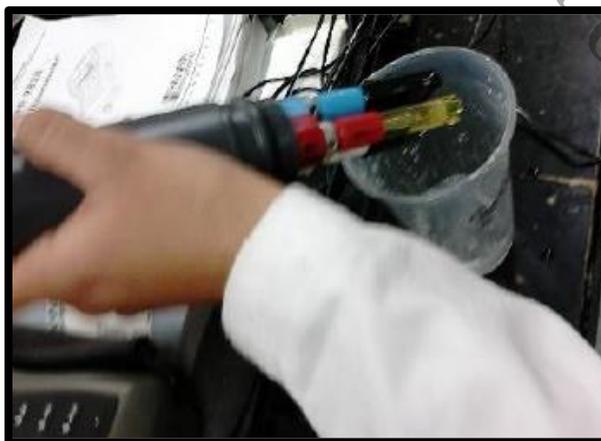


Figura 13. Medición de la Conductividad eléctrica.

5.6 Cuantificación de HTP en los suelos contaminados.

Se detalla el procedimiento realizado para realizar la cuantificación de HTP por el método de Soxhlet.

5.6.1 Preparación de la muestra.

Los suelos previamente procesados (secados, molidos, tamizados y homogenizados) se realizó la contaminación experimental con petróleo crudo pesado, a una concentración de (40,000 mg/kg⁻¹). Conjuntamente se pesó 460 g de cada suelo (base seca) y se mezcló con 40 g de petróleo crudo, la muestra se homogenizó y se mezcló manualmente para distribuir más uniformemente el petróleo. El hidrocarburo que se utilizó para realizar la contaminación experimental del suelo fue de fracción pesada, los cuales son una mezcla de hidrocarburos cuyo peso molecular es mayor de C₁₈.

5.6.2 Variables.

Cuadro 3. Diseño experimental.

Tipo de suelo.	Solvente.	Tiempo (horas)	Número de repeticiones.
Fluvisol	Hexano	6, 8 y 10	R1, R2, R3
	Diclorometano		
Gleysol	Metanol.	6, 8 y 10	R1, R2, R3
	Hexano		
	Diclorometano		
Luvisol	Metanol.	6, 8 y 10	R1, R2, R3
	Hexano		
	Diclorometano		
	Metanol		

En el cuadro anterior se muestra los tres niveles del factor tiempo, asociados al factor suelo y solvente, para la muestra Fluvisol, Gleysol y Luvisol respectivamente, con sus tres repeticiones, produciendo un total de 81 tratamientos, que resultaron de la combinación entre los niveles de los factores estudiados incluyendo las respectivas repeticiones (suelo, solvente y tiempo). Lo anterior se realizó para los tres tipos de suelo.

5.6.3 Extracción continua con Soxhlet y solventes de extracción.

Para realizar la determinación de HTP se usaron tres solventes los cuales fueron hexano, metanol y diclorometano, para cada tipo de suelo a analizar. Esto con la finalidad de poder determinar el tipo de solvente más afín con cada tipo de suelo y además de poder optimizar el tiempo de extracción.

El análisis de los contenidos totales de HTP se realizó mediante extracción por reflujo Soxhlet, empleando el método EPA 1664-A con las modificaciones propuestas por Pons Jiménez et al, (2011). Se planteó el siguiente diseño experimental: El modelo experimental está basado en un modelo factorial 3 x 3 en un diseño completamente al azar; los factores a considerar son. El factor solvente tiene tres niveles: hexano, diclorometano y metanol. El método empleado se detalla a continuación:

Se pesó 5 g de la muestra a analizar en un papel filtro, luego se introdujo en el equipo Soxhlet (Fig.14).



Figura 14. Muestra en el equipo Soxhlet.

A la par, en un matraz de bola con fondo plano se colocaron 150 ml del solvente, se mantuvo un reflujo por 6, 8 y 10 horas a una temperatura que varía dependiendo del punto de ebullición del solvente con el cual se esté extrayendo (Fig. 14). El solvente con el hidrocarburo diluido se recuperó de los matraces con ayuda de un rota vapor. Posteriormente, se dejó evaporar por completo el solvente por 24 h en la campana de extracción. La cuantificación de HTP se obtuvo por diferencia de peso del matraz.



Figura 15. Extracción de HTP en el equipo Soxhlet.

5.7 Análisis estadísticos.

Con los datos de concentración HTP de los tres suelos se procedió a realizar el análisis de varianza y la prueba de Tukey.

Con respecto a la prueba de ANDEVA el valor P indica cual es el factor estadísticamente significativo, esto se clasifica bajo la siguiente premisa: valores de $P > 0.05$ se considera como factores estadísticamente no significativos, por el contrario valores con $P \leq 0.05$ se clasifica como factores significativos. Basados en lo anterior y en referencia al objetivo de este estudio, se planteó las siguientes hipótesis:

Ho: Los factores tienen el mismo efecto de extracción de HTP.

HA. Al menos uno de los factores se relaciona con una mayor extracción de HTP.

En consecuencia si el valor P resulta ser mayor a 0.05, se acepta la hipótesis nula (Ho), en sentido opuesto si el valor de P es menor a 0.05 se rechaza la hipótesis nula.

La siguiente cuestión es proceder a realizar la prueba de Tukey, este Test se suele utilizar para comparar los tratamientos con todas las demás. Esta prueba estadística cuenta con un 95% de confianza y un valor de alfa de 0.05, valores superiores a 0.05 se consideran no significativos, y mayores a este valor, se clasifica como estadísticamente significativos. Cabe hacer mención que los análisis estadísticos antes señalados se realizaron para los tres tipos de suelos.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Se presenta la descripción general de cada horizonte identificado, los resultados fisicoquímicos obtenidos para cada tipo de suelo, y las eficiencias de extracciones encontradas.

6.1 Descripción de perfil suelo de Cárdenas.



Figura 16. Perfil de Cárdenas.

Horizonte 1. 0-30 cm. Transición media, humedad saturada baja, color marrón amarillento oscuro 4/6 10YR, consistencia areno-limoso, pocas raíces gruesas, sin reacción al H_2O_2 y al HCl, baja permeabilidad, grietas chicas y delgadas, fauna: hormiga y lombrices.

Horizonte 2. 30-60 cm. De transición $\frac{1}{4}$, humedad muy baja, color marrón amarillento 5/8 10YR, textura arcillo-limoso, pocas raíces gruesas, sin reacción al y

H₂O₂ y al HCl, grietas chicas y delgadas, permeabilidad media, sin fauna y excelente drenaje.

Horizonte 3, 60- 105 cm Transición ¼, humedad muy baja, color marrón amarillento 5/6 10YR sin agregados, textura limo-arenoso, consistencia areno-limoso, pocas raíces muy delgadas, sin reacción al H₂O₂ y al HCl, sin grietas, baja permeabilidad, sin fauna y muy buen drenaje.

6.2 Descripción de perfil suelo de Macuspana.



Figura 17. Perfil Macuspana.

Horizonte 1: 0 -28 cm. Alta humedad, con textura arcilloso limoso, color 7.5 YR 6/7, escasa pedregosidad, ligeramente adherente y plástico presentaba pocas grietas. Sin embargo, tenía poros abundantes y alta permeabilidad, abundantes raíces delgadas, no presentó reacción a los acetatos y a los carbonatos.

Horizonte 2: 28 – 45 cm. Humedad media, alta permeabilidad, textura arcillosa, ya que al humedecerlo esta no se rompía y tomaba forma, grietas escasas y poros abundantes, raíces delgadas y poco abundantes, también presento reacción a los acetatos y a los carbonatos ya que presento efervescencia fuertemente visible las burbujas formaban poca espuma.

Horizonte 3: 45 - 60 humedad media, alta permeabilidad, textura arcillo arenoso pegajosa y moldeable, con moteas y agregados color pardo 5 YR 5/8, pedregosidad pequeñas y escasas, grietas abundantes y abundantes poros, no presentaba raíces, presento reacción de acetatos y extremadamente calcáreo. Se forma espuma espesa rápidamente.

Horizonte 4: 60 – 130. Altamente húmeda, alta permeabilidad. Textura limo arcilloso no se rompe toma es moldeable y manejable, color 7.5 YR 5/8 con agregados color amarillo, no presenta pedregosidad, sin grietas y sin poros, sin presencia de raíces, presento reacción de acetatos y fuertemente calcáreo efervescencia fuertemente visible, las burbujas forman poca espuma.

6.3 Descripción de perfil suelo de Paraíso.



Figura 18. Perfil Paraíso.

Horizonte 1. 0-40 cm. Transición media, humedad saturada, color marrón oscuro 3/3 10YR, con moteado gris, textura arcillosa, abundantes raíces gruesas y delgadas, reacciona al H_2O_2 y no al HCl, grietas muy chicas y orientadas horizontalmente a menos de 1cm, permeabilidad muy baja.

Horizonte 2. 40-80 cm. Transición media, humedad sobresaturada, color marrón amarillento oscuro, sin moteado 3/6 10YR, textura arcillo-limoso, sin consistencia, pocas raíces y delgadas, sin reacción al H_2O_2 y al HCl, permeabilidad muy baja.

6.4 Resultados de pruebas fisicoquímicas.

A continuación se muestran los valores promedio obtenidos, a través de las pruebas realizadas al primer horizonte de los tres tipos de suelo.

6.4.1 pH.

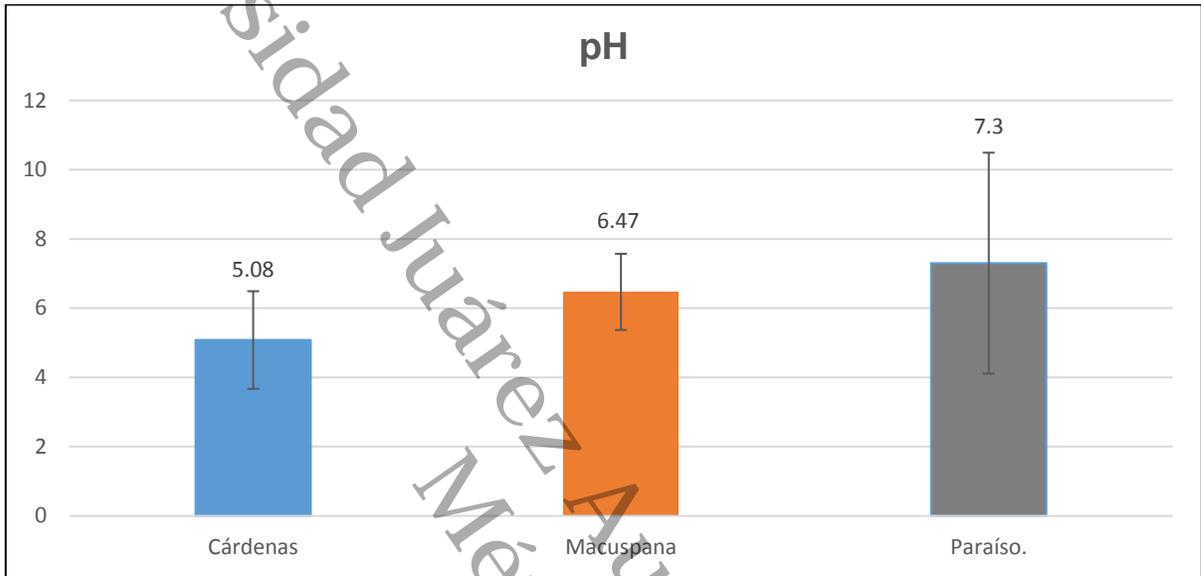


Figura 19. Resultados de pH.

6.4.2 Textura.

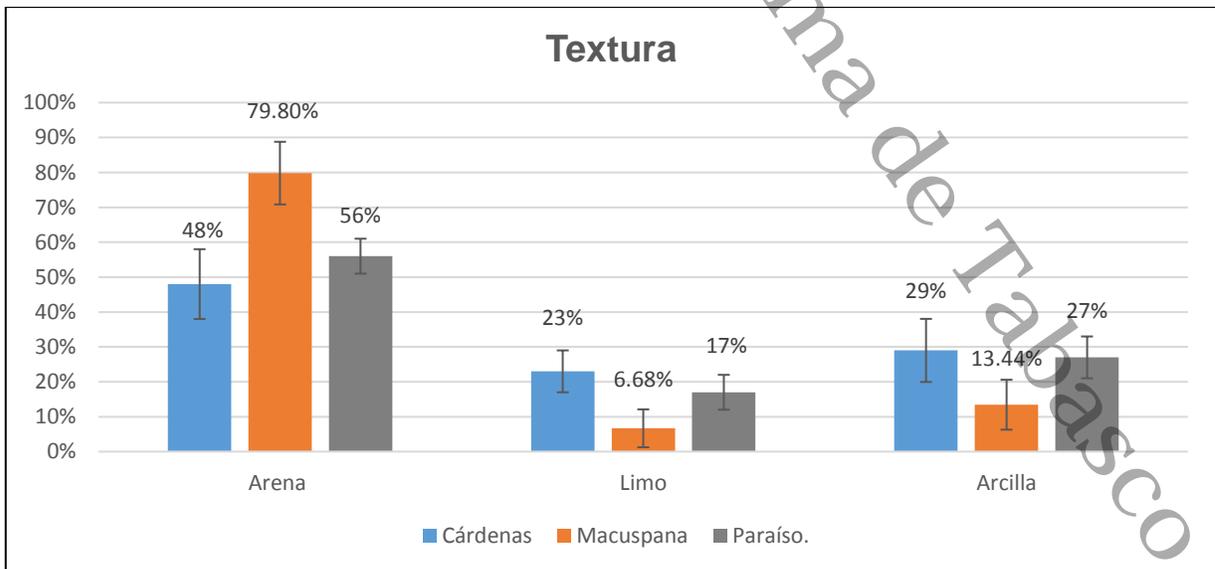


Figura 20. Resultados de Textura.

6.4.3 Capacidad de intercambio catiónico.

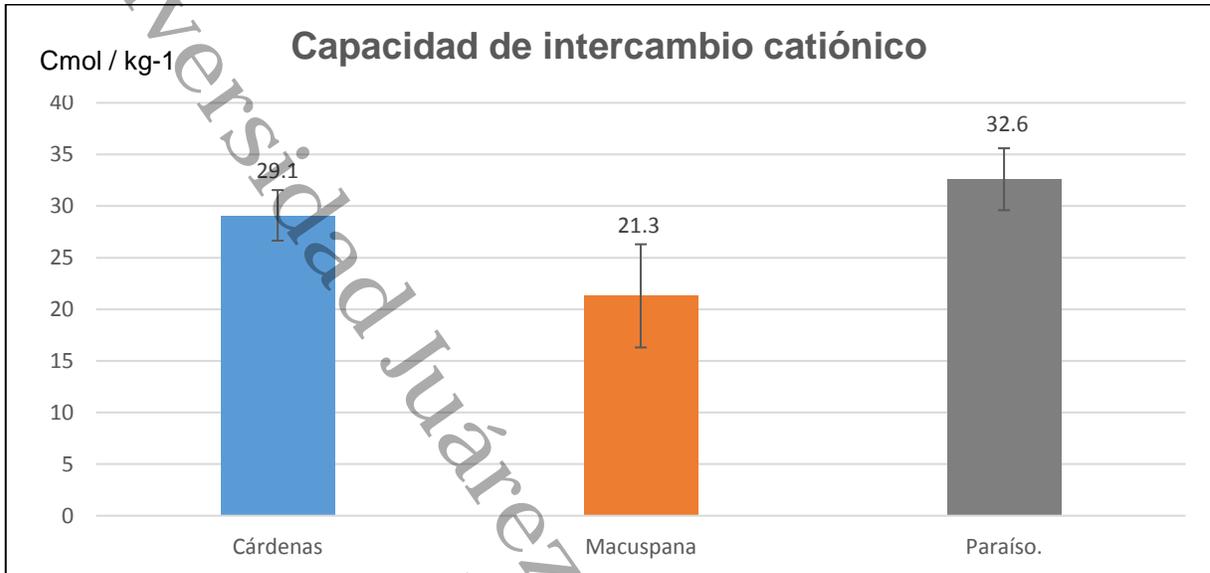


Figura 21. Resultados de Capacidad de intercambio catiónico.

6.4.4 Densidad real y aparente

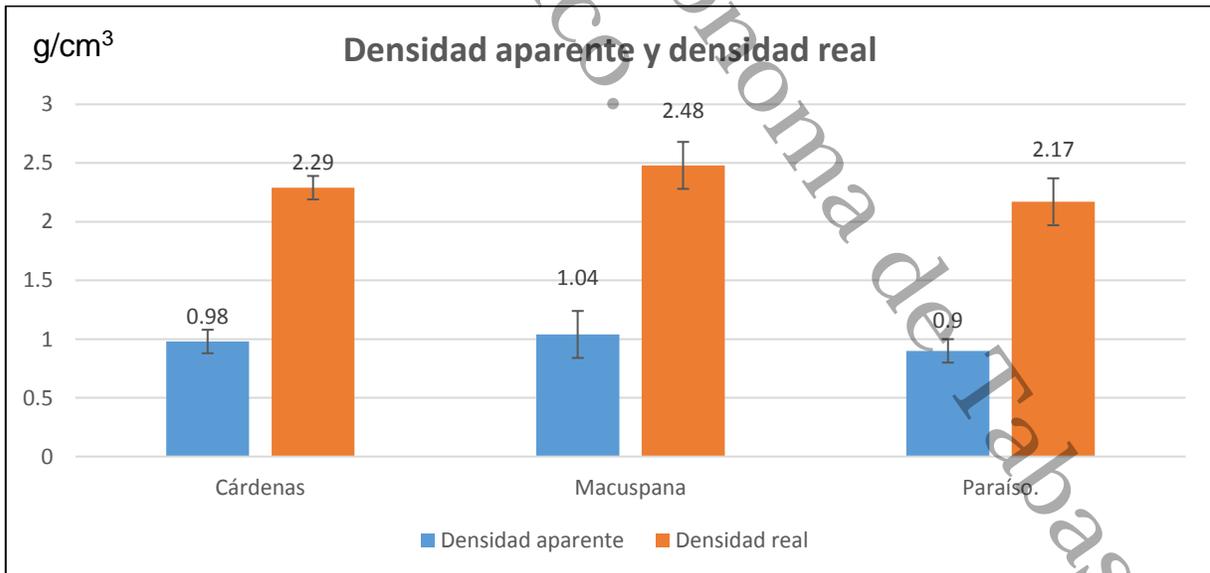


Figura 22. Resultados de densidad aparente y densidad real.

6.4.5 Materia orgánica.

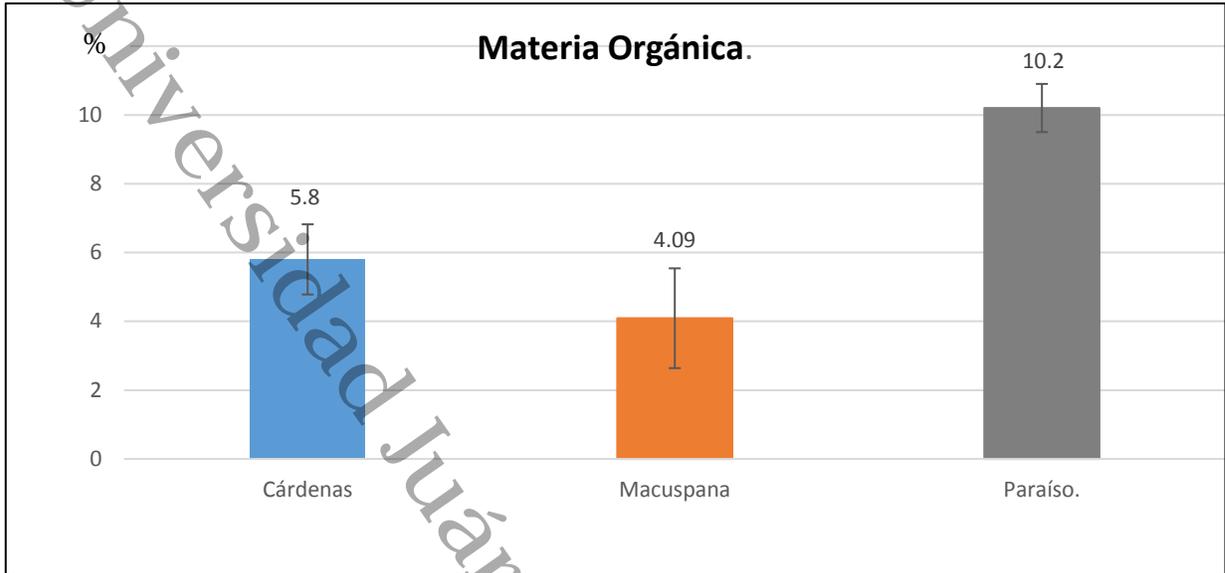


Figura 23. Resultados de materia orgánica.

6.4.6 Conductividad eléctrica.

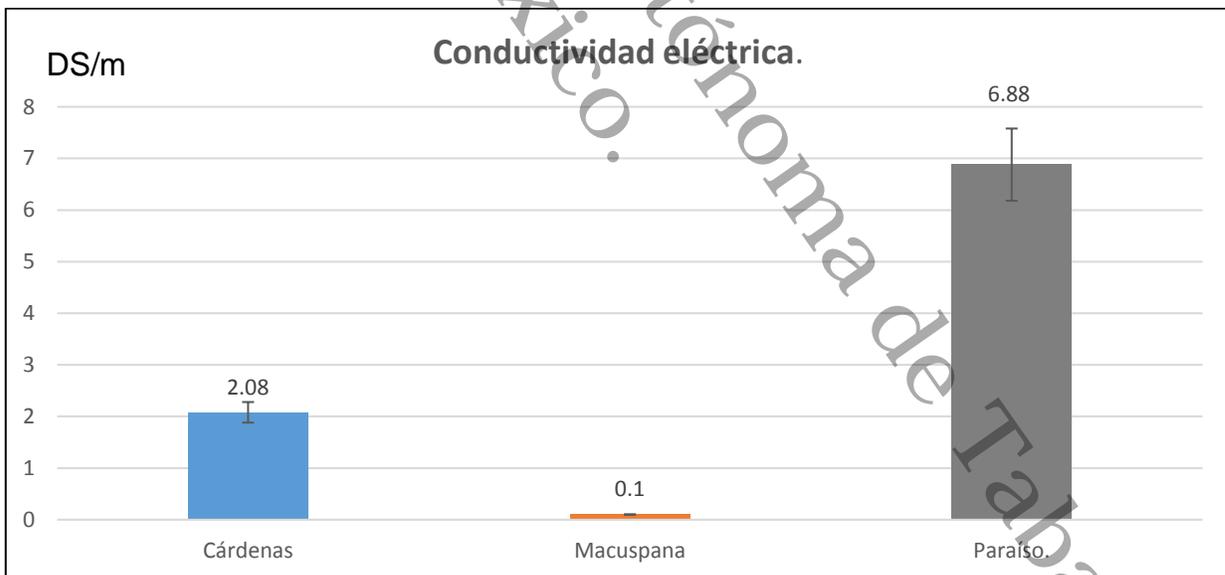


Figura 24. Resultados de conductividad eléctrica.

En base a los resultados obtenidos en los análisis fisicoquímicos efectuados a los tres tipos de suelos. Se puede observar que la materia orgánica y la capacidad de intercambio catiónico presentan resultados distintos, estas propiedades son las que sirven como parámetro para poder señalar que dos suelos presentan características físicas y químicas diferentes (Adams *et al.*, 2008), los datos entre los tres perfiles es posible interpretarlas de acuerdo a lo especificado en la NOM 021-SEMARNAT-2000 estos datos muestran que los suelos de Cárdenas y Macuspana se clasifican como moderadamente ácido, en cambio el de Paraíso como neutro; con respecto a la textura se clasificó al suelo de Cárdenas como Franco Arcillo Arenosa. Macuspana; Areno Francosa y Paraíso como Arcilloso, esto en particular determinado en base al triangulo de texturas, con respecto a la capacidad de intercambio catiónico la clasificación fue alta para los suelos de Macuspana y Paraíso, mientras que para el suelo de Cárdenas la CIC fue alta, según el resultado encontrado.

La materia orgánica se clasifica como muy alta para los suelos de Cárdenas y Paraíso. Por último la clasificación obtenida para la conductividad eléctrica fue ligeramente salino en Cárdenas, efectos despreciables de salinidad para Macuspana y Suelo salino para Paraíso. (NOM 021, SEMARNAT).

6.5 Determinación del Tipo de suelo.

Palma *et al.*, 2009 establece que en los Municipios de Cárdenas, Macuspana y Paraíso, es común localizar suelos Fluvisoles, Gleysoles y Luvisoles respectivamente, usando como punto de referencia los datos aportados y a través de las características también descritas por la Word referencia del recurso suelo las características físicas y química podemos determinar el tipo de suelo analizado.

La clasificación propuesta es la siguiente:

Al punto de muestreo en Cárdenas la clasificación propuesta resultó ser de tipo Fluvisol; Este grupo de suelos es el más extenso en el estado de Tabasco, es común encontrarlos en las llanuras aluviales altas en todas las ciudades principalmente en Cárdenas, Comalcalco, Huimanguillo, Paraíso. Villahermosa y Teapa. Contiene un material flúvico que comienza dentro los primeros 25 cm, este se deriva de la acumulación de sedimentos fluviales en las planicies adyacentes a los cauces de los ríos mediante inundaciones recurrentes, en la zona del sitio de muestreo presentaba, plantaciones de plátano, cacao y maíz principalmente, estas plantaciones son propicias en suelos con características propias de los Fluvisoles. Además Zavala *et al.*, 2010 realizaron un muestreo en Cárdenas, el suelo estudiado correspondió a un Fluvisol las propiedades fisicoquímicas que ellos encontraron, se relaciona con los datos encontrados en nuestro trabajo de investigación además el sitio de muestreo se relaciona geográficamente con la ubicación de nuestro punto de muestreo, tal como se muestra en el mapa (ver anexo) (Zavala *et al.*, 2009).

En el muestreo realizado en Macuspana, el suelo propuesto es Luvisol; por sus características físico químicas se encontró un horizonte antrácuico, además no presenta propiedades gléyicas ya que estos suelos están exentos de inundaciones y su uso más recurrentes es de pastizales para la ganadería de bovinos y acahuales. Presentaba color rojizo, el cual es característico de suelos Luvisoles, coincidiendo con la terraza de Macuspana, en relieves de lomeríos de ligera a moderada inclinación, por lo que son susceptibles a la erosión. También se encuentran alrededor de Teapa y al sureste de Tenosique. Además según reporta Zavala *et al* 2009 su pH suele presentarse como moderadamente ácido, lo cual coincide con lo que se encontró en la determinación de pH. (Zavala *et al.*, 2009)

En Paraíso el suelo fue clasificado como Gleysol; estos tipos de suelos se localizan normalmente en las llanuras aluviales bajas y llanuras fluvio-palustres que se inundan en la época de lluvias e incluso todo el año, en todas las ciudades, pero

principalmente alrededor de Villahermosa, Macuspana, Huimanguillo I; tenía plantaciones de pastos y presentaba propiedades gléyicas evidentes (presencia de humedad); tal como lo reporta Zavala *et al.*, 2009 por la saturación con agua durante ciertos periodos o todo el año y que manifiestan procesos de reducción asociados a la segregación del hierro; estas propiedades gléyicas se detectaron en el perfil por la presencia de colores azulosos o verdosos dominantes, o como moteado asociado a colores rojizos, amarillentos u ocre estos son características propias de los Gleysoles.

6.6 Determinación y evaluación de la eficiencia de extracción de HTP en los suelos contaminados mediante el método EPA 1664 – A

En los cuadros 4, 5 y 6 del apartado de anexos se muestran los resultados obtenidos de los tratamientos, (suelo, solvente y tiempo) además se reporta el coeficiente de variación, el promedio y el porcentaje de eficiencia. Con respecto al coeficiente de variación, este debe de ser menor a 5 % según Serra, *et al* (2006) quienes señalan que una técnica analítica tiene alta precisión, cuando su coeficiente de variación es inferior al 5% y baja precisión cuando es superior al 10 %.

Con el propósito de poder determinar estadísticamente el tratamiento más adecuado para cada uno de los suelos de interés, se realizó una evaluación estadística, teniendo en referencia que el objetivo es obtener la mayor cuantificación de HTP en cada suelo, se utilizó el análisis de varianza ANDEVA (Análisis de varianza), y Prueba de Tukey.

6.6.1 Extracción de HTP en el suelo Fluvisol (Cárdenas).

Para el suelo Fluvisol (Cárdenas) el tratamiento con Diclorometano a 10 horas se obtuvo la mayor cuantificación con un porcentaje de extracción de 92.28 % de HTP para el suelo Fluvisol (Cárdenas) mientras que al comparar los demás tratamientos la menor extracción se obtuvo con el tratamiento de hexano a 6 horas (13070 ppm).

En la Fig. 25 se puede comparar de mejor manera el comportamiento que se registró de cada tratamiento.

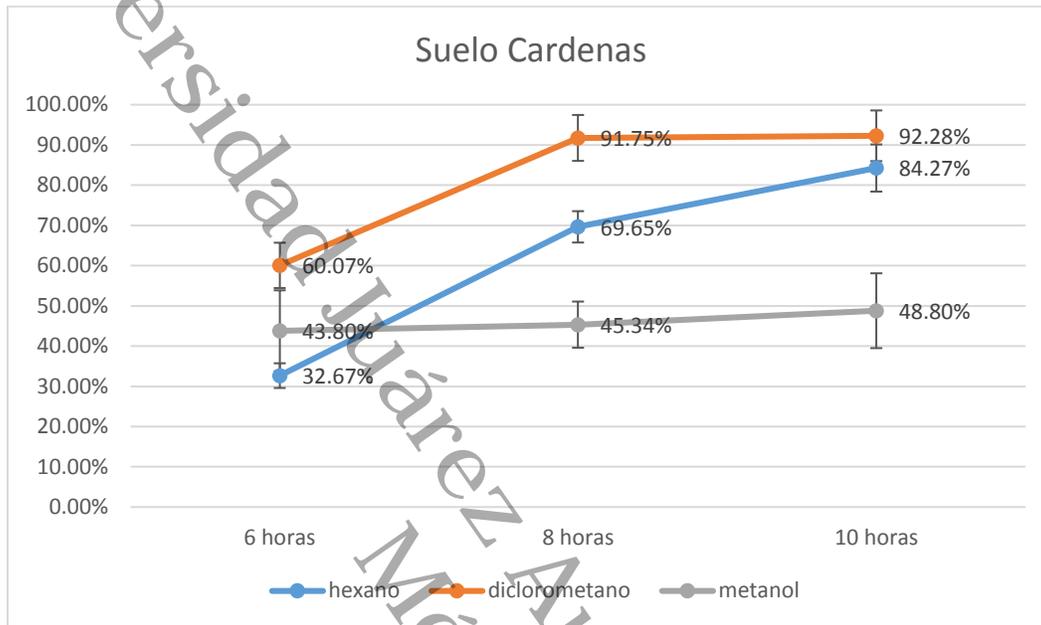


Figura 25. Porcentaje de eficiencia de extracción suelo Cárdenas.

A través de dicha grafica podemos establecer lo siguiente:

- Se obtuvo pobre eficiencia de extracción con metanol.
- Buena eficiencia de extracción con hexano pero solo con 10 horas de extracción.
- Mayor eficiencia de extracción con diclorometano incluso a solo 8 horas de extracción.

6.6.2 Extracción de HTP en suelo Luvisol (Macuspana).

La extracción realizada a la muestra de suelo Luvisol (Macuspana), el tratamiento con mejores resultados se dio con el solvente diclorometano a 10 horas (85.27%) , como antecedente a este resultado podemos citar a Velázquez 2014 quien en su estudio determina que el hexano a 10 horas fue el tratamiento más eficaz al tratar un suelo de características arenosa.

La cuantificación más baja se registró con el tratamiento de metanol a 8 horas (45.34%) cuando se compara con los otros dos tratamientos. (Fig. 26)

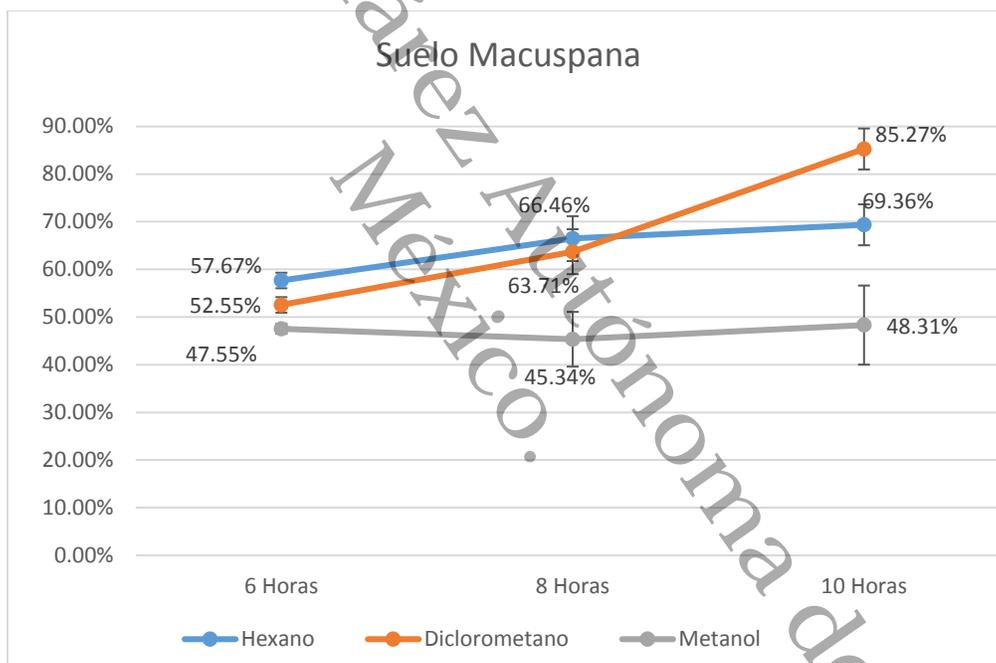


Figura. 26. Porcentaje de Extracción en suelo de Macuspana.

En general podemos establecer lo siguiente:

- Menor eficacia de extracción con todos los solventes, con respecto a lo registrado en el suelo Fluvisol, posiblemente se deba a que los suelos Luvisoles presentan mineralogía (caolinitas y amorfos de óxidos de Fe y Al vs. esméctica) diferente que los suelos Fluvisoles lo que podría interferir en la extracción de HTP.

- Metanol y hexano tienen buenos rendimientos, el diclorometano se considera aceptable pero solo con 10 horas de extracción.

6.6.3 Extracción de HTP en suelo Gleysol (Paraíso).

Los resultados muestran que en el suelo Gleysol (Paraíso) se encontró que el tratamiento más eficaz para extraer HTP fue el de diclorometano a 8 horas de extracción continua (88.9%), este resultado concuerda con lo que reporta Pons Jiménez *et al.*, 2011, en contraparte el metanol a 6 horas resulto ser el tratamiento menos efectivo al registrar solamente 34% de extracción de HTP.

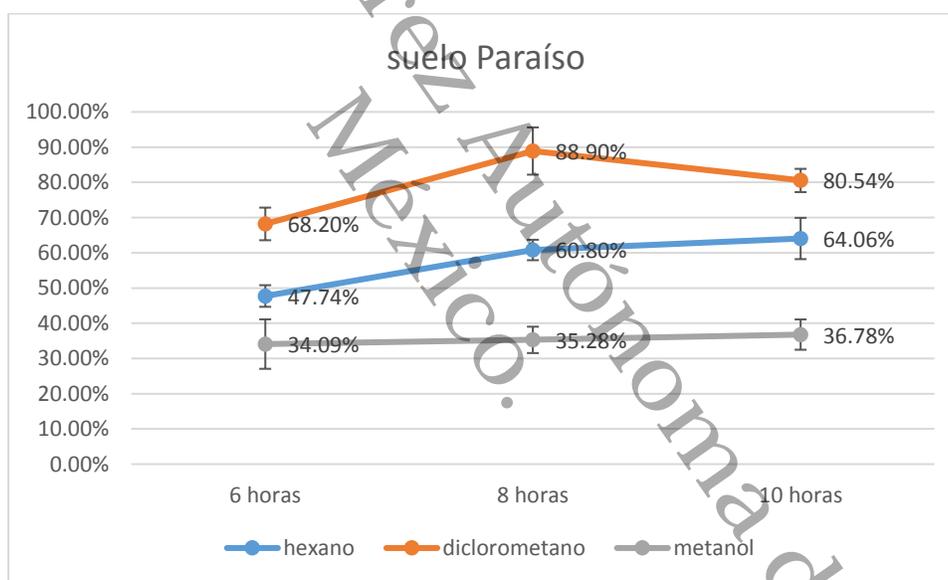


Figura 27. Porcentaje de Extracción en suelo de Paraíso.

- En general menor eficacia que el Fluvisol, se puede decir que interfiere el contenido de materia orgánica el cual resulto mayor presencia de materia orgánica en el suelo Gleysol, esto puede influir en el porcentaje de extracción de HTP.
- El solvente metanol y hexano se consideran pobres para extraer HTP, en este tipo de suelo.

- El disolvente diclorometano es bueno para extraer HTP a 8 horas se logra una mayor extracción.

6.7 Análisis de resultados estadístico en suelo de Cárdenas.

La prueba de ANDEVA nos revelo que todos los factores involucrados tienen significancia (Ver anexo Fig.30), por lo tanto se rechaza la H_0 y se acepta la H_A que establece que al menos uno de los factores se relaciona en una mayor cuantificación de HTP.

La prueba Post hoc (Tukey) permitió determinar que los factores solvente y tiempos de los tratamientos son estadísticamente significativos (ver Anexo), por lo que tomando en cuenta el porcentaje de extracción HTP de cada solvente con respecto al tiempo que se puede visualizar en la Fig. 25, se puede evidenciar que el tratamiento conformado por diclorometano, a 10 horas se obtuvo el mayor rendimiento de extracción de HTP. En esta grafica se puede notar que entre 8 y 10 horas con el tratamiento diclorometano, la eficiencia de extracción es similar (91.73% y 92.28% 8 y 10 horas respectivamente) sin embargo los dos tratamientos resultaron ser estadísticamente significativos (ver anexo).

6.7.1 Análisis de resultados estadístico en suelo de Macuspana.

A través de la prueba de ANDEVA (Ver anexo), se encontró que todas las variables participantes resultaron ser estadísticamente significativas, ($P < 0.05$) de esta manera se rechaza la hipótesis nula de que todos los tratamientos son iguales teniendo como prioridad de que en al menos uno de ellos existe una mayor extracción, posteriormente se realizó la prueba de Tukey. En ella las combinaciones de solventes con tiempo resultaron estadísticamente significativas (Anexo). Por lo tanto, podemos determinar gráficamente (Fig. 26) como estadísticamente que el mejor tratamiento de extracción de HTP resulto ser el tratamiento de diclorometano

a 10 horas con un 85% de eficiencia de extracción. El metanol resultó ser el menos eficiente, esto puede deberse a que el petróleo pesado empleado posiblemente la existencia de compuestos mediamente polares comparada con la existencia de hidrocarburos lineales solubles en hexano. (García y Ortiz, 2003)

6.7.2 Análisis de resultados estadístico en suelo de Paraíso.

La prueba estadística de ANDEVA permitió determinar que todos los factores involucrados resultaron estadísticamente significativos ($P < 0.05$), es decir, se rechaza la Hipótesis nula planteada, y se acepta la hipótesis alternativa. Con respecto a la prueba de Tukey nos muestra que las diferencias de medias de los solventes resultaron significativas. Sin embargo con respecto al tiempo de extracción de 8 y 10 horas, con el disolvente diclorometano (Fig. 27) podemos notar que el porcentaje a las 10 horas de que extracción disminuye ligeramente, no obstante el análisis estadístico nos muestra que estos dos tratamiento resultaron sin diferencia estadísticamente significativa. Es decir, cualquiera de los dos tratamientos podría ser eficiente; esto nos permite determinar que el tratamiento que mayor eficiencia de extracción de HTP registró fue el diclorometano a las 8 horas ya que en este se obtuvo un 88.92% de HTP y en un tiempo menor (8 horas).

Se podría esperar una mayor cuantificación en este suelo. Sin embargo Gutiérrez y Zavala (2002) señalan que los suelos arenosos presentan condiciones oxidantes generadas por los poros de conducción que favorecen la degradación de hidrocarburos y hace que las concentraciones sean bajas.

De manera general al comparar los tres tipos de suelos, a través de la gráfica de la (Fig.28) se puede apreciar cual tratamiento resultó ser más eficiente para cada tipo de suelo, en base a ello se puede mencionar que el mejor disolvente para extraer HTP en estos tipos de suelos, con sus respectivas, características, fue el diclorometano, sin embargo hubo diferencia, en las horas de extracción , ya que para el suelo Gleysol fue suficiente 8 pero para los suelos de Fluvisol y Luvisol, la

extracción óptima fue de 10 h de extracción continua, también se hace evidente que para estos tipos de suelos el solvente hexano no resulto ser el más eficiente como lo señala la NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012 por lo cual se acepta la hipótesis de trabajo que señala que las eficiencias de extracción están relacionadas con el tiempo y el tipo de solvente utilizado.

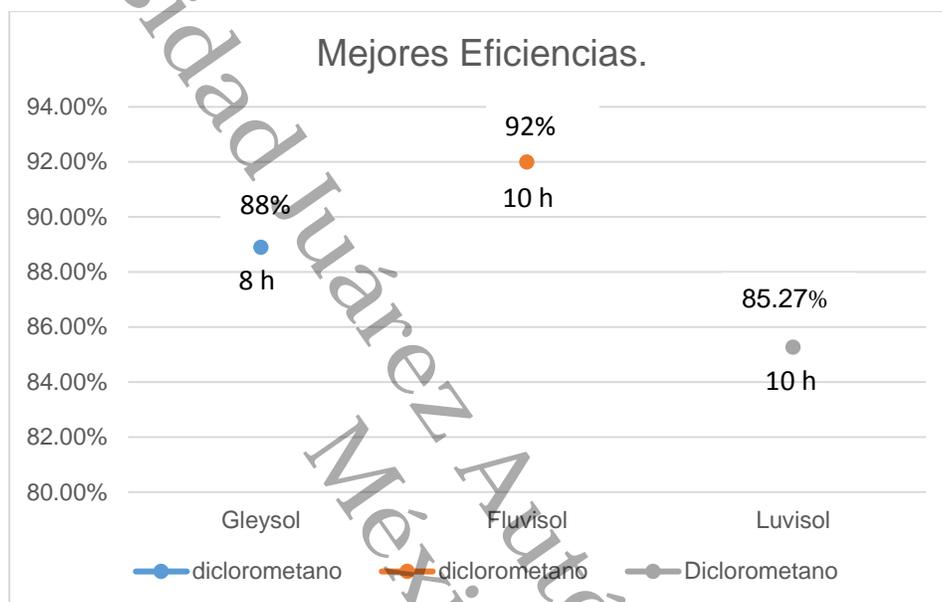


Figura 28. Tipos de suelos con los tratamientos más eficientes.

VII. Conclusiones.

La extracción está condicionada con el tipo de solvente y las características del suelo, ya que no todos los suelos tienen las mismas respuestas a la extracción de HTP Soxhlet. Basados en lo que establece la NOM 138 – SEMARNAT/SSA1 2012 el cual especifica que solo el hexano debe ser utilizado como solvente para extraer HTP en suelos contaminados podemos señalar que en los tres tipos de suelos extraídos con tres diferentes tipos de solventes, el hexano no resulto ser el mejor tratamiento en las extracciones. Las mayores eficiencias de extracción se encontraron con diclorometano.

Para el suelo Fluvisol (Cárdenas) el tratamiento a 10 horas con diclorometano es óptimo para extraer el mayor porcentaje de HTP. Sin embargo a 8 horas es suficiente para extraer buena eficiencia de HTP.

En el suelo Luvisol (Macuspana) el tratamiento con diclorometano a 10 horas se extrae un porcentaje aceptable (85%) sin embargo, se recomienda que se pueda realizar un tratamiento en la cual se emplee diclorometano a 12 horas y hexano a 12 horas con el fin de verificar si se logra una mejor extracción superior a los 85%.

Con respecto al suelo Gleysol (Paraíso) el mayor porcentaje de extracción fue el diclorometano a 8 horas obteniendo un 88% de eficiencia. También podemos recomendar que en un trabajo posterior se pueda realizar un tratamiento con diclorometano a 12 horas, con el fin de determinar si con este tratamiento el porcentaje de extracción es mayor o se mantienen en un 88% encontrado en este estudio. El metanol para estos tipos de suelos no es recomendable si se desea extraer HTP en suelos.

Además un aporte importante del presente estudio, es que permite optimizar el tiempo de extracción ya que permitirá invertir el tiempo adecuado de extracción.

Por lo que finalizamos este trabajo de investigación logrando determinar los solventes más adecuados para extraer HTP en estos tres tipos de suelos, mediante el método establecido en la norma, haciendo notar que se ven influenciadas por las características de los suelos y el solvente que se elija.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

VIII. ANEXOS.

Cuadro 4. Cuantificación de la extracción de HTP del suelo de Cárdenas.

Tiempo (h)	Tratamiento solvente	Concentración de HTP (ppm)	Coefficiente de variación (%)	Eficiencia de extracción (%)
6	Hexano	13,070	3.16	32.67
8		27,846	2.8	69.65
10		34,340	2.9	84.27
6	Diclorometano	24,023	2.4	60.05
8		36,703	4.8	91.75
10		36,913	2.9	92.28
6	Metanol.	17,312	2.7	43.34
8		18,138	3.99	45.34
10		19,523	1.9	48.80

Cuadro 5. Cuantificación de la extracción de HTP del suelo de Macuspana.

Tiempo (h)	Tratamiento solvente	Concentración de HTP (ppm)	Coefficiente de variación (%)	Eficiencia de extracción (%)
6	Hexano	23,070	3.05	57.67
8		26,544	2.03	66.36
10		27,787	2.90	69.46
6	Diclorometano	21,023	2.20	52.55
8		25,486	0.76	63.71
10		34,378	2.90	85.27
6	Metanol.	19020	2.62	47.55
8		18,136	2.10	45.34
10		19,326	1.90	48.31

Cuadro 6. Cuantificación de la extracción de HTP del suelo de Paraíso.

Tiempo (h)	Tratamiento solvente	Concentración de HTP (ppm)	Coefficiente de variación (%)	Eficiencia de extracción (%)
6	Hexano	19,093	0.16	47.74
8		24,320	3.13	60.80
10		25,626	2.90	64.06
6	Diclorometano	27,283	2.40	68.20
8		35,570	2.37	88.90
10		32,220	0.19	80.54
6	Metanol.	13,636	3.01	34.09
8		13,570	1.01	33.92
10		14,713	4.17	36.78

Cuadro 7. Prueba de ANDEVA, suelo Macuspana.

a. Diseño: Intersección + Solvente + Horas + Solvente * Horas						
Pruebas de los efectos inter-sujetos						
Variable dependiente: Partes por millón						
Origen	Suma de cuadrados tipo III	gl	Media cuadrática	F	Sig.	Eta al cuadrado parcial
Modelo corregido	967323299 ^a	8	120915412	335,628	,000	,993
Intersección	1,340E+10	1	1,340E+10	37187,790	,000	1,000
Solvente	635318311	2	317659156	881,735	,000	,990
Horas	36213049,2	2	18106524,6	50,259	,000	,848
Solvente * Horas	295791938	4	73947984,6	205,259	,000	,979
Error	6484789,33	18	360266,074			
Total	1,437E+10	27				
Total corregida	973808088	26				

a. R cuadrado = .993 (R cuadrado corregida = .990)

Cuadro 8. Prueba de ANDEVA, suelo de Cárdenas

a. Diseño: Intersección + Solvente + Horas + Solvente * Horas

Pruebas de los efectos inter-sujetos

Variable dependiente: Partes por millón

Origen	Suma de cuadrados tipo III	gl	Media cuadrática	F	Sig.	Eta al cuadrado parcial
Modelo corregido	1,755E+9 ^a	8	219355830	256,021	,000	,991
Intersección	1,790E+10	1	1,790E+10	20889,966	,000	,999
Solvente	710341835	2	355170918	414,537	,000	,979
Horas	532486224	2	266243112	310,745	,000	,972
Solvente * Horas	512018581	4	128004645	149,400	,000	,971
Error	15422216,7	18	856789,815			
Total	1,967E+10	27				
Total corregida	1,770E+9	26				

a. R cuadrado = .991 (R cuadrado corregida = .987)

Cuadro 9. Prueba de ANDEVA, suelo de Paraíso.

a. Diseño: Intersección + Solvente + Horas + Solvente * Horas

Pruebas de los efectos inter-sujetos

Variable dependiente: Partes por millón

Origen	Suma de cuadrados tipo III	gl	Media cuadrática	F	Sig.	Eta al cuadrado parcial
Modelo corregido	1,860E+9 ^a	8	232521531	774,460	,000	,997
Intersección	1,291E+10	1	1,291E+10	43002,538	,000	1,000
Solvente	1,584E+9	2	792117248	2638,306	,000	,997
Horas	48696718,5	2	24348359,3	81,097	,000	,900
Solvente * Horas	227241037	4	56810259,3	189,218	,000	,977
Error	5404266,67	18	300237,037			
Total	1,478E+10	27				
Total corregida	1,866E+9	26				

a. R cuadrado = .997 (R cuadrado corregida = .996)

Cuadro 10. Prueba de Tukey, suelo Macuspana.

Tipo de solvente

Comparaciones múltiples

Variable dependiente: Partes por millón

DHS de Tukey

(I)Tipo de solvente	(J)Tipo de solvente	Diferencia de medias (I-J)	Error típ.	Sig.	Intervalo de confianza 95%	
					Límite inferior	Límite superior
Hexano	Diclorometano	6570,89 [*]	282,947	,000	5848,76	7293,02
	Metanol	11858,89 [*]	282,947	,000	11136,76	12581,02
Diclorometano	Hexano	-6570,89 [*]	282,947	,000	-7293,02	-5848,76
	Metanol	5288,00 [*]	282,947	,000	4565,87	6010,13
Metanol	Hexano	-11858,89 [*]	282,947	,000	-12581,02	-11136,76
	Diclorometano	-5288,00 [*]	282,947	,000	-6010,13	-4565,87

Cuadro 11. Prueba de Tukey, suelo Cárdenas.

Tipo de solvente						
Comparaciones múltiples						
Variable dependiente: Partes por millón						
DHS de Tukey						
(I)Tipo de solvente	(J)Tipo de solvente	Diferencia de medias (I-J)	Error típ.	Sig.	Intervalo de confianza 95%	
					Límite inferior	Límite superior
Hexano	Diclorometano	-7461,11	404,606	,000	-8493,73	-6428,49
	Metanol	5263,89*	404,606	,000	4231,27	6296,51
Diclorometano	Hexano	7461,11	404,606	,000	6428,49	8493,73
	Metanol	12725,00*	404,606	,000	11692,38	13757,62
Metanol	Hexano	-5263,89*	404,606	,000	-6296,51	-4231,27
	Diclorometano	-12725,00	404,606	,000	-13757,62	-11692,38

Cuadro 12. Prueba de Tukey, suelo Paraíso.

Tipo de solvente						
Comparaciones múltiples						
Variable dependiente: Partes por millón						
DHS de Tukey						
(I)Tipo de solvente	(J)Tipo de solvente	Diferencia de medias (I-J)	Error típ.	Sig.	Intervalo de confianza 95%	
					Límite inferior	Límite superior
Hexano	Diclorometano	-8677,67	267,005	,000	-9359,11	-7996,23
	Metanol	9040,00*	267,005	,000	8358,56	9721,44
Diclorometano	Hexano	8677,67	267,005	,000	7996,23	9359,11
	Metanol	17717,67	267,005	,000	17036,23	18399,11
Metanol	Hexano	-9040,00	267,005	,000	-9721,44	-8358,56
	Diclorometano	-17717,67	267,005	,000	-18399,11	-17036,23

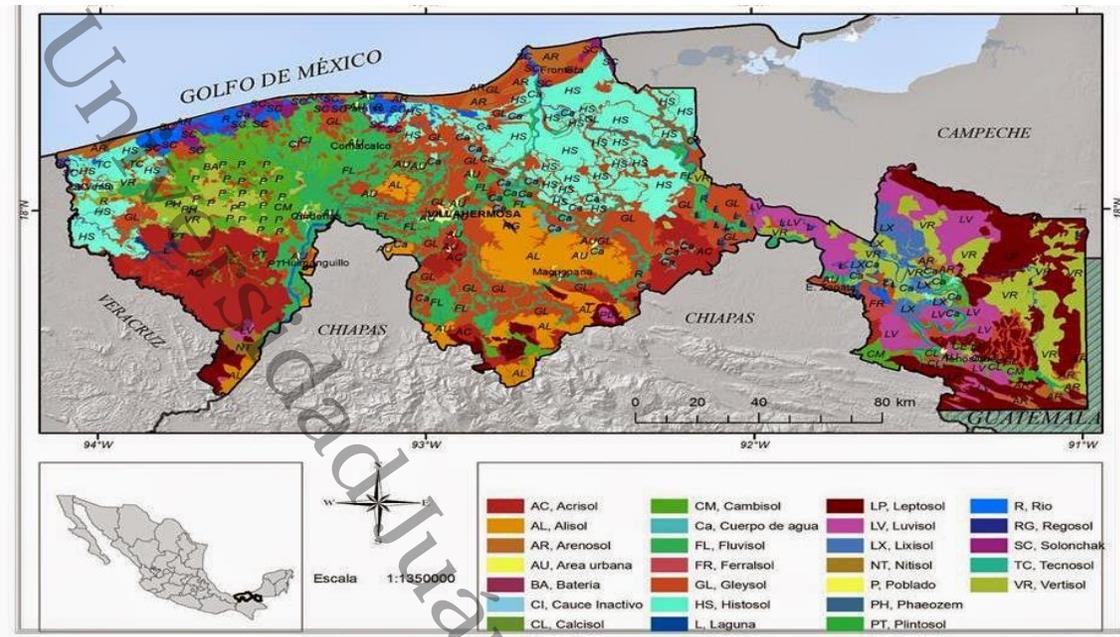


Fig. 28 Suelos representativos de Tabasco.
Fuente: Palma *et al* 2007.

VII. Bibliografía.

1. Adams R.H., J. Zavala C., F. Morales G. 2008a. Concentración residual de hidrocarburos en suelos del trópico. II: Afectación a la fertilidad y su recuperación. *Interciencia*, Vol. 33. N° 7. Pp. 483-489.
2. Adams R.H., F.J. Guzmán Osorio, J. Zavala Cruz. 2008b. Water repellency in oil contaminated Sandy and clayey soils. *Int. J. Environ. Sci. Tech*, 5 (4), 445-454, 2008.
3. Alemán Caporal, A. M. (2009). Determinación de hidrocarburos totales del petróleo en suelos y sedimentos de la cuenca del río Coatzacoalcos. (Tesis doctoral), 2009
4. Amadi A. Dickson 1993 Remediation of oil polluted soil: efecto of organic and inorganic nutrient supplements on the performace of maíz, wáter air and soil pollution 66:59-76
5. Brissio, P. A. (2005). Evaluación preliminar del estado de contaminación en suelos de la provincia del Neuquén donde se efectúan actividades de explotación hidrocarburífera. Universidad Nacional del Comahue. Neuquén, Argentina.
6. Caldas Avila, A. P. (2012). Optimización escalamiento y diseño de una planta piloto de extracción sólido líquido.
7. Castellanos, J. Z, Uvalle-Bueno, J, X Aguilar-Santelises, A. (2000). Manual de interpretación de análisis de suelos y aguas agrícolas, plantas. Instituto de Capacitación para la Productividad Agrícola.
8. Castellanos, M. L., Isaza, R. J, Torres, J. M. (2015). Evaluación de los hidrocarburos totales de petróleo (TPH) sobre suelos urbanos en Maicao, Colombia. *Revista Colombiana de Química*. 44(3), 11-17.
9. Chitan O. J.M., Rodríguez V. R., Rojas A. N.G. 2001. Identification of recalcitrant hydrocarbons present in a drilling waste-polluted soil. *J Environ Sci & Health Part A*. 39 (6): 1535-1545.

10. Enell, A., Reichenberg, F., Ewald, G., Warfvinge, P. (2005). Desorption kinetics studies on PAH contaminated soil under varying temperatures. *Chemosphere*, 61(10), 1529-1538.
11. EPA. 2000. Landfarming. <http://www.epa.gov/swerust1/cat/landfarming.html>
12. Griem, Wolfgang, and Susanne Griem-Klee. "Apuntes de geología general." (2001).
13. Eyherabide, M., Barbieri, H. R., Echeverría, P., Eyherabide, H. E., Anderson, K. J., Anderson, K. J. (2014). Comparación de métodos para determinar carbono orgánico en suelo. *Ciencia del suelo*, 32(1), 13-19.
- Fassbender, H. W., Bornemisza, E. (1987). *Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina*.
14. Google Earth 2016. Mapa de Cárdenas, Tabasco. Recuperado 23 de Octubre 2017.
15. Google Earth 2016. Mapa de Macuspana, Tabasco. Recuperado 20 de Octubre, 2017.
16. Google Earth 2016. Mapa de Paraiso, Tabasco. Recuperado 20 de Octubre, 2017.
17. Gutiérrez, M. D. C., & Zavala, J. (2002). Rasgos hidromórficos de suelos tropicales contaminados con hidrocarburos. *Terra Latinoamericana*, 20(2).
18. Gokel, G. W. (1985). *Química orgánica experimental*. Reverté.
19. Hernández B., Gavilán A., 2003. La restauración de suelos contaminados con hidrocarburos en México *Gaceta Ecológica*, núm. 69, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales México.
20. INEGI, 2001. *Síntesis de información geográfica del estado de Tabasco*. Instituto Nacional de Geografía e Informática. México D.F.
21. INEGI. 2012. *Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos*. Cárdenas, Tabasco. Clave geoestadística 27002. Disponible en :[http://www3.inegi.org.mx/sistemas/mexicocifras/datos geograficos/27/27002.pdf](http://www3.inegi.org.mx/sistemas/mexicocifras/datos_geograficos/27/27002.pdf) consultado: 8/11/2016

22. Khaitan, S., Erickson, I, Hutchinson, I. Karthikeyan R. 2001. Biodegradation of Petroleum Hydrocarbons in a Soil Containing Polyacrylamide. Kansas State University, Manhattan, Kansas, 6650
23. Labud, V., Garcia, C. and Hernandez, T. 2007. Effect of hydrocarbon pollution on the microbial properties of a sandy and a clay soil. *Chemosphere*. 66:1863-1871
24. Leitgi, L., Gruik., Fenyvesi, E., Balogh, G. And Muranyi, A. 2008. Development of an innovative soil remediation; "Cyclodextrin-enhanced combined technology" *Science of the Total Environmental* 392:12-21
25. Martínez. E., López, M. (2001). Efecto de hidrocarburos en las propiedades físicas y químicas de suelo arcilloso. *Terra latinoamericana*.
26. McMillen, S. J., Kerr, J. M, Nakles, D. V. (2001). Composition of Crude Oils and Gas Condensates. *Risk-Based Decision Making for Assessing Petroleum Impacts at Exploration and Production Sites*, 46.
27. Mejía Ospino, E., Lache-García, A., Meléndez-Correa, L. V., Orrego, J. A., Pachón, Z. Cabanzo, R. (2011). Predicción Del Análisis Sara De Crudos Colombianos Por Métodos Quimiométricos Utilizando Espectroscopia Infrarroja-ATR. *Revista Colombiana de Física*, 43(3), 643.
28. Méndez, M., Alarcón, L. R., Sosa, M. P, Rodríguez, P. (2011). Determinación de hidrocarburos totales de petróleo (TPH) usando CG-FID en suelos de un patio de tanques en desuso situado en Catia La Mar-Venezuela. *Ciencia e Ingeniería*, 32(1), 31-38.
29. Morales. G.A, Fuentes. D.R., Ehrmann, E.U. 2006 Efecto del solvente de extracción y la materia orgánica en la determinación del contenido de hidrocarburos totales del petróleo (HTP) en suelos contaminados con crudo.
30. Morgan, P. y R.J. Watkinson. 1989. Hydrocarbon degradation in soils and methods for soils biotreatment. *CRC Critical Rev. in Biotechnol.* 8: 308-310.
31. Murguía, R. L. Martínez, V. 199. Suelos contaminados con Hidrocarburo In Causas y consecuencias de la contaminación del suelo. Departamento de suelos. UACH Chapingo. pp. 46-93

32. Palma-López D.J., J. Cisneros D., E. Moreno C. y J.A. Rincón-Ramírez. 2007. Suelos de Tabasco: su uso y manejo sustentable. Colegio de Postgraduados-ISPROTAB-FUPROTAB. Villahermosa, Tabasco, México.
33. Pons-Jiménez, M., Guerrero-Peña, A., Zavala-Cruz, J., Alarcón, A. (2011). Extracción de hidrocarburos y compuestos derivados del petróleo en suelos con características físicas y químicas diferentes. *Universidad y ciencia*, 27(1), 1-15.
34. Porta C., Jaime, López A., Marta y Roquero D., Carlos. 1999. *Edafología para la agricultura y el medio ambiente*. 2da edición. Edit. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid.
35. PROFEPA 2010 Reporte de emergencias ambientales en México. Procuraduría de protección al medio ambiente <http://www.profepa.gob.mx/emerg.ambientales/analisisnacionaldeemergenciaambientales>
36. Quiñones, A.E.E., Ferrera – Cerrato. R., Gaul, R.F., Fernandez, L.L., Rodriguez, V.R y Alarcón, A. 2003. Emergencia y crecimiento de maíz en un suelo contaminado con petróleo crudo. *Agrociencia* 37:585-594.
37. Real Decreto 9/2005 de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. BOE nº 15 de 18 de enero de 2005, pp. 1833-1844. Madrid, España. 2005
38. Real, M. (2009). Adsorción, persistencia y movilidad de compuestos orgánicos polares contaminantes de los suelos. Universidad de Sevilla.
39. Rivera, M. D. C., Trujillo, A., Miranda M.A., Maldonado. E. (2005). Evaluación toxicológica de suelos contaminados con petróleos nuevos e intemperizado mediante ensayos con leguminosas. *Interciencia*, 30(6), 326-331.
40. Roberts, E. 2000. *Remediation of Petroleum Contaminated Soils. Biological, Physical and Chemical Processes*. 1a Edición. Lewis Publishers. Boca Raton, Florida. Pp: 263-300.

41. Rucks, L., Garcia, F., Kaplán, A., Ponce de León, J., & Hill, M. (2004). Propiedades físicas del suelo. Universidad de la República: Facultad de agronomía. Montevideo, Uruguay.
42. Saval, B.S. 1995. Acciones para la remediación de suelos en México. Segundo Mini simposio Internacional sobre Contaminantes del Agua y Suelo. Instituto de Ingeniería. UNAM, México
43. Sánchez V. J. (2007) "Fertilidad del suelo y Nutrición Mineral de Plantas".
44. SEMARNAT. 2005. NOM-138-SEMARNAT/SS-2003. Norma Oficial Mexicana, que establece los límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación. DOF miércoles 29 de marzo del 2005. pp. 25-43
45. SEMARNAT 2002. NOM 021 RECNAT 2000. Norma Oficial Mexicana, que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificaciones de suelos. Estudios, muestreo y análisis martes 31 de diciembre de 2002. Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales. DOF Mexico, D.F. 85p
46. Szolar O, Rost R, Loibner A. 2002. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. Minimizing sample pre-treatment using automated Soxhlet with ethyl acetate as extraction solvent analytical chemistry.
47. López M, Randy H. Adams, Verónica I. Domínguez-Rodríguez and Francisco J. Guzmán-Osorio, 2010. Organic amendment optimization for treatment of hydrocarbon contaminated soil using the chemical-biological stabilization process. African Journal of Biotechnology Vol. 9(40), pp.7079-7085
48. Wade, L. G., Harris, D. C. D. C., Vollhardt, K. P. C., Vollhardt, N. E. P. C. and Guinle, A. (1996). Sistemas de introducción de muestras líquidas en espectrometría atómica (No. 543.42). e-libro, Corp.
49. Toledo Valencia Leticia. (2016) Características fisicoquímicas de dos suelos de la región Chontalpa como punto de referencia ecológico (Tesis de Licenciatura) Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.
50. US EPA 8270C. 1996. Semi-volatile organic compounds by chromatography the mass spectrometry (GC/MS). SW-846 Test methods for evaluating solid waste physical and chemical methods

51. Vasudevan, N. P, Rajaram. 2001. Bioremediation of oil sludge contaminated soil. *Environ. Internat.* 26: 409-411.
52. Verma, S; R Bhargava. V Pruthi. 2006. Oily sludge degradation by bacteria from Ankleshwar, India. *Internat. Biodet. Biodeg.* 57: 207-213.
53. Velazquez, M.L. 2014. Eficiencia de la extracción del solvente en la determinación de hidrocarburos totales del petróleo en suelo aluvial, aplicando el método Soxhlet EPA 1664-A. Tesis de maestría. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
54. Villegas Cornelio, V. M. (2010). Estudio de la degradación de hidrocarburos en suelos mediante la técnica de infrarrojo cercano. Tesis de Maestría (COLPOS Campus Tabasco) en línea (2013) http://www.biblio.colpos.mx:8080/jspui/bitstream/handle/10521/239/Villegas_Cornelio_VM_MC_Producci%3%b3n_Agroalimentaria_Tropico_2010.pdf?sequence=1
55. Volke -Sepúlveda, T., Velasco-Trejo, J.A., de la Rosa Pérez, D.A., 2005. Suelos Contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación, Secretaría de Medio ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología, Impreso en México. Pp 19-31
56. Wang, Lijun; Weller, Curtis L. (2006): Avances recientes en la extracción de neutraceuticos de plantas. *Tendencias en la ciencia de los alimentos y tecnología* 17, 2006. 300-312.
57. Weisman, W. 1998. Analysis of pretroleum hydrocarbons in enviromental
58. Zavala, C. J. 1988. Regionalización Natural de la zona Petrolera de Tabasco. INIREB-División Regional Tabasco, Gobierno del Estado de Tabasco. México, 182p.
59. Zavala C. 2005. Derrames de petróleo en suelos y adaptación de pastos tropicales en el activo cinco presidentes, Tabasco, México. Terra Latinoamericana.
60. Zavala C., J. y V. Botello A. 1997. Hidrocarburos aromáticos en las tierras del campo petrolero Samaria, Tabasco. p. 47. *In* V.M. Ordaz Ch., G. Alcántar G., C. Castro B. y M. Mejía P. (eds.). La investigación edafológica en México

- 1996-1997. Memorias del XXVIII Congreso Nacional de la Ciencia de Suelo. Fundación Produce Tabasco, Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo. ISPROTAB. San Vicente Chicoloapan, México.
61. Zavala, C.J, D.J. Palma, M.A. Morales G. 2010. Suelos de la cuenca baja del río Tonalá (WRB, 2007). Colegio de Postgraduados, CCyTET.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.