



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BIOLÓGICAS



DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA VÍA FTIR PARA LA
EVALUACIÓN DE SUELO CONTAMINADO CON PETRÓLEO CRUDO

Trabajo Recepcional Bajo La Modalidad De:

TESIS DE MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA

PEDRO CADENAS LÓPEZ

ASESORES

Dr. RANDY HOWAR ADAMS SCHROEDER

Dr. CARLOS MARIO MORALES BAUTISTA

Villahermosa, Tabasco. Enero de 2016

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLÓGICAS



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BIOLÓGICAS

DIRECCIÓN



ENERO 21 DE 2016

C. PEDRO CADENAS LÓPEZ
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: **"DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA VÍA FTIR PARA LA EVALUACIÓN DE SUELO CONTAMINADO CON PETRÓLEO CRUDO"**, asesorado por el Dr. Randy Howard Adams Schroder sobre el cual sustentará su Examen de Grado, cuyo jurado está integrado por el Dr. Carlos Ernesto Lobato García, Dr. Carlos Mario Morales Bautista, Dr. Raúl German Bautista Margulis y M. en C. Deysi del Carmen Marín García.

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



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

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: **“DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA VÍA FTIR PARA LA EVALUACIÓN DE SUELO CONTAMINADO CON PETRÓLEO CRUDO”**, 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 este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco el Día 21 de Enero de 2016.

AUTORIZO



PEDRO CADENAS LÓPEZ

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

DEDICATORIAS

A Dios por darme la vida, salud y la felicidad que a mi vida embriaga, por las obras maravillosas y sensibles que me envía en todo momento, gracias padre eterno.

A mis padres agradezco por permitir que se cumpla la voluntad de Dios, en protegerme, cuidarme y guiarme por el camino del bien. Por no soltarme de la mano en los momentos de desesperación, agradezco por cada instante que comparten conmigo. Los amo.

A mis hermanos que han creído en mí, me han motivado, les agradezco su gran compañía en la realización de mis estudios, son mis hermanos para mí, un gran pilar en mi vida.

A mi esposa, no tengo palabras para describir el gran apoyo que me ha brindado para la terminación de este proyecto, ha secado mis lágrimas y ha levantado mi cara inyectándome ánimo y valor. Te amo, a pesar de que ya eres mi reina, seguirás siendo mi princesa

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, por abrir sus puertas a un estudiante más y que hoy se muestra orgulloso por ser profesional, gracias por la calidad de estudios que imparte. Especialmente a la División de Ciencias Biológicas, por el gran apoyo recibido por todo el personal.

Al Dr. Randy H. Adams, su esposa la Dra. Verónica Isidra, y al Dr. Carlos Mario por creer y confiar en mí, por su apoyo y dedicación al proyecto que hoy me digno de presentar, agradezco también por su calidad humana que permitió depositaran en mí su sabiduría profesional y ética. Gracias Dres. Dios les bendiga.

A todos los compañeros del laboratorio de remediación, por su apoyo y amistad, a la Contadora que siempre me impulso en ánimos, estuvo al pendiente de todos los avisos e impresiones que necesite. A la Maestra Deysi del C. Marín por su apoyo en la preparación de las mezclas, a la Ing. Liliana y al Ing. Paulo por su apoyo en el laboratorio, y a cada uno de los que integran este gran equipo de trabajo, gracias.

Al comité revisor, por sus observaciones que siempre estuvieron acertadas y por los ánimos que estuvieron constantes en el trayecto de mis estudios, en particular al Dr. Carlos E. Lobato García.

A la Dra. Irma Idalia y la Dra. Sara, de la Universidad de Guadalajara, por brindarme su apoyo en los análisis de FTIR en el laboratorio de química orgánica a su cargo. Sin duda, agradezco también a la Maestra Fernanda, al Maestro Raúl y los demás integrantes del laboratorio, por su amistad y apoyo en mi estancia académica. Gracias a todos.

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

ÍNDICE

RESUMEN.....	8
INTRODUCCIÓN.....	9
ANTECEDENTES	11
JUSTIFICACIÓN.....	14
OBJETIVOS	16
OBJETIVO GENERAL	16
OBJETIVOS ESPECIFICOS	16
METODOLOGÍA.....	17
PROCEDIMIENTO	18
ENVASADO DE LAS MUESTRAS.....	20
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	21
EVALUACIÓN CUALITATIVA	21
EVALUACIÓN CUANTITATIVA	29
COMPARASIÓN CON OTROS MÉTODOS	35
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	37
BIBLIOGRAFÍA.....	38
ANEXO 1	41
ANEXO 2	44
ANEXO 3	51

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Cálculos de volumen para el análisis en el hidrómetro en la obtención de los grados API.....	18
Tabla 2. Resultados de las curvas de calibración para cada mezcla de petróleos crudos, así como también la afinidad en la concentración calculada vs la concentración observada.	32
Tabla 3. Comparación de métodos analíticos según: NMX - 117, NOM - 138 FM y NOM - 138 FP y el método propuesto.....	35

INDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Abundancia Relativa del Grupo Funcional ArCOR	22
Ecuación 2. Gravedad específica.....	27
Ecuación 3. Concentración de HTP	31

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. El hidrómetro sumergido en la mezcla del hidrocarburo (a); medición de la temperatura de la mezcla del hidrocarburo (b).....	19
Figura 2. Mezclas de hidrocarburos de 14 a 38 grados API.....	20
Figura 3. Espectrogramas de las 13 mezclas de petróleos crudos con diferentes grados API.....	21

RESUMEN

Desde hace muchos años, se ha investigado el petróleo crudo como contaminante en el suelo, y a este se le han realizado diferentes tipos de análisis con equipos de análisis fisicoquímicos y demás, dentro de estos estudios, una técnica muy usual en el estudio del hidrocarburo, ha sido la espectrofotometría, equipo en el cual pueden identificarse las huellas espectrales de cada derivado del petróleo, así como también se pueden analizar diferentes tipos de sustancias, ya que cada material tiene una propia y única identidad espectral de absorción. En este trabajo, se prepararon mezclas de petróleos crudos con diferentes grados API, obteniendo así, hidrocarburos pesados, medianos, ligeros y súper ligeros con grados API que van desde los 14 a 38°, respectivamente, esto con la finalidad de analizar la huella espectral de cada uno de ellos e identificar bandas de absorción entre los 1400 y 3500 cm^{-1} , para crear curvas de calibración que posteriormente se emplee en la identificación cualitativa de hidrocarburo que se está analizando, sin tener la necesidad de coleccionar muestra de más de 300 ml para medir este parámetro. También se prepararon cinco diluciones de cada una de las muestras obtenidas con solvente percloroetileno (J. T. Baker, lote UN1897) se usó este solvente, ya que la huella espectral de su identificación en la banda de absorción está en los 905 y 776 cm^{-1} y por lo cual no interfiere en las bandas de absorción de nuestro interés, se realizaron estas diluciones con la finalidad de crear curvas de calibración para cada tipo de hidrocarburo resultante de la mezcla y con ello poder identificar de manera cuantitativa el hidrocarburo como contaminante. De esta forma se analizaron cada una de las muestras de análisis, se recomienda que los datos obtenidos del FTIR (marca: Thermofisher Científica. Modelo: Nicole iS5) de las muestras sin diluir como de las diluciones se ingresen en un macro de excel, y de esta manera automatizar este tipo estudio, creando así una herramienta de análisis que permitirá y facilitara la cualificación y cuantificación de hidrocarburo derramado en suelo.

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

INTRODUCCIÓN

Sabemos que el petróleo está compuesto por una mezcla compleja de hidrocarburos, básicamente clasificados en cuatro grupos: alifáticos, aromáticos, polares o resinas y asfáltenos respectivamente los cuales poseen baja solubilidad en agua, persistiendo por periodos prolongados después de ser depositados en el suelo (Churchill, Harper y Churchill, 1999). El estado de Tabasco se ha convertido en una zona susceptible a los problemas causados por contaminación de hidrocarburos en suelos, debido a derrames originados por la ruptura de oleoductos, descontrol de pozos, descargas industriales, desbordamiento de presas de descargas de pozo e instalaciones de almacenamiento, separación y bombeo de hidrocarburos durante las inundaciones (Palma-López y Triano, 2002).

Cuando se produce un derrame de petróleo en el suelo, se manifiestan diferentes cambios físicos y químicos; conocer los procesos que explican dichos cambios y la forma de interactuar de dichos procesos, permitirán explicar cómo se altera la naturaleza y composición de los hidrocarburos con el tiempo. Considerando la importancia del suelo, su contaminación por hidrocarburos provenientes del petróleo ha cobrado importancia tal que, como consecuencia, se requiere remediarlos a niveles aceptables y para esto, es necesario saber hasta qué grado se han afectado (Martínez y López, 2001).

Otros autores también enmarcan que cuando el suelo es contaminado se modifican sus características físicas y químicas, los efectos varían de acuerdo con la matriz del suelo y el tipo de contaminante (Luthy 1997). De tal modo, es importante conocer que el suelo es un cuerpo natural y dinámico que cambia con el tiempo y el espacio, ya que se considera un sistema abierto que presenta intercambios de materia y energía con el medio; además, es soporte de una gran variedad de organismos, entre ellos la vegetación; característica relevante, pues de ella depende las actividades agrícolas, fuente de alimento para la humanidad. (Bautista, 1999).

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

Por ello es importante la identificación adecuada de los parámetros físico-químicos de los contaminantes, así como los parámetros ambientales específicos a considerar en el diagnóstico del impacto ambiental son herramientas importantes si se pretende devolver las características de fertilidad a un suelo (Adams 2008b).

Existen diversos trabajos de remediación que se basan específicamente en reducir la concentración de los hidrocarburos presentes en los suelos, sin tomar en cuenta el derivado del petróleo derramado y el tipo de suelo. Muchos investigadores coinciden que aunque las concentraciones de los hidrocarburos están por debajo de los límites establecidos por la legislación, se siguen presentando problemas en la fertilidad de los suelos tratados.

En este contexto, la Ley de Equilibrio Ecológico en México (LGEEPA, 2007), establece que en los suelos contaminados por la presencia de materiales o residuos peligrosos, deberán llevarse a cabo las acciones necesarias para recuperar o restablecer sus condiciones, de tal manera que puedan ser utilizados en cualquier tipo de actividad prevista por el programa de desarrollo urbano o de ordenamiento ecológico que resulte aplicable. Investigaciones realizadas en zonas tropicales del sureste mexicano en donde el suelo es de uso agrícola o forestal, se han observado fenómenos tales como la repelencia (Adams 2008a), baja capacidad de campo, baja retención de iones intercambiables y la pérdida de las propiedades texturales que impactan directamente en la fertilidad (Adams 2006, Roy y McGill 2002).

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

ANTECEDENTES

En México, la caracterización y remediación de sitios contaminados por hidrocarburos están regidos por un sistema de leyes, reglamentos y normas (LGEEPA, LGPGIR, NOM-138-SEMARNAT/SS-2003), que en su conjunto tratan de asegurar que el sitio remediado cumpla con tres propósitos:

- 1) Proteger “al ambiente” incluyendo los seres vivos y los procesos biológicos (LGEEPA, art. 136, fracc. II; LGPGIR, art 5., fracc. XL; NOM-138, Num. 8.3).
- 2) Proteger a la salud (pública) – seres humanos (LGEEPA, art. 136, fracc. IV; LGPGIR, art. 5, fracc. XL; NOM-138, Num. 8.3) y
- 3) Restaurar el sitio para que pueda ser aprovechado según su vocación natural (en el contexto social) o según un programa de desarrollo urbano (LGEEPA, art. 134, fracc. V, y art. 136, fracc. III; LGPGIR, art. 5, fracc. XL).

En términos de sitios contaminados por hidrocarburos, se trata de hacer estableciendo “Límites Máximos Permisibles” (LMPs) según el tipo y concentración de los hidrocarburos en el sitio, así como el uso (industrial vs. no industrial, SEMARNAT NOM-138, tablas 2 y 3). Se supone que los LMPs son sustentados técnicamente para asegurar el cumplimiento de los tres objetivos de la remediación (que puede o no ser una realidad). Para vigilar el cumplimiento de los LMPs normados, se ha establecido un proceso para acreditar individuos, empresas e instituciones que legalmente son facultados para la toma y análisis de las muestras de suelo del sitio contaminado/remediado.

En los últimos años y actualmente, ha habido varias investigaciones para refinar los LMPs para tener más confianza de que su cumplimiento efectivamente logra los tres propósitos de la remediación, esto según el tipo de hidrocarburo, tipo de suelo, nivel freático, etc. – condiciones específicas al sitio. Sin embargo, varios investigadores reclaman que los LMPs no son suficientemente exigentes, o que debe de haber una regionalización de los LMPs, o que los LMPs no deben de ser exclusivamente enfocados a la concentración de los hidrocarburos en el suelo,

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

pero debería establecer otros criterios de remediación, tales como toxicidad o parámetros de fertilidad (Adams 2008, Roy y McGill 2002). La refinación de los valores, tipos y aplicaciones de los LMPs o criterios de remediación, es un área activa de investigación entre los científicos mexicanos y de otros países del mundo.

Para determinar con más certidumbre criterios de remediación para suelos contaminados con hidrocarburos se inició un proyecto con el propósito de estudiar de una manera integral y sistemática la interacción entre petróleo crudo y el suelo (FOMIX TABASCO, TAB-2009-C18-121493). En este proyecto se está determinando la relación entre el tipo de petróleo, y concentración de hidrocarburo en el suelo (parámetros independientes). Una parte importante de este estudio ha sido la caracterización del petróleo crudo en el suelo. Anteriormente, existían varios estudios de este tipo, pero en donde no fueron caracterizados los tipo de petróleo crudo en términos de sus componentes químicos (Adams 2008a, b. Zavala 2005. Rivera 2004. Martínez 2001. Litvina 2003. Li. 1997).

Uno de los resultados importantes hasta la fecha de este proyecto de investigación, es la caracterización química del petróleo en términos de la abundancia relativa de grupos polares en el petróleo crudo. Se ha podido determinar funciones matemáticas con un alto grado de correlación (hasta un $R = 0.993$) entre el tipo y concentración de petróleo vs. la fertilidad en suelos aluviales contaminados con petróleo crudo. El actual proyecto es una extensión de estos conocimientos para poder determinar en términos cualitativos (Grados API y abundancia relativa de grupos funcionales polares) y cuantitativos (concentración de petróleo crudo en el suelo), parámetros del petróleo crudo en suelo contaminado relacionado al impacto a la fertilidad.

Este proyecto se está enfocando a los hidrocarburos pesados, medianos, ligeros y súper ligeros (13.3, 27.7, 32 y 39.9 °API respectivamente), con la finalidad de crear una herramienta de trabajo que permita determinar contaminantes presentes en suelos de una manera cualitativa como cuantitativa. Esto es debido a las observaciones de las necesidades en el comportamiento de los hidrocarburos en

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

el trópico húmedo, donde la mayor parte de la industria petrolera existe (sobre todo en la región del Golfo de México, entre Altamira, Tamaulipas, y Cd. del Carmen, Campeche). En esta región los hidrocarburos volátiles (fracc. ligera) duran poco en el ambiente tropical (cálido), típicamente volatilizándose entre los primeros 6 meses.

Los métodos utilizados actualmente para la caracterización de suelo contaminados con hidrocarburos de las fracciones media (C11 – C28), y pesada (C28+), están basados en extracciones con solventes y determinaciones por cromatografía de gases o gravimetría (SEMARNAT, NOM-138 2003). En estos métodos se determina la concentración de hidrocarburos de cada fracción pero no los tipos de hidrocarburos en cada fracción. Por otra parte, en la determinación de los hidrocarburos de fracción pesada, no se determinan los asfaltenos debido al tipo de solvente utilizado (hexano). Sin embargo, se ha determinado que son precisamente estos tipos de hidrocarburos polares que son responsables de las interferencias en la relación suelo-agua-planta (Adams 2008a, 2011. Roy y McGill 2002. Litvina 2003).

Para la determinación de los grados API, según la ASTM 287, basa su medición en un hidrómetro de vidrio, para la obtención de gravedad de crudos y derivados del petróleo, manejados normalmente como líquidos y con una presión de vapor. Las gravedades son determinadas a 60 °F (15.56 °C), o convertidas a valores de 60 °F, por medio de tablas estándar.

Este método es uno de los más utilizados para la determinación precisa de la gravedad API en petróleo y productos derivados del petróleo crudo.

Aunque tiene algunas dificultades cuando se utilizan hidrocarburos muy pesados y viscosos, en este caso es necesario aumentar la temperatura a niveles altos (> 150 ° C) y algunos de los hidrocarburos de la mezcla puede ser evaporado o carbonizado en el proceso. Además, resulta problemático la medición de pequeños cambios en el volumen de mezclas muy viscosas y con frecuencia imprecisas (ASTM D287).

JUSTIFICACIÓN

En los últimos años, diferentes grupos de trabajo han generado evidencias que los proyectos de remediación de suelos contaminados con hidrocarburos no han sido efectivos en términos de la restauración de la fertilidad, aunque estos sitios remediados cumplen con la normatividad vigente, la falta de especificaciones ambientales en la restauración de suelos contaminados por derrames de hidrocarburos, constituye uno de los principales factores de incertidumbre sobre la efectividad en los resultados de la remediación.

Anteriormente han propuesto trabajos que se basan en el método de absorción infrarroja cercana en modo de reflectancia (NIRS-R), y del cual existen varios trabajos recientes en donde se ha evaluado este como un método para la cuantificación de hidrocarburos en suelo (Villegas 2010) Tiene la ventaja de ser más sencillo, no requerir extracción con solvente, y puede ser cuantitativo como cualitativo. Por otra parte, determina principalmente los hidrocarburos en el suelo que se presentan como láminas en las superficies del suelo. Esto es importante, porque parece que son precisamente los hidrocarburos que se presentan en el suelo de esta forma (en vez de grumuelos), que interfieren en la relación suelo-agua-planta (Guzman 2011). En trabajos realizados anteriormente de NIRS no se ha especificado picos específicos para la caracterización o cuantificación en la matriz del suelo, empleando en vez de esto, una serie de transformaciones de quimiometría. Pero en el presente trabajo se propone refinar y optimizar el método enfocando en los picos ya identificados con los grupos funcionales polares de mayor abundancia relativa, en los petróleos crudos más impactantes en el suelo (Adams 2011).

En este trabajo, se busca crear un método que permita la determinación de la abundancia relativa de grupos funcionales del petróleo crudo del sureste mexicano, clasificados de acuerdo a los grados API y que están presentes en suelo contaminados.

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

Se desarrolló un método analítico basado en la abundancia relativa de grupos funcionales polares, para caracterizar y a la vez, cuantificar el petróleo crudo en suelo contaminado, con un solo método sencillo y eficaz.

El método que se desarrollo está basado en la extracción del petróleo crudo del suelo y el análisis espectrofotométrico por FTIR. En base a los trabajos ya realizados se puede identificar el tipo de petróleo (°API) por la abundancia relativa de grupos funcionales polares respecto a un grupo saturado y bien definido, con buena resolución.

Por otra parte se elaboraron curvas de calibración de los diferentes tipos de petróleos crudos, así como también las curvas de calibración de las cinco diluciones de cada muestra de petróleo (según sus °API) empleando la banda de absorción común con buena resolución (2915 cm^{-1}).

La determinación de los grados API de los hidrocarburos pesado, mediano, ligero y súper ligero se midieron por el método del hidrómetro, Norma ASTM D287.

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

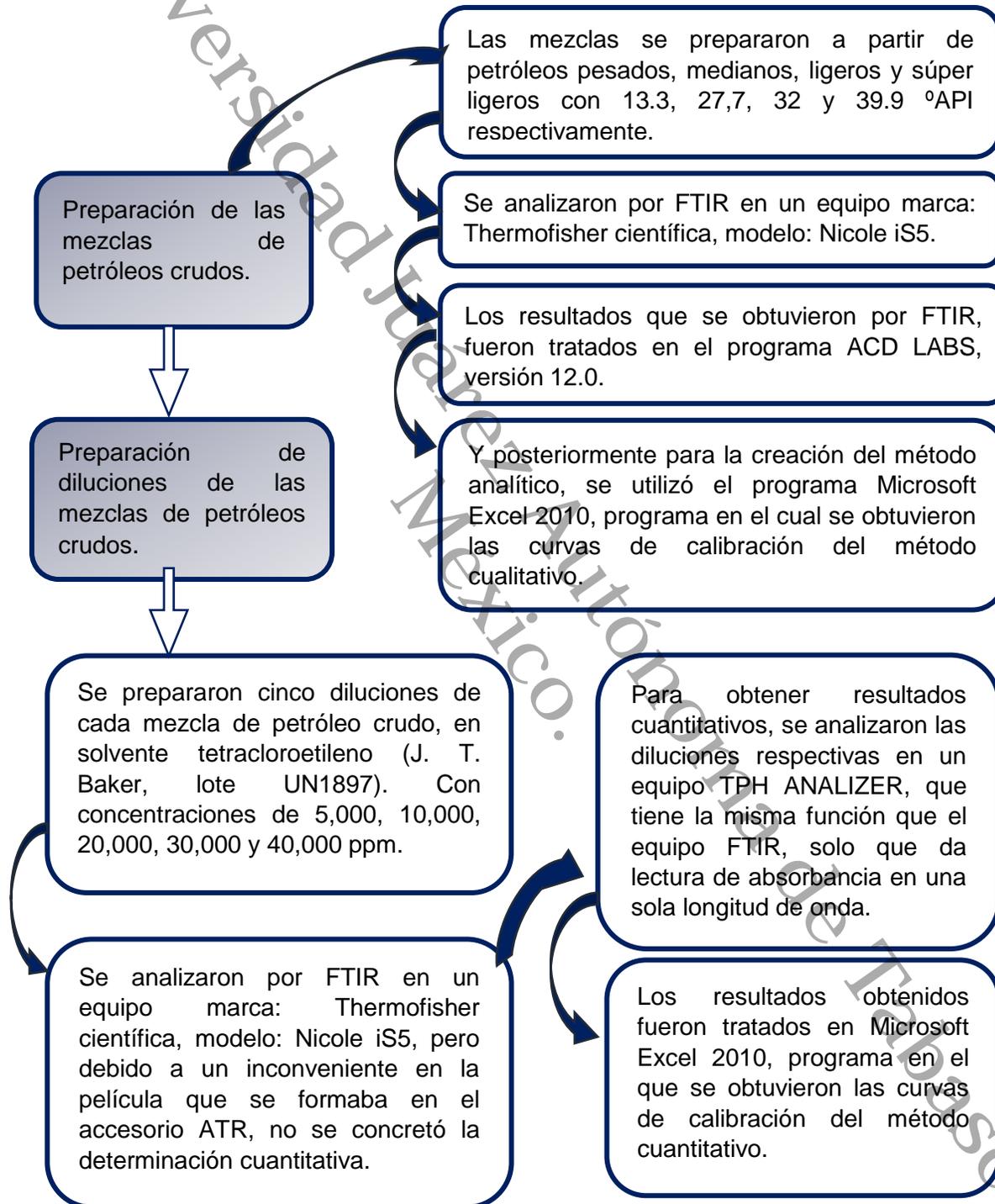
Desarrollar un método analítico vía espectrofotometría, para identificar huellas espectrales que permitan un análisis simultáneo cualitativo-cuantitativo del petróleo crudo como contaminante en suelo.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Determinación de huellas espectrales de las mezclas de petróleos crudos mediante la técnica FTIR para obtener resultados cualitativos.
2. Determinación de las huellas espectrales de las mezclas diluidas de petróleos crudos mediante la técnica FTIR para una medición cuantitativa.

METODOLOGÍA

Ilustración 1. Esquema de la metodología



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

PROCEDIMIENTO

Para la preparación de las mezclas, se realizaron cálculos estequiométricos, para calcular las cantidades de hidrocarburo a mezclar, para tener una cantidad preestablecida y de esta manera obtener el resultado en grados API esperado de la mezcla. Con este cálculo se evita malgastar la muestra, ya que no es muy fácil de conseguir el hidrocarburo súper ligero.

El procedimiento de análisis de los grados API consistió en medir las cantidades de hidrocarburos en una probeta graduada, agregándolas a un vaso de precipitado (500ml) para preparar la mezcla, a la preparación de la muestra de 14 °API, se añadió hidrocarburo pesado y mediano, las cantidades añadidas procedían de cálculos previos (Tabla 1).

Tabla 1. Cálculos de volumen para el análisis en el hidrómetro en la obtención de los grados API

°API	Dens. Real	Vi	Dens. inicial	Dens. mediano	Dens. pesado	Vp	Vm	Vol. total
						X	Y	
14	0.972	250	0.972	0.890	0.974	244.429	5.570	250
16	0.959	250	0.959	0.890	0.974	205.179	44.820	250
18	0.946	200	0.946	0.890	0.974	200	45.754	246
20	0.933	196	0.933	0.890	0.974	195.754	56.094	252
22	0.921	202	0.921	0.890	0.974	201.849	78.143	280
24	0.909	230	0.909	0.890	0.974	229.992	139.282	369
26	0.898	319	0.898	0.890	0.974	319	459.854	779
						VSL	Vm	
28	0.887	250	0.827	0.890	0.974	143	107	250
30	0.876	200	0.827	0.890	0.974	200	190	390
32	0.865	340	0.827	0.890	0.974	340	262	602
34	0.854	552	0.827	0.890	0.974	552	332	884
36	0.844	552	0.827	0.890	0.974	552	332	884
38	0.834	834	0.827	0.890	0.974	834	225	1059

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

A la mezcla obtenida, se agito mecánicamente en una parrilla con agitador magnético, por un lapso de tiempo de aproximadamente entre 20 y 25 minutos, pasado este tiempo se pasó la mezcla a una probeta, dejando está llena con una cantidad de mezcla de 250 mL., ya que es la cantidad necesaria para que el hidrómetro flote a la superficie, posteriormente se sumergió el hidrómetro y se esperó un tiempo de 20 minutos para que el hidrómetro se estableciera. Para después tomar lectura (figura 1).



Figura 1. El hidrómetro sumergido en la mezcla del hidrocarburo (a); medición de la temperatura de la mezcla del hidrocarburo (b).

Una vez tomada la lectura del hidrómetro y la temperatura, se retiran los instrumentos y se procede a verificar la cantidad de mezcla restante en la probeta, para posteriormente sumergir el hidrómetro y tomar las lecturas correspondientes. Este proceso de la inmersión del hidrómetro y termómetro se hace tres veces, con la finalidad de minimizar el margen de error en la medición de los grados API final de la mezcla, la lectura de la temperatura se toma por lo referenciado en la Norma ASTM 287.

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

Obtenidos los resultados del hidrómetro ($^{\circ}\text{API Obs}$) y termómetro ($^{\circ}\text{Celsius}$) se calcula el $^{\circ}\text{API Real}$ de la mezcla y se hace mediante la ecuación (1):

$$\text{Ec. 1 } ^{\circ}\text{API Real} = ^{\circ}\text{API Obs} * \text{Real/obs}$$

Dónde:

$^{\circ}\text{API Obs}$; Es el marcado en el hidrómetro.

Real/obs; $(-0.0000074 * (\text{Temp. } ^{\circ}\text{F}^2)) - (0.0021258 * (\text{Temp. } ^{\circ}\text{F})) + 1$

El proceso de mezclado y el tiempo de espera para tomar la lectura de los instrumentos de medición se estableció para todas las mezclas de hidrocarburos.

Nota: Es de importancia remarcar que para analizar las mezclas de hidrocarburos ligeros es más conveniente en un lugar climatizado, esto para tener una temperatura más baja y el producto de mezcla no se volatilice.

ENVASADO DE LAS MUESTRAS

Obtenidas las mezclas con diferentes grados API, se envasaron en frascos color ámbar, con capacidad de 50 ml. (Figura 2).



Figura 2. Mezclas de hidrocarburos de 14 a 38 grados API.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

EVALUACIÓN CUALITATIVA

Se presenta espectro de las corridas en FTIR para las 13 mezclas de petróleos crudos en la Figura 3. Los espectrogramas de cada una de las muestras se presentan en el anexo 2.

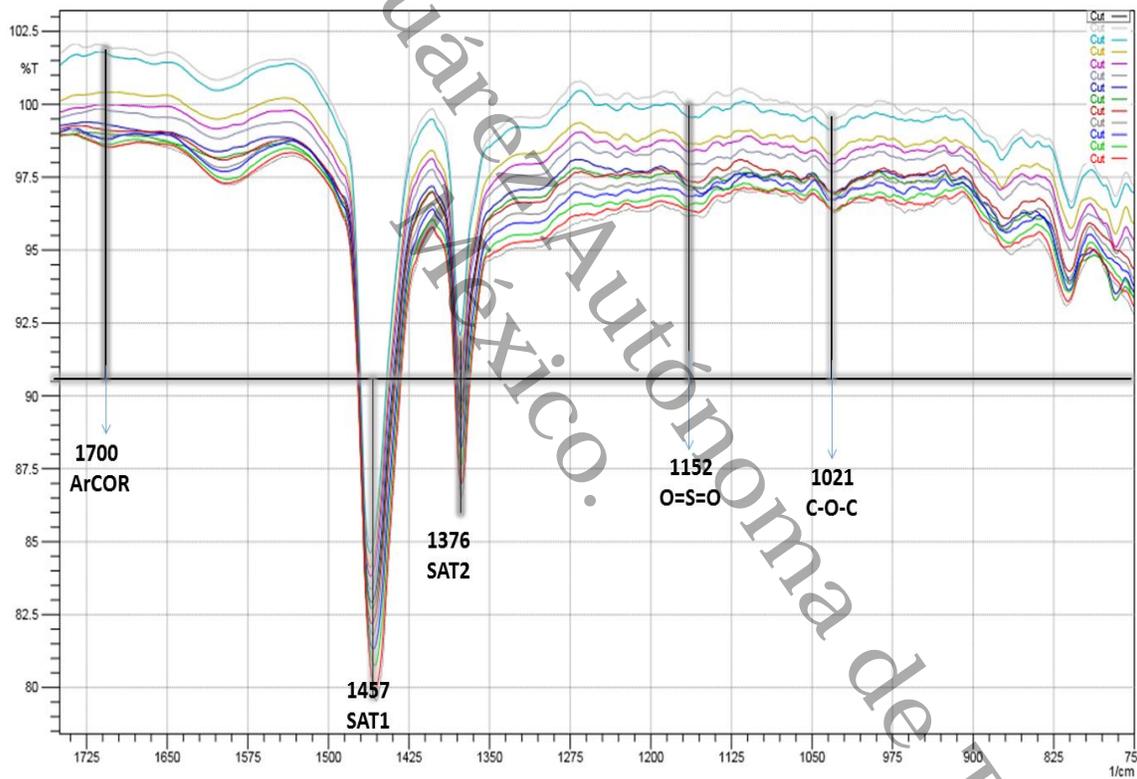


Figura 3. Espectrogramas de las 13 mezclas de petróleos crudos con diferentes grados API.

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

En la Fig. 3 se observa que la línea base es variable entre las diferentes corridas. Para compensar cualquier variación, se normalizaron los datos respecto a la diferencia en absorción entre los bandas denominadas saturado 2 (SAT2) y saturado 1 (SAT1) en la tesis doctoral de Morales-Bautista (2014), ubicados en 1376 cm^{-1} y 1457 cm^{-1} , respectivamente. Considerando que el tamaño relativo de estas bandas (no polares) no varía según el tipo de petróleo crudo, se utilizó la diferencia en la absorción en estas bandas como una constante para evaluar la abundancia relativa de las otras señales previamente identificadas con los grupos funcionales polares.

De obtener un valor para cada banda de absorción de los grupos polares, se calculó la diferencia entre cada uno de estos y el valor de la banda del saturado 1 (SAT 1), utilizando la siguiente fórmula:

Ecuación 1. Abundancia Relativa del Grupo Funcional ArCOR =

$$(\text{ArCOR} - \text{SAT2}) / (\text{SAT2} - \text{SAT1})$$

En donde: ArCOR = absorbancia en 1700 cm^{-1}

SAT2 = absorbancia en 1376 cm^{-1}

SAT1= absorbancia en 1457 cm^{-1}

De la misma manera se calcularon las abundancias relativas para los grupos funcionales sulfonilo ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$, 1152 cm^{-1}) y éter ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$, 1021 cm^{-1}).

Las abundancias calculadas de esta manera son presentadas respecto a la Gravedad Específica (a 15.6°C) en las Figuras 4, 5 y 6.

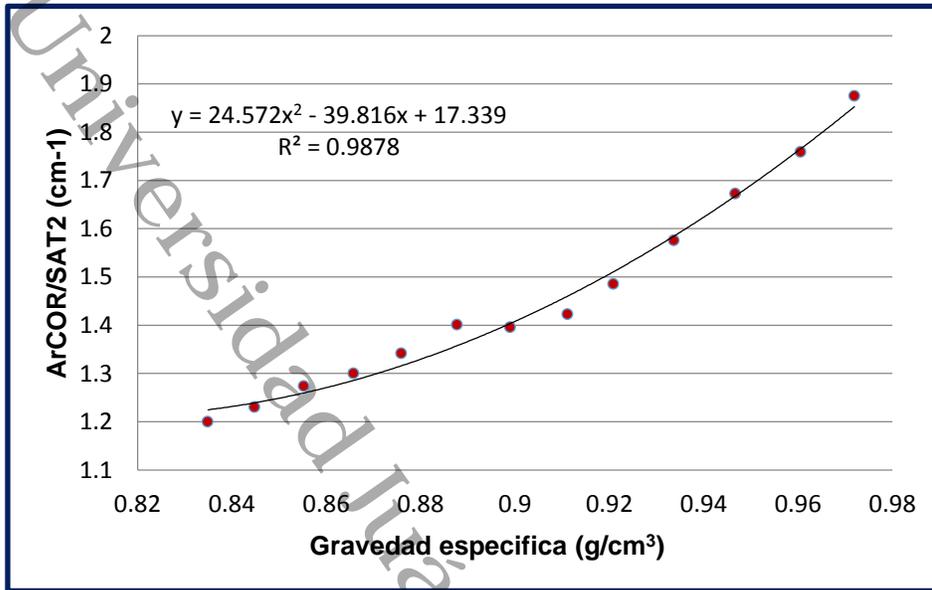


Figura 4. Abundancia relativa del grupo ArCOR/SAT2 de las muestras de petróleos crudos.

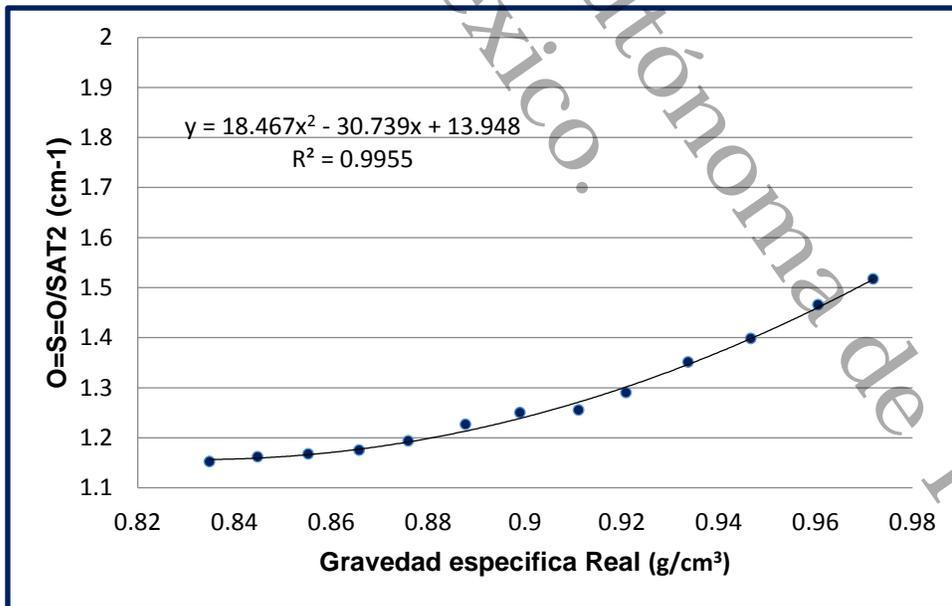


Figura 5. Abundancia relativa del grupo O=S=O/SAT2 de las muestras de petróleos crudos.

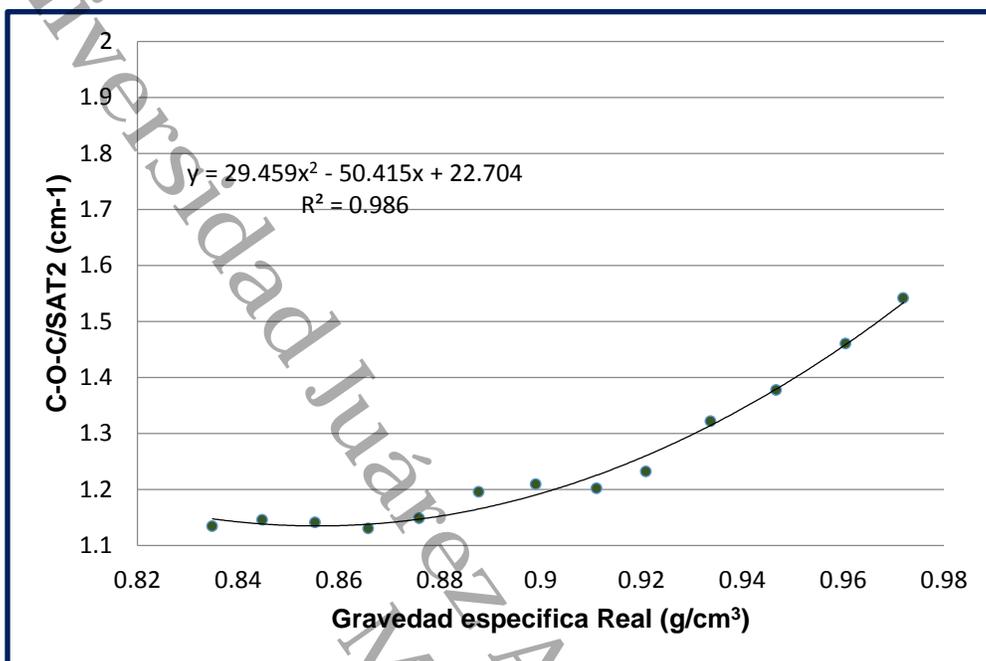


Figura 6. Abundancia relativa del grupo C-O-C/SAT2 de las muestras de petróleos

Como se puede apreciar en estas figuras, los datos presentaron buenas correlaciones con funciones polinómicas (R^2 de 0.986 a 0.995). En estas figuras se puede observar que, aunque las funciones polinómicas son buenas para los grupos sulfonilo y éter, las diferencias en absorción para los petróleos más ligeros son poco precisas. Por tal razón, son de una utilidad muy limitada para la caracterización cualitativa en estos tipos de petróleos (con gravedad específica entre aprox. 0.83 y 0.91 g/cm³).

No obstante, los datos de abundancia relativa para el grupo funcional carbonil aromático (ArCOR) presenta una correlación polinómica muy buena ($R^2 = 0.987$) y es mucho más robusto en el rango de los petróleos ligeros, mostrando una variación de ~0.3 en este rango vs. solo ~0.1 para el grupo sulfonilo y <0.1 para el grupo éter. Esto es congruente con las observaciones de Morales Bautista (2014);

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

en donde se encontró mucho más diferencia en la abundancia relativa respecto a la gravedad específica para el ArCOR vs. O=S=O y C-O-C (Fig. 7). Considerando la robustez del grupo ArCOR, se decidió emplear únicamente este grupo para caracterizar las mezclas de petróleos crudos por °API.

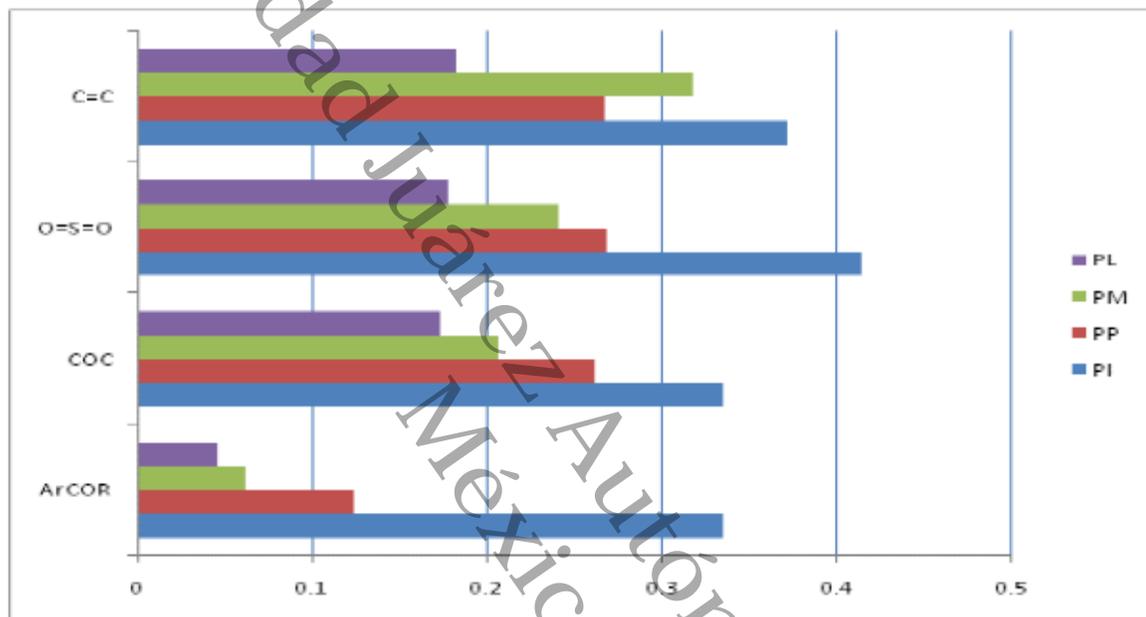


Figura 7. Relación de la abundancia relativa de los grupos funcionales con el tipo de petróleo crudo según el análisis FT-IR. Tomada de la Tesis Doctoral de Morales Bautista (2014). PL = Petróleo crudo Ligero, PM = Petróleo crudo mediano, PP = Petróleo crudo pesado y PI = Petróleo crudo extrapesado.

En la figura 4, se muestra la gráfica de la primera corrida por FTIR del grupo ArCOR, dando como resultado un $R^2 = 0.9878$. Para verificar la precisión de este método, fue evaluado realizando una segunda corrida FTIR utilizando el mismo procedimiento (Fig. 8) y mostrando un valor de $R^2 = 0.9882$. Para comprobar la variación graficamos los dos juegos de datos juntos (Fig. 9). Como se puede

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

apreciar en esta figura hay relativamente poca variación y el conjunto de datos da una correlación muy buena, teniendo un $R^2 = 0.9814$.

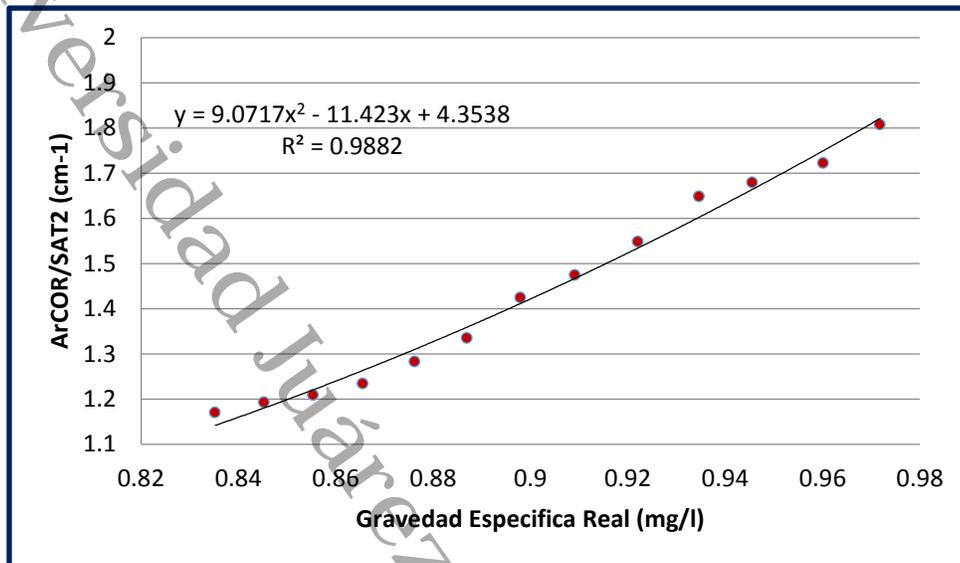


Figura 8. Gráfica del segundo análisis por FTIR de ArCOR/SAT2 vs Gravedad específica real.

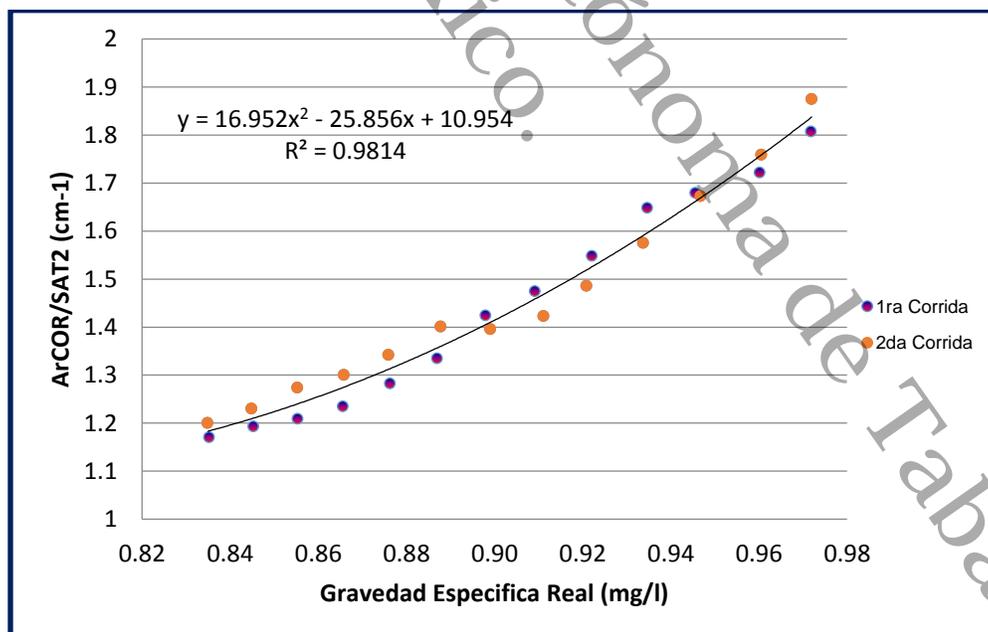


Figura 9. Gráfica del primer y segundo análisis por FTIR de ArCOR/SAT2 vs Gravedad específica real.

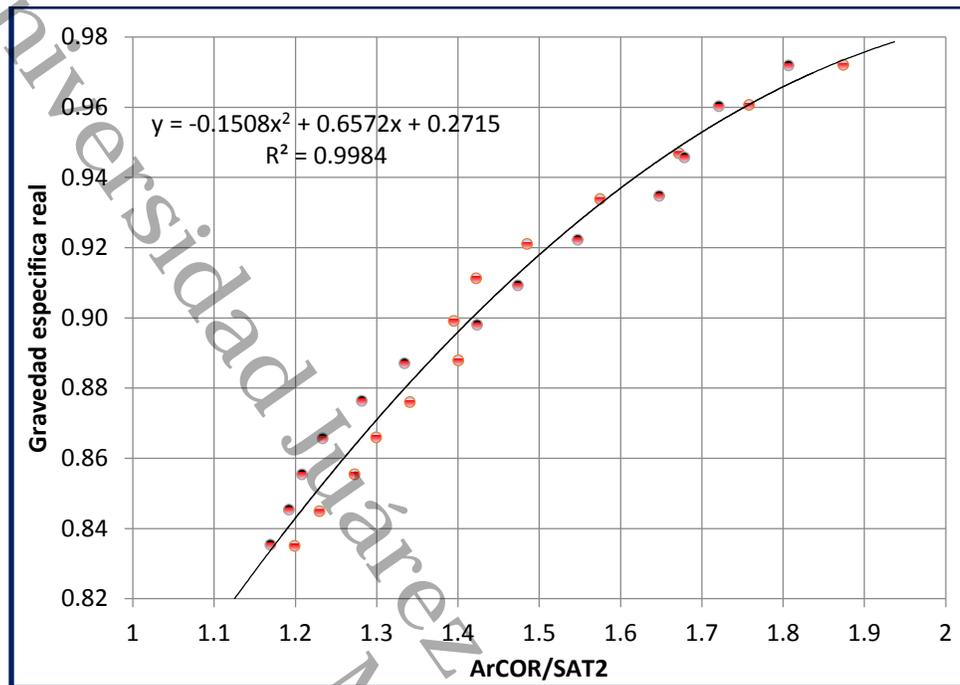


Figura 10. Gráfica de ArCOR/SAT2 como función de la gravedad específica real.

En la Figura 9, se presenta el valor del Índice (ArCOR) como una función de la gravedad específica. Para mayor utilidad, se transformó esta función para calcular la gravedad específica como una función del Índice ArCOR (Figura 10). La ecuación de esta forma de la función es:

Ecuación 2. Gravedad específica

$$= (-0.1512)(\text{ArCOR}/\text{SAT2})^2 + (0.6564)(\text{ArCOR}/\text{SAT2}) + 0.2732$$

La correspondencia entre la gravedad calculada y la observada para la combinación de los dos juegos de datos se presenta en la figura 11. Cuando la línea de tendencia es obligada a tener una intersección con cero, la correlación entre los datos observados y el real es casi 1.0 (0.9995), con un coeficiente de variación excelente ($R^2=0.9766$). Con esto, se puede confirmar que este método presenta una buena exactitud, además de una buena precisión.

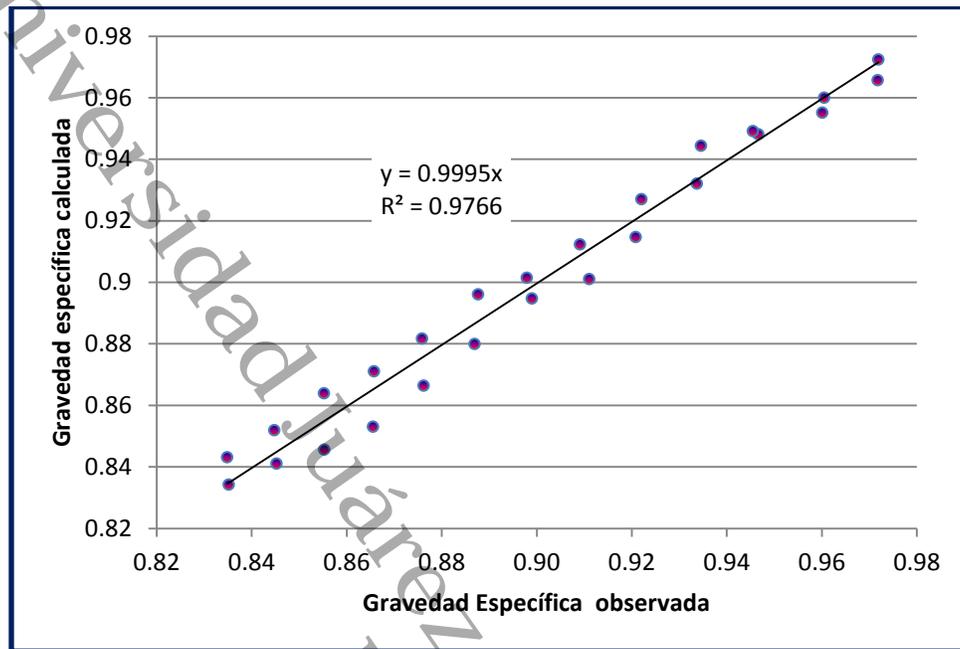


Figura 11. Grafica de Gravedad Específica observado vs calculado.

EVALUACION CUANTITATIVA

En la caracterización cualitativa de este análisis FTIR, encontramos que a diluciones concentradas de hidrocarburo en el solvente percloroetileno, se tenía una huella espectral que no coincidía con la que se esperaba, en particular, no se presentó una línea base constante. Esto puede ser debido a que con el accesorio ATR, era difícil obtener una película de hidrocarburo uniforme y representativo de la concentración de hidrocarburo en el solvente. Es posible que quedase con grumos o burbujas. Por esta razón, se utilizó el proceso de normalización ya descrita para la determinación cualitativa (que no depende de la concentración de la mezcla de petróleos en el solvente, sino la característica de la misma).

Sin embargo, para una determinación cuantitativa, es necesario contar con esta certidumbre. Para cumplir el objetivo de la investigación, se optó por realizar este mismo análisis pero ahora en el TPH Analyzer que tiene la misma función, a diferencia que solo mide en una longitud de onda $\sim 2915 \text{ cm}^{-1}$.

Para esto se usó concentraciones de 10,000, 20,000 y 40,000 ppm de hidrocarburo en solvente percloroetileno. Se usaron estas concentraciones de muestra con la finalidad de tener mayor exactitud en cada análisis. Observando el patrón de cada grafica de las diluciones, se podría determinar si las diluciones son correctas o se necesitaría alguna concentración más o menos diluida de la muestra para mayor confianza en el análisis.

En la siguiente figura (Fig. 12) se muestra una curva de calibración típica de estas corridas. Como se observa, tiene una función cuasi-asintótica.

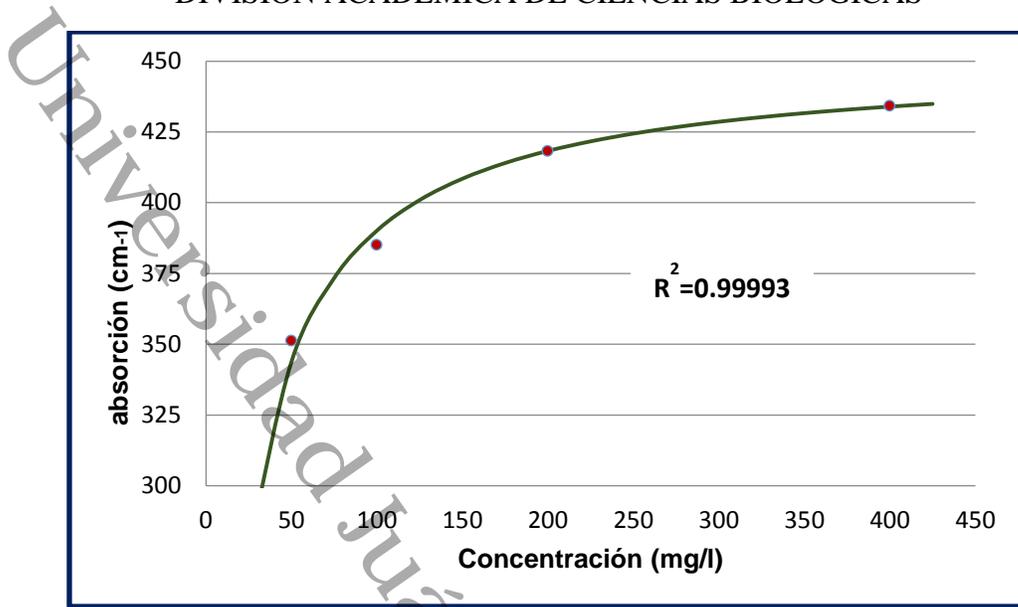


Figura 12. Grafica de la curva de calibración para la mezcla de petróleo de 14 °API, analizada en el TPH.

Para obtener la versión lineal de esta función, se graficó la concentración vs. conc./absorbancia, (Figura 13).

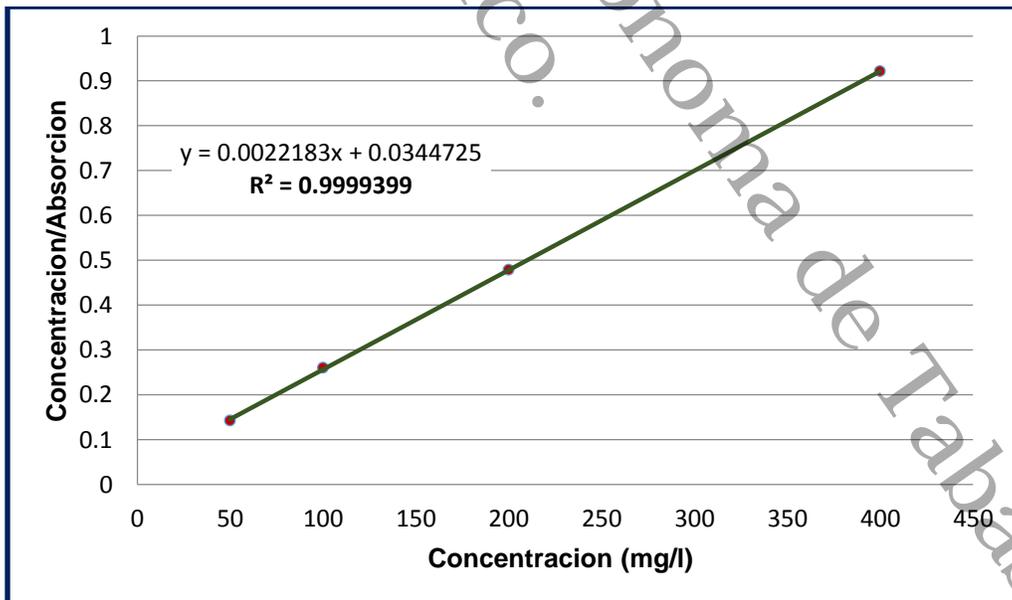


Figura 13. Grafica lineal de Conc. /absorbancia vs Concentración

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

La versión lineal de esta función tuvo una correlación excelente ($R^2 = 0.9999$). De los coeficientes de esta función, se puede calcular la concentración de HTP en el solvente como una función de la absorbancia utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{Ecuación 3. Concentración de HTP} = \frac{B}{(1/\text{Abs}) - A}$$

Dónde:

A= 0.0344725, constante

B= 0.0022183, constante

1= Constante

Abs = Absorbancia registrada en el FTIR

Utilizando este método, se determinó la correlación entre las concentraciones reales vs. las calculadas (Figura 14), obteniendo excelente resultados.

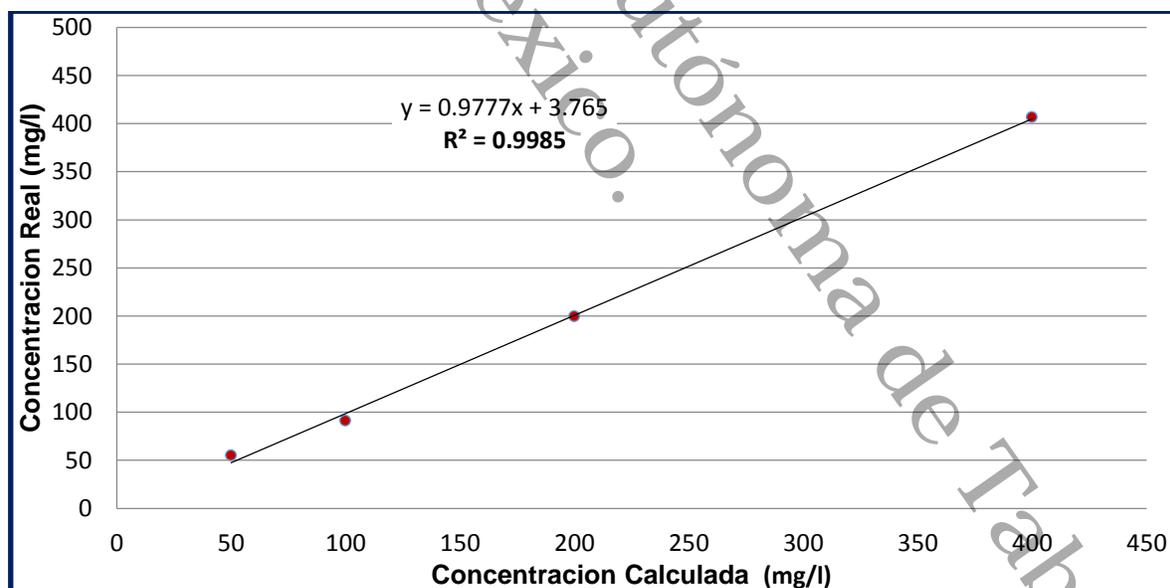


Figura 14. Grafica de la concentración calculada y la concentración observada.

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

Empleando este mismo procedimiento se determinaron las funciones de las curvas de calibración para las otras mezclas de petróleos crudos, así como la correlación entre los valores reales y calculados que a continuación se muestran en la tabla 1.

Tabla 2. Resultados de las curvas de calibración para cada mezcla de petróleos crudos, así como también la afinidad en la concentración calculada vs la concentración observada.

°API	Curva de Cal. R ²	Conc. calculada vs Conc. observada R ²
14	0.9999	0.9985
16	0.9963	0.9898
18	0.9947	0.9406
20	0.9830	0.9984
22	0.9935	0.9724
24	0.9843	0.9093
26	0.9874	0.9996
28	0.9767	0.9976
30	0.9936	0.9690
32	0.9998	0.9902
34	0.9950	0.9653
36	0.9986	0.9859
38	0.9973	0.9962

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

Estos datos indican el índice de correlación congruente que se da con los resultados obtenidos de la concentración calculada vs la concentración observada en el experimento y también se muestra el índice de correlación en la curva de calibración para cada una de las mezclas, teniendo un excelente comportamiento de un R^2 de 0.9767 – 0.9999, mismo que confirma que el principio del método está bastante bien establecido.

Para brevedad, aquí solo se presentan la gráfica de una curva de calibración representativa (14 °API), y las demás curvas están en el Anexo 3.

En este análisis se determina la absorción de SAT2 – SAT1, ArCOR, MAX y LB y el cálculo de los °API. Así como también se determina 2915 cm^{-1} (MAX) – LB, llamado así MAX-LB ya que es el pico observado en 2915 cm^{-1} que se tomó como máximo del espectrograma obtenido de la muestra, considerado ser un pico muy intenso y es repetitivo en todas las muestras analizadas.

Este análisis que se acaba de describir es para la cuantificación del petróleo crudo en la muestra, que se realizó en el equipo HTP Analyzer. Se puede realizar también en el FTIR en las cubetas de cuarzo, solo que para obtener mejores resultados de precisión se debe considerar una concentración de entre los 50 y 200 mg/l utilizando como solvente percloroetileno, ya que la absorción de este no da interferencia con la absorción de los picos de nuestro interés (ArCOR, SAT1, SAT2, 2915 cm^{-1} (MAX)).

Este método propuesto en este trabajo de investigación, tiene como beneficio analizar una muestra de suelo o sedimento contaminado con petróleo crudo de manera cualitativa, dándonos como resultado los °API del petróleo en análisis, así como también cuantitativa, mostrando los resultados de la cantidad de petróleo en la muestra. No importando la procedencia de la muestra de petróleo, lo que se recomienda es que la muestra debe estar libre de cualquier otro contaminante y disuelta en percloroetileno limpio.

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

El petróleo puede ser obtenido de:

- Extracción de muestra de suelo/sedimento o agua con PCE.

Si es extraído de sedimento o agua debe pasar por un proceso de secado, para que el agua no haga interferencia en el análisis, eliminación de agua (sulfato de sodio, en columna y/o evaporar hasta obtener muestra). Redisolver en PCE, y diluir hasta tener aprox. 50 -200 mg/l (según juicio del analista). Se recomienda leer en el rango del FTIR de 4000 – 1000 cm^{-1} . Ya que antes de 1000 cm^{-1} lo que se tiene es la absorbancia de PCE (Fig. 15).

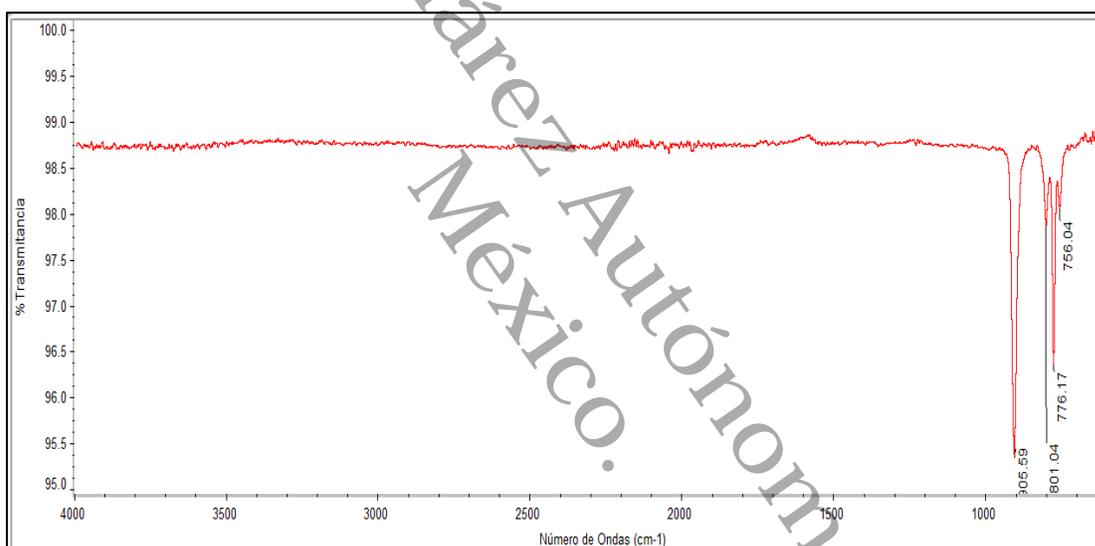


Figura 15. Espectrograma del solvente utilizado, percloetileno, mostrando los picos de absorbancia.

Estos datos en la curva de calibración según $^{\circ}\text{API}$ se usan para determinar la concentración de HTP en extracto (mg HC/L PCE). Posteriormente, se deben realizar cálculos estequiométricos para determinar la concentración de HTP en muestra de suelo/sedimento o agua original.

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

COMPARACIÓN CON OTROS MÉTODOS

Para una breve comparación de los análisis realizados a las muestras de hidrocarburo, se contrastaron dos métodos analíticos estipulados en las normas NMX117 (EPA418.1) y la NOM-138 FM (EPA 8015mod), NOM-138 FP (EPA 1664A), y con el método propuesto en esta investigación.

Tabla 3. Comparación de métodos analíticos según: NMX - 117, NOM - 138 FM y NOM - 138 FP y el método propuesto.

Método	Norma	Limitantes	Beneficios
Determinación de hidrocarburos totales de petróleo (HTP's) en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas.	NMX 117 (EPA 418.1)	<ul style="list-style-type: none">- Único estándar de calibración, puede que no es representativo de los hidrocarburos en la muestra.- No es cualitativo.- Solvente tetracloruro de carbono.	<ul style="list-style-type: none">- Puede analizarse hasta con 0.1 mg/l
Determinación de hidrocarburos en suelos, FM.	NOM-138 FM	<ul style="list-style-type: none">- Solo analiza HC de FM.- Es semi-cualitativo.- Depende del analista en la interpretación del cromatograma.- Requiere adquisición y mantenimiento de equipo especializado	<ul style="list-style-type: none">- El cromatograma puede dar más resultados semi-cualitativos

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

Determinación de hidrocarburos en suelos, FP.	NOM-138 FP	<ul style="list-style-type: none"> - No es cualitativo - No diferencia entre la FP y FM. - No determina fracción de asfaltenos 	<ul style="list-style-type: none"> - Es gravimétrico - No requiere equipo especializado - Solvente (hexano) es de bajo riesgo
Cualitativo-Cuantitativo FTIR	Ninguno (este trabajo)	<ul style="list-style-type: none"> - Obtención y mantenimiento del Equipo FTIR – lámpara de FTIR es muy sensible a humedad. - Estimación aproximada de la concentración hidrocarburo en el solvente para usar curva depende del juicio profesional del analista. 	<ul style="list-style-type: none"> - Determinación simultánea de la concentración y el tipo de HC. - No es necesario saber los °API antes del análisis. - Mejor precisión en los resultados debido a la curva de calibración para cada tipo de hidrocarburo

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este trabajo de investigación que se desarrolló, cabe resaltar que se obtuvieron resultados excelentes tanto en el análisis cualitativo como en el cuantitativo, teniendo en cuenta que son las primeras pruebas que se han obtenido de este procedimiento para el análisis simultáneo cualitativo-cuantitativo mediante la técnica FTIR.

Como se pudo observar en la tabla 3, donde se describe las ventajas de usar este método, que es más eficiente y ambientalmente recomendable debido a la disminución del uso de solventes en grandes volúmenes para la cualificación, aunque se recomienda buscar otro solvente que disuelva el petróleo crudo, pero que no tenga bandas de absorbancia en la longitud de onda de las mediciones usadas para el análisis.

Se recomienda complementar este estudio realizando nuevas corridas de FTIR en fase de transmitancia (con extractos de petróleo crudo en percloroetileno, empleando cubetas de cuarzo) para refinar el método en las curvas de calibración cuantitativas. Esto, con el fin de obtener los datos cualitativos como cuantitativos de una sola corrida en FTIR y al mismo tiempo refinar esta investigación.

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

BIBLIOGRAFIA

Adams R. H. *, Kanga-Leyva Kikey, Guzmán-Osorio F. and Escalante-Espinosa Erika. Comparison of moisture management methods for the bioremediation of hydrocarbon contaminated soil. African Journal of Biotechnology Vol. 10(3), pp. 394-404, January, 2011.

Adams R. H., Ovando-Álvarez A.L., Escalante-Espinosa E., and Gutiérrez-Rojas M. 2006. Dose Response Relationship of Organisms in Soil with Heavily Weathered Hydrocarbons and Changes in Fertility Parameters 13th International Environmental Petroleum Conference. Inter. Environ. Petroleum Consortium, San Antonio, Texas, 16 20 Oct.

Adams R.H., Guzmán-Osorio, F.J. (2011). Critical Humidity as a cleanup criteria for hydrocarbon contaminated water-repellent soil. 18th Annual International Petroleum & Biofuels Environmental Conference. Houston Texas. 7-10 Noviembre.

Adams, R.H., Guzmán, F. J., y Zavala J. (2008b). Water repellency in oil contaminated Sandy and clayey soils. Int. J. Environ. Sci. Tech, 5 (4), 445-454, autumn 2008

Adams, R.H., Zavala, J., y Morales, F. G. (2008a). Concentración residual de hidrocarburos en suelos del trópico. II: Afectación a la fertilidad y su recuperación. Interciencia, 33 (7), 483-489.

ASTM D287-92, Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products, 2006.

Bautista Zuñiga, F. (1999). Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados. Yucatán, México: Universidad Autónoma de Yucatán, Vol I. p-22.

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

Churchill, S. A., Harper, J. P. y Churchill, P. F. (1999). Isolation and Characterization of a mycobacterium species capable of degrading three and four ring aromatic and aliphatic hydrocarbons. *Applied and Environmental Microbiology*. 65 (2), 549-552.

LGEEPA. (2007). Ley General Del Equilibrio Ecologico Y La Proteccion Al Ambiente. Diario Oficial de la Federación, 28 de enero d 1988, última reforma publicada el 12 de febrero de 2007.

Li, X., Feng, I., Y Sawatsky, N. (1997) Importancia de las relaciones suelo-agua en la evaluación del criterio de valoración de los suelos bioremediados. I. Crecimiento de las Plantas. *Plan. Suelo*, 192 (2), 219-226.

Litvina, M., Todoruk, T, Langford C.H. (2003). Composition and structure of agents responsible for development of water repellency in soils following oil contamination. *Environ. Sci Technol*. 1; 37 (13):2883-8.

Luthy RG (1997). Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environ. Sci. Technol*. 31(12):3341–334.

Martínez, Víctor E.; López S., M. y Felipe. Efecto de hidrocarburos en las propiedades físicas y químicas de suelo arcilloso. *Terra Latinoamericana*, vol. 19, núm. 1, enero-marzo, 2001, pp. 9-17.

Morales Bautista, C. (2014). Evaluación de la contaminación con hidrocarburos del petróleo sobre suelos aluviales del trópico mexicano. Doctorado. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

NMX-AA-117-SCFI-2001. Análisis de agua - Determinación de hidrocarburos totales del petróleo (htp's) en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. Norma Oficial Mexicana 2001.

NORMA Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012, Que establece los límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales/Secretaría de Salud. México, Diario Oficial de la Federación, 10 de septiembre de 2013.

Palma-López, D. J., y Triano S. A. (2002) Plan de uso sustentable de los suelos de Tabasco, Volumen II. Ed. Colegio de Postgraduados-ISPROTAB. Villahermosa, Tabasco, México.

Rivera-Cruz, M. C.; Tujillo-Narcía, A., 2004. Estudio de toxicidad vegetal en suelos con petróleos nuevo e intemperizado. *Interciencia* 29(7): 369-376.

Roy, J. L.; McGill, W.B., 2002. Assessing soil water repellency using the molarity of ethanol droplet (MED) test. *Soil Sci.* 167(2):83-97. Salgó, A. 1998. Characterisation of soils by the near infrared technique. *J. Near Infrared Spectrosc.* 6: 199-203 pp.

Villegas Cornelio, V. M. (2010). Estudio de la degradación de hidrocarburos en suelos mediante la técnica de infrarrojo cercano. Maestría. Colegio de posgraduados. Cárdenas, Tabasco. México.

Zavala-Cruz J., Gavi-Reyes F., Adams-Schroeder R.H., Ferrera-Cerrato R., Palma-López D., Vaquera-Huerta H. y Domínguez-Ezquivel J.M. 2005. Derrames de petróleo en suelos y adaptación de pastos tropicales en el Activo Cinco Presidentes, Tabasco, México. *Terra Latinoamericana* 23(3):293-302.

ANEXO 1



Ilustración 2. Anexo. Equipo de FTIR, marca: Thermofisher Científica. Modelo: Nicole iS5.



Ilustración 3. Anexo. Medición de temperatura a la mezcla.



Ilustración 4. Anexo. Introducción del hidrómetro en la mezcla para la medición de los grados API.



Ilustración 5. Anexo. Estabilización del hidrómetro en la mezcla y toma de lectura.



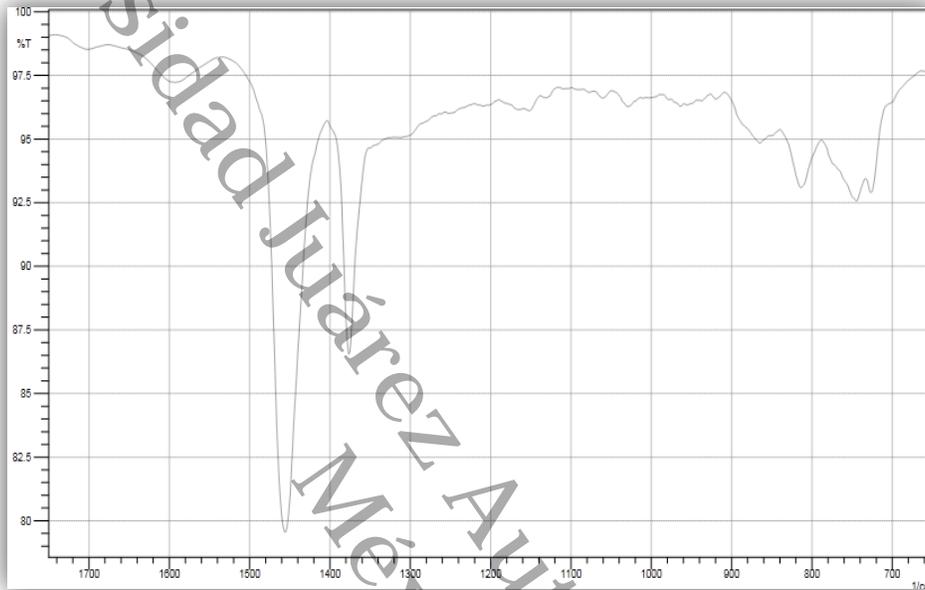
Ilustración 6. Anexo. Envasado de las mezclas de petróleo crudo con los diferentes grados API utilizados.

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

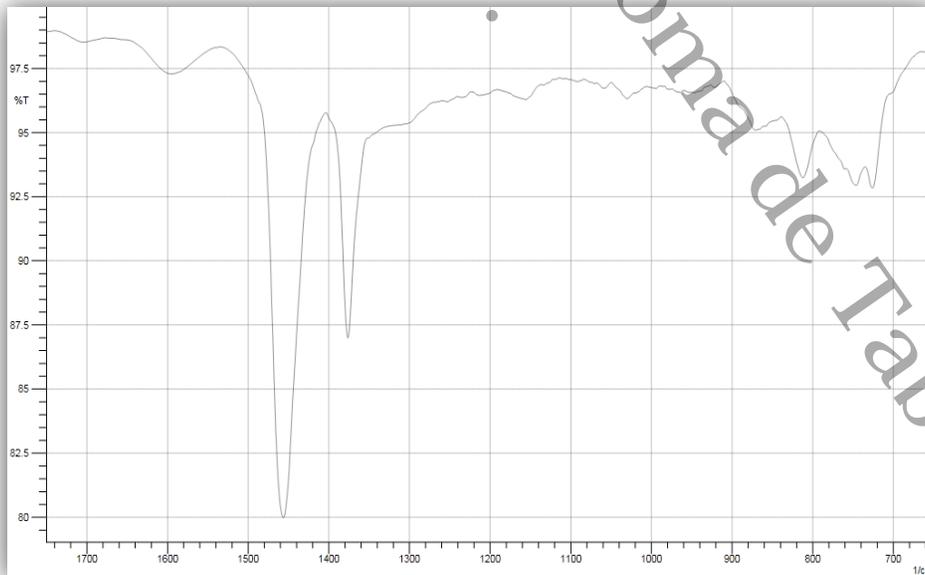
DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

ANEXO 2

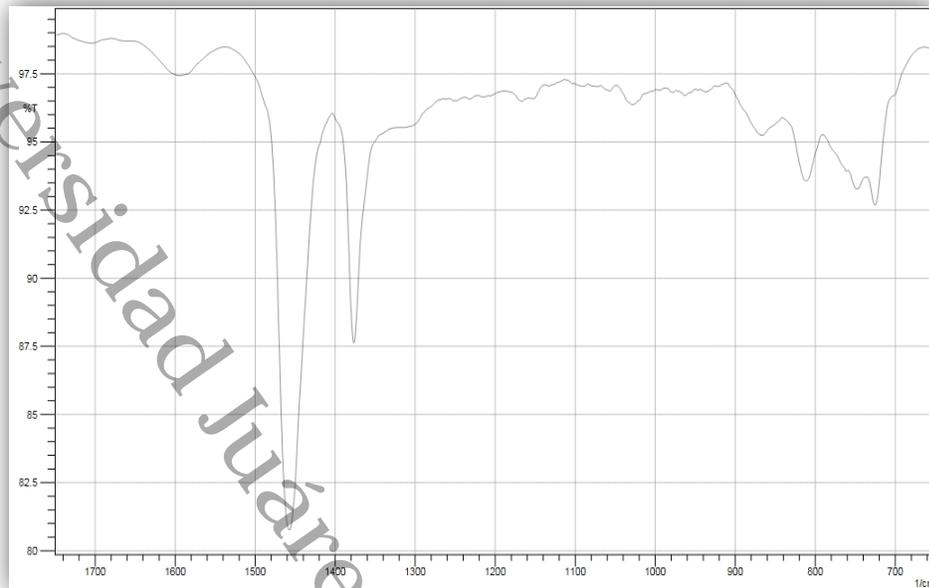
A continuación se presentan los espectrogramas de cada uno de los análisis por FTIR que se le realizaron a las muestras de petróleos crudos.



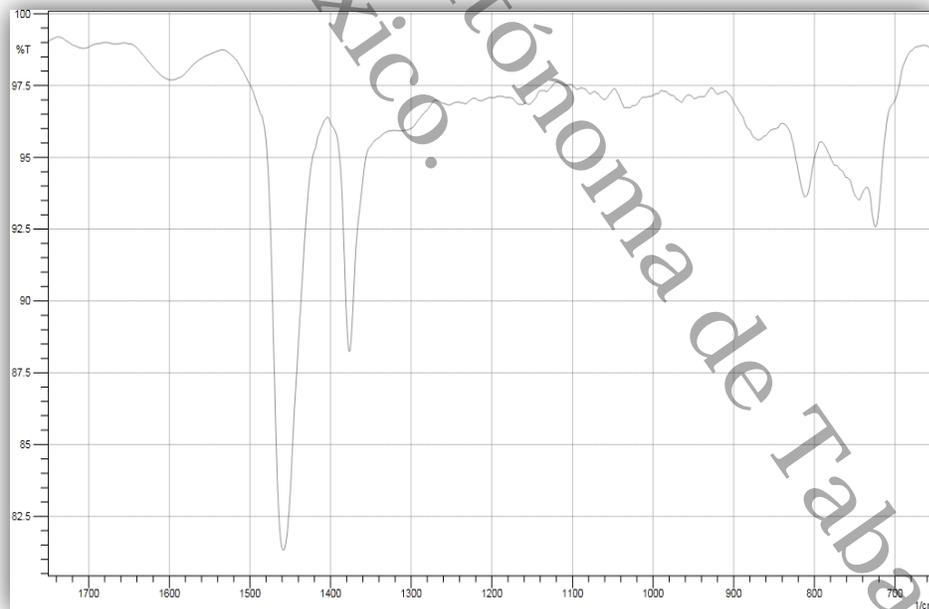
14 ° API



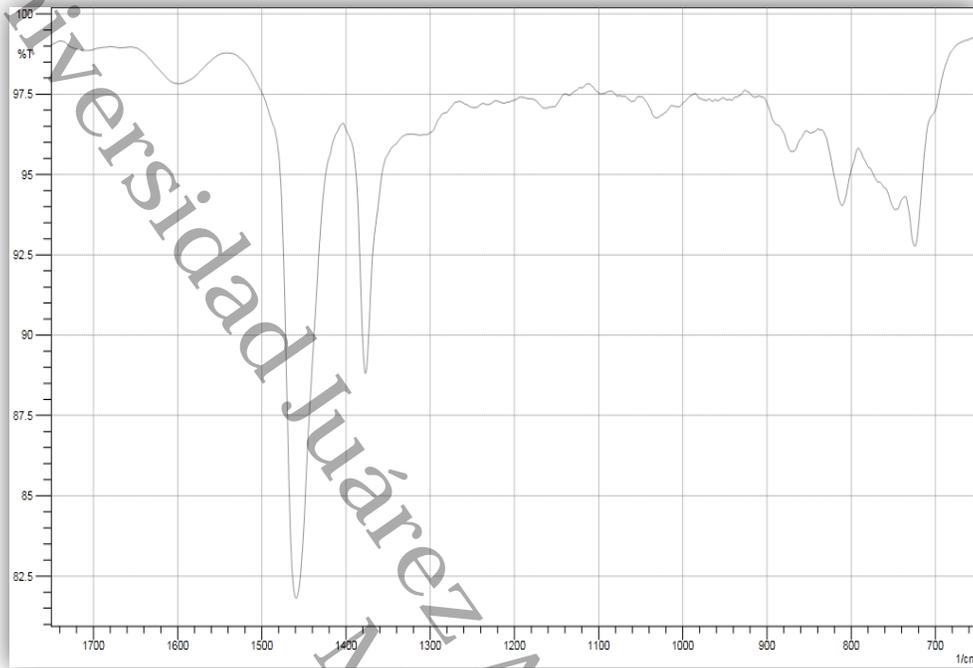
16 ° API



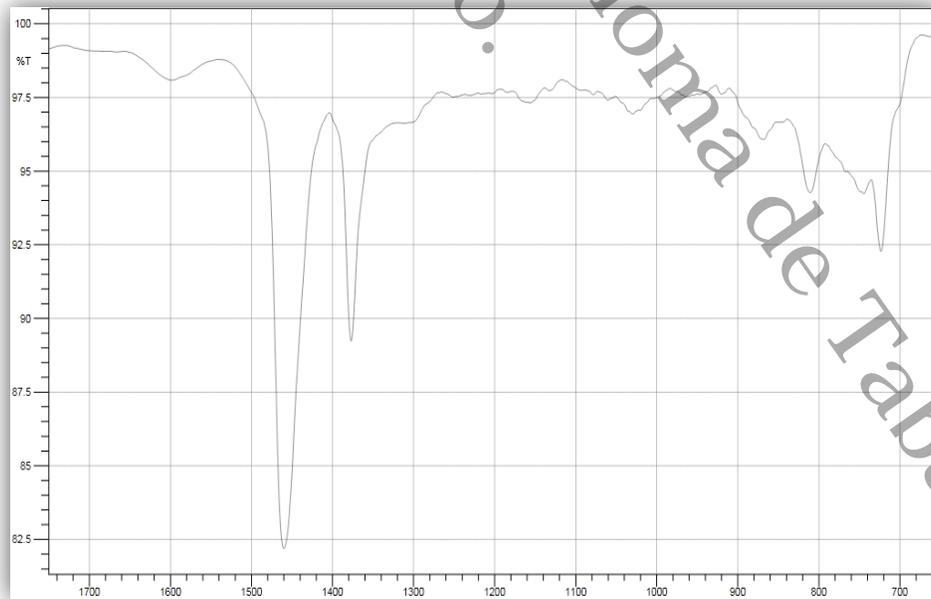
18 ° API



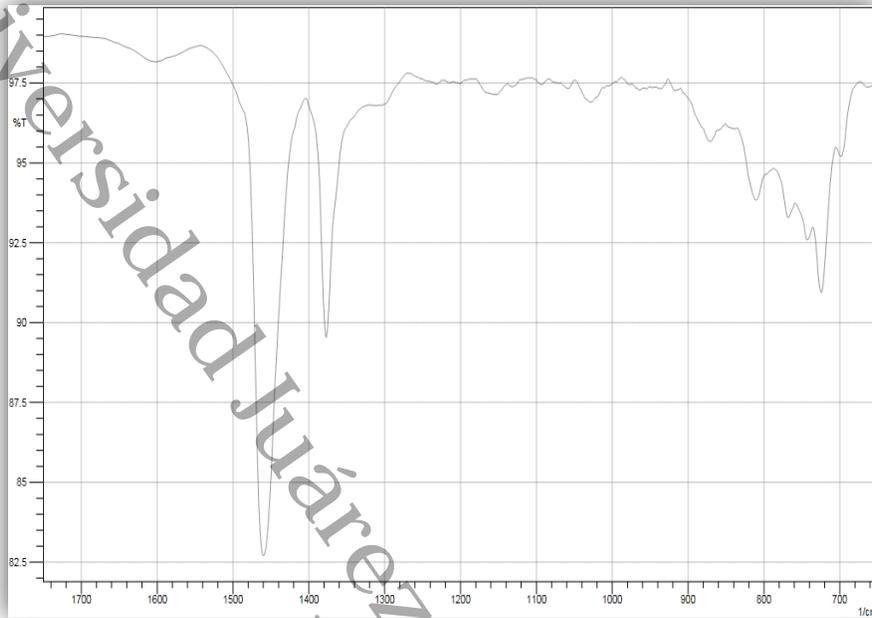
20 ° API



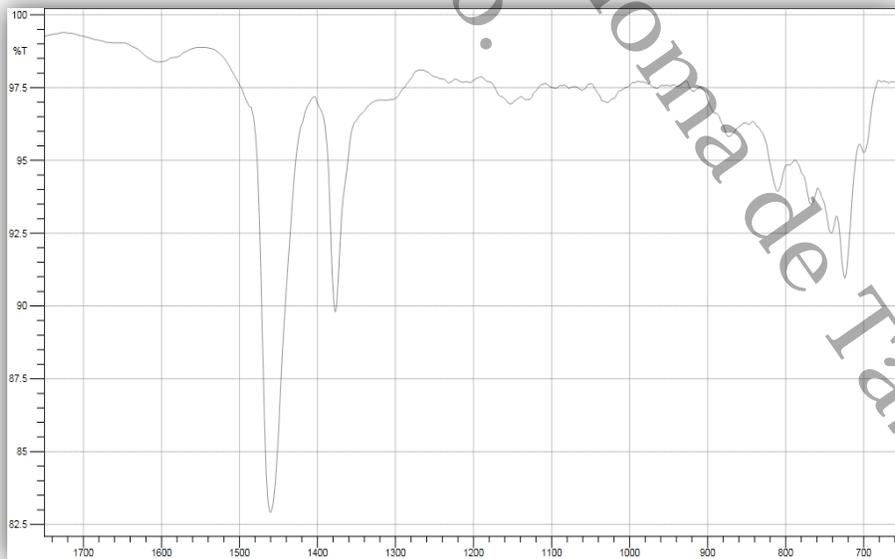
22° API



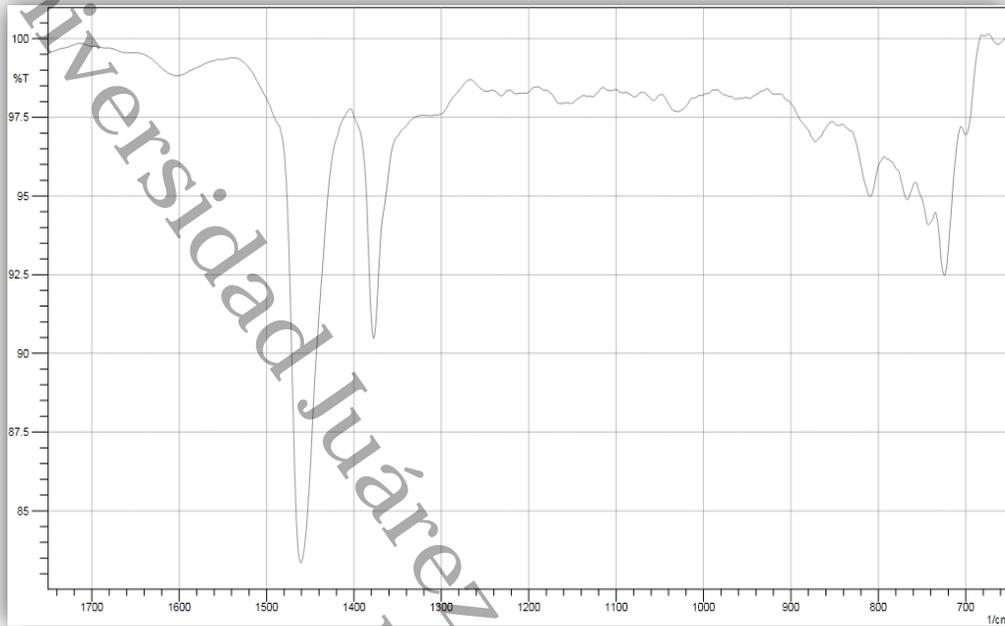
24° API



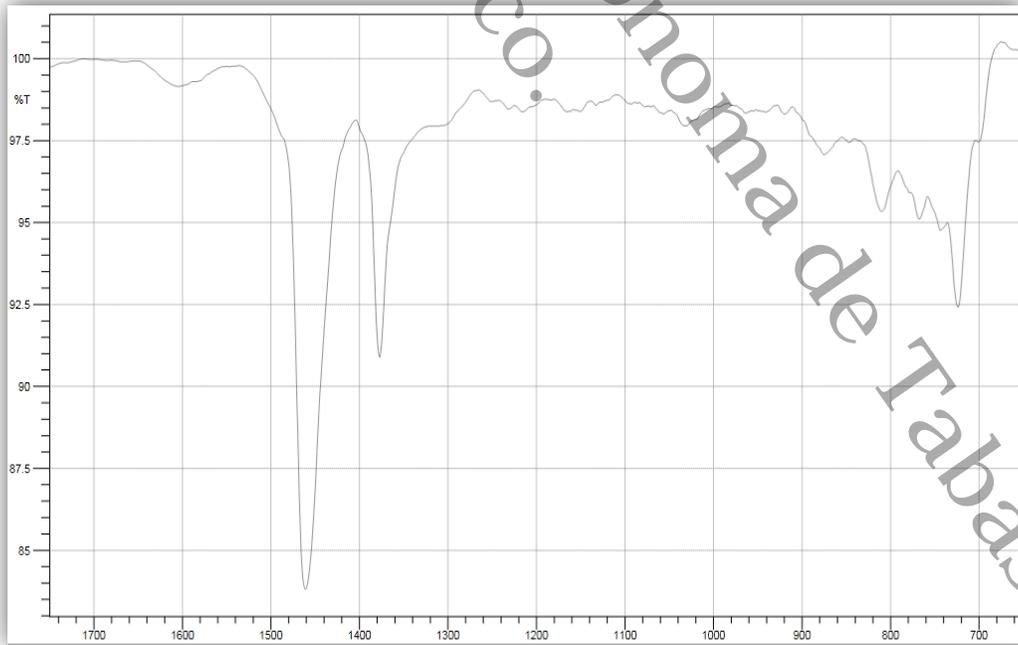
26 ° API



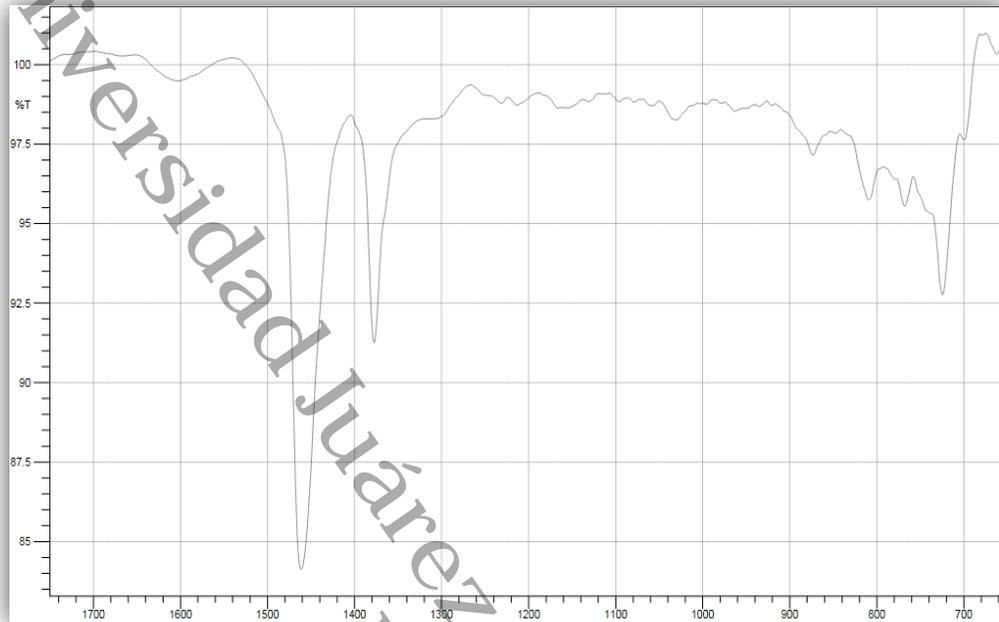
28 ° API



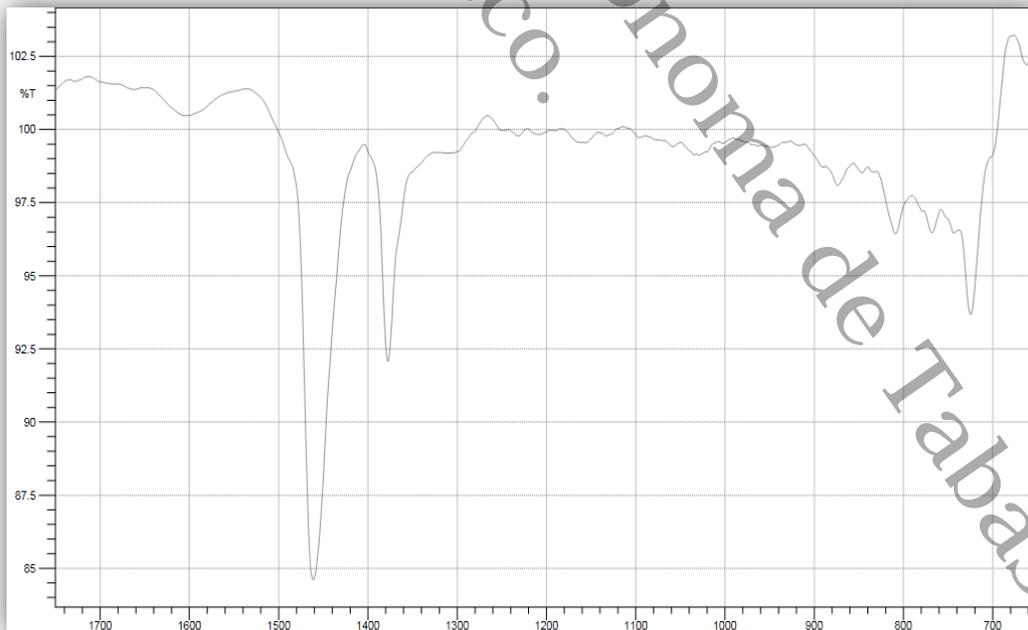
30 ° API



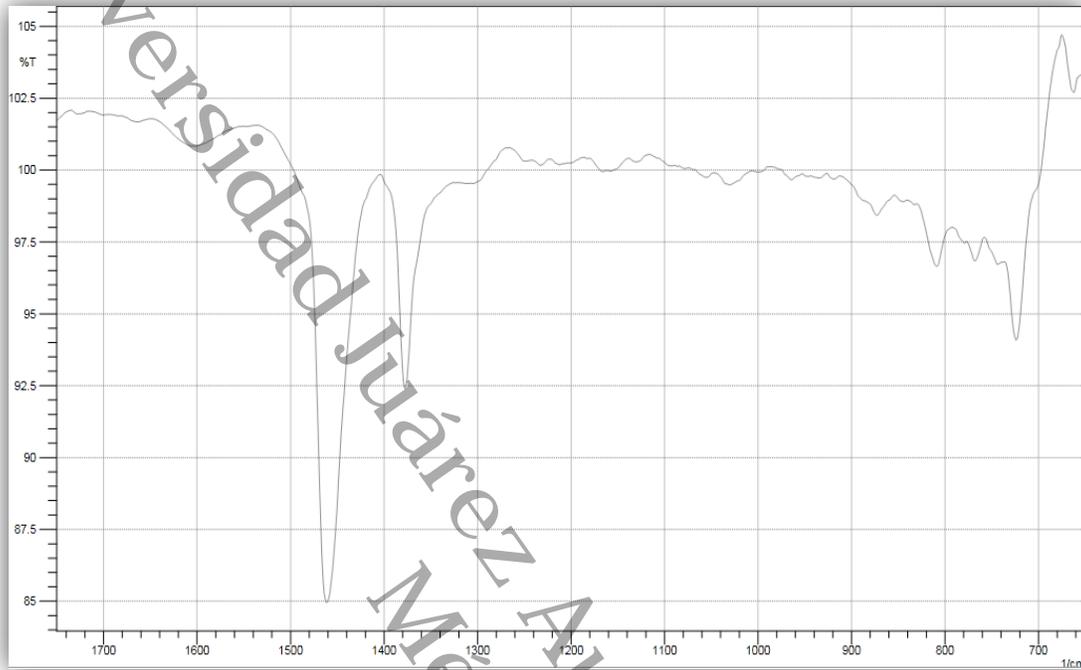
32 ° API



34 ° API



36 ° API



38 ° API

ANEXO 3

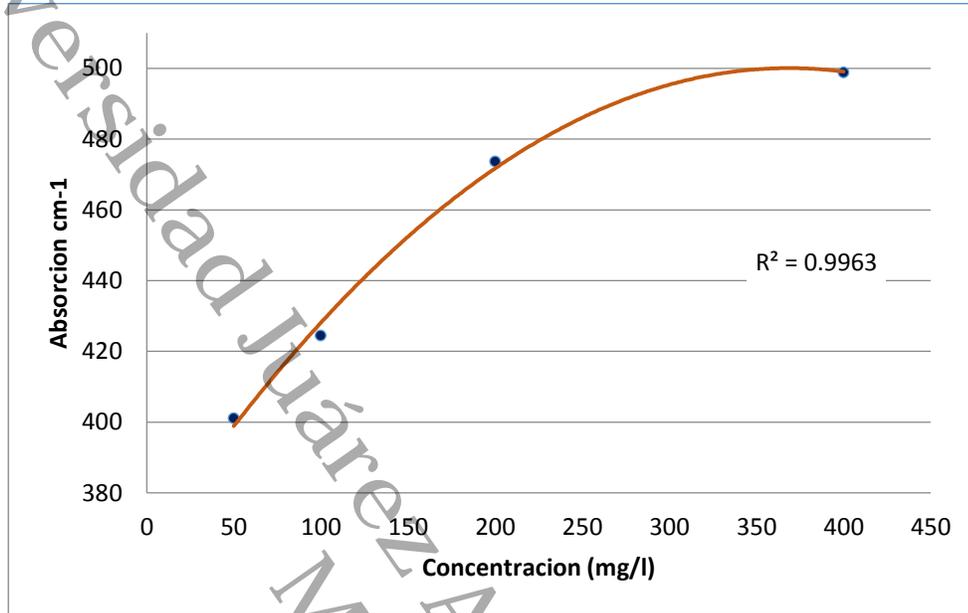


Ilustración 7. Anexo. Curva de calibración para cuantificar el petróleo de 16 °API.

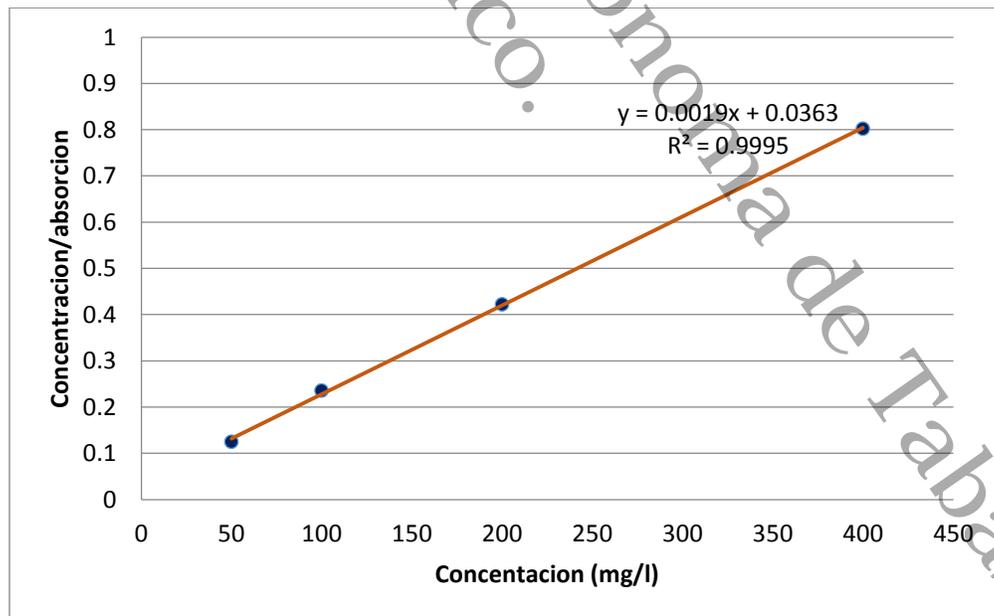


Ilustración 8. Anexo. Versión lineal de la función de la curva de calibración, se graficó la concentración vs. conc./absorbancia.

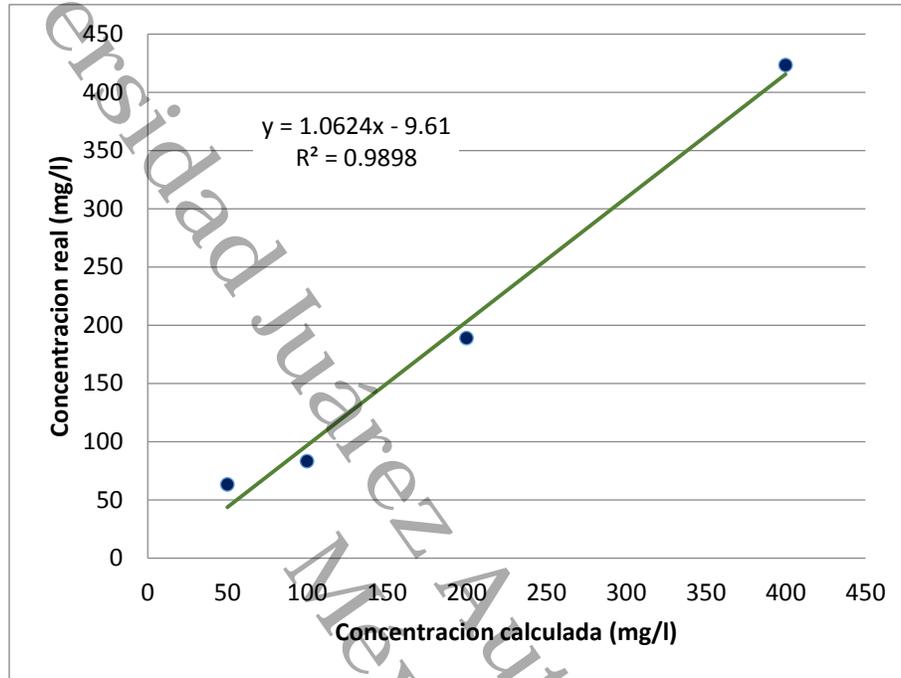


Ilustración 9. Anexo. Grafica de la concentración calculada y la concentración observada

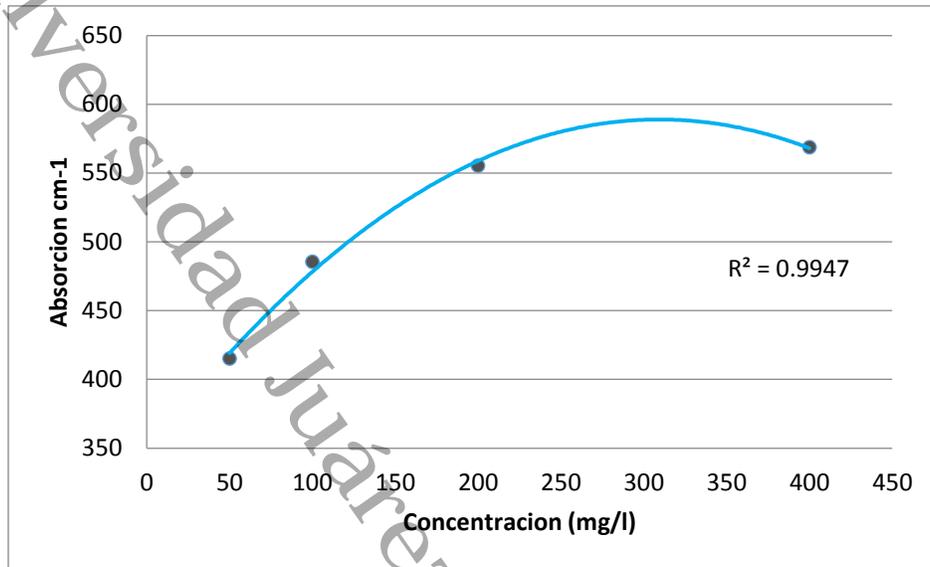


Ilustración 10. Anexo. Curva de calibración para cuantificar el petróleo de 18 °API.

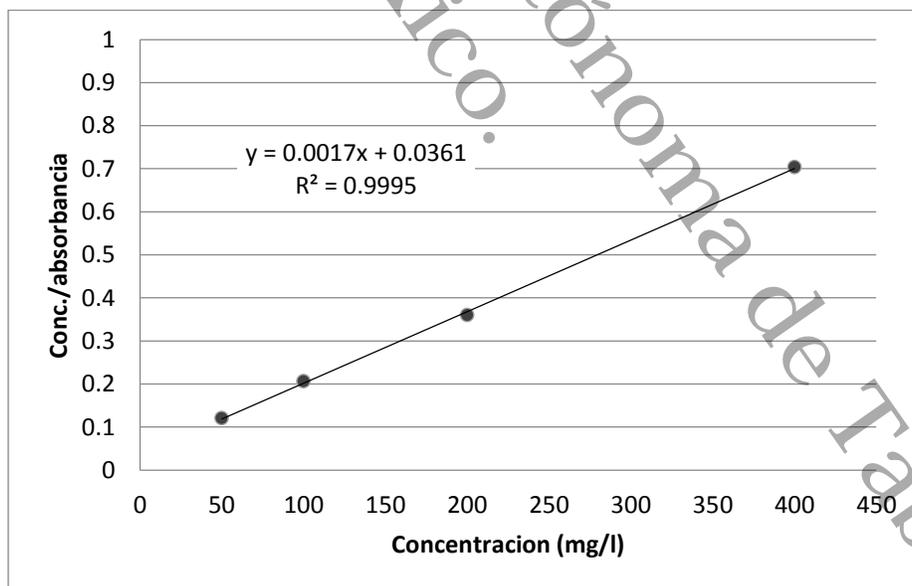


Ilustración 11. Anexo. Versión lineal de la función de la curva de calibración, se graficó la concentración vs. conc./absorbancia.

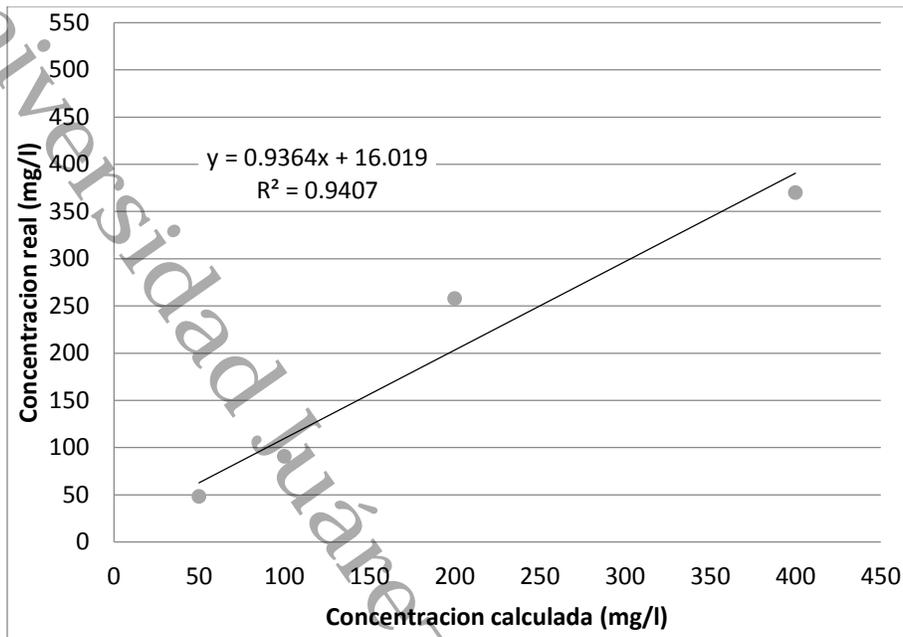


Ilustración 12. Anexo. Grafica de la concentración calculada y la concentración observada.

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

NOTA: En varias de las curvas de calibración, el último valor más concentrado de 400 mg/l no presentaba datos confiables, posiblemente se debe a la saturación del solvente u otras interferencias. Eliminando este último dato (p.ej. para 20 °API, 26 °API y 28 °API), se tuvieron excelentes resultados.

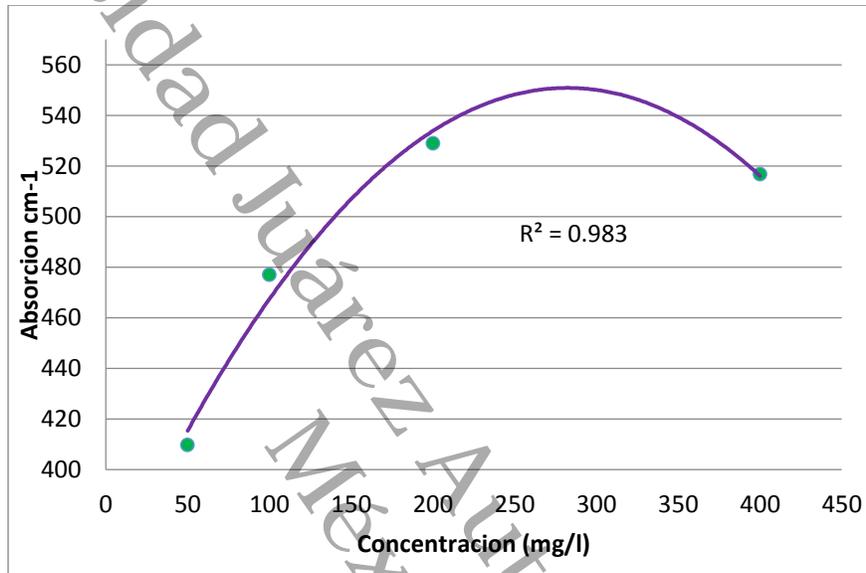


Ilustración 13. Anexo. Curva de calibración para cuantificar el petróleo de 20 °API.

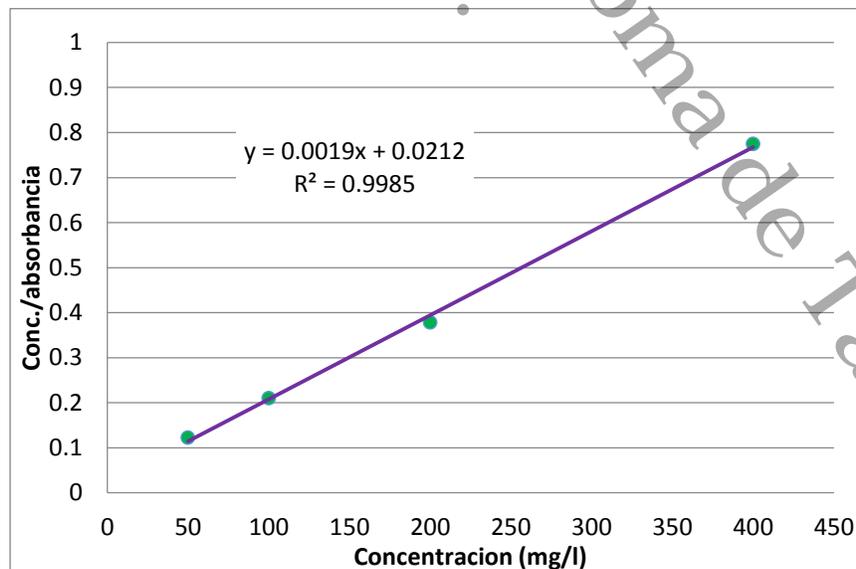


Ilustración 14. Anexo. Versión lineal de la función de la curva de calibración, se graficó la concentración vs. conc./absorbancia.

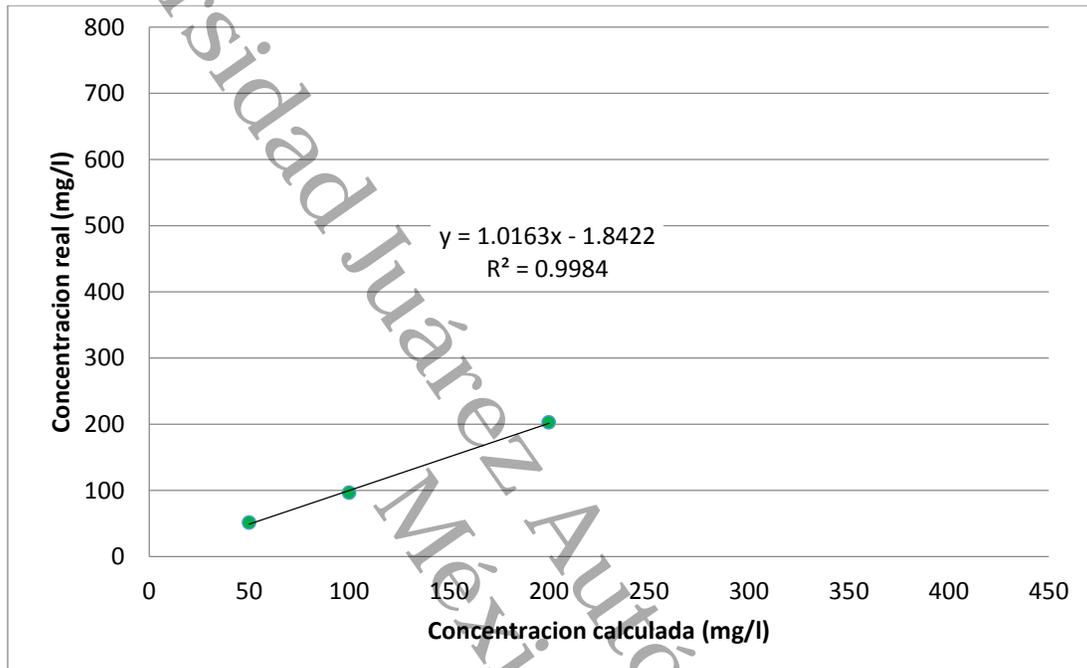


Ilustración 15. Anexo. Grafica de la concentracion calculada y la concentracion observada.

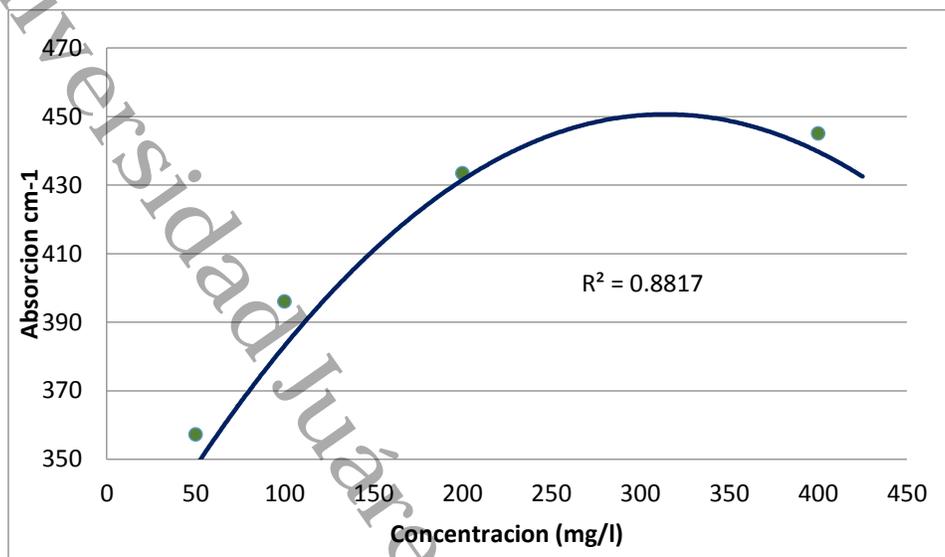


Ilustración 16. Anexo. Curva de calibración para cuantificar el petróleo de 22 °API.

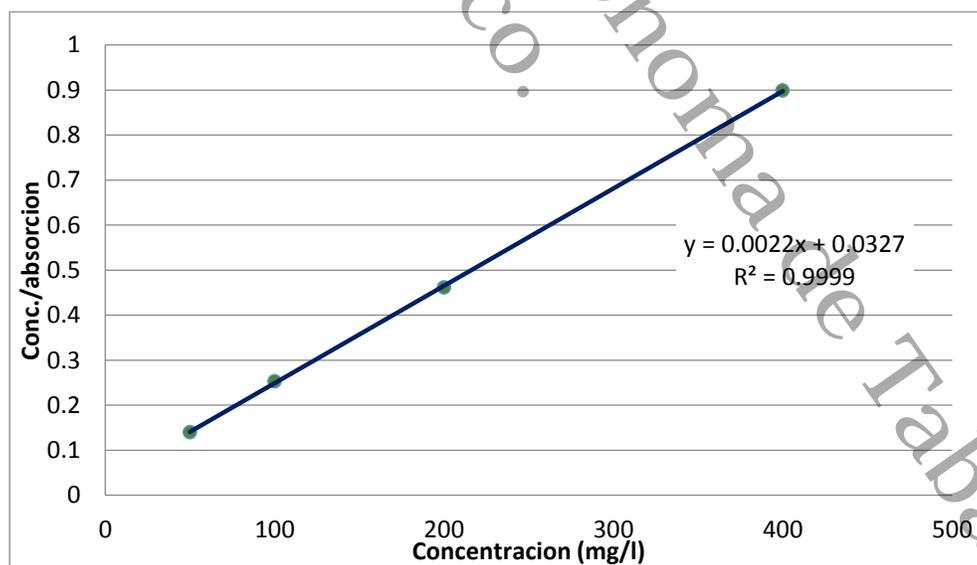


Ilustración 17. Anexo. Versión lineal de la función de la curva de calibración, se graficó la concentración vs. conc./absorbancia.

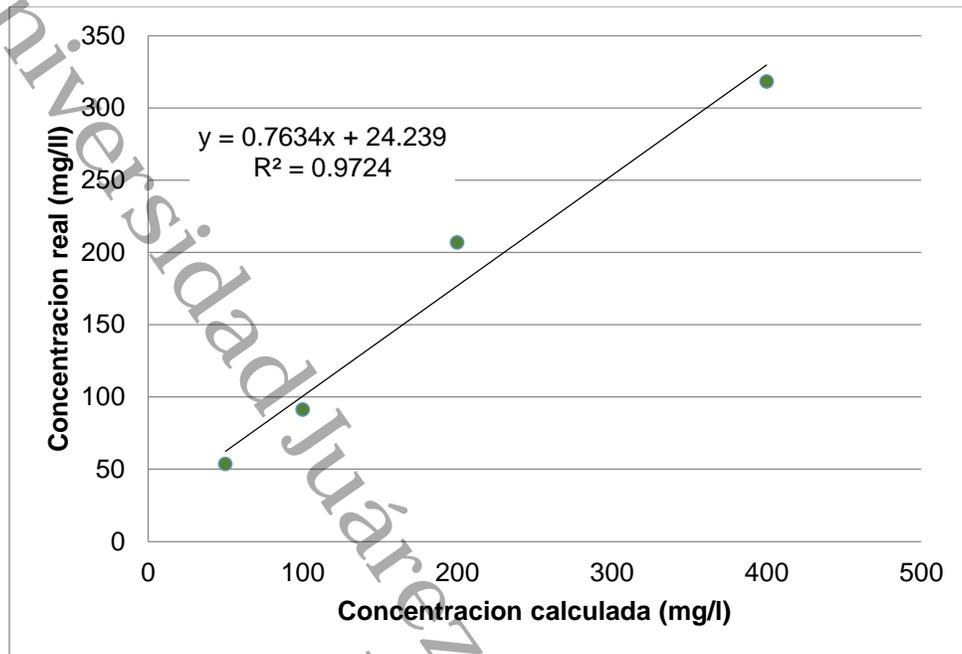


Ilustración 18. Anexo. Grafica de la concentración calculada y la concentración observada.

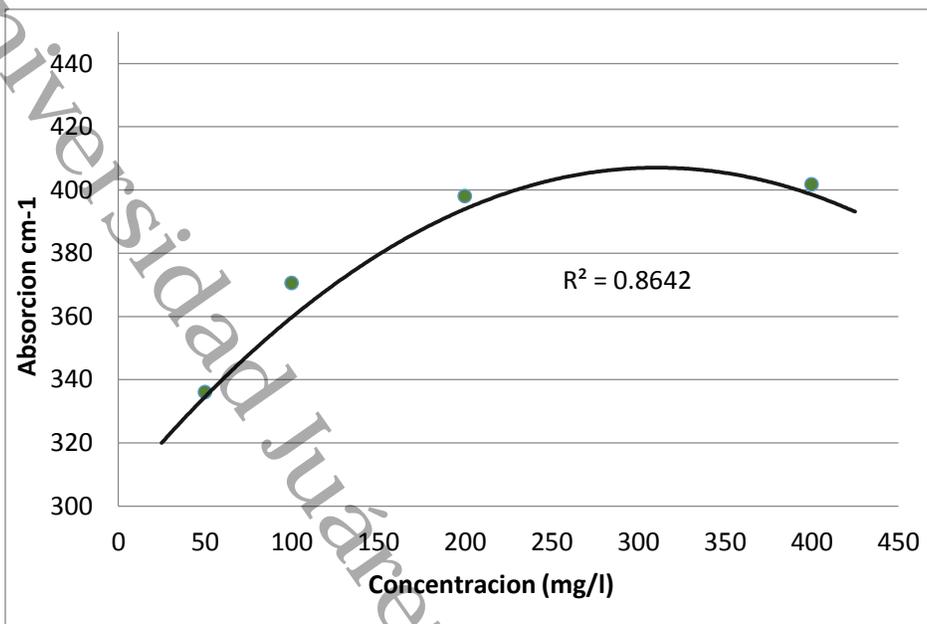


Ilustración 19. Curva de calibración para cuantificar el petróleo de 24 °API.

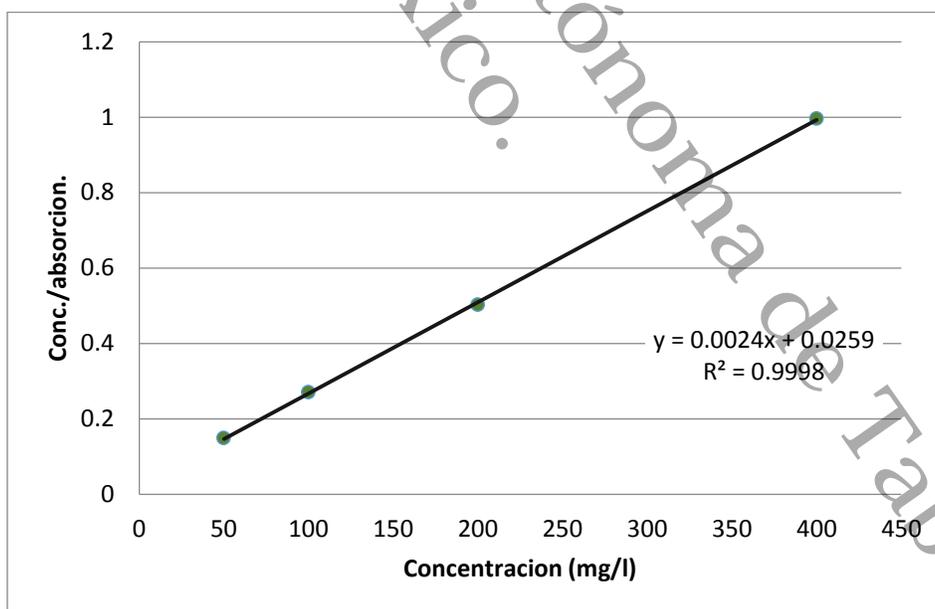


Ilustración 20. Anexo. Versión lineal de la función de la curva de calibración, se graficó la concentración vs. conc./absorbancia.

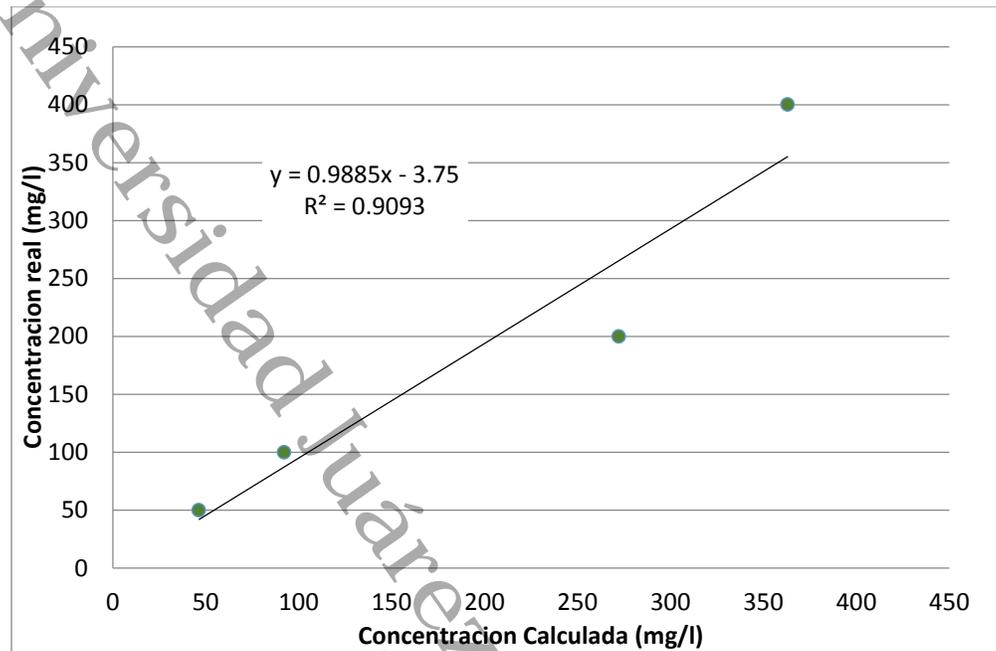


Ilustración 21. Anexo. Grafica de la concentración calculada y la concentración observada.

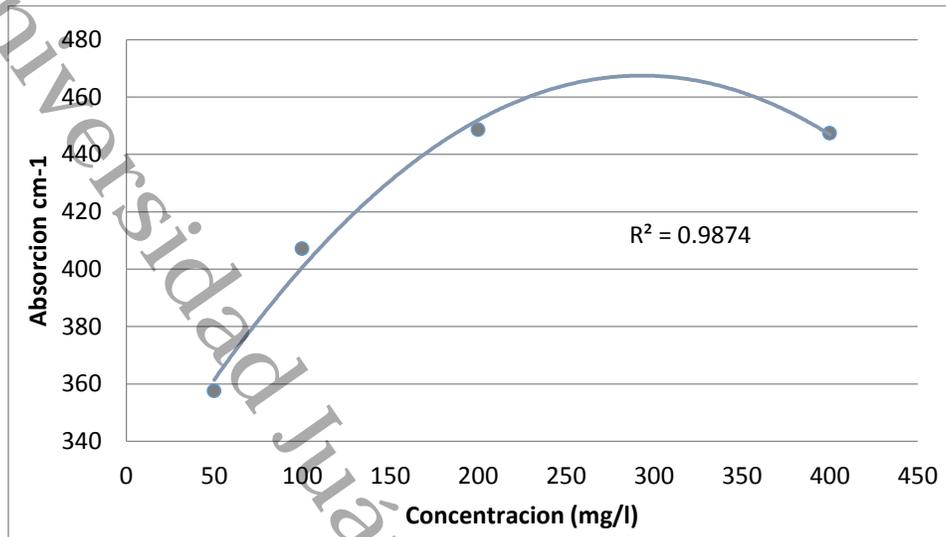


Ilustración 22. Curva de calibración para cuantificar el petróleo de 26 °API.

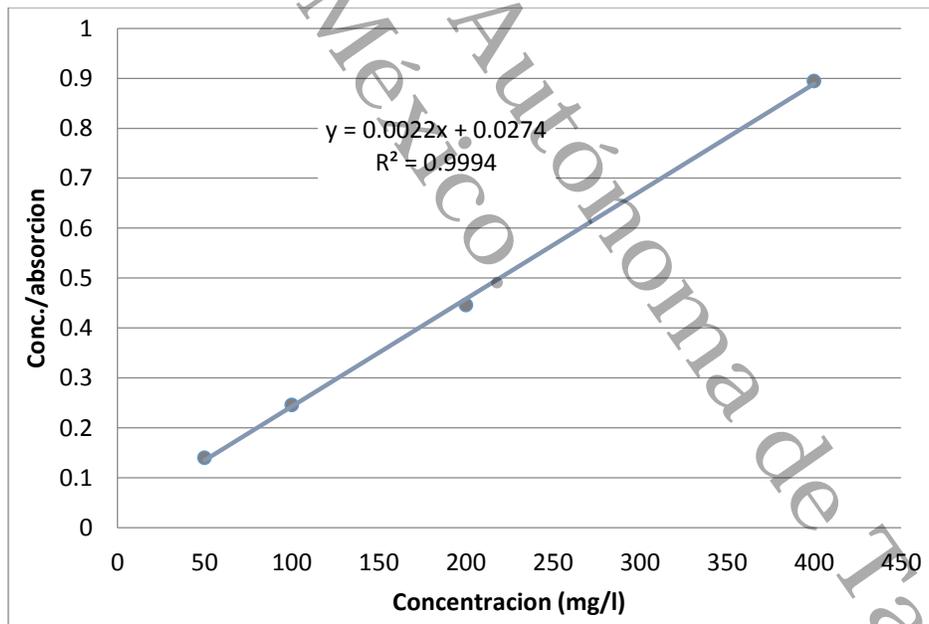


Ilustración 23. Anexo. Versión lineal de la función de la curva de calibración, se graficó la concentración vs. conc./absorbancia.

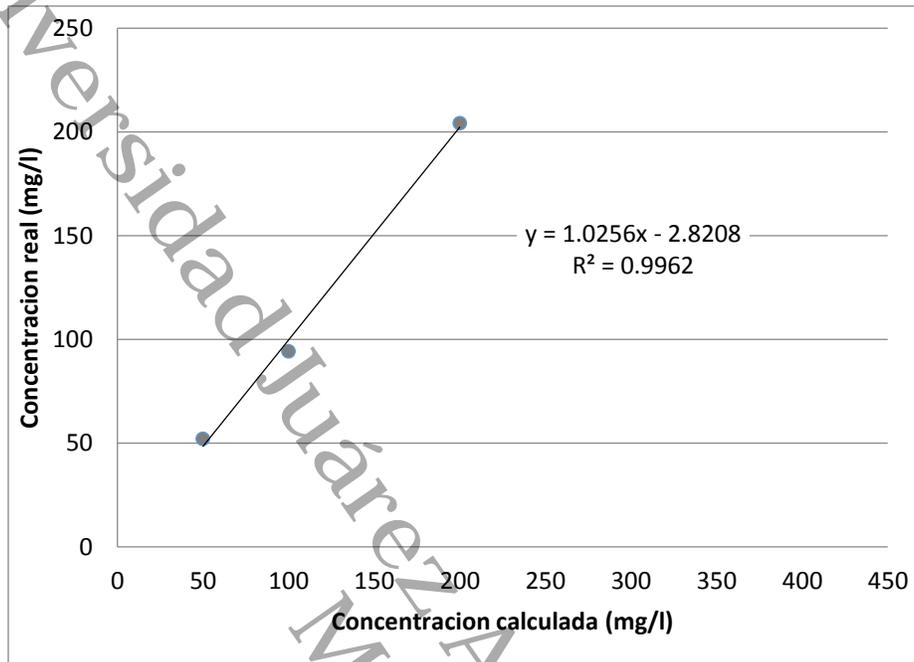


Ilustración 24. Anexo. Grafica de la concentraci3n calculada y la concentraci3n observada.

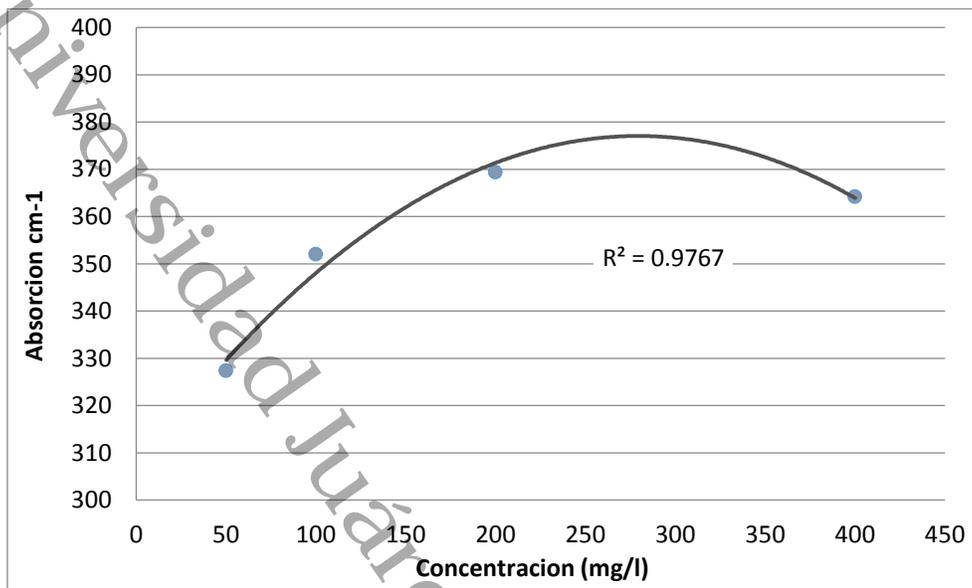


Ilustración 25. Curva de calibración para cuantificar el petróleo de 28 °API.

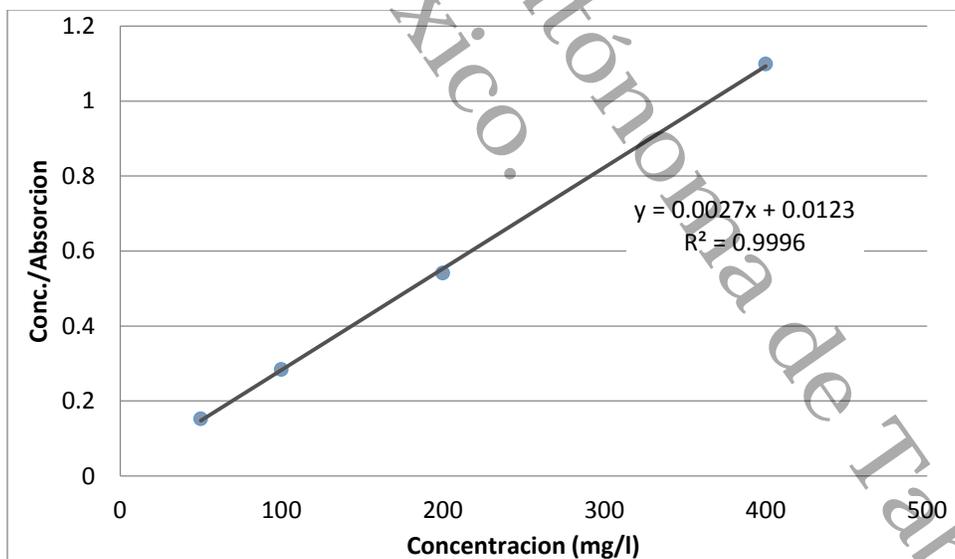


Ilustración 26. Anexo. Versión lineal de la función de la curva de calibración, se graficó la concentración vs. conc./absorbancia.

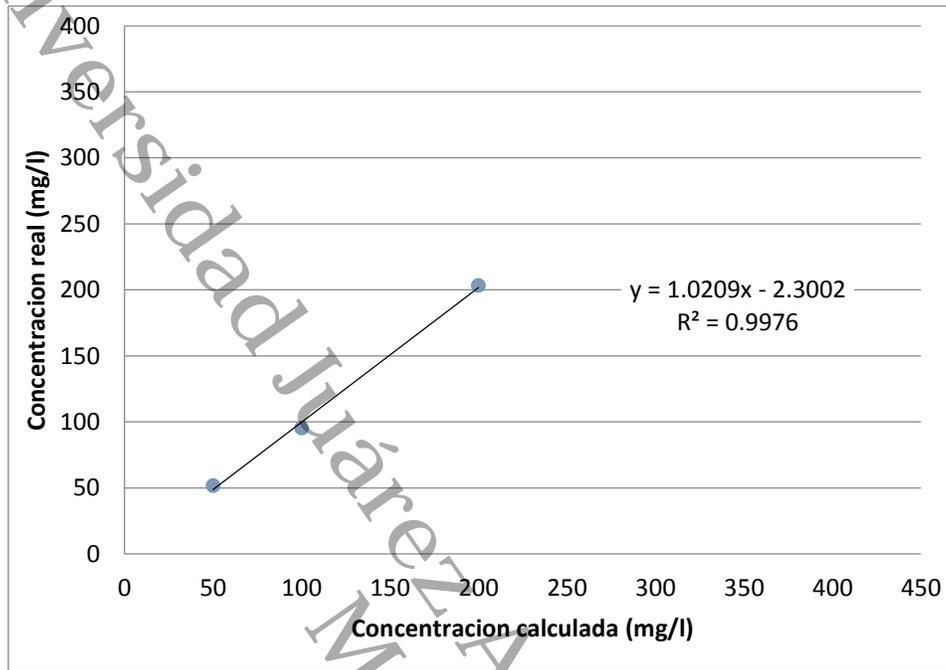


Ilustración 27. Anexo. Grafica de la concentracion calculada y la concentracion observada.

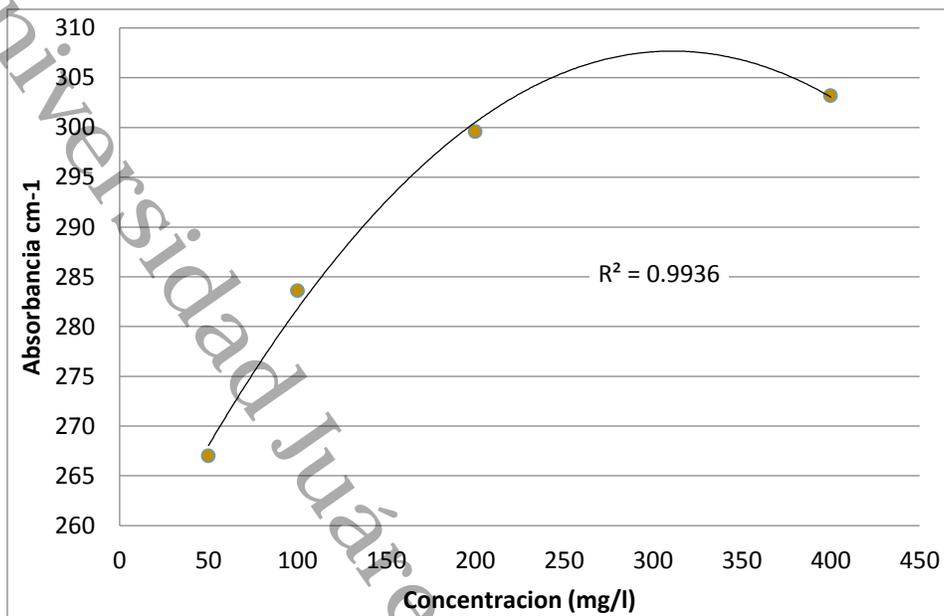


Ilustración 28. Anexo. Curva de calibración para cuantificar el petróleo de 30 °API.

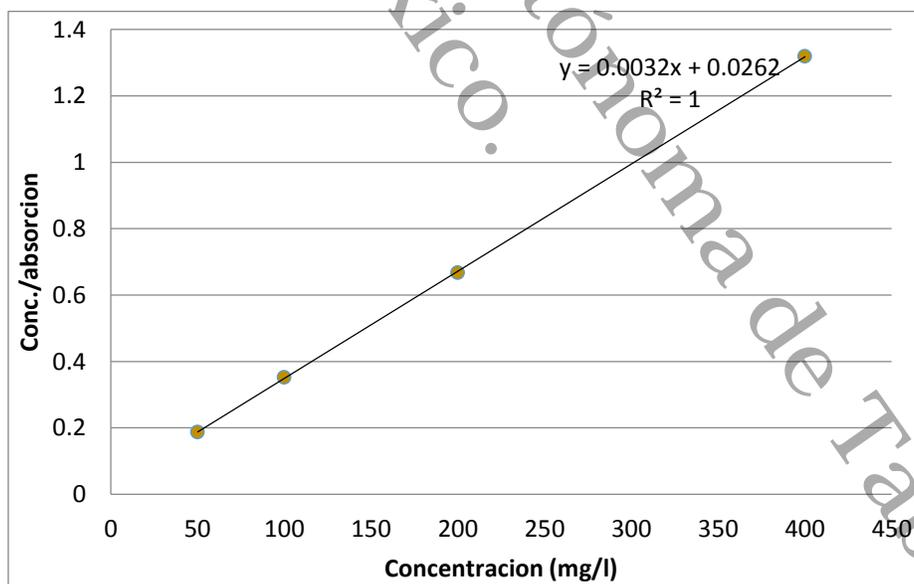


Ilustración 29. Anexo. Versión lineal de la función de la curva de calibración, se graficó la concentración vs. conc./absorbancia.

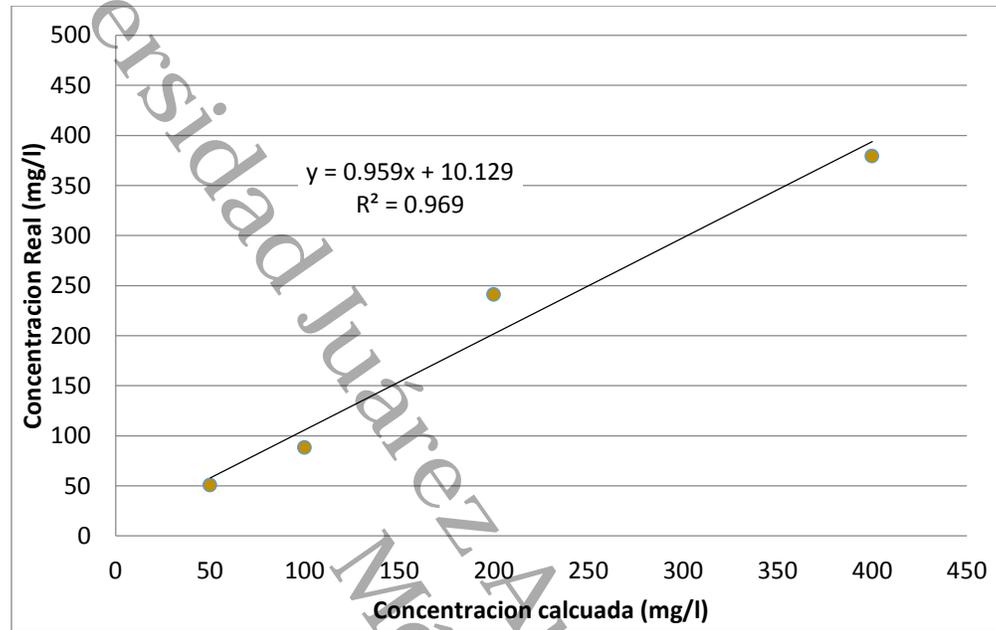


Ilustración 30. Anexo. Grafica de la concentración calculada y la concentración observada.

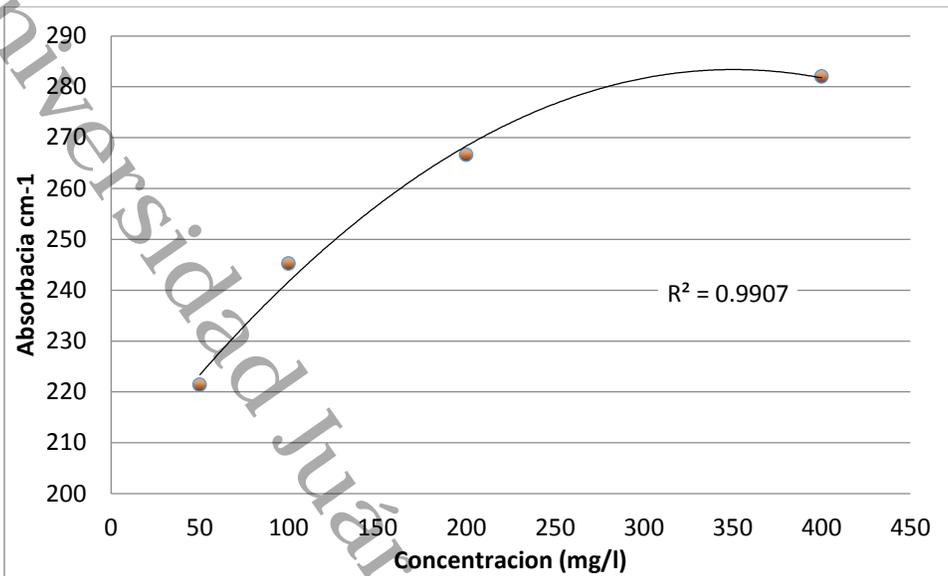


Ilustración 31. Anexo. Curva de calibración para cuantificar el petróleo de 32 °API.

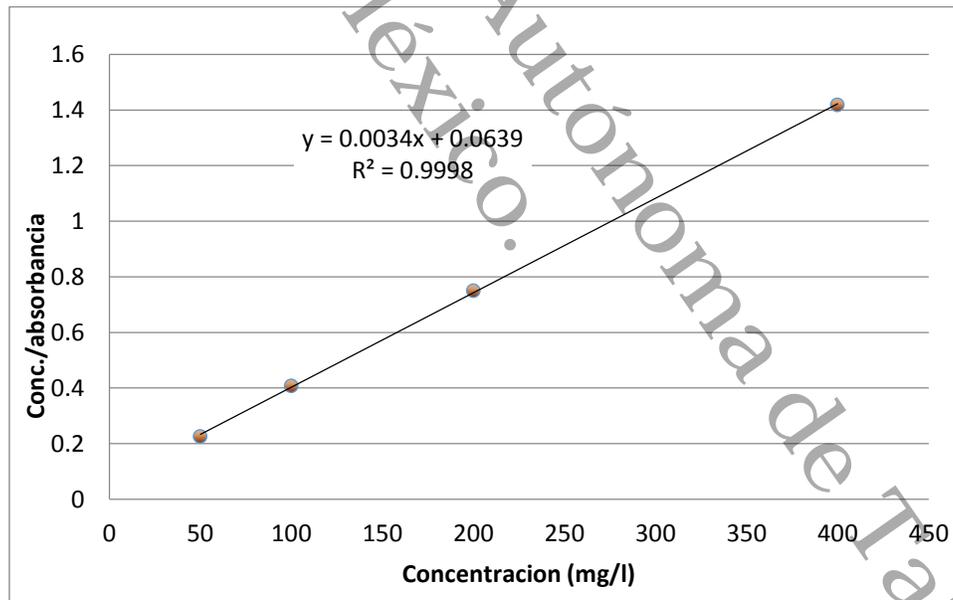


Ilustración 32. Anexo. Versión lineal de la función de la curva de calibración, se graficó la concentración vs. conc./absorbancia.

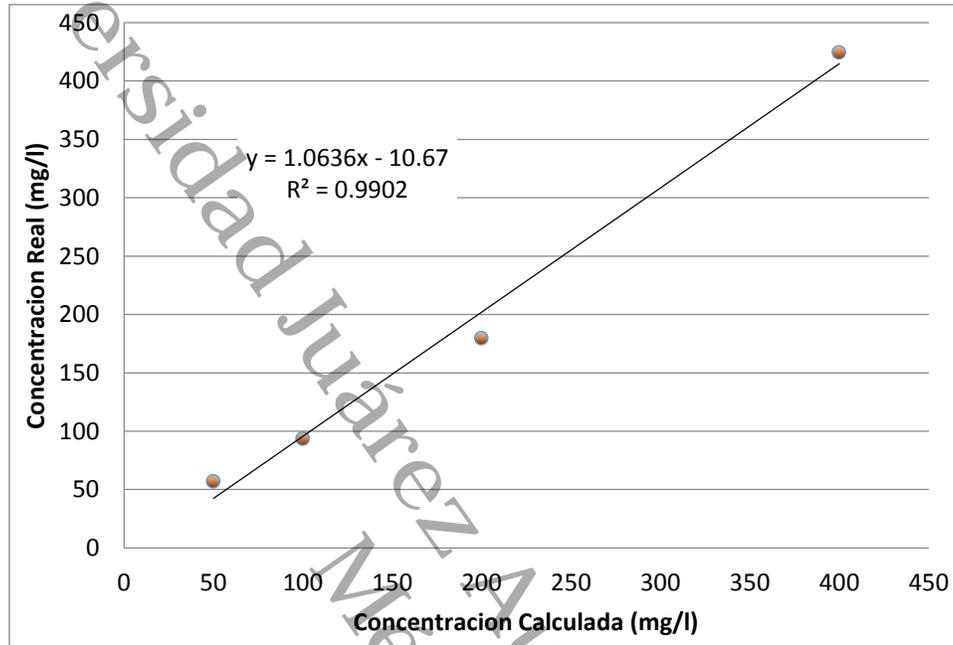


Ilustración 33. Anexo. Grafica de la concentración calculada y la concentración observada.

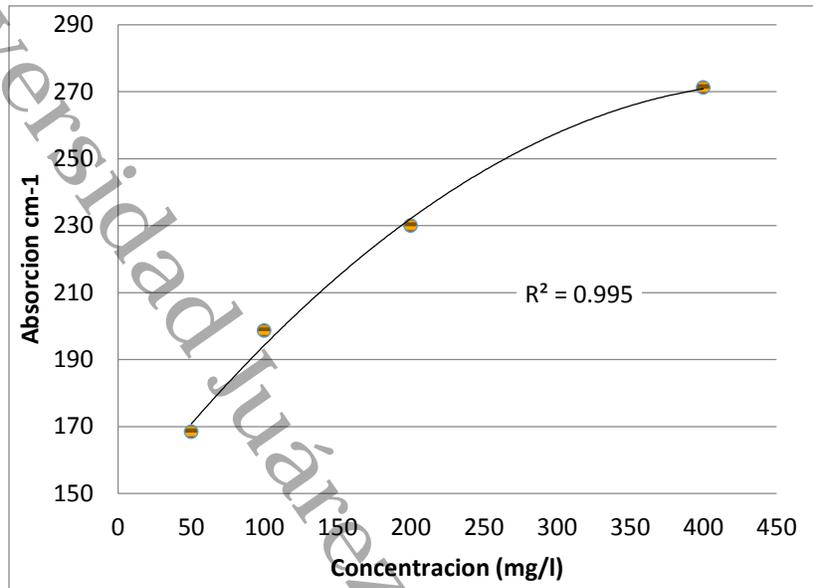


Ilustración 34. Anexo. Curva de calibración para cuantificar el petróleo de 34 °API.

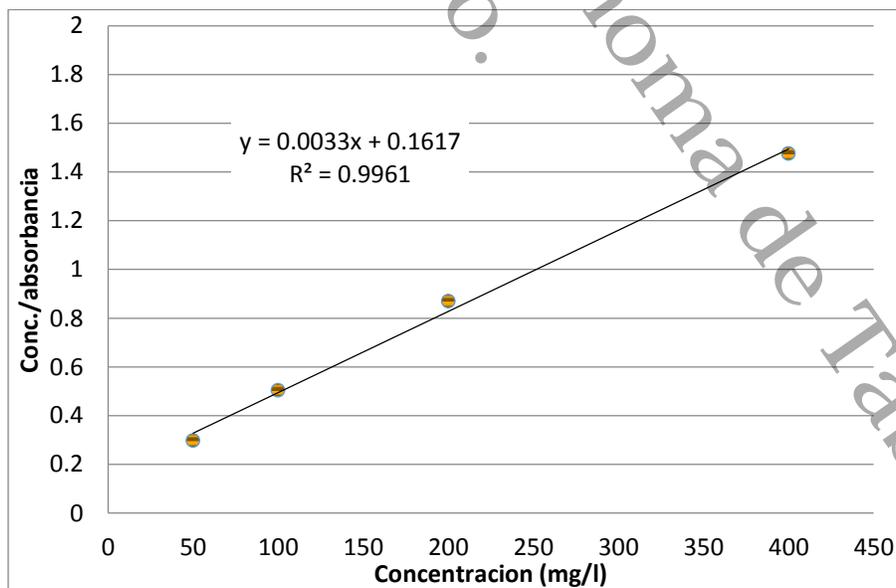


Ilustración 35. Anexo. Versión lineal de la función de la curva de calibración, se graficó la concentración vs. conc./absorbancia.

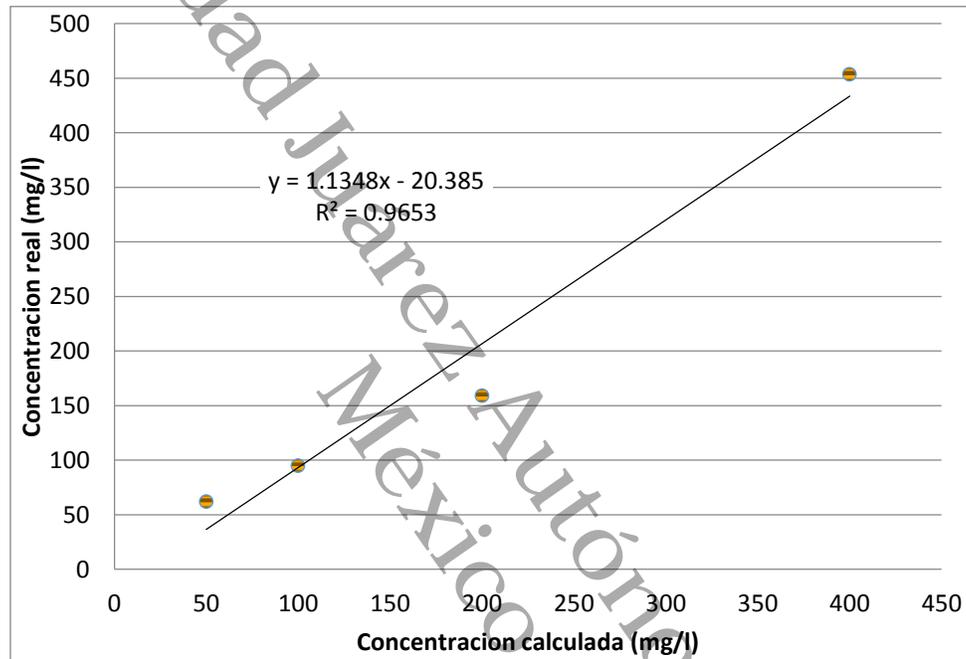


Ilustración 36. Anexo. Grafica de la concentración calculada y la concentración observada.

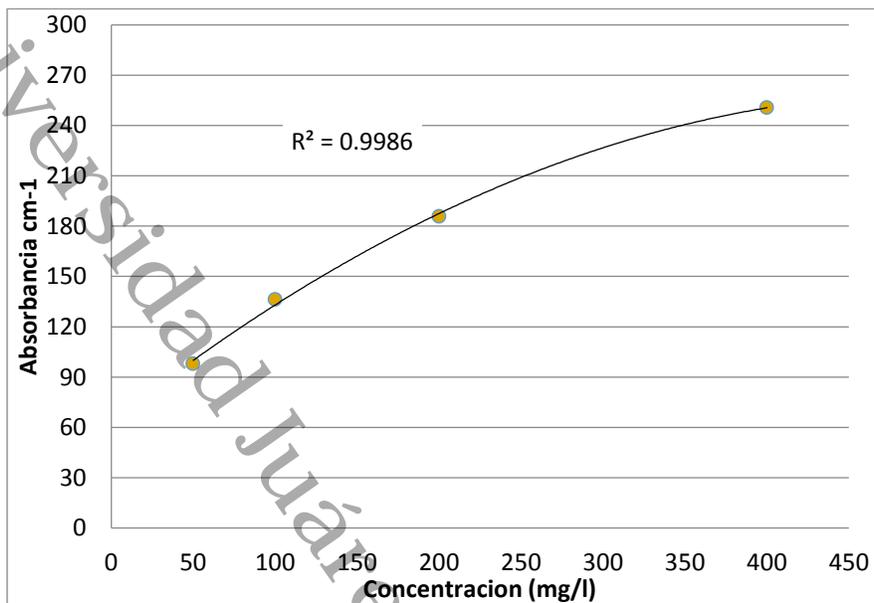


Ilustración 37. Anexo. Curva de calibración para cuantificar el petróleo de 36 °API.

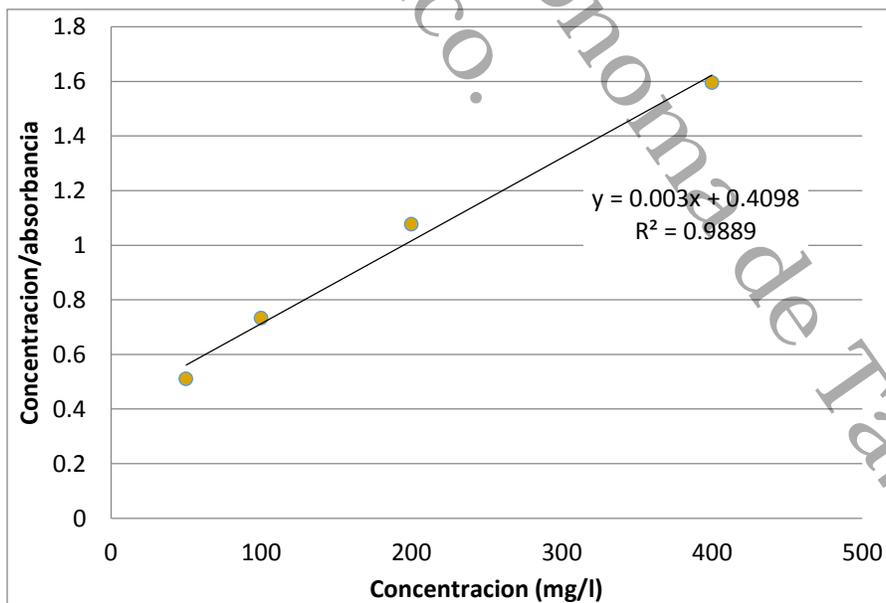


Ilustración 38. Anexo. Versión lineal de la función de la curva de calibración, se graficó la concentración vs. conc./absorbancia.

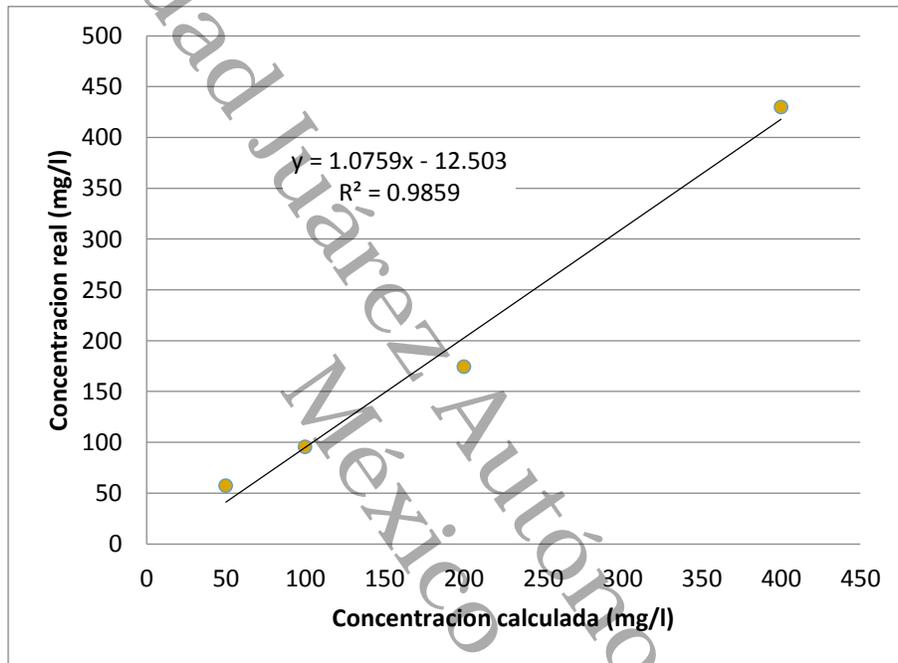


Ilustración 39. Anexo. Grafica de la concentración calculada y la concentración observada.

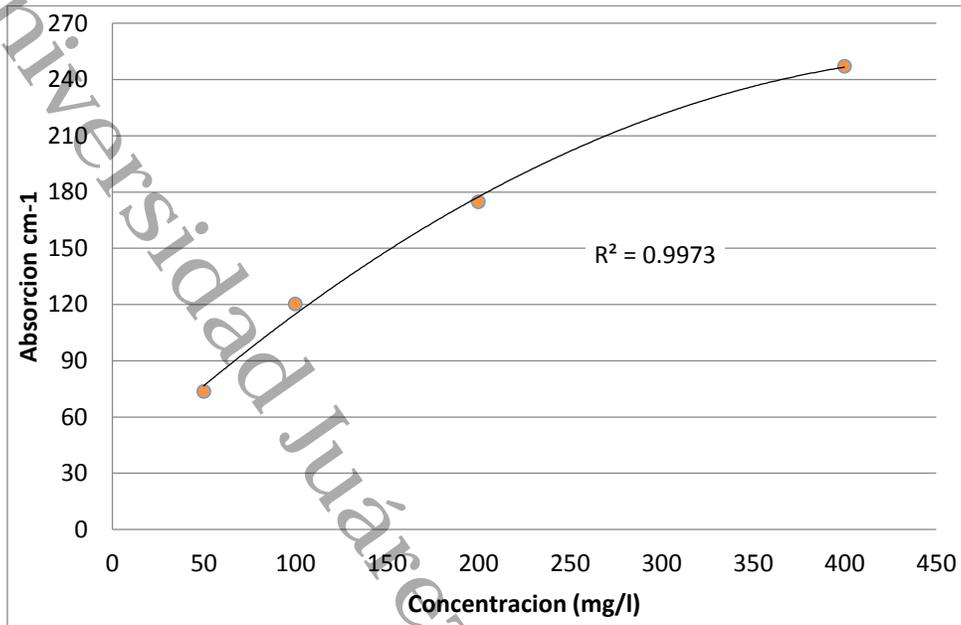


Ilustración 40. Anexo. Curva de calibración para cuantificar el petróleo de 38 °API.

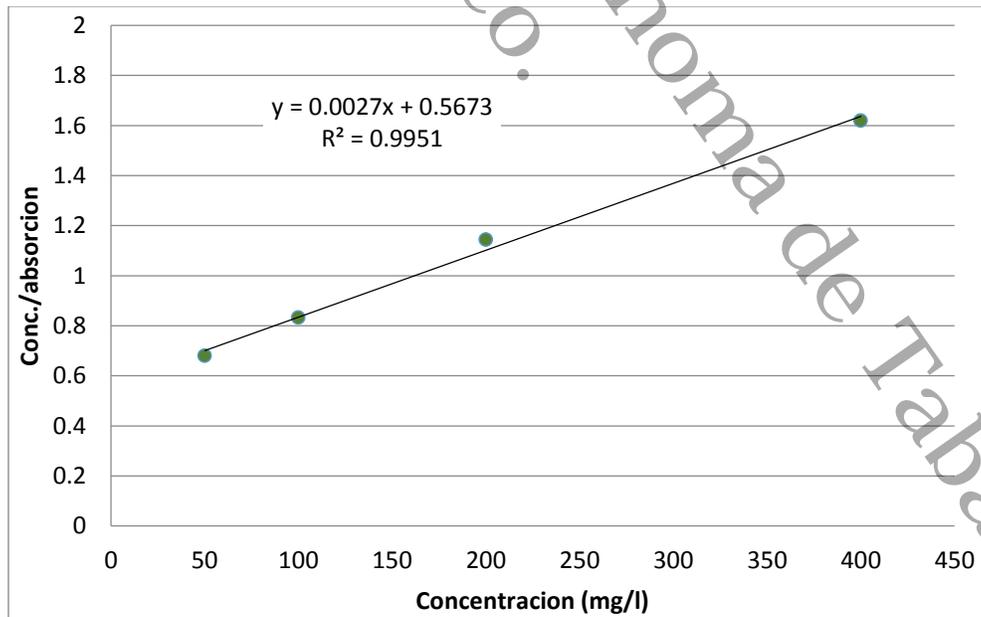


Ilustración 41. Anexo. Versión lineal de la función de la curva de calibración, se graficó la concentración vs. conc./absorbancia.

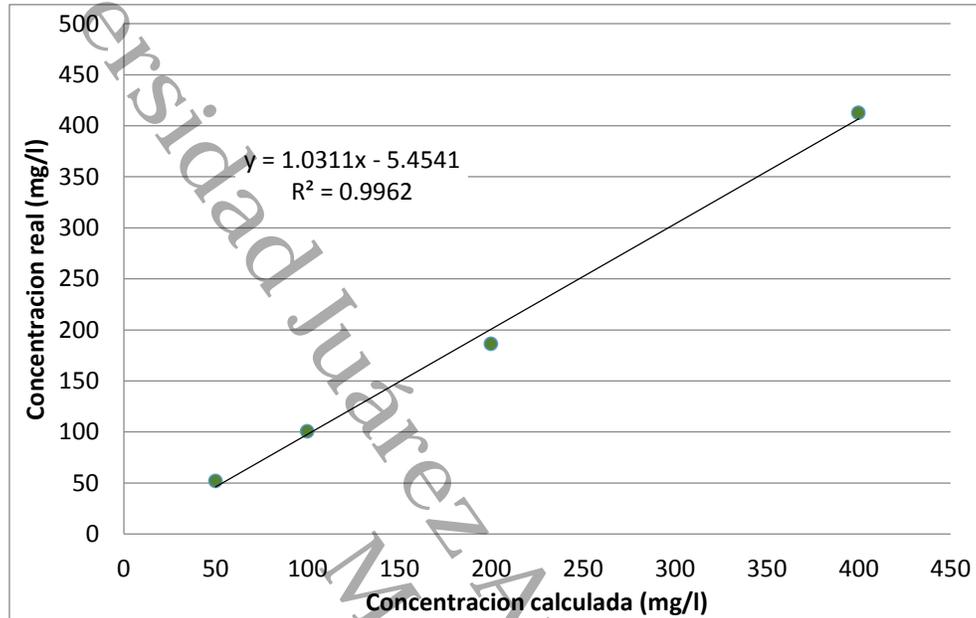


Ilustración 42. Anexo. Grafica de la concentración calculada y la concentración observada.