

9



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES FACULTAD DE QUIMICA

ANALISIS DE HIDROCARBUROS TOTALES POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO EN SUELOS. ESTUDIO DE CASO: EMPRESA MINERA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

ALBERTO ARELLANO REYNOSO



MEXICO, D. F.

277035

2000



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

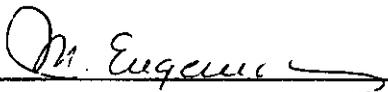
**Jurado Asignado:**

**Presidente  
Vocal  
Secretario  
1er Suplente  
2o Suplente**

**Rocío Pozas Horcasitas  
Lena Ruiz Azuara  
Margarita Gutiérrez Ruiz  
Laura María Gasque Silva  
Adolfo García Osuna**

**Instituto de Geografía, UNAM**

**Asesor: M. en C. Margarita Gutiérrez Ruiz**

  
A handwritten signature in cursive script, appearing to read "M. Eugenio", is written above a horizontal line.

**Sustentante: Alberto Arellano Reynoso**

  
A handwritten signature in cursive script, appearing to read "Alberto Arellano Reynoso", is written above a horizontal line.

---

## DEDICATORIA

Dedico este trabajo de tesis a mis papás Martín y Eduviges, por que ellos me han ayudado toda mi vida para llegar a este momento llevándome por el camino correcto.

---

---

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la M. En C. Margarita Gutiérrez por haberme permitido colaborar con ella en este proyecto y por su paciencia como asesor.

A Lyzzón por su fe, amor y cariño, que fueron una ayuda indispensable para esforzarme en la elaboración de este trabajo.

A Joachim de una manera muy especial por su invaluable apoyo, sin el que hubiera sido muy difícil poder realizar la presente tesis.

A todo el personal del LAFQA, Dr B. Nagel, Estela, Paty, Claudia, Alma, Hilda, José, Silke, Irene, Rutilio, Paloma y Elena, quienes me brindaron su amistad durante el tiempo en el que se realizó el presente trabajo.

Sobretudo a Dios por permitirme vivir hasta este momento de mi vida.

---

---

## Resumen ejecutivo

Alberto Arellano Reynoso. ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS TOTALES POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO EN SUELOS. ESTUDIO DE CASO: EMPRESA MINERA. Bajo la dirección de la M. En C. Margarita Gutiérrez Ruiz y la supervisión técnica del Dr. Joachim Busch.

El objetivo del presente proyecto es el de proponer un método analítico el cual pueda ser aplicado a la determinación del contenido de hidrocarburos totales en muestras de suelos. Este método analítico ha sido adaptado del método alemán normalizado DIN 38 409-H18. El trabajo consistió en calibrar el método analítico en el laboratorio, realizar el trabajo en campo para tomar muestras de suelo de las instalaciones de una empresa minera, aplicar el proceso de extracción y análisis espectrofotométrico a dichas muestras y generar resultados que permitieran emitir un juicio sobre la efectividad del método propuesto.

Después del proceso experimental se pudo comprobar que el método es sencillo: por que el proceso de preparación de las muestras y el análisis espectrofotométrico no son muy complejos, es reproducible; ya que se analizó cada muestra por triplicado y se observó que los resultados obtenidos no diferían mucho entre sí y finalmente se encontró que el método era exacto; ya que se analizaron diferentes soluciones de referencia de concentración conocida y se obtuvieron valores que no se alejaban mucho de la concentración teórica de las soluciones de referencia. Los resultados nos ayudaron a concluir, que el método propuesto es útil como primer instrumento de determinación de la presencia de hidrocarburos en suelos, es decir, es adecuado para determinar en forma general y rápida el contenido de estos contaminantes en suelos.

---

## CONTENIDO

### Introducción

## A Fundamentos de las técnicas analíticas aplicables

### A.1 *Cromatografía de gases*

### A.2 *Espectroscopía de infrarrojo*

### A.3 *Métodos normalizados para el análisis de hidrocarburos totales por espectroscopía de infrarrojo*

#### A.3.1 Método EPA-EUA 418.1

#### A.3.2 Método DIN-Alemania 38 409 H18

### A.4 *Criterios de selección del método*

## B Aplicación del método seleccionado

### B.1 *Información de la empresa en estudio*

#### B.1.1 Ubicación geográfica

#### B.1.2 Proceso

#### B.1.3 Programa ambiental

#### B.1.4 Definición del problema de contaminación con hidrocarburos

### B.2 *Análisis de hidrocarburos totales en suelos*

#### B.2.1 Ubicación de sitios y número de muestras

#### B.2.2 Muestreo y conservación de las muestras

### B.3 *Cuantificación de hidrocarburos totales en muestras de suelos*

#### B.3.1 Curvas de calibración

#### B.3.2 Preparación de muestras

#### B.3.3 Análisis espectroscópico

#### B.3.4 Resultados experimentales

#### B.3.5 Tratamiento estadístico de los datos

### B.4 *Discusión de resultados*

---

## **C Conclusiones**

### **Bibliografía**

**Apéndice. Descripción de la empresa en estudio: Aspectos geográficos, Programa ambiental de la empresa.**

**Anexos.**

---

## Indice de Cuadros

- Cuadro 1** Algunos compuestos aromáticos y sus concentraciones máximas
- Cuadro 2** Resultados de los análisis de las muestras tomadas durante la auditoria.
- Cuadro 3** Sitios identificados como contaminados por hidrocarburos
- Cuadro 4.** Consumo de aceites, grasa y combustibles en 1997. Area mina
- Cuadro 5** Consumo de aceites, grasas y combustibles en 1997. Area peletizado
- Cuadro 6** Actividades y tipo de contaminantes presentes en cada sitio
- Cuadro 7** Claves de identificación de los sitios muestreados.
- Cuadro 8** Profundidades a las que fueron tomadas las muestras en el área de mina
- Cuadro 9** Profundidades de las muestras tomadas en el taller "La Encantada"
- Cuadro 10** Profundidades a las que fueron tomadas las muestras en el área de peletizado.
- Cuadro 11.** Resultados de la lectura de los estándares del ejemplo de cálculo 3
- Cuadro 12** Resultados de la elaboración de la curva de calibración del ejemplo 3
- Cuadro 13** Resultados finales del ejemplo de cálculo 3.
- Cuadro 14** Absorbancias registradas de las tres lecturas de la muestra PPE2 0-40 cm.
- Cuadro 15** Resultados del análisis de los estándares de diesel
- Cuadro 16** Resultados del análisis de los estándares de escualano.
- Cuadro 17** Resultados del análisis de los estándares de la mezcla 1:1 diesel-aceite.
- Cuadro 18** Resultados del ejemplo de cálculo 4 de la sección B.3.2
- Cuadro 19** Resultados del tratamiento estadístico aplicado al método analítico.
- Cuadro 20** Resultados del análisis de las muestras estándar agregadas a la curva de calibración de la mezcla 1:1 diesel-aceite

---

## Índice de figuras

- Figura 1** Esquema de los componentes de un cromatógrafo de gases
- Figura 2** Cromatograma típico de un aceite pesado.
- Figura 3** Tipos de vibraciones en el enlace  $\text{CH}_2$
- Figura 4** Espectro de infrarrojo típico de los hidrocarburos alifáticos.
- Figura 5** Esquema clásico de un interferómetro de Michelson.
- Figura 6** Espectro de infrarrojo de una muestra de agua contaminada con hidrocarburos.
- Figura 7** Perforadora de recuperación inversa marca Tamrock
- Figura 8** Proceso de barrenado, para la toma de muestras.
- Figura 9** Toma de la muestra por proceso de cuarteo.
- Figura 10** Proceso de etiquetado y envasado de las muestras.
- Figura 11** Conservación de las muestras en frío.
- Figura 12** Descripción gráfica del proceso de elaboración de una curva de calibración para el análisis de hidrocarburos.
- Figura 13** Curva de calibración de escualano (ejemplo de cálculo 3).
- Figura 14.** Esquema del extractor Soxhlet.
- Figura 15.** Proceso de extracción de las muestras.
- Figura 16** Espectrofotómetro de infrarrojo por transformación de Fourier, marca Nicolet, modelo Impact 410.
- Figura 17** curva de calibración elaborada con estándares de diesel
- Figura 18** curva de calibración elaborada con estándares de escualano.
- Figura 19** curva de calibración elaborada con estándares de mezcla diesel/ac lubricante.

---

## Introducción

Durante el siglo XIX, las fuentes principales de energía del hombre fueron los animales, la fuerza humana, el viento, la fuerza del vapor y la combustión de aceites vegetales. Los efectos causados en el ambiente por su uso eran sólo marginales y en pequeña escala. Sin embargo, la presente civilización industrial ha incrementado el uso de los combustibles fósiles y por lo tanto el efecto sobre el ambiente ha sido masivo.

Lamentablemente, a pesar de la utilidad que presenta esta materia prima para la elaboración de productos de la industria química (plásticos, adhesivos, disolventes, etc.) y el transporte (gasolina, diesel, etc.), también representa una fuente de contaminación. Los hidrocarburos de petróleo son actualmente los mayores contaminantes de los océanos. Además grandes cantidades de estos compuestos son enviadas a la atmósfera, particularmente en zonas adyacentes a los complejos urbanos). Lo anterior se debe principalmente a que para la presentación final de un producto, el petróleo sufre varios procesos de transformación. A lo largo de estos procesos es necesario el transporte de los materiales, desde el centro de producción hasta el mercado final, siendo en esta etapa de transporte y manejo donde se presentan la mayoría de los eventos accidentales en los que ocurren derrames que afectan los suelos, el agua y por consiguiente, la calidad del ambiente. Los efectos provocados por derrames de petróleo son muy diferentes ya que los hidrocarburos de petróleo se dividen principalmente en dos clases de acuerdo a su estructura química: alcanos (*n*-normales, ramificados y cíclicos) y compuestos aromáticos (naftenos, mono y poliaromáticos). Los alcanos exhiben poca toxicidad en comparación con los compuestos aromáticos, que son en realidad compuestos muy tóxicos y que incluso pueden ser letales en concentraciones muy pequeñas (Connell, D. W. 1984, p 240).

La contaminación causada por hidrocarburos afecta por igual al aire, el agua y suelos. La contaminación del aire (principalmente por combustión de combustibles fósiles) es la más apreciable, y por consiguiente la que ha causado más alarma entre la población. La contaminación del agua, por su parte ha sido la más estudiada y la que más atención ha recibido en los últimos años y por lo tanto es el área de estudio en la que se ha desarrollado más la tecnología, equipos, procesos, etc. para evitar, reducir y controlarla. Por otro lado, la contaminación del suelo es la variante que menos se ha estudiado y que lamentablemente es la más persistente. Dentro de esta área, los hidrocarburos juegan un papel muy importante, ya que son compuestos que fácilmente pueden ser adsorbidos en el suelo, debido a su baja solubilidad en el agua y a que por el contrario, exhiben un comportamiento lipofílico.

El poder conocer el contenido de hidrocarburos, así como su comportamiento, dentro de una matriz tan compleja como lo es una muestra de suelo, ha sido uno de los objetivos de los ambientalistas. Esto se debe principalmente a que no existe un método uniforme para la identificación y cuantificación de estos materiales en agua y suelos. Cada uno de los métodos analíticos utilizados en el análisis de hidrocarburos tiene sus ventajas y sus limitaciones, pero los fines principales de estos son:

---

- (a) Identificar la composición de los compuestos, fuente de contaminación y propiedades de transporte del producto.
- (b) Cuantificar los compuestos identificados como potencialmente peligrosos.

Actualmente existe una gran variedad de normas oficiales (americanas, francesas, inglesas, alemanas, etc.) en las que se proponen métodos de análisis de suelos, con diferentes técnicas. Lo que se busca en un método de esta clase es la reproducibilidad, que sea aplicable para cualquier muestra de suelo y sobre todo que sea rápido y sencillo. Un ejemplo claro es el método de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) 418.1. Este método fue diseñado para la determinación de hidrocarburos totales de petróleo en muestras de agua, pero ha sido adaptado para el análisis de muestras de suelo. Desgraciadamente en México no existe todavía un método normalizado que haya sido aceptado como el más adecuado y exacto para conocer el contenido de hidrocarburos totales en muestras de suelo.

Por lo anterior, los objetivos del presente trabajo de tesis son:

- Proponer un método analítico alternativo basado en la norma (DIN) 38409 H18 del Instituto Alemán de Normalización.
- Adaptar y aplicar dicho método de análisis a muestras de suelo contaminadas con hidrocarburos.
- Cuantificar el contenido de hidrocarburos totales en muestras de suelo de una empresa minera, para evaluar el método propuesto.

El uso de hidrocarburos dentro de la empresa minera en estudio, se encuentra relacionado con las actividades realizadas a lo largo de todo el proceso, desde explotación del yacimiento, hasta el embarque del producto terminado. La empresa en cuestión solicitó un estudio ambiental integral; del cual forma parte este trabajo, como parte de un programa compromiso con autoridades ambientales y con la comunidad. Dicho programa tiene la finalidad de lograr un sano desarrollo de la empresa minimizando los impactos negativos de las actividades al ambiente, así como también mejorar la calidad de las condiciones de operación de la planta.

Dentro de los alcances de este estudio se vislumbra la creación de un programa de instrumentación de medidas acordes a las políticas de crecimiento y situación económica de la empresa, que sea puesto en marcha dentro del plazo acordado con las autoridades, para lograr un equilibrio entre su crecimiento y el cuidado del medio ambiente dentro de un punto de vista social.

Además, la información presentada en este proyecto referente a un método alternativo podrá ayudar a las autoridades al establecimiento de un método normalizado adecuado en México, para la determinación de hidrocarburos en suelos.

---

## A Fundamentos de las técnicas analíticas aplicables

Una de las pruebas más comunes e importantes para conocer el grado de contaminación del suelo por hidrocarburos es la determinación de hidrocarburos totales de petróleo, mejor conocida como TPH (total petroleum hydrocarbons). Esta prueba se define como la determinación total de grasas y aceites menos la cantidad de componentes polares (como aceites vegetales y animales) separados con un adsorbente polar (EPA. 1983, p 1). Lamentablemente, en México no existe todavía una normatividad que indique el tipo de contaminante, los niveles máximos permisibles ni el método analítico aceptado para la determinación de hidrocarburos en suelos. Debido a esto, en México se ha hecho una práctica común tomar como referencia diversos métodos normalizados de otros países, principalmente de Estados Unidos. En cada uno de estos métodos se establecen los propios criterios sobre el proceso de extracción, conservación y tratamiento de la muestra, así como también la técnica analítica en la que se fundamenta el método. Generalmente se utiliza el método EPA 418.1 para determinar TPH por espectroscopía de infrarrojo, aunque también se ha empleado el método EPA 8015 para determinar gasolina y diesel por cromatografía de gases. El que una técnica sea más adecuada que la otra dependerá en gran medida de los objetivos del análisis.

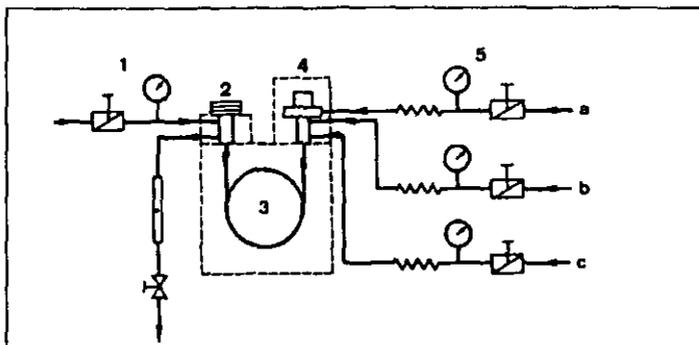
### A.1 *Cromatografía de gases*

La cromatografía de gases es un método físico de separación de los componentes de una mezcla, los cuales se distribuyen entre dos fases. Una de las fases la constituye un lecho estacionario de gran desarrollo superficial y la otra es un gas que pasa a través o a lo largo del lecho estacionario (Storch, J.M. 1975, p 1). La fase móvil está constituida por el gas de arrastre y la muestra que se desea analizar y la fase estacionaria por su parte, está hecha de un material adsorbente que separa los componentes de la fase móvil (grafito, un óxido metálico o un silicato). El soluto es adsorbido por el fase estacionaria, en la cabeza de la columna y luego es desorbida por el gas de arrastre. A lo largo de la columna se repite un proceso de absorción desorción, en el que cada soluto se mueve de acuerdo a una razón de flujo diferente. Cada soluto entra en forma secuencial a un detector, de acuerdo al orden en el que fue separado en la columna. Al final se obtiene un diagrama en el que se registra el tiempo de retención vs composición del gas de arrastre.

La cromatografía de gases tiene la ventaja sobre las otras técnicas de combinar eficiencias de separación más altas con la disponibilidad de detectores muy sensibles. Básicamente un cromatógrafo de gases consiste de seis partes: (1) un suministro de gas de arrastra (que puede ser un cilindro de gas presurizado con una válvula de control de presión y un regulador de flujo), (2) un sistema de inyección de la muestra, (3) la columna de separación, (4) el detector, (5) un registro del suministro de gas y (6) una cámara que alberga a la columna y el detector para poder regular la temperatura o para programar la temperatura de la columna (Willard. 1981, p 454). (véase fig. 1)

---

Figura 1 Esquema de los componentes de un cromatógrafo de gases



En 1976 la Agencia Estadounidense de Protección al Ambiente (EPA) estableció una lista de compuestos a los que llamo "contaminantes prioritarios". En respuesta a la necesidad de poder cuantificar estos contaminantes, la misma agencia desarrolló una serie de métodos estandarizados (serie 600, 500 y 8000), que se caracterizan por utilizar como base la cromatografía de gases. Por medio de estos métodos es posible determinar el contenido de compuestos llamados "volátiles" y "semivolátiles" (Calabrese, J. 1990, p 100). Se define a los primeros, como aquellos que son recuperados del agua o del suelo usando técnicas de "purga y trampa", que consiste en purgar la muestra con un gas inerte a temperatura ambiente y atrapar los compuestos "volátiles" con un adsorbente polimérico poroso. El compuesto adsorbido entra en el aparato calentando directamente el adsorbente al pasar el gas de acarreo a través de él. Entre los compuestos que se pueden recuperar por medio de este método se encuentran el benceno, tolueno, etil-benceno y xilenos, los cuales son considerados de alta toxicidad, por ejemplo: el nivel máximo de contaminante para el benceno en agua potable es de  $1\mu\text{g/L}$ .

Substancia	Masa molecular g/mol	Fórmula	Concentración máxima permisible en suelo
Benceno	78.11	$\text{C}_6\text{H}_6$	1 ppm
Tolueno	92.14	$\text{C}_7\text{H}_8$	50 ppm
Etilbenceno	106.17	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	100 ppm
m/p-xileno	106.17	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	100 ppm
o-xileno	106.17	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	100 ppm
Clorobenceno	112.56	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	50 ppm

Cuadro 1 Algunos compuestos aromáticos y sus concentraciones máximas permisibles. Fuente. Norma alemana para el análisis de benceno y algunos derivados DIN 38 407 "Bestimmung von Benzol und einige Derivaten mittels Gaschromatographie"

Los llamados "semivolátiles" (diesel, keroseno, etc.) son separados de la muestra del agua o suelo por medio de extracción con disolvente, y posteriormente se inyecta el extracto directamente en el cromatógrafo. El proceso más simple para analizar una muestra contaminada con hidrocarburos, se basa principalmente en producir el cromatograma de la muestra bajo condiciones ya establecidas (temperatura de la columna, flujo del gas de arrastre, empaque de la columna, etc.)

y compararlo con una librería de referencia o con el cromatograma de una muestra del contaminante que se sospecha que contiene la muestra. (Véase fig. 2)

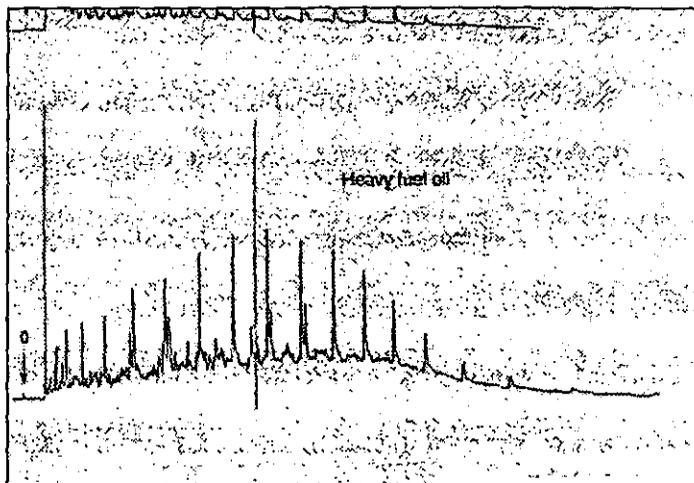


Figura 2 cromatograma típico de un aceite pesado.  
Fuente: Environmental Analysis, Roger N. Reeve. John Wiley 1994

A pesar de la alta sensibilidad y eficiencia de la cromatografía de gases, no es la técnica más apropiada para determinar el contenido de hidrocarburos totales, ya que solamente proporciona una exactitud aceptable en el caso de mezclas sencillas de pocos componentes que den lugar a picos agudos, estrechos y claramente separados. Esto se debe a la mayor selectividad de esta técnica con respecto a las espectroscópicas. Por ejemplo: Si se desea analizar unas muestras de suelos provenientes de un derrame de petróleo crudo, para llevar a cabo un análisis cuantitativo completo se nos presentaran múltiples complicaciones en la interpretación de datos. Esto se debe a que la composición exacta de la mezcla puede variar de un punto a otro (Reeve, R. 1994, p 109). Otra característica de la cromatografía de gases es el control de la temperatura ya que si se desea analizar una mezcla de compuestos volátiles y no volátiles, es necesario separarlos a temperaturas elevadas; lo cual debe evitarse, porque los componentes clave u otros compuestos pueden sufrir descomposición térmica o catalítica (Schlomburg, G. 1990, p 1). Por lo anterior esta técnica es recomendable aplicarla en el análisis de compuestos muy específicos, en realidad esta técnica sólo es posible aplicarla a un 15% de todos los compuestos orgánicos (Willard. 1981, p 454) como es el caso de los compuestos aromáticos, que son relativamente más volátiles que los alifáticos de cadena larga. Finalmente, otra característica de la cromatografía son las diferentes condiciones de operación, ya que para cada tipo de compuesto que se analiza se especifican diferentes tipos de columnas o de detectores. Por lo anterior, se exige tener un control muy cuidadoso en este parámetro, porque la altura de los picos es muy sensible a la variaciones en las condiciones de operación.

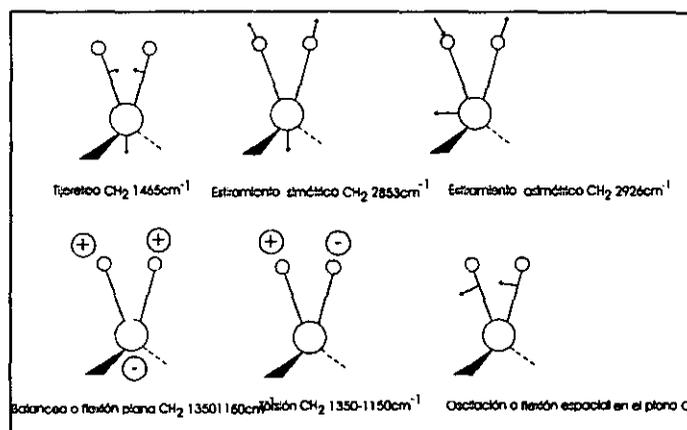
## A.2 Espectroscopia de infrarrojo

Se define en términos generales a la espectroscopia como la rama de la ciencia que se encarga del estudio de la radiación electromagnética emitida o absorbida por las sustancias. (Cruz, 1986, p 144) y en consecuencia, el estudio de los diversos métodos para la obtención de espectros y su interpretación (Morcillo, J. 1972, p1). Los métodos espectroscópicos se basan en los fenómenos de emisión, absorción, fluorescencia y dispersión. Para obtener un espectro de absorción se ilumina una muestra con radiación continua y se mide la proporción de radiación que es absorbida por la muestra en función de la longitud de onda o la frecuencia. Una de estas técnicas más usadas es la espectroscopia de infrarrojo en la que se mide la interacción de la radiación infrarroja con muestras experimentales (Nicolet Instruments, 1995, p 2). La región de longitud de onda del infrarrojo abarca desde el extremo rojo al final del espectro visible hasta las microondas; es decir desde los  $0.7 \mu\text{m}$  ( $14000 \text{ cm}^{-1}$ ) hasta los  $500 \mu\text{m}$  ( $20 \text{ cm}^{-1}$ ). Dicho espectro se divide en tres zonas: Infrarrojo cercano (de  $12500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ ), infrarrojo medio (de  $4000\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ ) e infrarrojo lejano (de  $200\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$ ). Esta división se basa en las capacidades de los instrumentos. Lo verdaderamente característico en un espectro de infrarrojo es la región encima de los  $1500 \text{ cm}^{-1}$  con bandas de absorción atribuibles a determinados grupos funcionales, y otra región por debajo de los  $1500 \text{ cm}^{-1}$  que es propia de cada sustancia y que contiene muchas bandas. A esta región se le da el nombre de "huella dactilar" y sirve para identificar compuestos (principalmente orgánicos) de una forma muy segura, incluso más segura que medir puntos de fusión. A pesar de todo esta región solamente se utiliza para análisis muy específicos de identificación de compuestos, ya que esta región debido a su complejidad, exige de una interpretación muy cuidadosa y de gran experiencia en el conocimiento de la técnica.

La radiación infrarroja de números de onda menores a los  $100 \text{ cm}^{-1}$  es absorbida por una molécula orgánica, que convierte la radiación en energía de rotación molecular dando como resultado un espectro de rotación molecular de líneas discretas. Sin embargo la radiación infrarroja que se encuentra en el intervalo de número de onda entre los  $10,000\text{-}100 \text{ cm}^{-1}$  es absorbida por una molécula orgánica y es convertida en energía molecular de vibración, obteniéndose un espectro vibracional que consiste en bandas más definidas; y es que un cambio de energía vibracional esta acompañado por varios cambios de energía rotacional (Silverstein, R. 1981, p 91). Estos cambios vibracionales ocurren principalmente en la región comprendida entre los  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  y pueden ser de extensión o de flexión. Las primeras se refieren a un cambio en la longitud del enlace y las segundas a un cambio en el ángulo de enlace. Cuando ocurre una vibración o rotación molecular, se ve acompañada de un cambio en la magnitud del momento dipolar de la molécula. Así una molécula homonuclear como el  $\text{N}_2$  no emiten ni absorben en el infrarrojo, porque la vibración simétrica no altera el momento dipolar, pero en una molécula heteronuclear, los centros de la carga positiva y negativa no coinciden y cuando vibra esta molécula, varía el desplazamiento de los centros de carga y la magnitud del momento dipolar (Castellan, G.W. 1987, p 660), por ejemplo, en el caso de las moléculas orgánicas en las que por lo general existe una gran cantidad de enlaces  $\text{CH}_2$  pueden considerarse 5 tipos diferentes de vibraciones para este tipo de enlace atómico (véase fig. 3):

1. *Deformación o de tijera*. En donde dos átomos conectados a un átomo central se mueven acercándose y alejándose uno del otro con deformación del ángulo de enlace.
2. *Balaceo o flexión plana*. En este tipo de vibración la unidad estructural se inclina alternativamente de un lado hacia el otro en el plano de simetría de la molécula.
3. *Oscilación o flexión espacial*. La unidad estructural se inclina alternando de un lado hacia el otro en un plano perpendicular al plano de simetría de la molécula.
4. *Torsión*. La unidad estructural gira en forma secuencial en dos direcciones alrededor del plano de simetría de la molécula.
5. Extensiones simétricas y asimétricas.

Figura .3 Tipos de vibraciones en el enlace CH<sub>2</sub>



En la espectroscopía de infrarrojo se miden la intensidad de radiación absorbida por la muestra a diferentes longitudes de onda características de los compuestos que se encuentran en la muestra. Estos dos parámetros son representados en un espectro de infrarrojo, que es una representación gráfica de la distribución de intensidad de la radiación electromagnética absorbida (transmitancia o absorbancia), en función de la longitud de onda o número de onda (número de onda =  $10000/\lambda$ ). La transmitancia se define como el radio del poder radiante transmitido por la muestra entre la radiación incidente sobre la muestra mientras que la absorbancia es el logaritmo base 10 del recíproco de la transmitancia (Silverstein, R. 1981, p 92).

Las muestras analizadas por medio de la espectroscopía de infrarrojo pueden ser sólidos, líquidos o gases. En el caso de las muestras sólidas, existen varios métodos de preparación de las muestras. Un método consiste en analizar el sólido en forma de una pasta delgada o moliéndolo con un medio líquido grasoso (*Nujol*) o por medio del empastillado, donde se mezcla la muestra finamente molida con KBr en polvo y posteriormente es prensada en un troquel a una presión lo suficientemente alta como para obtener un disco transparente (Skoog. 1992, p 192). Para el análisis de muestras gaseosas se utilizan diferentes tipos de celdas cuya longitud varía desde unos cuantos centímetros hasta los 40 m y es que la trayectoria de estas celdas no es recta sino que se usan espejos para que el haz de luz pase

por toda la longitud de la celda hasta lograr un total de 40 metros. En el caso de las muestras líquidas; estas pueden ser analizadas en forma pura o en solución. Los líquidos puros son examinados al colocar una muestra entre dos discos de una sal (cloruro de sodio, cloruro de plata o bromuro de potasio). Al presionar los discos, se obtiene una película de muestra de un espesor  $\approx 0.01\text{mm}$  que absorbe radiación suficiente para dar un espectro. Para el análisis de soluciones, se coloca la muestra dentro de una celda de cuarzo de un espesor determinado, por la que atravesará el haz de luz infrarroja. En estos casos es muy importante que el disolvente que se utilice no absorba radiación y de ser así, procurar que no sea en el mismo intervalo de longitud de onda en el que absorbe el analito.

La espectroscopia de infrarrojo es una de las técnicas aplicada más ampliamente para el análisis químico e identificación de compuestos. Sin embargo, a pesar de que esta técnica es empleada comúnmente en campos como el desarrollo de nuevos productos, control de calidad y análisis forenses; ha sido usada muy pocas veces para el análisis ambiental (Simmons, Milagros. 1991, p 133). Una de esas pocas aplicaciones de esta técnica es la determinación del contenido de hidrocarburos totales de petróleo en aguas o suelos, provenientes por lo regular de desechos de mezclas comerciales: gasolina, diesel, combustóleo, aceites lubricantes, etc. Los espectros de infrarrojo de estos compuestos pueden ser interpretados en términos de cuatro tipos de vibraciones, estiramiento y flexión de los enlaces C-H y C-C (Skoog. 1992, p 177). A pesar de lo anterior, no todas estas bandas de absorción son utilizadas para el análisis del contenido de hidrocarburos. En el caso de las bandas de estiramiento C-C, estas aparecen alrededor de  $1500\text{-}1600\text{cm}^{-1}$  para enlaces dobles; y en  $2100\text{cm}^{-1}$  para enlaces triples, pero pueden desaparecer por completo si el compuesto se encuentra sustituido en forma más o menos simétrica, porque las vibraciones no provocan una modificación muy grande del momento dipolar. Las bandas de absorción de las vibraciones de flexión del enlace C-C aparecen a números de onda menores a los  $500\text{cm}^{-1}$  y por lo tanto no aparecen dentro de la región de estudio (Morrison, T. 1985, p 681). Para el análisis de hidrocarburos son de mayor utilidad las bandas correspondientes a las vibraciones de estiramiento y flexión del enlace C-H. En el caso de los grupos  $\text{CH}_3$  ocurren dos vibraciones de flexión, una es la vibración simétrica de todos los enlaces C-H y la segunda es la vibración asimétrica en donde dos átomos de hidrógeno cierran su ángulo de enlace y el otro lo abre. Estas dos vibraciones ocurren a  $1375\text{cm}^{-1}$  y a  $1450\text{cm}^{-1}$  respectivamente. En los enlaces metileno  $\text{CH}_2$  se presentan cuatro tipos diferentes de vibraciones de flexión comúnmente llamadas, de tijera, *rocking* o mecedora, *wagging* o de agitación y *twisting* o de torsión. La señal de tijera aparece aproximadamente a  $1465\text{cm}^{-1}$ , mientras que el movimiento de mecedora aparece a  $720\text{cm}^{-1}$ . Finalmente, las bandas causadas por los movimientos de agitación y torsión aparecen en la región entre  $1350\text{-}1150\text{cm}^{-1}$ , pero tienen una intensidad muy débil en comparación con las bandas de absorción de tijereteo.

Las bandas de absorción causadas por los estiramientos de los enlaces C-H son en realidad las que se consideran para el análisis de hidrocarburos en muestras de agua o suelo. Estas bandas aparecen generalmente en la región de los  $3000\text{cm}^{-1}$  y los  $2840\text{cm}^{-1}$  (véase fig. 4). Más concretamente en el caso de los grupos metilo

---

Es apreciable esta banda solamente en el caso de cadenas de más de 7 átomos de carbón.

(CH<sub>3</sub>) se detecta bandas a 2962cm<sup>-1</sup> y a 2872cm<sup>-1</sup>. La primera es el resultado de un estiramiento asimétrico y la segunda de un estiramiento simétrico de los enlaces carbón/hidrógeno del grupo CH<sub>3</sub>. En el caso de los grupos metileno (CH<sub>2</sub>) se aprecian bandas de absorción a 2926 y 2853 cm<sup>-1</sup> correspondientes a una extensión asimétrica y simétrica respectivamente de los átomos de hidrogeno. En el caso particular de los hidrocarburos aromáticos, se aprecian bandas de absorción causadas por la extensión de los enlaces C-H del anillo aromático en la región entre 3000 y 3100 cm<sup>-1</sup>. Estos picos se observan principalmente en muestras que han sido contaminadas con disolventes, refrigerantes o gasolina.

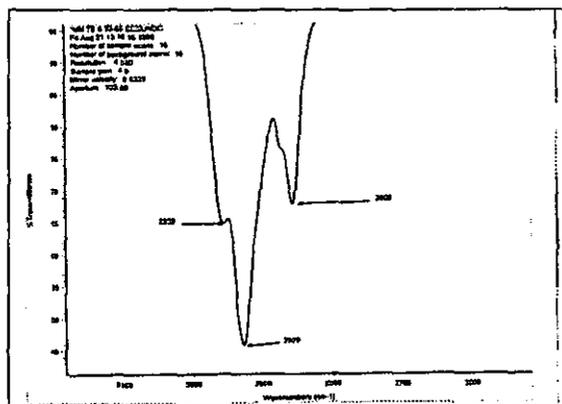


Figura 4 espectro de infrarrojo típico de los hidrocarburos alifáticos.

Para determinar la concentración de hidrocarburos en una muestra se debe preparar una solución concentrada, usando para ello algún disolvente que no absorba radiación de infrarrojo en la región de interés (de 2700 a 3200 cm<sup>-1</sup> aproximadamente). Una opción es usar CCl<sub>4</sub>, pero debido a la alta toxicidad de este compuesto se ha empezado a sustituir este disolvente por otros de menor toxicidad, como es el caso del 1,1,2 triclorotrifluoroetano. La solución se coloca en una celda de cuarzo y se calcula la concentración de hidrocarburos, utilizando para ello la ley de Lambert-Beer (Ec. 1).

Ecuación (1) Ecuación de la ley de Lambert-Beer

$$A = \log \frac{P_0}{P} = abc$$

En donde

- A es la absorbancia registrada
- P<sub>0</sub> es la radiación de la fuente que entra en la muestra
- P es la radiación después de que ha pasado a través de la muestra
- b es el espesor de la celda
- c es la concentración de la muestra analizada
- a es una constante de proporcionalidad, llamada absortividad. Esta es una propiedad de la muestra y tiene diferentes valores en diferente frecuencia de radiación.

El usar la ley de Lambert-Beer para los análisis cuantitativos tiene la limitación presentar varias desviaciones. Un ejemplo claro consiste en que en esta ley se considera a la absorptividad independiente de la concentración. Esta afirmación no es del todo cierto, ya que la absorptividad es una función del índice de refracción y este parámetro es constante a concentraciones menores a  $10^{-3}$  M, pero a concentraciones más altas varía considerablemente. Lo anterior trae como consecuencia que los resultados tengan tendencias diferentes en muestras diluidas y en muestras muy concentradas. Es por lo esto que se dice que esta es una ley límite porque solamente es aplicable para muestras muy diluidas.

Otra desventaja consiste en que la ley de Lambert-Beer se deriva de condiciones ideales de radiación monocromática. Sin embargo los monocromadores de los espectrofotómetros de IR de doble haz no solo permiten el paso de radiación monocromática, sino que también permiten el paso de un intervalo pequeño de radiación de diferentes frecuencias (Gouw, T.H. 1972, p 217), lo cual da como resultado una pequeña fuente de error. Por lo anterior se recomienda usar instrumentos de un solo haz (espectrofotómetros con transformación de Fourier) para mediciones cuantitativas, ya que estos tienen características fundamentales, que resultan en una mayor sensibilidad y mejor precisión que los de doble haz. Esto trae como consecuencia una mayor relación señal/ruido (Skoog.1992, p 186). El componente clave de los espectrofotómetros de un solo haz es un dispositivo llamado "Interferómetro de Michelson", que tiene la función de modular cada longitud de onda de luz infrarroja a diferentes frecuencias (Nicolet Instruments. 1995, p 3) véase fig. 5.

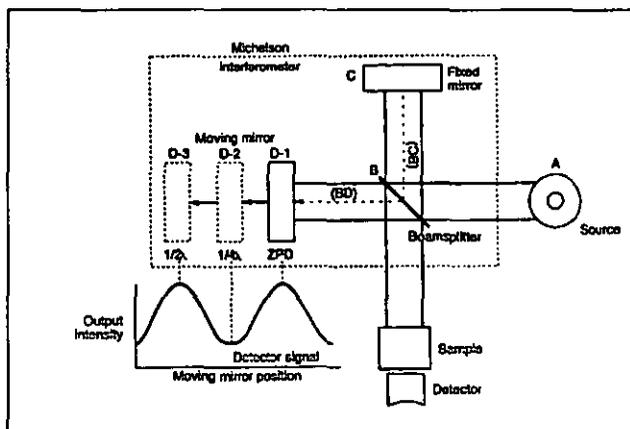


Figura 5. Esquema clásico de un Interferómetro de Michelson. Fuente: (Nicolet Instruments. 1995)

Este dispositivo está conformado por un separador o "colimador" (B) en el cual pasa la luz infrarroja proveniente de la fuente (A) y la desvía en dos haces iguales. Una mitad de la luz es reflejada a un espejo fijo (C), mientras que la otra mitad es transmitida a través del "colimador" a un espejo móvil (D). Cuando los dos haces de luz se recombinan ocurre una interferencia positiva o negativa dependiendo de la posición que guarda el espejo móvil en relación con el espejo fijo. Cuando los dos espejos se encuentran a la misma distancia del separador y por lo tanto los dos haces reflejados que pasan a través de él tiene la misma longitud de trayectoria,

entonces se dice que estos dos haces están totalmente en fase (distancia  $BC=BD$ ). La intensidad de la señal resultante tiene un máximo el cual se llama diferencia de trayectoria cero (ZPD= zero path difference). Después se refleja el haz modulado de los espejos hacia la muestra, donde tiene lugar la absorción. De la muestra, pasa el haz al detector, el cual transforma la energía radiante en un interferograma (diagrama de la intensidad vs la posición del espejo). La señal detectada pasa a un computador, que se encarga de convertir esa señal en un espectro de infrarrojo a través de una transformación de Fourier. Con esta relación matemática se calcula la amplitud de cada una de las señales y esta a su vez da la intensidad de la longitud de onda correspondiente.

A pesar de las limitaciones de la ley de Lambert-Beer; la espectroscopia de infrarrojo sigue siendo una de las técnicas más convenientes para el análisis de muestras complejas como petróleos o los minerales de arcillas (Bermejo, Fco. 1991, p 1226). Esto se debe a varias razones: la posibilidad de analizar una gran variedad de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos; la facilidad para llevar a cabo los análisis, ya que casi no se necesita experiencia para conocer el funcionamiento del equipo; la rapidez con la que se llevan a cabo los análisis, debido a que las muestras casi no requieren de pretratamientos muy elaborados o en algunos casos no los necesitan y finalmente la ventaja de conservar la muestra, ya que la muestra analizada no se altera ni se descompone químicamente por la radiación. Todo lo anterior da como resultado, que este tipo de análisis sea más barato que aquellos en los que se emplean otras técnicas analíticas más elaboradas.

### **A.3 Métodos normalizados para el análisis de HCT por IR**

Para el análisis de agua o suelo, se utilizan métodos estandarizados o normalizados. En primer lugar se debe definir al método como la adaptación de una técnica para un problema específico de medición (en este caso se utiliza la espectroscopia de infrarrojo como técnica). Entonces un método estandarizado es aquel cuya precisión esta perfectamente demostrada y conocida, el cual fue elaborado por una organización generalmente reconocida como competente para llevarlo a cabo (Keenan, T. 1988, p 75-76). A continuación se describe a grandes rasgos los métodos EPA 418.1 y DIN 38-409 H18, que son usados para el análisis de hidrocarburos en suelos; sus ventajas y desventajas; así como también, se explicara el porque se decidió emplear el segundo como base para el presente proyecto.

#### **A.3.1 Método EPA-EUA 418.1**

En México la mayoría de los laboratorios comerciales, en los que se analizan muestras de suelos contaminadas con hidrocarburos se basan en los procedimientos descritos en los métodos de la Environmental Protection Agency (EPA) 418.1 "Hidrocarburos recuperables totales" y 413.1 "Grasas y aceites". Estos métodos tienen como fundamento, la extracción de los hidrocarburos residuales usando un disolvente. Dicho disolvente debe tener las siguientes características: Que no absorba radiación infrarroja en la región cercana a los  $3.48 \mu\text{m}$ , que se encuentre libre de humedad; ya que los enlaces O-H absorben radiación en un intervalo de longitud de onda muy cercano al de los enlaces C-H (esto puede provocar interferencias en el espectro) y lo más importante; que también disuelva a los hidrocarburos (Calabrese, E. 1991, p 173). El método EPA 418.1 recomienda

usar para estos casos 1,1,2-triclorotrifluoroetano (Freon 113), que es uno de los disolventes más recomendados ( $C_2Cl_3F_3$ ) (Hasty, E. 1995, p 66), porque es un compuesto de baja reactividad, disuelve hidrocarburos, es hidrofóbico y no contiene enlaces C-H que interfieran con los análisis. Las formas recomendadas de extraer el contaminante son también muy variadas, ya sea por agitación, con un horno de microondas o usando un extractor *soxhlet*, siendo esta última la manera recomendada por la EPA. Para medir el contenido de hidrocarburos totales se emplea un espectrofotómetro de infrarrojo. Por otro lado, para el análisis de grasas y aceites se utiliza un método gravimétrico, donde se evapora completamente el disolvente y se pesa el residuo. Estos métodos tienen su origen en técnicas específicas de dicha agencia para realizar controles de programas ambientales, sin embargo estas técnicas no fueron desarrolladas específicamente para analizar aguas o suelos contaminadas con hidrocarburos, ni han sido evaluadas sistemáticamente para este propósito (Calabrese, J. 1990, p 97).

Para determinar la concentración de hidrocarburos totales se debe preparar una curva de calibración con estándares de concentración conocida y de propiedades similares a las del contaminante y se debe trabajar con celdas, cuyo tamaño sea el adecuado para el intervalo de concentraciones de hidrocarburos. Por ejemplo: Se debe seleccionar el tamaño de la celda de acuerdo a la siguiente tabla

Tamaño de celda	Intervalo de conc. para el análisis de agua
10 mm	2.0-40.0 mg/L
50 mm	0.5-8.0 mg/L
100 mm	0.1-4.0 mg/L

El siguiente paso consiste en elaborar una curva de calibración para la celda elegida. Para esto se usan una serie de soluciones estándares de trabajo. Las soluciones se preparan disolviendo una cantidad conocida de una mezcla estándar en un volumen conocido de  $C_2Cl_3F_3$  (el estándar se prepara mezclando 15 ml de n-hexadecano, 15 ml de isooctano y 10 ml de clorobenceno). En el aparato se lee directamente la respuesta para cada solución estándar en el intervalo máximo de absorbancia de  $2930\text{ cm}^{-1}$  y con estos valores se traza una curva de calibración de absorbancia vs concentración de hidrocarburos.

Después se determina la concentración del extracto leyendo la absorbancia en la banda que aparece aproximadamente a  $2930\text{ cm}^{-1}$  de su espectro y comparándola con la obtenida en la curva de calibración y de acuerdo a la ecuación(2) (EPA. 1979, p 1-6).

Ecuación (2) utilizada para determinar concentración de hidrocarburos totales de petróleo en el método EPA 418.1

$$\text{mg / kg de hidrocarburo} = \frac{R \times D}{M}$$

Donde

- R = mg de hidrocarburos
- D= factor de dilución del extracto, si es usado
- M= masa de la muestra en kg

### A.3.2 Método DIN-Alemania 38-409 H18

El método DIN 38-409 H18 no presenta grandes diferencias con respecto al EPA 418.1 en cuanto al tratamiento previo de las muestras, por ejemplo: en ambos se recomienda la extracción por medio del *soxhlet* o por agitación, se utiliza la espectroscopía de infrarrojo como herramienta analítica, se utiliza el mismo disolvente (1,1,2 triclorotrifluoroetano) para separar los hidrocarburos, etc. Pese a todo lo anterior, las diferencias que presenta este método analítico se encuentran en la validación para determinar el contenido de hidrocarburos en una muestra de agua o suelo. En este método se especifica que *para llevar a cabo el análisis cuantitativo de hidrocarburos*, se emplean las intensidades de absorción de los grupos  $\text{CH}_3$  a  $3.38\mu\text{m}$  ( $\nu = 2958 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{CH}_2$  a  $3.42\mu\text{m}$  ( $\nu = 2927 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{CH}$  aromático a  $3.30\mu\text{m}$  ( $\nu = 3030 \text{ cm}^{-1}$ ) (DIN. 1981, p 2). Además se recomienda que; para llevar a cabo los cálculos solamente se consideran las bandas de absorción que se encuentren dentro del intervalo de 20 y 80% de transmitancia".

Cuando se desea analizar hidrocarburos en muestras de agua y suelos debe tenerse en cuenta que estos pueden ser de tres tipos (LAFQA, 1998):

- Compuestos de cadena corta con un gran número de grupos  $\text{CH}_3$ .
- Productos con un contenido predominante de compuestos aromáticos, como el caso del alquitrán.
- Destilados medianos y todos aquellos productos derivados del petróleo con un contenido alto de grupos  $\text{CH}_2$

Cada uno de estos grupos contribuye de cierta manera en la determinación del grado de contaminación de la muestra, por lo que es necesario tener en cuenta la concentración de cada tipo de compuestos para obtener el contenido total de hidrocarburos. Una manera sencilla de obtener dicha concentración es usando la ecuación (3):

Ecuación (3) utilizada para determinar concentración de hidrocarburos totales de petróleo en el método DIN 38 409

$$\text{Concentración (mg / kg)} = \frac{F \times \text{Vol}_{\text{sample}}}{m_{\text{sample}} \times d} \left( \frac{E_1}{c_1} \times \frac{E_2}{c_2} \times \frac{E_3}{c_3} \right)$$

Donde

- F= Factor empírico = 1.4 para muestras con menos de un 10% de grupos  $\text{CH}$  aromáticos, como es el caso del diesel y combustóleo, y 1.3 para muestras con

\*(Deutsches Institut für Normung = Instituto Alemán de Normas)

\*\* Se llevaron a cabo pruebas preliminares en el laboratorio en las que se analizaron muestras estándares de muy alta y baja concentración, y se encontró que es posible determinar el contenido de hidrocarburos incluso en muestras que presentan transmitancias de hasta un 95% sin que se presenten problemas de desviaciones del método de cálculo; por lo tanto se utilizó este criterio para analizar muestras de menor concentración a las que recomienda la metodología. En cuanto a las muestras que presentaban transmitancias menores al 20% se corroboró en el laboratorio que si presentan desviaciones en el método de cálculo.

más de un 10% de grupos CH aromáticos, como es el caso de la gasolina, refrigerantes y disolventes.

- $V_{\text{muestra}}$  = Volumen del extracto obtenido después de la separación del hidrocarburo de la muestra de suelo
- $M_{\text{muestra}}$  = Masa de la muestra de suelo que se analizó en kg.
- $d$  = Espesor de la celda en cm
- $E_1$  = Absorbancia de la banda del grupo  $\text{CH}_3$  a  $3.38 \mu\text{m}$  ( $\nu = 2959 \text{ cm}^{-1}$ )
- $c_1$  = Coeficiente de extinción del grupo  $\text{CH}_3$ , el cual tiene un valor de  $8.3 \pm 0.3$  (ml/mg cm). Este valor fue determinado empíricamente de diferentes productos.
- $E_2$  = Absorbancia de la banda del grupo  $\text{CH}_2$  a  $3.42 \mu\text{m}$  ( $\nu = 2924 \text{ cm}^{-1}$ )
- $c_2$  = Coeficiente de extinción del grupo  $\text{CH}_2$ , el cual tiene un valor de  $5.4 \pm 0.2$  (ml/mg cm). Este valor fue determinado empíricamente de diferentes productos.
- $E_3$  = Absorbancia de la banda del grupo CH a  $3.30 \mu\text{m}$  ( $\nu = 3030 \text{ cm}^{-1}$ ).
- $c_3$  = Coeficiente de extinción del grupo CH, el cual tiene un valor de  $0.9 \pm 0.1$  (ml/mg cm). Este valor fue determinado empíricamente de diferentes productos.

A pesar de que el método contempla el análisis de muestras contaminadas con compuestos aromáticos, solamente tiene sentido hacer el análisis de infrarrojo cuando la concentración de estos es muy alta (mayor al 1% del contenido total de hidrocarburos). Lo anterior se debe a que los movimientos vibratorios del grupo aromático CH presentan coeficientes espectrales de absorción relativamente bajos (DIN. 1981, p 6). Por lo tanto, para el análisis de muestras con un contenido mínimo de compuestos aromáticos con o es el caso del diesel y el combustóleo, es posible considerar como despreciable el término  $E_3/c_3$ , dando como resultado la ecuación (4)

Ecuación (4) utilizada para calcular concentración de hidrocarburos totales de petróleo en muestras de bajo contenido de compuestos aromáticos (norma DIN 38 409)

$$\text{Concentració(mg / kg)} = \frac{1.4 \times V_{\text{muestra}}}{m_{\text{muestra}} \times d} \left( \frac{E_1}{c_1} + \frac{E_2}{c_2} \right)$$

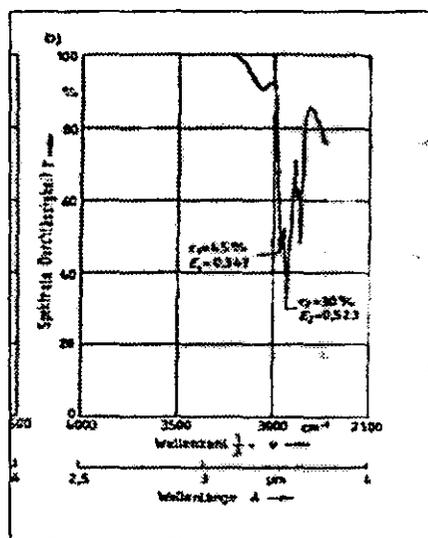
El proceso de cálculo inicia con la preparación de varias soluciones estándar de concentración conocida, que luego son analizadas en el aparato y a las que se les determina (por medio de la ecuación 3 o 4 según sea el caso) la concentración de hidrocarburos totales. Posteriormente se traza una gráfica de concentración teórica del estándar vs concentración calculada. El siguiente paso es ajustar esta gráfica por mínimos cuadrados y así obtener una recta, que servirá como curva de calibración. Al analizar las muestras se calcula el contenido de hidrocarburos en las mismas y se corrige dicho valor al compararlo con la curva de calibración. Para seleccionar el estándar apropiado se recomienda usar el contaminante que se desea analizar como estándar de referencia. Cuando no se conoce el contaminante, se puede utilizar escualano para preparar los estándares. Si se desea analizar muestras que contengan compuestos aromáticos, entonces es recomendable preparar una mezcla de referencia para gasolina.

### Ejemplo de cálculo 1:

Véase en la figura 6 el espectro de IR leído en una celda de cuarzo de 10 mm, que fue obtenido de un extracto de 25 ml de una muestra de agua de 25 ml. En este caso, el contenido total de hidrocarburos se determina de acuerdo a la ecuación 4 como:

$$\begin{aligned} \text{Conc mg/L} &= 1.4 V_{\text{extracto}} / \text{Vol}_{\text{muestra}} (E_1/c_1 + E_2/c_2) \\ &= \frac{1.4 \times 25 \text{ ml}}{0.5 \text{ L} \times 1 \text{ cm}} [0.347 \text{ mg cm}/8.3 \text{ ml} + 0.523 \text{ mg cm}/5.4 \text{ ml}] \\ &= 9.9 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

Figura 6. Espectro de infrarrojo de una muestra de agua contaminada con hidrocarburos. Obsérvese las bandas de absorción a 2958 y 2927  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a las vibraciones de estiramiento asimétrico de los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  respectivamente.



#### A.4 Criterios de selección del método

El método EPA 418.1 tiene la característica de emplear de una mezcla de 15 ml de *n*-hexadecano, 15 ml de isooctano y 10 ml de clorobenceno como estándar, lo que puede ser una desventaja, ya que esto nos obliga a no poder usar otros compuestos más adecuados para elaborar los estándares. Por otro lado, el método DIN38-409 H18 recomienda usar el contaminante mismo como estándar o de no contar con este usar estándares de escualano.

Otra diferencia importante entre estas dos formas posibles de evaluación se encuentra en los elementos que se consideran para los cálculos. En el método EPA 418.1 se considera únicamente la intensidad de absorción de las vibraciones del grupo  $\text{CH}_2$  a 2927  $\text{cm}^{-1}$  y por su parte, en el método DIN 38-409 H18 se considera además los valores aportados por las bandas del grupo  $\text{CH}_3$  a 2958  $\text{cm}^{-1}$  y del grupo

---

CH aromático a  $3030\text{cm}^{-1}$ , es decir, con el segundo método es posible analizar, tanto muestras contaminadas predominantemente por hidrocarburos alifáticos como muestras contaminadas por aromáticos y alifáticos.

Se debe considerar también, que en el método EPA 418.1 se determina la concentración de hidrocarburos al comparar directamente la intensidad de absorción registrada contra la concentración teórica de la curva de calibración. Esto puede ser una fuente de error, ya que no existe un patrón con el que se pueda comparar y garantizar que la absorbancia reportada en dicha curva corresponde verdaderamente a la concentración teórica del estándar, es decir, no se tiene forma alguna de comprobar si los estándares fueron preparados correctamente. En el método DIN38-409 H18 la curva de calibración se elabora trazando una gráfica entre concentración calculada del estándar vs concentración teórica del mismo y cuyo valor debe ser aproximado o de lo contrario, si los puntos se alejan demasiado de la linealidad, entonces se puede detectar un error (ya sea en la preparación de los estándares, en un error del equipo o si el disolvente está contaminado).

Una característica muy importante que presenta el método DIN38-409 H18 es el intervalo de valores de transmitancia en el que es válido este método. Para las muestras cuyo contenido de hidrocarburos es muy alto y por lo tanto registran transmitancias menores al 20% se puede disolver el extracto o usar una celda de menor espesor; por otro lado, si se analizan muestras poco concentradas es posible usar una celda de espesor más grande o concentrar el extracto evaporando el disolvente.

Por todo lo anterior y después de evaluar las características de ambos métodos, se puede concluir que para este proyecto, es más adecuado apegarse a los fundamentos del método DIN38-409. Por lo que todos el proceso experimental, aplicación de la técnica de infrarrojo y los resultados reportados en este trabajo están basados en este método experimental.

---

## B Aplicación del método seleccionado

### B.1 Información de la empresa en estudio

#### B.1.1 Ubicación geográfica (véase apéndice 2)

El trabajo en campo del presente proyecto se llevó a cabo dentro de las instalaciones de una industria minera; localizada en el estado de Colima, que explota un yacimiento de hierro. Dichas instalaciones se encuentran divididas en dos áreas principales: Mina y Peletizado.

El área de mina corresponde al sitio, en el cual se llevan a cabo actividades relacionadas con la explotación de los yacimientos. Geográficamente, el área de mina pertenece al municipio de Minatitlán, Colima, que abarca unos 392.172 km<sup>2</sup>. Este municipio se localiza en un macizo montañoso de la Sierra Madre del Sur a 990 msnm y limita al Norte con el cerro de Toxín, municipio de Toliman, Jalisco; al este y a partir del Cerro del Ocote, con el municipio de Coquimatlán, Colima; y al oeste colinda con el municipio de Cuautitlán, Jalisco (Manual de emergencias de la empresa. 1990, p 3). El área de mina se encuentra comunicada con la ciudad de Manzanillo, por medio de una carretera asfaltada de 57 km.

El área conocida por peletizado debe su nombre al proceso que allí se lleva a cabo. En este sitio se recibe el concentrado de mineral proveniente de la mina y se elaboran pequeñas esferas de hierro conocidas como *pellets* (término en inglés que describe a una masa de material aglomerado de forma y tamaño determinado). El área de peletizado se encuentra aproximadamente a 3 km al Sur de la bahía de Manzanillo y a 5 km del puerto, dentro del municipio del mismo nombre; a unos 25 msnm. La planta colinda al norte con la almacenadora de contenedores, al Sur con instalaciones de una estación satélite de PEMEX, y al oeste colinda con la carretera federal núm. 98 (Manzanillo-Minatitlán). Al Sudoeste, a menos de 2 km se encuentra el Valle de las Garzas, al Sur a 1.5 km está el poblado de Tapeixtles y al Norte a 3 km está Jalipa.

#### B.1.2 Proceso (véase apéndice 1)

El hierro en su estado natural se encuentra como varias especies mineralógicas con estados de oxidación diferentes. Entre estas especies se encuentran la hematita, óxido de Fe (III) con fórmula  $Fe_2O_3$  y la magnetita  $Fe_3O_4$ , que es una mezcla de óxido de Fe (II) y Fe (III) de color negro, metálico; con pequeñas cantidades de Mn, Ni, Cr y Ti (Chesterman, Ch. 1994, p 417). Es posible encontrar estas dos especies en el área de explotación de la mina. Sin embargo, el mineral que básicamente se aprovecha en el proceso es la magnetita. Una vez que es extraído, se concentra y posteriormente se transporta por gravedad, utilizando dos ferrodutos (con un diámetro de 9 y 11 in), a la planta peletizadora donde el concentrado se procesa para elaborar *pellets*, que constituyen el producto final y sirve como materia prima para la producción de acero.

- **Proceso en el área de mina**

El proceso que se realiza en la mina se divide en las siguientes etapas:

- I. Exploración
- II. Descapote
- III. Explotación del mineral
- IV. Trituración y preconcentración magnética
- V. Molienda y concentración magnética

- **Proceso en el área de peletizado.**

El proceso de peletizado consta de las siguientes etapas:

- I. Remoción de humedad
- II. Peletizado
- III. Cocción
- IV. Clasificación
- V. Almacenamiento y embarque

### **B.1.3 Programa ambiental**

De acuerdo a datos del Instituto Nacional de Ecología, en 1992 la explotación minera generó más del 90% del total de residuos<sup>7</sup> a nivel nacional (Rivero, O. 1996, p 17). De las empresas generadoras de residuos, sólo un número reducido cuenta con tecnologías avanzadas para el tratamiento de los mismos y con programas de protección ambiental. Dentro de este pequeño grupo de empresas, se encuentra la empresa en cuestión, la cual tiene como objetivo permanente el mejoramiento de los productos y servicios; así como también la disminución del impacto ecológico causado por sus operaciones. Este último objetivo se formalizó el 14 de diciembre de 1990, con la firma de una carta-compromiso con la entonces Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología, mediante la cual la empresa se comprometía a realizar acciones encaminadas a evaluar y/o en su caso reducir las afectaciones ambiente derivadas de sus actividades. De acuerdo al compromiso contraído con la SEDUE, la empresa solicitó, en 1991, el estudio de evaluación de las afectaciones al ambiente relacionadas con las operaciones del complejo minero.

En 1997, la dirección de la empresa decidió realizar de manera voluntaria una Auditoría Ambiental. Esto se debía principalmente a que se consideró necesario contar con un instrumento que reuniera los datos ya obtenidos, con información específica sobre el cumplimiento de la normatividad ambiental de la empresa y que además contará con una visión propiamente legal.

El objetivo general de esta auditoría era evaluar la capacidad de la empresa, para evitar o minimizar las posibles afectaciones al ambiente derivadas de las actividades de la misma, así como también proponer las medidas necesarias para la corrección de las deficiencias detectadas, para abatir el nivel de contaminación asegurando una adecuada protección al ambiente (Instituto de Geografía, UNAM. 1998, p 4).

---

<sup>7</sup> Todo material que no se valoriza ya sea por limitaciones técnico, económicas o de otra índole.

---

De acuerdo a la legislación, fue necesario llevar a cabo durante las actividades del plan de Auditoría la determinación de las fuentes potenciales de contaminación de suelos. Para lograr este objetivo se basaron principalmente los auditores en la revisión cartográfica, entrevistas personales, análisis de documentación, recorridos e inspecciones visuales de los sitios potencialmente contaminados (tanto en el área de mina como en peletizado) y en el análisis de muestras recolectadas en dichos sitios. Las muestras fueron tomadas en el almacén de residuos peligrosos del área de mina (3 muestras), tanque de carga de diesel del taller "la Encantada" (1 muestra) y en el tanque de diesel en desuso (2 muestras). Estas fueron analizadas por un laboratorio comercial, el cual utiliza el método EPA 418.1 como método de análisis y la agitación de las muestras como método de extracción de los hidrocarburos del suelo. Los resultados obtenidos fueron:

**Cuadro 2 Resultados de los análisis de las muestras tomadas durante la auditoría.**

muestra	profundidad	TPH's ppm
Residuos peligrosos 1	20-40 cm	49.03
Residuos peligrosos 2	40-60 cm	10.64
Residuos peligrosos 3	80-100 cm	58.46
Tanque de diesel en desuso 1	0-20 cm	462.78
Tanque de diesel en desuso 2	40-60 cm	1019.95
Carga de diesel "la Encar tada"	superficial	65.14

Como puede verse, las concentraciones de hidrocarburos totales encontradas en estas muestras son muy pequeñas a pesar de que fueron tomadas en puntos muy conflictivos.

#### B.1.4 Definición del problema de contaminación con hidrocarburos

De los resultados de la investigación, se identificaron varios sitios estratégicos de la empresa, en los que se observaron manchas superficiales de grasas y aceite. Esto se debía principalmente a que la empresa utiliza combustibles, aceites lubricantes y grasa en un gran número de actividades y en aquel entonces, la empresa no contaba con un programa de control de contaminación del suelo. Estos sitios fueron:

**Cuadro 3. Sitios identificados como contaminados por hidrocarburos**

Área de paletizado	Área de mina
Almacén de residuos peligrosos	Tanque de almacenamiento de diesel (fuera de operación)
Tanque elevado de Diesel	Almacén de chatarra (fuera de uso)
Almacén de Chatarra	Polvorín
Area del tanque de combustóleo	Almacén de residuos peligrosos
	Talleres

### a) Area de peletizado.

En el almacén de residuos peligrosos se observaron manchas de aceites y grasas, causadas por escurrimientos de tambos contenedores de residuos peligrosos que afectan el suelo de la entrada del almacén.

El tanque elevado de diesel se localiza en el área de embarques de la planta y es utilizado para cargar a la locomotora que transporta los *pellets*. Al terminar esta maniobra se observaron goteos del tanque, que impregnan el suelo con diesel. Además, el sitio sirve como tiradero de basura que es arrojada al limpiar las góndolas del ferrocarril.

En el almacén de chatarra se observaron algunas piezas que llegan al depósito impregnadas de grasas y aceites y al ser colocadas sobre el suelo lo impregnan.

En el área del tanque de combustóleo se detectaron derrames, causados por un mal diseño del tanque contenedor, además de maniobras inapropiadas de descarga del combustible.

### b) Area de mina

En el tanque de almacenamiento de diesel en desuso se encontraron manchas, además de que este tanque no cuenta con un dique de contención, lo cual indica derrames ocasionales durante su funcionamiento.

En el almacén de chatarra se identificaron también manchas superficiales de aceites y grasas.

En el polvorín, se observaron manchas de aceite y diesel en sitios donde se estacionan los camiones que transportan la mezcla explosiva.

En los talleres y en el almacén de residuos peligrosos se detectaron manchas de aceites provenientes del tránsito de camiones y de una mala disposición de los aceites usados.

El consumo de hidrocarburos ha cambiado durante el tiempo de operación de la empresa; al inicio de las actividades en 1975 el consumo de combustibles y aceites era menor. En 1979 se duplicó la producción debido a la demanda del mineral de hierro lo que trajo como consecuencia la necesidad de nuevo equipo y, por lo tanto, un mayor consumo de hidrocarburos.

El tipo de combustibles, grasa y aceites que se utiliza, varía en función de las necesidades que se tiene tanto en mina como en la planta de peletizado (véase cuadro 4 y 5).

En la mina se emplea el diesel como combustible y una gran cantidad de aceite para el mantenimiento del equipo móvil, como camiones de transporte de mineral, cargadores, palas, perforadoras, equipos auxiliares y vehículos de servicio. En la planta concentradora se usa grasa y aceite para mantener en buen funcionamiento las partes móviles de los equipos, como es el caso de los motores, bandas transportadoras, engranajes, etc.

Cuadro 4 Consumo de aceites, grasa y combustibles en 1997. Área mina

Material	Marca	Consumo anual
Aceite Disal HD 4/10	Elf	264,053 L
Aceite Disal HD 4/40	Elf	115,149 L
Aceite Disal HD 4/30	Elf	60,021 L
Aceite HD 90	Mobil	17,408 L
Aceite Vanelf 32	Elf	1,400 L
Aceite 15W40	Elf	10,000 L
Aceite Reductelf 1000	Elf	2,200 L
Aceite Disal HD 4/50	Elf	8,600 L
Aceite Mobilube HD 140	Mobil	4,400 L
Aceite ATF 220		6,424 L
Hidromarina HV 32	Elf	1,000 L
Aceite Anglamol 6055		2,400 L
Graso Elfso Litrexsa	Elf	30,860 kg
Grasa Crater 2X		28,522 kg
Diesel	PEMEX	11,754 m <sup>3</sup>

En la planta de peltizado, el combustóleo es el combustible de mayor consumo. Este se emplea para calentar los hornos donde se oxida el *pellet*. También se utiliza diesel en menor cantidad, el cual se usa como combustible de los camiones que transportan el producto y para la locomotora que se usa para cargar las gondolas del ferrocarril. En la planta de peltizado también se utiliza grasas y aceites para el mantenimiento del equipo.

Cuadro 6 Consumo de aceites, grasas y combustibles en 1997. Área peltizado

Material	Marca	Consumo anual
Aceite DTE Oil 26	Mobil	2,080 L
Aceite dieléctrico Mobiltec 35	Mobil	4,992 L
Aceite Estivalub	Multiform	1,600 L
Aceite Speed & Power 90	Multiform	6,200 L
Aceite Mobil Gear 630	Mobil	4,784 L
Aceite Mobil Gear 634	Mobil	1,456 L
Aceite DTE Oil Extra Heavy	Mobil	832 L
Aceite DTE Oil Heavy Medium	Mobil	7,280 L
Aceite 1340 HD 4/40	Mobil	9,360 L
Aceite Delvac 1310 HD 4/10	Mobil	4,000 L
Grasa Crater 2X	Mobil	7,400 L
Combustóleo		9,984 kg
Diesel	PEMEX	33,773 m <sup>3</sup>
	PEMEX	444 m <sup>3</sup>

Entre las medidas correctivas y preventivas del plan de Auditoría se recomendó evaluar la magnitud y los efectos al suelo en función de un estudio detallado, para cuantificar el grado de afectación causado por los derrames de hidrocarburos en los sitios identificados como potencialmente contaminados.

---

## **B.2 Análisis de HCT en suelos**

### **B.2.1 Ubicación de sitios y número de muestras**

- **Información Preliminar**

El resultado de los análisis depende en gran medida de la manera en la que se lleva a cabo la toma de las muestras. Es por lo anterior, que se debe consultar previo al muestreo, toda la información que sea posible (las condiciones climatológicas y geográficas de la zona, determinar el tipo de actividades que se realizan en el sitio, revisión de planos, etc).

Para este proyecto, la planeación del trabajo de campo se hizo mediante una visita previa; a las instalaciones de la empresa, cuyos propósitos fueron hacer una revisión documental de la información disponible sobre todos los factores que se relacionan con el problema generado por el manejo de hidrocarburos, y visitar los sitios a ser evaluados. La revisión de información consistió principalmente en:

- I. Revisión de documentos y planos sobre hidrología, geohidrología, geología, topografía y composición de suelos.
- II. Revisión de los planos de las instalaciones que almacenan aceites y combustibles.
- III. Revisión de los procedimientos y prácticas relacionados con el manejo y almacenamiento de aceites, grasas y combustibles,
- IV. Revisión de las deficiencias señaladas en el plan de acción de la auditoría ambiental.

Durante la visita previa a la empresa, se inspeccionaron los sitios que fueron identificados como contaminados durante la Auditoría. De la inspección se pudieron encontrar varios factores, que serían de gran importancia para establecer la estrategia de muestreo. Se pudo confirmar que en estos sitios se presentaban algunas manchas "de aceite" distribuidos en el suelo. En algunos casos, las manchas eran muy aisladas como en el taller de llantas o los depósitos de chatarra, pero en otros, como el taller "la Encantada" y el tanque de combustóleo, se presentaban pequeños charcos de hidrocarburos dispersos por todo el terreno.

Otra observación importante realizada en la inspección en campo fue la determinación de la fuente de contaminación. Esta depende principalmente del tipo de actividades que se realizan en cada sitio. Así mismo, el tipo de contaminante que se pudo encontrar para cada una de las instalaciones inspeccionadas es diferente (véase cuadro 6).

---

Cuadro 6 Actividades y tipo de contaminantes presentes en cada sitio

Sitio	Actividad	Contaminante
<b>Area de mina</b>		
Tanque de diesel en desuso	Almacén de combustible (en desuso)	Diesel
Almacén de chatarra	Disposición de material usado Trnsito de vehiculos	Diesel, grasa y aceite
Polvorin	Trnsito de vehiculos pesados Almacén de combustible	Diesel, grasa y aceite
Almacén de residuos peligrosos	Disposición de material usado Trnsito de vehiculos pesados	Diesel, grasa y aceite
Taller "la Encantada"	Trnsito de vehiculos pesados Almacén de combustible Mantenimiento de vehiculos Disposición de material usado	Diesel, grasa y aceite
<b>Area de peletizado</b>		
Almacén de residuos peligrosos	Trnsito de vehiculos pesados Disposición de material usado	Diesel, grasa y aceite
Tanque elevado de diesel	Trnsito de vehiculos pesados Almacén de combustible	Diesel, grasa y aceite
Almacén de chatarra	Trnsito de vehiculos pesados Disposición de material usado	Diesel, grasa y aceite
Tanque de combustóleo	Almacenamiento de combustible	Combustóleo

Finalmente, de las observaciones realizadas en la inspección previa se pudo averiguar que el tipo de suelo era diferente en cada una de las áreas de la empresa. En el caso de la mina, el suelo es poco profundo y muy rocoso, mientras que en el área de peletizado el suelo es permeable y arenoso. Este criterio sirvió como base para decidir las profundidades a las que serían tomadas las muestras, que permitieran observar un perfil de comportamiento de la migración del contaminante a través del suelo.

- **Selección de sitios y número de muestras.**

Para determinar los puntos por muestrear en cada sitio de los considerados como potencialmente contaminado, se hizo primero una delimitación aproximada de las áreas afectadas. Se analizó la información recabada en la mina y en la planta de peletizado (planos, informes, estudios, registros, etc.) y se hizo una inspección visual de los sitios. También se consideraron simultáneamente aspectos referentes a las características del entorno como el tipo de suelos, los parámetros geohidrológicos, la geología y la topografía del terreno, y por otro lado, se consideraron aspectos técnicos como el tipo de aceites y combustibles que se emplean, la ubicación y construcción de las instalaciones y las condiciones de seguridad existentes. Esto permitió establecer diversos elementos para conocer el comportamiento de los contaminantes. Por ejemplo, las causas de la presencia de los hidrocarburos en el suelo, el tipo de hidrocarburos presentes en cada sitio, la dirección preferencial de la migración del contaminante, etc.

Una vez que se definieron las áreas afectadas, se analizaron varios factores que influyen en el diseño de una plantilla de muestreo. En ésta, fue necesario especificar el número de puntos por evaluar, su ubicación, el número de muestras en cada punto y la profundidad a la que se toma cada muestra. Los factores considerados fueron:

- I. Características del equipo para tomar las muestras
- II. Características del terreno en cada sitio
- III. Geohidrología
- IV. Tipo de hidrocarburos presentes en cada sitio
- V. Observaciones hechas durante la inspección

#### I. Características del equipo para tomar las muestras

El equipo para tomar las muestras fue proporcionado por la misma empresa. Se trata de una perforadora de recuperación inversa marca Tamrock modelo D25KX con broca de 4 3/4" de diámetro, montada sobre camión. Este equipo es utilizado dentro de la empresa principalmente para realizar trabajos de exploración de yacimientos minerales. El alcance que tiene este equipo es de hasta 150 m en roca firme (Véase figura 7).

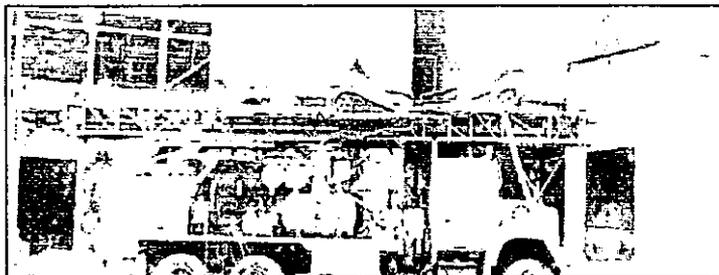


Figura 7 Perforadora de recuperación inversa marca Tamrock

La operación de la perforadora se basa en la recuperación del material barrenado, a través del centro de la barra. El material sube por la tubería concéntrica y sale por una manguera hasta un ciclón donde es recuperado en una caja metálica.

#### II. Características del terreno en cada sitio

El tipo de suelo y las características del terreno son factores que se relacionan directamente con la capacidad de migración del contaminante, por lo que a este punto se le dio mucha importancia. En el área de mina, en los sitios señalados como potencialmente contaminados se observa muy cerca de la superficie (80 a 120 cm) la presencia de roca de origen volcánico; de composición andística; de baja permeabilidad, la topografía del terreno presenta pendientes muy pronunciadas lo que podría favorecer el escurrimiento de los contaminantes si estos llegan a las

---

orillas del cerro. Por otro lado, en la planta de peletizado las condiciones del terreno son distintas. Esta se localiza en un valle en el que predomina el material de aluvión y cuyo espesor es mayor a los 40 m. Esta capa de aluvión es permeable, lo que causa la migración del contaminante. La pendiente del terreno es ligeramente inclinada lo cual reduce el riesgo de escurrimiento de los contaminantes.

### **III. Geohidrología**

En cuanto a las condiciones geohidrológicas, el área que comprende la mina está dentro de la cuenca del río Minatitlán. Sin embargo, la zona de explotación del mineral y las instalaciones de la planta concentradora se encuentran a una elevación promedio de 1,100 m.s.n.m, mientras que el cauce del río Minatitlán está a una elevación de 700 m.s.n.m. Debido a lo anterior, el nivel estático del manto acuífero se encuentra a 5 m de profundidad (GEOEX), por lo que difícilmente el problema de contaminación en las instalaciones de la mina puede representar un riesgo para los cuerpos subterráneos de agua.

En la planta de peletizado, debido a la cercanía con el mar, el manto acuífero está a poca profundidad. En la época de estiaje el nivel estático se puede encontrar a más de 20 m de profundidad, pero durante la época de lluvias es posible encontrarlo a menos de 10 m.

Los patrones hidrológicos, permitieron determinar la dirección a la que preferentemente pudieran ser arrastrados los hidrocarburos derramados, con lo que se logro establecer un bosquejo de los puntos en los que se tomarían las muestras.

### **IV. Tipo de hidrocarburos presentes en cada sitio**

El tipo de aceites, grasas o combustibles utilizados en las actividades que se realizan en cada uno de los sitios identificados como potencialmente contaminados, fue otro factor importante a considerar en la determinación del número y profundidad de muestras por tomar. Esto se debe a que las propiedades del combustóleo, del diesel, de los aceites y de las grasas, son muy diferentes, por ejemplo: en la planta de peletizado, es posible que el diesel derramado migre a través del suelo más fácilmente que el combustóleo; debido a su menor densidad y a las características del terreno.

### **V. Observaciones hechas durante la inspección**

También las observaciones realizadas durante la inspección de los sitios, fueron importantes para diseñar las plantillas de muestreo. En algunos de los sitios, como es el caso del tanque de diesel en desuso, la presencia del combustible alrededor del tanque es aparentemente uniforme; esta característica permite considerar también una distribución uniforme de los puntos a muestrear, con lo cual se puede hacer una evaluación más confiable del grado de contaminación. Un caso distinto es el de los almacenes de chatarra de la mina y de la planta de peletizado; en estos sitios se observan manchas aisladas, producto del escurrimiento de grasa o aceite impregnado en las piezas que allí se depositan. En este caso la distribución de los puntos por muestrear se hizo considerando la ubicación de las manchas y definiendo las áreas que se observan más afectadas.

---

En el caso particular del tanque de combustóleo, la existencia de una fosa enterrada de 2.25 m de profundidad, permite creer en la posibilidad de fugas. Por esto se consideró necesario tomar muestras por debajo de este nivel.

Antes de iniciar el muestreo, se estableció una nomenclatura para identificar cada uno de los puntos que serían evaluados en los diferentes sitios señalados. Esta nomenclatura se formó de siguiente manera:

Definición del área donde se ubica el sitio: MN para la mina y PP para la planta de peletizado.

Definición del sitio. Para lograr esto, se le asignó una clave a cada uno de los sitios por muestrear (véase cuadro 7).

Definición del punto evaluado de acuerdo con las siguientes observaciones:

- Puntos dentro del área visiblemente afectada. Se les asignó un número consecutivo (1, 2, 3, etc.)
- Puntos que pueden ser afectados por el escurrimiento de los contaminantes. Se les asignó las letras ESC (escurrimiento)
- Puntos que se ubican en un área aparentemente limpia y que son tomados como referencia. Se les asignó las letras MR (referencia)

VI. Definición de la profundidad a la que se toma la muestra expresada en centímetros, por ejemplo: 0-50 corresponde a la muestra tomada a partir de los 0 cm hasta 50 cm de profundidad, 280-320 corresponde a la muestra tomada a partir de los 280 cm hasta 320 cm de profundidad.

Cuadro 7 Claves de identificación de los sitios muestreados.

AREA	SITIO	CLAVE
Mina	Tanque de diesel en desuso	TD
MN	Taller de llantas	TLL
	Almacén de residuos peligrosos	RP
	Almacén de chatarras	CH
	Polvorín	PV
	Taller "la Encantada"	TE
Peletizado	Almacén de chatarras	CH
	Almacén de residuos peligrosos	RP
PP	Tanque de combustóleo	TC
	Zona de embarque	E

En conclusión, si se registra una muestra con la clave MNTE3 80-120 esto significa que corresponde al área de mina en el taller "la Encantada", en el punto número 3 y se tomó a una profundidad de 80 a 120 cm y una muestra con la clave PPEMR 0-50 corresponde al área de la planta de peletizado en la zona de embarque, en el punto tomado como referencia y se tomó a una profundidad de 0 a 50 cm.

En cada uno de los puntos se programaron muestras a diferentes profundidades para conocer el comportamiento del hidrocarburo en diferentes estratos. Las profundidades se determinaron con base en la información mencionada anteriormente. En los sitios pertenecientes al área de la mina se propuso la toma de tres muestras en cada punto.

Primera muestra	0 a 50 cm
Segunda muestra	50 a 100 cm
Tercera muestra	100 a 150 cm

Cuadro 8 profundidades a las que fueron tomadas las muestras en el área de mina

En algunos sitios debido a las condiciones del terreno se modificaron las profundidades (como el caso del taller "la Encantada") y algunas muestras se distribuyeron de la siguiente manera:

Primera muestra	0 a 30 cm
Segunda muestra	30 a 80 cm
Tercera muestra de	80 a 120 cm

Cuadro 9 profundidades de las muestras tomadas en el taller "la Encantada"

En la planta de peletizado las condiciones son diferentes a las que prevalecen en la mina, por lo que aquí se decidió realizar el muestreo a mayor profundidad debido a que las características del suelo permiten una mayor migración de los contaminantes.

Primera muestra	0 a 40 cm
Segunda muestra	130 a 170 cm
Tercera muestra	280 a 320 cm
Cuarta muestra	560 a 600 cm

Cuadro 10 Profundidades a las que fueron tomadas las muestras en el área de peletizado.

Basándose en los factores antes señalados y a la información disponible, se ubicaron los puntos en un plano preliminar y se establecieron las profundidades a las que se tomarían las muestras. Pero, al iniciar los trabajos de muestreo se realizaron algunos ajustes, tanto en la ubicación de los puntos como en la profundidad de las muestras, debido a que se tuvieron que hacer algunas consideraciones de carácter operativo: condiciones de seguridad para el equipo de perforación, ubicación de tuberías subterráneas, ductos de luz y drenajes, etc.

\* A esta profundidad únicamente se tomo una muestra.

El número total de muestras que se tomaron en las instalaciones de la empresa, así como la profundidad a la que se tomaron tanto en el área de mina como en el área de peletizado se muestra en el anexo 1.

### B.2.2 Muestreo

En este apartado se describe el procedimiento que se siguió en la toma de las muestras. Esta etapa del proyecto es muy importante, ya que el éxito o el fracaso del análisis de suelos depende de si se obtienen o no muestras representativas y de las operaciones subsecuentes de manejo. En el caso particular de los análisis de hidrocarburos es necesario evitar la contaminación de las muestras, por lo que no se deben mezclar las muestras de distintos puntos, así como también se recomienda tener cuidado en elegir los instrumentos y herramientas con los que se lleve a cabo la toma de muestras (pej: no se recomienda utilizar instrumental de plástico, por que pueden desprender fragmentos, que serian analizados al incorporarse en la muestra y afectarían los resultados del análisis).

Como se mencionó anteriormente las muestras se tomaron con el equipo de perforación Tamrock de 4 3/4" de recuperación inversa. El procedimiento para tomar las muestras fue:

- 1) Barrenación
- 2) Homogeneización y cuarteo
- 3) Envasado y etiquetado
- 4) Conservación

#### 1) Barrenación

El proceso de toma de muestras inicia cuando se ubica el equipo en el punto de muestreo previamente señalado. Después se limpia la superficie del sitio para evitar contaminaciones superficiales de la muestra (residuos de cultivo, abonos, fertilizantes, etc). Finalmente se procede a colocar la perforadora en el sitio elegido. Cabe mencionar que la barrena de la perforadora, fue marcada por la parte externa. Esto servía de referencia para el operador de la perforadora, para conseguir que la muestra fuese extraída de la profundidad deseada (véase figura 8).



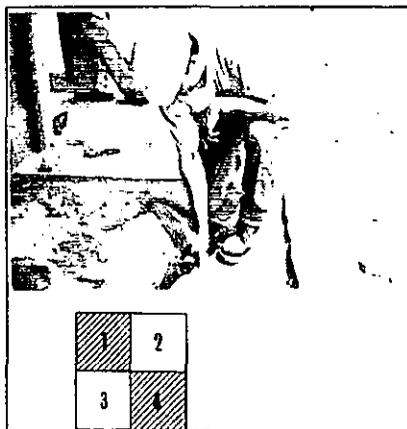
Figura 8 Proceso de barrenado, véase las lonas puestas alrededor de la barrena, para evitar pérdidas de la muestra.

Una vez retirada la muestra, se limpiaba la barra y se purgaba la línea de conducción mediante la inyección de aire a presión. Después de esto se iniciaba un nuevo barrenado para extraer la siguiente muestra.

## 2) Homogeneización y cuarteo.

Las muestras eran recogidas en una caja metálica, en la que desembocaba el ciclón. Después se pasaba la muestra a una lona de 1.5 m x 1.5 m en la que se realizaba la homogeneización del suelo. Durante la toma de las muestras se presentaron algunos problemas, que pueden ser fuentes de error en los análisis. Uno de estos problemas se presentó al momento de extraer la muestra, ya que cuando la barrena entra en el suelo, la capa más superficial es arrojada a los lados, perdiéndose con esto una parte de la muestra. *Lo anterior tiene como consecuencia que la mayor posibilidad de error, suponiendo que se utilicen las técnicas apropiadas de submuestreo, reside en si se toma o no una muestra que sea verdaderamente representativa desde el principio (Chapman, H. 1981, p 13).* Para intentar corregir este problema, se colocaron 3 lonas alrededor de la barrena, en las que se recolectaba el material arrojado por la maquina. El material recogido era incorporado al resto de la muestra para finalmente tomar una muestra representativa. Durante esta etapa del muestreo se retiraba la mayor cantidad posible de piedras o materia orgánica (ramas, pedazos de madera, basura, etc.). Posteriormente se mezclaba uniformemente la muestra, para luego llevar a cabo el cuarteo. Esta técnica consiste en repartir la muestra en muestras parciales. Primero se amontona el material que haya que partir, de forma tal que constituya un cono en el centro de la lona. Se aplasta el cono y se divide a través de su centro con una espátula metálica plana, desplazando cuantitativamente hacia uno de los lados a una mitad. Después cada una de las mitades se vuelve a partir en dos y con los cuatro cuartos se vuelven a formar dos, montones que se cuarteoan (Jackson, M.L. 1982, p 63). En la figura 9 se ve que las porciones 1 y 4 se descartan y las porciones 2 y 3 se juntan nuevamente, se mezclan y se reduce el montón nuevamente en 4 partes. Este proceso se repite hasta obtener una muestra de aproximadamente 200 g.

Figura 9 Toma de la muestra por proceso de cuarteo.



### 3) Envasado y etiquetado.

La mayor parte de las muestras de un suelo se recogen con el fin de realizar una serie de análisis y una vez practicados éstos se desechan. Pero cuando se trata de análisis más largos lo más satisfactorio es colocar las muestras en frascos con tapones roscados y colocar estos en el orden apropiado. Con ello se logra economizar mucho tiempo y ganar en exactitud, con respecto a los resultados que se obtienen por medio de la práctica de dejar que las muestras se acumulen en bolsas de papel en el laboratorio, situación en la que es posible que se produzcan contaminaciones (Jackson, M.L. 1982, p 64). Por ello al tener la muestra final esta era guardada en envases de vidrio transparentes de 250 g. El material se depositaba en el envase y posteriormente se recubría la boca del envase con cinta de teflón para evitar el contacto del material con la tapa y en consecuencia posibles contaminaciones. A continuación se rotulaba una etiqueta con los datos de la muestra de acuerdo a una nomenclatura ya establecida (ver cuadro 7) y se pegaba en el envase. Como medida de seguridad los datos de la muestra también se rotularon en la tapa del frasco (véase figura 10)

Figura 10 Proceso de etiquetado y envasado de las muestras, obsérvese la protección con cinta de teflón para evitar contzaminar las muestras.



### 4) Conservación de las muestras.

La preservación de las muestras se debe realizar lo más pronto posible. Por lo que la preservación en frío es la primera opción elegida para retardar la descomposición de los analitos, si se elige este método de conservación, entonces, de ser posible debèn ser congeladas todas las muestras (Keith, L.H. 1991, p 54). Así, una vez etiquetadas y registradas, las muestras fueron conservadas en hieleras a una temperatura aproximada de 4°C para su posterior transporte al laboratorio, en donde fueron guardadas en un refrigerador a 5°C. (ver fig. 11)

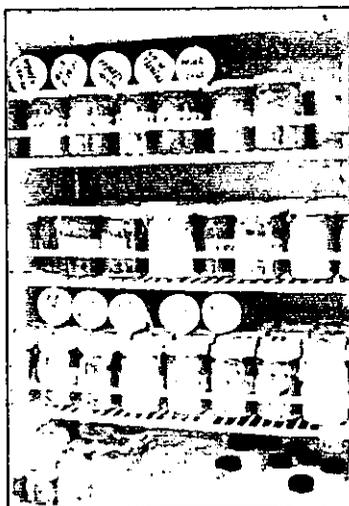


Figura 11 Conservación de las muestras en frío.

### B.3 Cuantificación de HCT en muestras de suelos

#### Material y reactivos.

En este apartado se describe el proceso para la elaboración de las curvas de calibración, el proceso de extracción de los hidrocarburos de las muestras y la obtención del espectro de infrarrojo de las mismas. Los instrumentos, materiales y reactivos fueron:

#### *Instrumentos y materiales.*

- Espectrofotómetro FT-IR marca *Nicolet* modelo *Impact 410*.
- Computadora PC digital marca *Venturis* modelo *FX 5100*.
- Parrilla de calentamiento multicomponente para el aparato *Soxhlet*.
- Aparato de extracción *Soxhlet* (incluye matraz de bola de fondo plano de 250 ml, refrigerante y cámara de extracción)
- Columnas cromatográficas marca *Sigma*.
- Micropipetas de 200-1000  $\mu\text{L}$  y de 1-5 ml marca *Finnpipette*.
- Celdas de cuarzo de 10 mm de espesor.
- Matraces Erlenmeyer de 150 ml
- Matraces aforados de 10 y 25 ml.
- Probetas de vidrio de 100 y 25 ml
- Embudos de vidrio de 70 mm de diámetro.
- Papel filtro suave, tamaño de poro 541
- Papel aluminio.
- Mortero de ágata.
- Cartuchos de extracción (para la cámara de extracción del *Soxhlet*)
- Balanza analítica marca *Sartorius*
- Malla del número 18.

### Reactivos.

- Sulfato de sodio anhidro (cristales) grado reactivo
- *n*-hexano como disolvente de extracción al 99.5 % grado HPLC
- 1,1,2 triclorotrifluoroetano 99.8% grado espectroscópico
- Oxido de aluminio en polvo activo 90 básico para cromatografía en columna.
- Escualano (C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>) 99%.
- Nitrógeno gaseoso grado 4.8
- Acetona 99.5% puro grado analítico (para enjuagar las celdas de cuarzo)
- Diesel, utilizado dentro de la empresa en estudio (lo más libre de impurezas posible)
- Aceite lubricante utilizado dentro de la por la empresa en estudio (lo más libre de impurezas posible)

### B.3.1 Curvas de calibración

Para llevar a cabo el análisis de las muestras de suelo y determinar el contenido de hidrocarburos totales, fue necesario elaborar antes una curva de calibración. Estas curvas son representaciones gráficas de la respuesta del instrumento (tales como absorbancia para absorción electromagnética, corriente en un análisis electroquímico o área de un pico cromatográfico) contra la concentración, masa o volumen de un analito, en las que el reactivo de interés contribuye significativamente a la respuesta del aparato (Smith, W. 1990, p 55). El objetivo de una curva de calibración es garantizar que los datos determinados por las lecturas de los espectros de las muestras de suelo sean fiables, es decir, calibrar todo el método analítico. El proceso de calibración se lleva a cabo utilizando muestras estándares a las que se les determina la concentración de contaminante hasta un grado de exactitud comprendido dentro del límite de sensibilidad del método analítico (Warney, P. 1981, p 305). En el caso de los análisis de hidrocarburos existen dos posibilidades para elaborar una solución estándar. La primera consiste en utilizar el contaminante puro como estándar si es que se conoce la fuente de contaminación. La otra alternativa se utiliza cuando no se conoce la fuente de contaminación con exactitud (como en la mayoría de los casos) y consiste en utilizar escualano (C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>) como estándar (LAFQA. 1998, p 5), lo cual es una alternativa aceptable en el caso de análisis de diesel, aceite mineral y combustóleo. Es recomendable preparar por lo menos cinco soluciones estándar de diferentes concentraciones, por ejemplo: 0.5, 0.3, 0.1, 0.07 y 0.035 mg/ml (para el intervalo entre 500 y 35 ppm).

#### Ejemplo de cálculo (2):

Si se desea preparar una solución estándar de 0.5 mg/ml se deben pesar 12.5 mg del estándar en un matraz aforado de 25 ml en una balanza analítica, y después agregar de 15 a 20 ml de 1,1,2 triclorotrifluoroetano y agitar. Finalmente se llena el matraz con disolvente hasta el aforo.

### Proceso de lectura de los estándares. (véase figura 12)

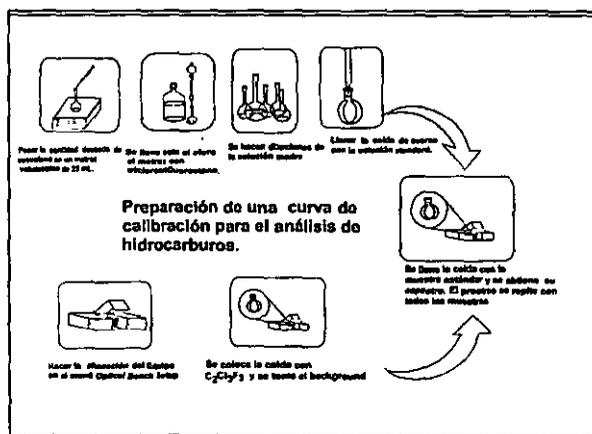
Una vez que ya se prepararon las soluciones, estándar se deben realizar los siguientes pasos en el programa del espectrofotómetro, para poder calcular la concentración de los mismos:

- Colectar un *background* antes de analizar la muestra. Se introduce la celda de cuarzo con 1,1,2 trícloretrifluoroetano.
- Dar un título al espectro.
- Introducir la muestra estándar según lo solicite el programa.
- Esperar hasta que termine la lectura.
- En el menú *process* dar *click* en *Baseline Correct* y corregir manualmente la línea base del espectro obtenido.
- Confirmar en *replacé*.
- Dar *click* en los máximos de los números de onda a  $2958\text{ cm}^{-1}$  y a  $2927\text{ cm}^{-1}$  y  $3030\text{ cm}^{-1}$  y tomar lectura de los valores de absorbancia de estos picos.
- Guardar el espectro en la memoria de la computadora.

Se introducen los valores de los máximos de las bandas de absorción a  $2958\text{ cm}^{-1}$  y  $2927\text{ cm}^{-1}$  en la ecuación 4 y se calcula la concentración de la solución estándar. Para asegurar que los datos fueran lo más exacto posible, se obtuvo por triplicado el espectro de cada una de las muestras estándar y se calculo un valor promedio de concentración, que fue reportado al elaborar la curva de calibración.

Finalmente se construye la curva de calibración insertando los valores en una hoja de cálculo (Microcal Origin o Excell) y ajustando la línea de tendencia de la curva, para obtener los parámetros de la ecuación de una línea recta (pendiente, ordenada en el origen y coeficiente de correlación).

Figura 12 Descripción gráfica del proceso de elaboración de una curva de calibración para el análisis de hidrocarburos. En este proceso debe utilizarse solamente material de vidrio perfectamente limpio y seco.



La calibración con escualano solamente es posible hacerla en el caso de aceites minerales y combustibles pesados como diesel, los cuales tienen un alto contenido de grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ . En el caso de los aromáticos se tiene que utilizar una mezcla estándar adecuada para estos casos.

### Ejemplo de cálculo (3).

Se obtuvieron los siguientes valores al leer el espectro de infrarrojo de una serie de estándares en una celda de cuarzo de 1cm de espesor:

Concentración mg/ml	$E_1$ (CH <sub>3</sub> )	$E_2$ (CH <sub>2</sub> )
0.0000	0.0000	0.0000
0.0372	0.0830	0.0960
0.0651	0.1520	0.1900
0.0930	0.2250	0.2800

Cuadro 11. Resultados de la lectura de los estándares del ejemplo de cálculo 3

Los valores de las absorbancias son insertados en la ecuación 4 para calcular la concentración de los estándares.

$$\text{Concentración} = \frac{1.4}{1\text{cm}} \left( \frac{E_1}{8.3\text{ml mg}\cdot\text{cm}} + \frac{E_2}{5.4\text{ml mg}\cdot\text{cm}} \right)$$

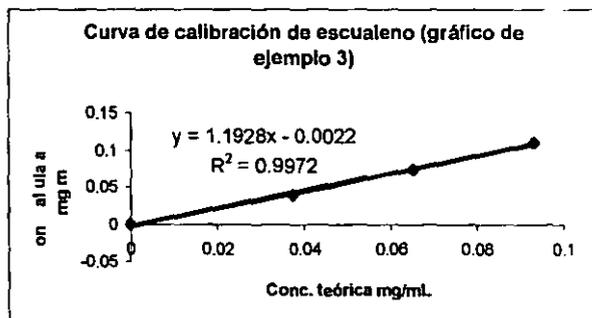
Del cálculo se obtiene que

Valor teórico mg/ml	Valor calculado mg/ml
0.0000	0.0000
0.0372	0.0389
0.0651	0.0749
0.0930	0.1105

Cuadro 12 Resultados de la elaboración de la curva de calibración del ejemplo 3

A continuación se trazan los resultados en una gráfica y se ajusta la línea de tendencia de la curva, obteniendo así una recta (véase fig. 13)

Figura 13 Curva de calibración de escualano. Del ajuste lineal se registran los valores de la ecuación de la recta (pendiente, ordenada en el origen y coeficiente de correlación).



En este ejemplo se obtiene un coeficiente de correlación de 0.9972. A continuación se resuelve la ecuación de la recta para  $x=(y+0.0022)/1.1928$ . En esta ecuación se inserta el valor de la concentración calculada de la muestra.

Conc. Teórica mg/ml	Conc. Calculada mg/ml	Conc. Corregida por la ecuación de la recta mg/ml
0.0000	0.0000	0.0000
0.0372	0.0389	0.0348
0.0651	0.0749	0.0650
0.0930	0.1105	0.0948

Cuadro 13 Resultados finales del ejemplo de cálculo 3.

### B.3.2 Preparación de muestras

En proceso de preparación de las muestras previo a la lectura del espectro se subdivide en las siguientes partes:

- a) Pesar la muestra
- b) Extracción
- c) Eliminación del disolvente
- d) Determinación del contenido de humedad

#### a) Pesar la muestra

Este proceso debe ser realizado con mucho cuidado a pesar de la sencillez que representa, ya que es de gran importancia tener una muestra homogénea y de masa exacta, para realizar los cálculos de concentración de hidrocarburos en el suelo.

En una balanza analítica se pesan 10.00 g de muestra de suelo en una charola pequeña o en un vidrio de reloj. Aquí se debe procurar que la muestra que se pese tenga la menor cantidad posible de piedras, las cuales al ser impermeables, constituyen una fuente de error para el análisis. Por lo anterior es recomendable hacer un tamizado antes de pesar la muestra usando una malla del número 18 de 0.96 mm.

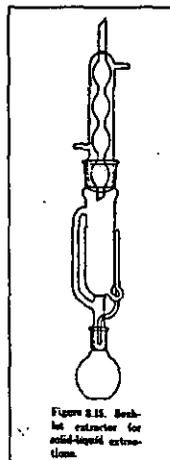
A los 10.00 g de muestra se les agrega 5 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro. Esto se hace con la finalidad de eliminar la humedad, lo que se traduce finalmente en una mejor calidad del espectro de infrarrojo. Debido a que la difusión de los hidrocarburos a través de la materia sólida es un proceso muy lento debe molerse la mezcla de suelo con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , para garantizar que exista un contacto íntimo entre el material sólido y el disolvente durante el proceso de extracción, y así extraer la mayor cantidad de contaminante posible.

## b) Extracción.

La extracción sólido-líquido tiene mayor aplicación en problemas en los que están involucradas muestras biológicas o de origen natural (Morrison, G. 1957, p 98), como suelos y sedimentos. En estos casos se obtiene un extracto que contiene las sustancias de interés. El caso más sencillo de extracción consiste en utilizar un matraz en el que la materia sólida entra en contacto directo con el disolvente y después este es decantado. Esta técnica es muy utilizada cuando se desea separar sales inorgánicas de gran solubilidad de una matriz sólida. En cambio, el proceso de separación de hidrocarburos de una matriz de suelo es más complejo y requiere tiempos considerables, por lo que es preferible un proceso continuo de extracción.

Para separar el contaminante de la matriz de suelo se utilizó el extractor *Soxhlet*, que es uno de los métodos más recomendados por la normatividad (Hasty, Elaine. 1995, p 66) (método EPA 418.1, EPA SW-846 3540 y método DIN 38 409 H18). El extractor *Soxhlet* es un ejemplo clásico de un sistema de extracción por circulación utilizado para la extracción sólido-líquido Véase fig. 14. Este aparato consta de un matraz, una cámara de extracción conectada al matraz por un sistema de sifón y un refrigerante. El matraz se llena con hexano y se deja calentar, en la cámara de extracción (en donde se coloca la muestra de suelo en una cápsula de celulosa) se condensa el hexano y entra en contacto con el sólido. Cuando dicha cámara se llena de disolvente, este cae al matraz nuevamente por el sifón lateral, logrando de esta manera que el disolvente pase repetidas veces a través del sólido al iniciar nuevamente el ciclo (Valcarcel, M. 1990, p 214). Con este tipo de extracción se favorece una mayor extracción del contaminante, debido al largo periodo en el que ambas fases están en contacto y a la extracción continua y repetida del contaminante. En este caso se utilizó hexano para extraer los hidrocarburos, por ser un disolvente no polar y por ser más barato que el triclorotrifluoroetano, pero se debe considerar que también se corre el riesgo de perder compuestos semivolátiles al evaporar el hexano.

Figura 14. Esquema del extractor *Soxhlet*. Consta de un matraz, una cámara de extracción en donde se deposita la muestra de suelo y un refrigerante. Fuente: (Morrison, Frieser. 1957, p 99).



### c) Eliminación del disolvente.

Una vez que la muestra ha estado a reflujo en el *Soxhlet* por lo menos 10 horas, se pasa el extracto hidrocarburo-hexano a un matraz Erlenmeyer de 150 ml. El extracto que se obtiene esta acompañado de impurezas, algunas sales arrastradas y trazas de humedad (ver figura 15).

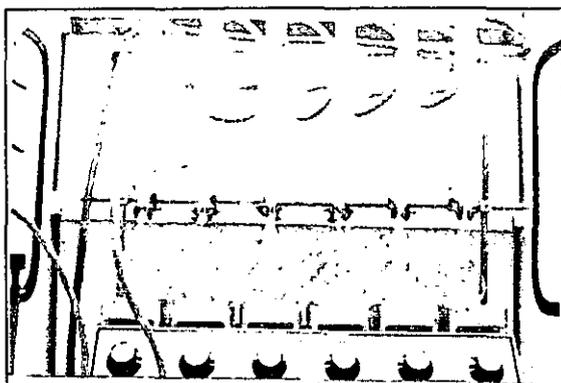


Figura 16. Extracción de muestras (puede verse en el tercer extractor, que la muestra contiene una gran cantidad de impurezas).

Para eliminar todas aquellas sustancias que no sean hidrocarburos de petróleo (tensoactivos, grasas animales, etc.), se utiliza un adsorbente polar. En este caso se utilizó óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) activo con este propósito. Posteriormente se pasa el extracto a través de una columna cromatográfica empacada con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se recibe el extracto libre de impurezas en una probeta de 100 ml y se registra el volumen obtenido de extracto (el volumen del extracto es un parámetro fundamental en los cálculos de concentración de hidrocarburos en la muestra por lo que la lectura debe ser lo más exacta posible).

El siguiente paso consiste en tomar una alícuota de 0.3 ml y depositarla en una celda de cuarzo de 10 mm de espesor. Después el disolvente es eliminado aplicando un flujo continuo de nitrógeno dentro de la celda. Como se dijo en el inciso anterior, en este paso se corre el riesgo de eliminar también algunos compuestos semivolátiles que se desea analizar. Cuando se ha evaporado todo el disolvente, quedan en las paredes de la celda pequeñas manchas de hidrocarburos. Para poder obtener el espectro de infrarrojo es necesario preparar una solución de los hidrocarburos en un disolvente invisible en la región de interés, para lo cual se agregan 3 ml de 1,1,2 triclorotrifluoroetano a la celda de cuarzo y se tapa. En este momento la muestra se encuentra lista para el análisis en el espectrofotómetro.

### d) Determinación del contenido de humedad.

El conocer el contenido de humedad de una muestra de suelo es en si de poco interés, pero su determinación es necesaria para realizar otros cálculos (contenido de sólidos, peso de sustancia seca, etc). Este es el caso del análisis de hidrocarburos en suelos, donde es necesario determinar en base seca el contenido del contaminante en las muestras. Para determinar la humedad no es posible secar

previamente la muestra que se va a analizar, pues se corre el riesgo de perder hidrocarburos volátiles. Esto traería como consecuencia alteraciones en los resultados de los cálculos. Por eso es necesario secar una parte de la muestra y determinar el contenido de humedad de la misma. Existen varios métodos para determinar el contenido de humedad, pero para los análisis de suelos lo más recomendable es determinar la cantidad de masa perdida por secado en un horno eléctrico a una temperatura entre 105 y 110°C durante 8 horas, y posteriormente dejar enfriar en un desecador. Algunas muestras de suelo pierden masa durante el calentamiento por la descomposición de la materia orgánica pero esto no es en realidad una fuente de error muy grande (Hesse, P.R. 1971, p 17-18). El contenido de humedad de las muestras se determinó, pesando 10 g de muestra en cápsulas de porcelana, calentándolas en el horno eléctrico y al final enfriarlas en el desecador. Una vez que la muestra se ha enfriado, se pesan las cápsulas y se determina el % de humedad por diferencia de peso. Los resultados obtenidos se encuentran reportados en el anexo 3 B.

### B.3.3 Análisis espectroscópico

Los extractos de las muestras fueron analizados en un espectrofotómetro con transformación de Fourier (FTIR) de la marca Nicolet modelo Impact 410 (véase figura 16). Este tipo de espectrofotómetros ha sido desarrollado en los últimos años y ha llegado a convertirse en una herramienta muy útil principalmente para el análisis cuantitativo. El objetivo de utilizar un espectrofotómetro de este tipo radica en sus ventajas sobre los espectrofotómetros de infrarrojo dispersivos. En contraste a los aparatos convencionales, los espectrofotómetros FTIR transforman la frecuencia codificada. La radiación llega al detector durante todo el periodo de observación y se produce un interferograma. Lo anterior da como resultado dos ventajas importantes sobre los instrumentos convencionales: Una mayor rapidez de barrido y una mayor energía durante el barrido (Simmons, Milagros. 1991, p 141).

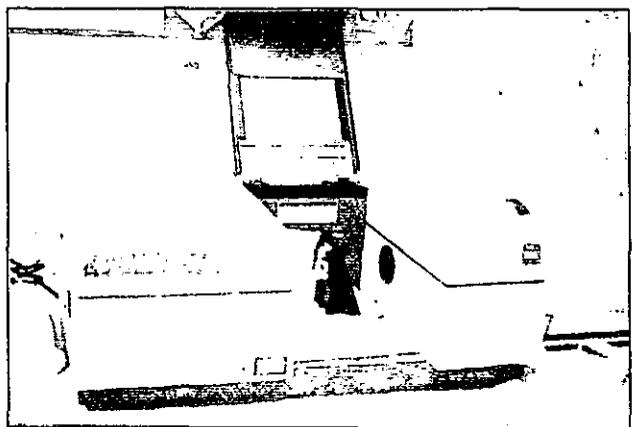


Figura 16 Espectrofotómetro de infrarrojo por transformación de Fourier, marca Nicolet, modelo Impact 410.

Para el análisis de los extractos de las muestras, se realizó el siguiente proceso para la obtención de los espectros:

- 1 Calibración del espectrofotómetro.
- 2 Obtención del espectro de infrarrojo.
- 3 Cálculo de la concentración de hidrocarburos.
- 1 Calibración del espectrofotómetro.

Antes de cada medición en el espectrofotómetro fue necesario calibrar el aparato con la finalidad de eliminar el ruido de fondo, que en el caso de los extractos de hidrocarburos consiste en eliminar el espectro producido por el disolvente en el que se encuentran disuelto el contaminante:

- a) Controlar los parámetros de lectura (*No de scans: 16; resolución: 4; Zerofilling: ninguno; Apodization: Happ-Genzel; formato final: Transmitancia; Background handling: Collect Background every 240 minutes.*

*El número de scans determina cuantos barridos se hacen durante la recolección de datos. Mientras mayor sea el número de barridos menor será el nivel de ruido y las pequeñas absorciones serán más visibles pero el tiempo de lectura será mayor. Para analizar hidrocarburos disueltos en 1,1,2 triclorotrifluoroetano 16 barridos es más que suficiente para obtener un espectro de buena calidad. La resolución del espectro determina que tan cerca pueden estar dos picos y ser identificados como 2 señales diferentes en el espectro final, es decir, a mayor resolución (valor más pequeño) se puede distinguir mejor entre bandas angostas. El nivel de zerofilling corresponde a la forma en la que los datos recolectados son convertidos por el aparato en un espectro por transformación de Fourier. El file Apodization corresponde al método matemático con el cual se va a transformar el interferograma en un espectro de infrarrojo. El formato final es la forma en la que serán presentados los resultados ya sea absorbancia o transmitancia y background handling es el periodo de tiempo durante el cual es válido el background, después de este periodo será necesario preparar otro espectro de fondo.*

- b) Llenar la celda de cuarzo con 1,1,2 triclorotrifluoroetano.
- c) Colectar una señal de *background*.
- d) Esperar hasta que la lectura haya terminado.

## 2 Obtención del espectro de infrarrojo.

Una vez que ya se ha calibrado el aparato se lleva a cabo el proceso de lectura de la muestra:

- a) Dar un nombre o clave al espectro antes de la lectura.
- b) Introducir la celda de cuarzo con la solución, según lo solicite el programa.
- c) Confirmar y esperar hasta que la lectura haya terminado.
- d) Corregir la línea base del espectro en caso de que este presente una deformación de la misma. La línea base son todas aquellas regiones del espectro en las que no existe una absorción significativa. Idealmente la intensidad en esas porciones corresponde a cero absorbancia (100% transmitancia).
- e) Reportar el espectro en % de transmitancia en el menú *process*. Lo anterior se hace para confirmar que el espectro registrado se encuentra en la región óptima de medición entre el 20 y 95% de transmitancia. Las muestras que presentan bandas menores al 20% de transmitancia deben ser diluidas o

\*\* La función *baseline correct* nos permite corregir los pequeños defectos que se presentan en el espectro de infrarrojo causados por la calidad del espectro de fondo, el tipo de accesorios y la forma en que se prepara la muestra. El modo en el que se corrige la línea base consiste en dar *click* en todos los puntos de la línea base del espectro que se desea corregir y reemplazar el espectro original por el espectro corregido.

utilizar una celda de menor espesor, y las que presentan bandas mayores al 95% deben ser concentradas o utilizar una celda de mayor espesor.

- f) Reportar los resultados en absorbancia en el menú *process* y registrar los valores de los máximos de las bandas a  $2958\text{ cm}^{-1}$  y a  $2927\text{ cm}^{-1}$ . En caso de presentarse una banda de absorción a  $3030\text{ cm}^{-1}$  se debe utilizar una curva de calibración elaborada basándose en estándares aromáticos.

#### Cálculo de la concentración de hidrocarburos.

Finalmente, después de obtener el espectro de infrarrojo de los extractos se tienen todos los elementos para poder calcular la concentración de hidrocarburos totales de las muestras.

De cada extracto (véase el procedimiento de extracción en B.3.2) se tomaron tres lecturas, es decir, se obtuvieron tres espectros de infrarrojo corregidos por cada muestra. El analizar cada muestra por triplicado tiene la finalidad de minimizar el error causado por el proceso de la obtención y corrección del espectro, lo que se traduce en una mayor precisión de los datos (Masterson, W. 1976, p 174). De cada espectro se registraron las intensidades de las bandas a  $2927\text{ cm}^{-1}$  y a  $2958\text{ cm}^{-1}$  y se calculó la concentración de hidrocarburos en mg/ml en la solución de la celda.

#### Ejemplo de cálculo (4):

Al analizar la muestra PPE2 0-40cm en el espectrofotómetro de infrarrojo se hicieron tres lecturas y se registraron las siguientes intensidades de absorción (véase anexo 3 A):

Lectura	Absorbancia $2958\text{ cm}^{-1}$	Absorbancia $2927\text{ cm}^{-1}$
1	0.433	0.617
2	0.455	0.637
3	0.441	0.625

Cuadro 14 Absorbancias registradas de las tres lecturas de la muestra PPE2 0-40 cm véase (anexo 3A)

Con estos datos, calcular la concentración de hidrocarburos que había en las celdas. Los valores de las tres lecturas se insertan en la ecuación (4) y se obtiene la concentración de hidrocarburos en la celda<sup>\*\*\*</sup>.

$$\text{Lectura 1} = \frac{1.4}{1\text{cm}} \left( \frac{0.433}{8.3\text{mL}/\text{mgcm}} + \frac{0.617}{5.4\text{mL}/\text{mgcm}} \right) = 0.2330\text{mg} / \text{mL}$$

$$\text{Lectura 2} = \frac{1.4}{1\text{cm}} \left( \frac{0.455}{8.3\text{mL}/\text{mgcm}} + \frac{0.637}{5.4\text{mL}/\text{mgcm}} \right) = 0.2419\text{mg} / \text{mL}$$

$$\text{Lectura 3} = \frac{1.4}{1\text{cm}} \left( \frac{0.441}{8.3\text{mL}/\text{mgcm}} + \frac{0.625}{5.4\text{mL}/\text{mgcm}} \right) = 0.2364\text{mg} / \text{mL}$$

<sup>\*\*\*</sup> Estos valores no están corregidos por curva de calibración

### B.3.4 Resultados experimentales

El trabajo experimental se dividió principalmente en dos partes: La primera parte consistió en la calibración del método y la segunda en el análisis mismo de las muestras. De cada una de las dos etapas experimentales se obtuvieron resultados, los cuales se reportan en este apartado.

#### 1. Curvas de calibración

Para poder determinar la confiabilidad de los resultados de los análisis fue necesario elaborar antes una curva de calibración. Como se mencionó anteriormente (véase B.3.1), existen dos posibilidades para preparar los estándares que posteriormente serán los puntos de la curva de calibración. Si se conoce el tipo de contaminante y se puede conseguir como sustancia pura, se puede utilizar el contaminante mismo como estándar. La otra posibilidad es utilizar como estándar un hidrocarburo de referencia como es el caso del escualano ( $C_{30}H_{62}$ ) si no se conoce el contaminante.

Las muestras que se analizaron provenían de sitios, cuyas fuentes de contaminación principales son:

1. Tanques de almacenamiento de diesel.
2. Tanques de almacenamiento de combustóleo.
3. Talleres en los que se manejan aceites y grasas lubricantes.
4. Tránsito de vehículos y maquinaria pesada y
5. Disposición de aceites como residuo.

Por lo anterior, se consideró que lo más conveniente para el análisis era elaborar diferentes curvas de calibración, cada una correspondiente al tipo de contaminante que pudiera estar presente en la muestra. En consecuencia se elaboraron tres curvas de calibración; una elaborada a partir de estándares de diesel, otra a partir de estándares de escualano y una tercera a partir de una mezcla 1:1 de diesel-aceite lubricante.

#### a) Curva de calibración de diesel.

Esta curva se utilizó en el caso de las muestras tomadas en el sitio del tanque de almacenamiento de diesel en desuso ubicado en el área de mina (clave de sitio: MNTD). Para elaborar esta curva se prepararon cinco muestras estándar (de 0.035, 0.05, 0.07, 0.1 y 0.15 mg/ml). Los estándares se analizaron de acuerdo al proceso descrito en la sección B.3.1 y con los resultados (véase anexo 2) obtenidos se obtuvieron los puntos del cuadro 15 para elaborar la curva de calibración:

Conc. Teórica del estándar mg/ml	Conc. Calculada promedio del estándar mg/ml
0.0000	0.0000
0.0350	0.0322
0.0500	0.0477
0.0700	0.0686
0.1000	0.0967
0.1500	0.1439

Cuadro 15 Resultados del análisis de los estándares de diesel

Con los datos reportados se traza una curva (véase figura 17), a la cual se le aplica un análisis de regresión lineal, para obtener un mejor ajuste de los puntos dispersos a una línea recta. De la ecuación de la línea recta resultante se obtienen los parámetros estadísticos: ordenada en el origen, pendiente y coeficiente de correlación. Aquí X representa la concentración teórica de diesel en mg/ml, Y es la concentración calculada por la ecuación 4 en mg/ml, R es el coeficiente de correlación y SD es la desviación estándar de la curva experimental con respecto a la línea recta final (véase ecuación 5).

Ecuación (5)  
 $Y = -2.8658 \times 10^{-4} + 0.96499X$   
 $R = 0.99984$

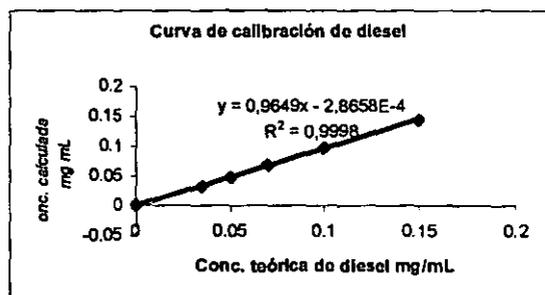


Figura 17 Curva de calibración elaborada con estándares de diesel

#### b) Curva de calibración de escualano.

Inicialmente en el laboratorio se intentó elaborar una curva de calibración de combustóleo para el análisis de las muestras que fueron tomadas cerca del tanque de combustóleo (clave de sitio: PPTC) en el área de peletizado. Desgraciadamente al preparar los estándares se observó que el combustóleo contenía una gran cantidad de partículas que eran insolubles en 1,1,2 triclorotrifluoroetano (medio de solución para el análisis en el espectrofotómetro). Lo anterior dio como resultado una curva de calibración de combustóleo, cuya forma se alejaba por mucho de un comportamiento lineal. Bajo estas circunstancias se decidió elaborar otra curva de calibración a partir de estándares de escualano que sustituyera a la anterior. Para elaborar esta curva se prepararon siete soluciones estándar (0.035, 0.05, 0.07, 0.1, 0.15, 0.2 y 0.25 mg/ml), las cuales se analizaron en el espectrofotómetro y con los resultados (véase anexo 2) se obtuvieron los puntos del cuadro 16 para elaborar la curva de calibración.

Conc. teórica del estándar mg/ml	Conc. calculada promedio del estándar mg/ml
0.0000	0.0000
0.0350	0.0369
0.0500	0.0512
0.0700	0.0781
0.1000	0.1244
0.1500	0.1533
0.2000	0.2020
0.2500	0.2601

Cuadro 18 resultados del análisis de los estándares de escualano.

De igual forma se trazó una gráfica con estos puntos (véase figura 18); se aplicó el análisis de regresión lineal; y de la ecuación de la línea recta resultante se calculó la ordenada en el origen, pendiente y coeficiente de correlación. En este caso particular se obtuvieron los siguientes valores de dichos parámetros:

Ecuación (6)  
 $Y=0.00413+1.02107X$   
 $R=0.99603$

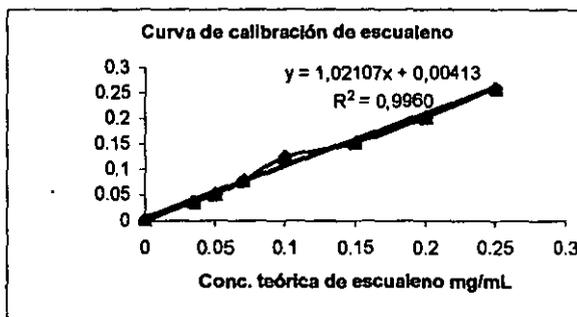


Figura 18 curva de calibración elaborada con estándares de escualano.

c) Curva de calibración a partir de una mezcla 1:1 diesel-aceite lubricante.

En los demás sitios como los depósitos de chatarra, almacén de residuos peligrosos, el polvorín, la zona de embarques y el taller "la Encantada" existe la posibilidad de encontrar tanto diesel como aceite lubricante contaminando al suelo. Esto se debe al tipo de actividades que se realiza en estos sitios (el tránsito de vehículos, labores de mantenimiento, manejo de residuos, etc). Por lo anterior se consideró conveniente elaborar una curva de calibración a partir de estándares de una mezcla de diesel con aceite, ya que resultaba difícil determinar con certeza el tipo de contaminante presente en el suelo. Esto tiene como ventaja el poder identificar indistintamente ambos contaminantes en una muestra.

Para elaborar esta curva se prepararon 10 estándares distintos (0.01, 0.02, 0.03, 0.035, 0.05, 0.07, 0.1, 0.15, 0.2 y 0.25 mg/ml). Al igual que las otras curvas se analizaron los estándares en el espectrofotómetro y con los

resultados (véase anexo 2), se obtuvieron los siguientes puntos para elaborar la curva de calibración.

Conc. teórica del estándar Mg/ml	Conc. calculada promedio del estándar mg/ml
0.0000	0.0000
0.0100	0.0096
0.0200	0.0182
0.0300	0.0288
0.0350	0.0394
0.0500	0.0455
0.0700	0.0737
0.1000	0.1076
0.1500	0.1542
0.2000	0.2099
0.2500	0.2521

Cuadro 17 resultados del análisis de los estándares de la mezcla 1:1 diesel-acéte.

Al igual que en los otros dos casos anteriores se trazó una gráfica con estos puntos (véase figura 19), se aplicó el análisis de regresión lineal y de la ecuación de la línea recta resultante se obtuvo; la ordenada en el origen, pendiente y coeficiente de correlación. En este caso particular se obtuvieron los siguientes valores:

Ecuación (7)  
 $Y = -2.45109 \times 10^{-4} + 1.02918X$   
 $R = 0.99915$

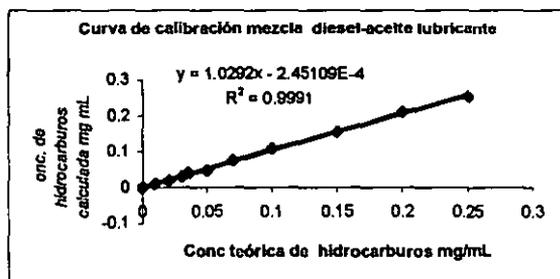


Figura 19 curva de calibración elaborada con estándares de mezcla diesel/ac lubricante.

En la figura puede verse que para elaborar esta curva de calibración se añadieron tres puntos; correspondientes a 0.01, 0.02 y 0.03 mg/ml. Al analizar estos estándares se observó que sus espectros presentaban % de transmitancia mayores al 80% (esto no es recomendado por la norma DIN 38-409 H18). A pesar de todo estos puntos se encuentran no muy alejados de la linealidad, por lo que se consideró que en esta región todavía es válido el método analítico. Es por eso que se decidió incluir estos resultados dentro de la curva de calibración. Con esto se obtiene un espectro más amplio en el que se puede determinar la concentración de hidrocarburos.

## 2 Resultados de los análisis de las muestras.

Durante la etapa de análisis de las muestras de suelo se obtuvo un extracto de cada una. Del extracto se tomaron tres alícuotas diferentes, que serían posteriormente analizadas en el espectrofotómetro (véase B.3.2 y B.3.3). Del análisis con el espectrofotómetro se calculó la concentración de hidrocarburos en la celda (mg/ml) y se corrigió este valor. Para ello se utilizó la curva de calibración correspondiente a dicha muestra. Con la concentración *corregida* se calculó la concentración en ppm dando como resultado un valor promedio a partir de las tres lecturas de cada muestra.

Otro factor que debe considerarse es el contenido de humedad de las muestras, ya que en todos los cálculos propuestos para el análisis de hidrocarburos no es tomado en cuenta este parámetro. Por lo anterior todos los resultados de los análisis son reportados tanto en base húmeda como en base seca (véase proceso de secado en la sección B.3.2).

### Ejemplo de cálculo (5):

Del ejemplo 4 de la sección B.3.3 se obtuvieron los siguientes valores de concentración de hidrocarburos al analizar el extracto de la muestra PPE2 0-40 cm (véase anexo 3A).

Lectura	Concentración de hidrocarburos en la celda (mg/ml)
1	0.2330
2	0.2419
3	0.2364

Cuadro 18 resultados del ejemplo de cálculo 4 de la sección 3.2.3.

De esta muestra se pesaron 10 g y se obtuvo un volumen de extracto de 101 ml, del cual se tomaron tres diferentes alícuotas de 0.3 ml en la celda de cuarzo, se eliminó el disolvente y se añadieron 3 ml de triclorotrifluoroetano para poder leer en el espectrofotómetro (véase el procedimiento de preparación de las muestras en la sección B.3.2). Calcular con los datos anteriores la concentración promedio en ppm de hidrocarburos en esta muestra de suelo si se sabe que contenía 3.14% de humedad.

Primero se deben insertar los valores de concentración calculada del cuadro 18 en la ecuación de la recta de la curva de calibración que corresponda a la muestra PPE2 0-40 cm (Ecuación 7), para obtener un valor corregido de concentración.

$$\text{Concentración corregida} = \frac{\text{Concentración calculada (Ec 4) mg/ml} + 2.45109 \times 10^{-4} \text{ mg/ml}}{1.02918}$$

$$1) \text{ Concentración corregida} = \frac{0.2364 \text{ mg/ml} + 2.45109 \times 10^{-4} \text{ mg/ml}}{1.02918} = 0.2300 \text{ mg/ml}$$

$$2) \text{ Concentración corregida} = \frac{0.2330 \text{ mg/ml} + 2.45109 \times 10^{-4} \text{ mg/ml}}{1.02918} = 0.2266 \text{ mg/ml}$$

$$3) \text{ Concentración corregida} = \frac{0.2419 \text{ mg/ml} + 2.45109 \times 10^{-4} \text{ mg/ml}}{1.02918} = 0.2353 \text{ mg/ml}$$

Con los valores de concentración corregida, se obtiene la concentración de hidrocarburos en ppm que hay en la muestra de suelo (ecuación 8):

$$\text{Ecuación (8)} \quad \text{Concentración (ppm)} = \frac{\text{Concentración corregida (mg/ml)} \times \text{vol} \times \text{Fd}}{M}$$

Donde,

vol = volumen del extracto obtenido después del proceso de extracción  
ml

Fd = es el factor de dilución

M = masa de muestra de suelo que se analizó kg

Lectura 1

$$\text{Concentración (ppm)} = \frac{0.2266 \text{ mg/ml} \times 101 \text{ ml} \times 10}{0.01 \text{ kg}} = 22890 \text{ mg/kg} = 22890 \text{ ppm}$$

Lectura 2

$$\text{Concentración (ppm)} = \frac{0.2353 \text{ mg/ml} \times 101 \text{ ml} \times 10}{0.01 \text{ kg}} = 23763 \text{ mg/kg} = 23763 \text{ ppm}$$

Lectura 3

$$\text{Concentración (ppm)} = \frac{0.2300 \text{ mg/ml} \times 101 \text{ ml} \times 10}{0.01 \text{ kg}} = 23226 \text{ mg/kg} = 23226 \text{ ppm}$$

Finalmente se obtiene el valor promedio de la concentración de hidrocarburos en la muestra PPE2 0-40 cm en base seca:

$$\text{Promedio base seca (ppm)} = \frac{22890 + 23763 + 23226}{3} = 23293 \text{ ppm} \times 0.9686 = 22562 \text{ ppm}$$

Sobre la base del ejemplo anterior se llevó a cabo el cálculo de la concentración de hidrocarburos para cada muestra de suelo y los resultados se encuentran reportados en el anexo 3A y 3B.

### B.3.5 Tratamiento estadístico de los datos

En química analítica se clasifican los errores en determinados e indeterminados, los primeros pueden ser evitados y por lo regular son causados por averías del aparato, errores del método, etc. Los errores indeterminados no pueden ser evitados, ya que existen por la propia naturaleza del dato medido. Por ejemplo, dificultad para leer una escala, ligeras fluctuaciones de la temperatura (Bauer, E.L. 1974, p 2), etc. El fin principal de un análisis químico es estimar el verdadero valor de alguna propiedad (en este caso, el contenido de hidrocarburos en una muestra de suelo), pero a pesar de todo siempre existen pequeñas variaciones en la manipulación. Es por eso que la precisión del análisis está limitada y sólo puede ser mejorada por el perfeccionamiento del método y realizando varias repeticiones. El perfeccionamiento del método se logra después de haber realizado pruebas previas y determinar las posibles fuentes de error del mismo y logrando evitarlas (usando disolventes de alta pureza, usando matraces aforados en vez de matraces Erlenmeyer, etc.). El objetivo de las repeticiones es observar que tanto difieren entre sí los valores que se obtienen (ya que pocas veces se hacen más de dos lecturas y muy raras veces más de cuatro o cinco), y a partir de estos obtener un valor "promedio" o media aritmética. Al obtener un promedio de las lecturas se está usando intuitivamente las leyes de la probabilidad, y con esto se logra obtener una buena estimación del valor verdadero. Es por eso que a cada muestra se le determinó el contenido de hidrocarburos totales por triplicado, incluso a los estándares.

Otro problema que se presenta siempre que se utilizan técnicas analíticas instrumentales, es conocer que tanto puede detectar el aparato la presencia del compuesto que nos interesa y hasta que punto el valor de la concentración obtenida es confiable. Es por lo anterior que es imperativo calcular el límite de detección (LOD = *limit of detection*) y el de cuantificación (LOQ = *limit of quantitation*) del método analítico que se emplea. El primero se define como la concentración mínima de analito que puede ser detectada por el instrumento mientras que el LOQ se define como la concentración mínima donde las mediciones se vuelven cuantitativamente significativas (Keenan, T. 1988, p 79).

#### I. Determinación del límite de detección.

Matemáticamente se define al límite de detección como el punto en el que la señal del analito  $S_x$  excede el nivel de ruido  $S_b$  con un límite de confianza del 99% (ecuación 9).

$$S_x - S_b = k_d \sigma_b$$

Ecuación 9

Donde  $k_d$  es una constante cuyo valor se recomienda que sea de 3 y  $\sigma_b$  representa la desviación estándar de la señal del blanco, es decir, el LOD está localizado a  $3\sigma_b$  por encima de la señal del blanco  $S_b$ . Tomando como base el anterior argumento, se puede calcular los valores de  $S_b$  y  $\sigma_b$  y en consecuencia LOD utilizando el método de regresión lineal, ya que, si se asume que la desviación estándar  $\sigma_{yx}$  de la regresión de una curva es igual a  $\sigma_b$  y que el valor de la ordenada en el origen es un valor estimado a  $S_b$  (Smith, W. 1990, p 30); entonces, en una curva de calibración el valor de la señal (en este caso la concentración corregida)

queda determinada por  $S_1 + 3\sigma_{yx}$ . Dicho valor de  $\sigma_{yx}$  se puede obtener de la ecuación 10:

$$\sigma_{yx}^2 = \frac{1}{n-2} \sum (Y - Y_c)^2$$

Ecuación 10 Para calcular la desviación estándar de la regresión.  
Fuente : (Yamano, T. 1970, p 404)

Donde,  $\sigma_{yx}^2$  es la varianza de la población y cuya raíz cuadrada representa la desviación estándar de la regresión, n es el número de puntos, Y es la lectura de concentración calculada en mg/ml de la curva, y  $Y_c$  es la concentración corregida por medio de la ecuación de la recta en mg/ml (véase el anexo 4). Con  $\sigma_{yx}$  se calcula la concentración corregida ( $C_{corr}^*$ ) en el LOD, y de ahí se determina la concentración teórica en el límite de detección  $C_{100}^*$  al insertar  $C_{corr}^*$  en la ecuación de la recta obtenida por regresión lineal. Finalmente se obtuvieron estos dos parámetros estadísticos para cada una de las tres curvas reportadas:

(a)  $\sigma_{yx}$  de la curva de calibración con estándares de diesel.

$$\sigma_{yx} = \sqrt{\frac{4.0217 \times 10^{-6}}{4}} = 0.0010$$

$$C_{corr}^* \text{ (mg/ml)} = -2.8658 \times 10^{-4} + 3 \times 0.0010 = 0.0027 \text{ mg/ml}$$

$$C_{100}^* \text{ (mg/ml)} = \frac{0.0027 \text{ mg/ml} + 2.8658 \times 10^{-4} \text{ mg/ml}}{0.9649} = 0.0030 \text{ mg/ml}$$

(b)  $\sigma_{yx}$  de la curva de calibración con estándares de escualano

$$\sigma_{yx} = \sqrt{\frac{434.7923 \times 10^{-6}}{6}} = 0.0085$$

$$C_{corr}^* \text{ (mg/ml)} = 0.00413 + 3 \times 0.0085 = 0.0296 \text{ mg/ml}$$

$$C_{100}^* \text{ (mg/ml)} = \frac{0.0296 \text{ mg/ml} - 0.00413 \text{ mg/ml}}{1.0210} = 0.0249 \text{ mg/ml}$$

(c)  $\sigma_{yx}$  de la curva de calibración con estándares de mezcla 1:1 diesel/aceite.

$$\sigma_{yx} = \sqrt{\frac{125.2161 \times 10^{-6}}{9}} = 0.0037$$

$$C_{corr}^* \text{ (mg/ml)} = -2.4511 \times 10^{-4} + 3 \times 0.0037 = 0.0108 \text{ mg/ml}$$

$$C_{100}^* \text{ (mg/ml)} = \frac{0.0108 \text{ mg/ml} + 2.4511 \times 10^{-4} \text{ mg/ml}}{1.0292} = 0.0107 \text{ mg/ml}$$

## II. Determinación del límite de cuantificación LOQ.

En cuanto al límite de cuantificación LOQ, este se define matemáticamente como

$$S_r S_b = k_q \sigma_b$$

Ecuación 11. Fuente : (Yamano, T. 1970, p 405)

Donde  $k_q$  es una constante cuyo valor mínimo se recomienda sea 10, por lo que el LOQ se encuentra a  $10\sigma_b$  veces por encima del nivel de ruido  $S_b$ , y se puede decir que es la concentración mínima, en la que se empieza a observar datos precisos y confiables en una curva de calibración. Si se sigue el mismo procedimiento de cálculo que en el punto anterior, entonces se puede determinar la concentración corregida en el LOQ  $C_{\text{corr}}^{**}$  y en consecuencia la concentración teórica en el LOQ  $C_{\text{teo}}^{**}$  para cada una de las curvas de calibración.

### (a) Curva de calibración con estándares de diesel

$$C_{\text{corr}}^{**} \text{ (mg/ml)} = -2.8658 \times 10^{-4} + 10 \times 0.0010 = 0.0097 \text{ mg/ml}$$

$$C_{\text{teo}}^{**} \text{ (mg/ml)} = \frac{0.0097 \text{ mg/ml} + 2.8658 \times 10^{-4} \text{ mg/ml}}{0.9649} = 0.0103 \text{ mg/ml}$$

### (b) Curva de calibración con estándares de escualano

$$C_{\text{corr}}^{**} \text{ (mg/ml)} = 0.00413 + 10 \times 0.0085 = 0.0891 \text{ mg/ml}$$

$$C_{\text{teo}}^{**} \text{ (mg/ml)} = \frac{0.0891 \text{ mg/ml} - 0.00413 \text{ mg/ml}}{1.0210} = 0.0832 \text{ mg/ml}$$

### (c) Curva de calibración con estándares de mezcla 1:1 diesel/aceite.

$$C_{\text{corr}}^{**} \text{ (mg/ml)} = -2.4511 \times 10^{-4} + 10 \times 0.0037 = 0.0367 \text{ mg/ml}$$

$$C_{\text{teo}}^{**} \text{ (mg/ml)} = \frac{0.0367 \text{ mg/ml} + 2.4511 \times 10^{-4} \text{ mg/ml}}{1.0292} = 0.0358 \text{ mg/ml}$$

continuación se resume todos los parámetros obtenidos en esta sección:

Curva	Límite de detección		Límite de cuantificación	
	Conc. corregida	Conc teórica	Conc. corregida	Conc teórica
Diesel	0.0027 mg/ml	0.0030 mg/ml	0.0097 mg/ml	0.0103 mg/ml
Escualano	0.0296 mg/ml	0.0249 mg/ml	0.0891 mg/ml	0.0832 mg/ml
Diesel/aceite	0.0108 mg/ml	0.0107 mg/ml	0.0367 mg/ml	0.0358 mg/ml

Cuadro 19 Resultados del tratamiento estadístico aplicado al método analítico

## **B.4      *Discusión de resultados***

### **Curvas de calibración**

Los resultados arrojados por los análisis de las muestras estándar de las curvas de calibración han demostrado la importancia de éstas como medio de evaluación del método analítico; ya que al presentar la curva un comportamiento lineal, se comprueba la precisión del análisis y mientras más se acerque el valor calculado al valor teórico de concentración de los estándares más exacto será el método.

En el caso de la curva de calibración elaborada a partir de estándares de diesel se puede ver que la linealidad de esta es constante a pesar de que solamente consta de seis puntos y que la concentración calculada de las soluciones de referencia no se aleja por mucho de la concentración teórica de los estándares.

Para el análisis de las muestras provenientes del tanque de combustóleo, se decidió elaborar una curva de calibración con soluciones de concentración conocida de este material. Al analizarlas se pudo observar que la concentración calculada, por medio de la ecuación 4, se alejaba mucho de la concentración teórica de los estándares de referencia. Esto se debió principalmente a que el combustóleo con el que se prepararon las soluciones de referencia contenía una gran cantidad de material insoluble, con lo que alteraba la concentración real de combustóleo del estándar. Por lo anterior, se decidió sustituir esta curva por otra elaborada con estándares de escualano. Esta nueva curva arrojó resultados satisfactorios para el análisis aunque no presentó un comportamiento lineal tan constante como el de la curva de diesel.

Basándose en lo anterior podemos afirmar que para el análisis de hidrocarburos, lo más adecuado es preparar las curvas de calibración a partir de estándares del contaminante que se desea determinar. Esto no significa que no se pueda utilizar otro estándar como el escualano o que los resultados sean erróneos al usar la misma curva de calibración para todos los análisis. Con esto se busca solamente perfeccionar el método y que el resultado sea lo más parecido posible al comportamiento real del contaminante.

En el caso de la curva elaborada a partir de estándares de una mezcla 1:1 diesel-aceite, se analizaron más muestras estándar, cuya concentración (0.0100, 0.0200 y 0.0300 mg/kg) es más pequeña que las de los demás estándares de las otras curvas. Al realizar el análisis espectrofotométrico de estas muestras, se registró una intensidad de absorción mucho menor a la recomendada por el método analítico ( $T > 80\%$ ). A pesar de lo anterior, los cálculos de la concentración de estas muestras por medio de la ecuación 4 fueron satisfactorios, ya que no se alejaban por mucho del valor teórico de las muestras (véase cuadro 20). Debido a lo anterior se decidió incluir estos puntos en la elaboración de la curva de calibración aun cuando la señal registrada no correspondía al intervalo recomendado por el método analítico.

**Cuadro 20** Resultados del análisis de las muestras estándar agregadas a la curva de calibración de la mezcla 1:1 diesel-aceite

Conc. Teórica mg/ml	Conc. Calculada mg/ml	Desviación
0.0100	0.0096	4 %
0.0200	0.0182	9%
0.0300	0.0288	4%

### Análisis de las muestras

Los resultados finales obtenidos del análisis de las muestras de suelo fueron muy diferentes dependiendo de las características del sitio. En general se encontró que las muestras analizadas en el área de mina seguían un patrón común. La muestra más superficial era la que presentaba una mayor concentración de hidrocarburos totales, mientras que a mayor profundidad, la concentración de hidrocarburos en las muestras era mucho menor. Esto se debe principalmente a que el suelo en esta área es muy rocoso y poco permeable, evitando con esto la filtración de los hidrocarburos a mayores profundidades. Otra característica de los resultados, fue que al analizar las muestras se encontró que las muestras provenientes de sitios de mayor tránsito de vehículos y maniobras, como el taller "la Encantada" y el polvorín eran las de mayor contenido de hidrocarburos, mientras que en sitios de disposición final de residuos como el depósito de chatarra y el taller de llantas, la concentración en las muestras no era tan alta. Este comportamiento se puede explicar al tener en cuenta que en estos sitios se realizan maniobras, en las que ocurren derrames de combustible de los vehículos o como el caso del taller "la Encantada", donde se dispersaba el aceite usado de la rampa de mantenimiento de grúas, sobre el terreno.

En cuanto a los resultados de los análisis de las muestras de peletizado, se pudo encontrar un comportamiento similar a las muestras del área de mina. Sin embargo a mayor profundidad la concentración de hidrocarburos era menor pero no se alejaba mucho del valor de la muestra superficial. Lo anterior se debe a que el suelo de esta área es más arenoso y permeable que en el área de mina, lo cual favorece a la migración del contaminante hacia el subsuelo. Esto da como resultado, que todavía a profundidades de hasta 6 m se detecten concentraciones considerables de hidrocarburos (muestra PP TC3 560-600). A pesar de esto, se pudo confirmar que en algunos sitios como el PP TC5, PP TC7 y PP TC9 las muestras no seguían este comportamiento, sino que a mayor profundidad, la concentración de hidrocarburos es mayor que la de la muestra más superficial. Esto se debe principalmente a que en estos sitios se han realizado maniobras de excavación (allanamiento de caminos, drenajes y zanjas, instalaciones nuevas, limpieza de caminos, etc.), con lo cual el material superficial es removido y el material más profundo se extrae y es depositado en la superficie del terreno. Con lo anterior se provoca que el material menos contaminado quede expuesto y el suelo contaminado con hidrocarburos quede oculto.

Además se encontró que en las muestras PPTC 2 0-40 y PPTC 2 280-320 la concentración de hidrocarburos era tan pequeña, que al ser corregida este valor con la curva de calibración, se obtuvieron valores negativos. Esto significa que en estas

---

muestras el valor real de concentración de hidrocarburos se encuentra por debajo del límite de detección de la curva.

Finalmente, puede observarse, que la mayoría de los resultados de las muestras son muy diferentes a los reportados para las muestras analizadas durante la auditoria (cuadro 2). A pesar de que estas últimas fueron tomadas en los mismos sitios muestreados, la concentración de hidrocarburos fue mucho menor para estas muestras que para las analizadas durante el presente proyecto. Esto puede explicarse al tener presente que las muestras tomadas en la auditoria fueron preparadas para su análisis, extrayendo los hidrocarburos por el método de agitación. Este método no es muy recomendable porque no se consigue una separación total del contaminante. Esto se debe a que este no es un proceso de separación continuo como lo es el extractor *soxhlet*.

---

## C Conclusiones

Los resultados obtenidos al aplicar el método DIN 38 409-H18 para determinar hidrocarburos totales en suelos, indican que es una alternativa aceptable. Esto se debe a que el método es sencillo, reproducible y exacto:

- El método es sencillo, ya que el proceso de preparación de las muestras y el análisis espectrofotométrico de las mismas requiere de un número menor de operaciones que los métodos cromatográficos, aunque el proceso de extracción de los hidrocarburos requiere de un lapso similar en todos los casos (aprox. 10 horas).
- El método es reproducible, ya que al analizar los datos de los triplicados se observa que los resultados son equivalentes. De hecho, los valores de las lecturas antes de restar el valor de la línea base de los espectros son idénticos, que en la mayoría de los casos cae dentro del límite de confianza (véase anexo 4B).
- El método es exacto, ya que al analizar las soluciones de referencia se encontró que el valor calculado era similar a la concentración teórica del estándar. Esto se comprueba al ver que el % de error va de 2.0-8.0%; para la curva de diesel, de 1.0-24.4%; para la curva de escualano y de 0.4-12.57%; para la curva de la mezcla diesel/aceite (véase anexo 2).

Es más efectivo al utilizar un equipo *soxhlet* para extraer los hidrocarburos del suelo, que agitando la muestra con el disolvente. Esta conclusión se obtuvo al comparar los datos obtenidos por agitación y por extracción en *soxhlet*, ya que los primeros resultaban consistentemente más bajos que los segundos (cuadro 2).

Por lo tanto, puede afirmarse que el método propuesto es adecuado para determinar, en forma general y rápida, el contenido de hidrocarburos en suelos. Sin embargo, este método no se recomienda para un análisis más específico de algún compuesto en particular, como los hidrocarburos derivados de benceno (BTEX) o los compuestos poliaromáticos. En este caso es necesario aplicar otras técnicas más selectivas y sensibles como la cromatografía de gases.

Se recomienda que este método puede ser utilizado en México como "método normalizado". No obstante, para su aplicación es necesario establecer los límites máximos permisibles de hidrocarburos totales tomando en cuenta las características de los diferentes tipos de suelo existentes en la República mexicana, y el uso que se le da al terreno contaminado. La peligrosidad de los hidrocarburos en un suelo, están relacionados a la alteración de las funciones del mismo, especialmente su fertilidad y, con la contaminación de cuerpos de agua o atmósfera. Por lo tanto, para establecer valores máximos permisibles en suelos que determinen el límite en que se pone en riesgo a la población o ambiente es necesario considerar la degradación y adsorción de los hidrocarburos, que son los factores que determinan la capacidad amortiguadora del suelo para controlar su acumulación y/o transporte. Estos fenómenos dependen principalmente de las siguientes características del suelo: textura, porcentaje de materia orgánica, humedad, complejo de adsorción inorgánico, microorganismos, vegetación y temperatura.

Se considera importante que la empresa en estudio realice un estudio para determinar los métodos de restauración adecuados, y se establezca un experimento controlado para medir el destino del hidrocarburo ya que es importante demostrar en cada operación de restauración que no se contamina la atmósfera u otro medio. Asimismo, se debe determinar la capacidad de amortiguamiento de los suelos para apoyar con datos el establecimiento de los límites máximos permisibles de HC a nivel regional.

---

## Apéndice

### 1) Descripción del proceso

En 1972 comenzaron las obras para la construcción de la planta de molienda y concentración, y la planta de peletizado. Tres años después inició su operación con una capacidad instalada de 1.5 millones de toneladas anuales. Debido a la creciente demanda de pellets se realizaron nuevas obras para duplicar la capacidad, las cuales se concluyeron en 1979 y actualmente se opera al 97% de la capacidad (Instituto de Geografía, UNAM. 1991, p 2).

El hierro en su estado natural se encuentra como varias especies mineralógicas con estados de oxidación diferentes. Entre estas especies se encuentran la hematita, óxido de Fe (III) con fórmula  $Fe_2O_3$  y la magnetita  $Fe_3O_4$ , que es una mezcla de óxido de Fe (II) y Fe (III) de color negro, metálico; con pequeñas cantidades de Mn, Ni, Cr y Ti (Chesterman, Ch. 1994, p 417). Estas dos especies pueden encontrarse en el área de explotación de la mina. Sin embargo, el mineral que básicamente se aprovecha en el proceso es la magnetita. Una vez que es extraído, se concentra y posteriormente se transporta por gravedad, utilizando dos ferrodutos (con un diámetro de 9 y 11 in), a la planta peletizadora donde el concentrado se procesa para elaborar pellets, que constituyen el producto final y sirve como materia prima para la producción de acero.

#### • Proceso en el área de mina

##### I. Exploración

La exploración consiste en el descubrimiento, estudio y caracterización del yacimiento. En esta actividad se realizan perforaciones con barrenación de diamante para obtener un núcleo del subsuelo. De este núcleo se identifican diversas características geológicas de la roca y además se toman muestras de mineral que se envían a laboratorio para determinar su contenido de hierro magnético. Con base en los resultados del análisis de las muestras se obtiene información sobre la ubicación, tamaño del yacimiento, y composición del mineral.

##### II. Descapote

El descapote es la remoción del material estéril para exponer el mineral. Para remover el material estéril, se realizan barrenos con una perforadora rotatoria, estos barrenos son cargados con un explosivo elaborado a base de una mezcla de nitrato de amonio y un 6% de diesel, que al detonar fragmenta el material. La roca fragmentada se transporta en camiones con capacidad de 50, 120 y 170 ton y se deposita en zonas cercanas al área de explotación.

---

\* A la operación de detonación para fragmentar el material estéril o el mineral se le llama "voladura"

---

### III. Explotación del mineral

Una vez que queda expuesto el mineral para su extracción, nuevamente se realizan barrenados procurando cerrar la plantilla de barrenos para obtener fragmentos con tamaño menor o igual a 70 cm. Los barrenos son cargados con el explosivo —de nitrato de amonio y diesel— y con una emulsión explosiva (iniciador). El mineral fragmentado se carga en los camiones y se transporta al patio de almacenamiento de mineral o se envía directamente a la planta preconcentradora.

### IV. Trituración y preconcentración magnética

El proceso de concentración inicia con la reducción del tamaño de los fragmentos de mineral. De un promedio de 70 cm de diámetro, el mineral es reducido hasta un tamaño no mayor de 20 cm. Lo anterior se logra usando una quebradora giratoria de cono.

El mineral triturado se manda al proceso de preconcentración en seco. Allí, por medio de poleas magnéticas, se separa el mineral con alto contenido de magnetita del material estéril. El material rechazado es expulsado por fuerza centrífuga y se acumula en un *terrero* cercano a la planta. El mineral preconcentrado se almacena en el patio donde se clasifica de acuerdo a su composición para su posterior alimentación al proceso de concentración.

### V. Molienda y concentración magnética

El proceso de concentración comienza cuando el mineral húmedo entra en un molino autógeno, en el que las partículas de mayor tamaño al mismo tiempo que se fracturan; funcionan como bolas de molino.

De este primer paso de molienda se generan dos productos, la gravilla y los materiales finos. La gravilla se somete a una selección magnética mediante una patea, para recircular el material que contiene hierro, mientras que el resto se envía a un *terrero* de gravilla contiguo al *terrero* de material estéril. La suspensión de partículas finas (pulpa de mineral) pasa a una etapa primaria de separación, en la que se utilizan dos tambores magnéticos rotatorios. El resto de la suspensión (que no es magnética) se envía a un tanque sedimentador primario de *colas*. Las partículas seleccionadas se clasifican y separan por tamaño mediante hidrociclones.

La separación en los hidrociclones se realiza en dos pasos en serie: el material fino que sale del primer batería de hidrociclones alimenta a la segunda batería de hidrociclones, y el material fino de esta segunda batería es enviado a la etapa secundaria de concentración magnética. Los materiales gruesos que salen de las dos baterías de hidrociclones se mandan a una segunda etapa de molienda con un

---

\*\* Término usado para describir los depósitos de material estéril que acompaña al yacimiento de mineral y que se desecha por carecer de valor comercial.

Las colas se denominan al lodo residual que no es magnético.

molino de bolas. El producto de esta etapa de molienda se recircula a los hidrociclones.

La etapa secundaria de separación también se realiza en tambores magnéticos. En este paso, el mineral magnético (al que se le llama *concentrado*) se transporta al concentrador de pulpa para finalmente ser enviado por el ferroduto hacia la planta de peletizado. El material no magnético va al sedimentador de *colas* y después al espesador, donde finalmente se manda a la presa de *jales*<sup>\*\*\*\*</sup>.

En los tanques concentradores de pulpa se sedimentan las partículas suspendidas, hasta que se alcanzan las características requeridas para su envío por el ferroduto (67% de sólidos y densidad de 2.08 g/cm<sup>3</sup>). Posteriormente, se pasa a un tanque con agitación mecánica en donde se agrega una solución de hidróxido de calcio y sulfito de sodio, con lo que se evita la sedimentación y la corrosión del ferroduto.

- **Proceso en el área de peletizado.**

El *concentrado* llega por el ferroduto a la planta de peletizado y es recibido en el llamado *tanque Marcona* que funciona como almacén. A partir de este momento inician las etapas de elaboración del producto final.

- I. Remoción de humedad

Del *tanque Marcona* se manda el *concentrado* a un tanque espesador donde se regula la densidad de la pulpa y se elimina parte del agua del *concentrado*. El agua se recupera y se utiliza en el proceso.

Del espesador se manda la pulpa a unos tanques agitadores y de allí pasa a los filtros de vacío. En estos filtros se elimina la mayor cantidad del agua (prácticamente el 90 %). El *concentrado* queda con una humedad del 9 a 10 % en promedio. El *concentrado* todavía húmedo pasa a un homogenizador y después se envía a unas tolvas, donde es almacenado para alimentar a los discos peletizadores.

- II. Peletizado

Los discos peletizadores son unos discos inclinados, que operan por el principio de "bola de nieve". El *concentrado* cae dentro de ellos y el giro de los mismos hace que el *concentrado* se aglomere en forma esférica. El peso está directamente relacionado al volumen, y la adhesión al área superficial. Conforme la bolita crece, disminuye la relación área/volumen hasta que gana el peso sobre la adhesión y el *pellet* es expulsado del disco por fuerza centrífuga.

A los *pellets* que salen de los discos se les denomina *pellets* "verdes" y son manejados a través de bandas transportadoras hacia una criba de rodillos donde se separan los *pellets* mayores a 16 mm (5/8 in) y menores a 6.35 mm (1/4 in), para luego reciclarlos a los discos peletizadores. El producto clasificado entre 16 mm y 6.35 mm es alimentado en los hornos de cocción.

---

\*\*\*\* El *jal* es el nombre que recibe el materia estéril de desecho cuando sale de la planta para su disposición final.

### III. Cocción

En esta etapa, se distribuyen los *pellets* verdes en una parrilla que pasa a lo largo de los hornos. El horno se divide en zonas que realizan el secado y endurecimiento del producto, mediante flujos de aire caliente ascendentes y descendentes a diferentes temperaturas. Para esta operación se emplea una mezcla de aire y **combustóleo**. Una fracción de los *pellets* ya cocidos es recirculada para formar con ellos una cama protectora sobre la parrilla que impide que el calor de la reacción de oxidación de la magnetita afecte a la parrilla.

### IV. Clasificación

Los *pellets* cocidos son transportados mediante una banda a un sistema de clasificación de tamaño. Esta clasificación se hace por medio de una criba. En este equipo se efectúa también un lavado de los *pellets* con agua de proceso para enfriarlos y para evitar el desprendimiento de polvo. En la clasificación se separan tres tamaños diferentes: *pellets* de diámetro mayor o igual a 10 mm, *pellets* de diámetro menor de 10 mm pero mayor o igual a 6 mm y los de diámetro menor a 6 mm. Una parte de los de mayor tamaño es la que es recirculada al horno para formar la cama protectora. La parte restante, junto con los *pellets* de tamaño intermedio, son mandados a un almacén. La fracción de menor tamaño se manda a un molino de bolas y el producto se recircula al proceso.

### V. Almacenamiento y embarque

En el almacén se clasifica el producto de acuerdo a sus especificaciones. De allí, por medio de bandas se manda a la zona de embarque. El producto puede ser transportado por ferrocarril o por barco. En el primer caso los *pellets* son cargados directamente en las góndolas de ferrocarril; en el segundo, se cargan en camiones que los llevan hasta el puerto para posteriormente embarcarlos.

Los *pellets* son el producto principal de todo el proceso, ya que son los que tienen valor comercial. Además dentro del proceso de explotación y concentración del mineral se generan productos de desecho: los terreros (materiales sólidos producto de las labores de descapote y explotación del yacimiento), que son acumulados en sitios cercanos a los sitios de explotación y los *jales* (partículas suspendidas derivadas del proceso de concentración), que son enviados a una presa de *jales* donde se depositan.

## 2) Medio físico, biológico y socioeconómico de la zona de estudio

### Medio físico

El área de mina se encuentra en la parte Norte de la provincia fisiográfica de la Sierra Madre del Sur. Esta provincia se encuentra representada por dos subprovincias; una de ellas, en la que se ubica el área de estudio, es conocida como la Sierra de la Costa de Jalisco y Colima o también como la región montañosa occidental.

En cuanto a la hidrología de la zona, podemos mencionar que el estado de Colima se caracteriza por presentar cauces de ríos de trayectorias cortas, debido a la cercanía de la región costera con respecto a las áreas montañosas. A esta región pertenece la cuenca del río Minatitlán-Marabasco-Cihuatlán. Específicamente el río Minatitlán se encuentra a 3 km en línea recta del área de explotación del yacimiento. También cerca de la mina se encuentra el arroyo las Mulas, con una corriente intermitente, presente sólo durante la temporada de lluvias, y el arroyo las Truchas; con corriente permanente, los cuales son afluentes del río Minatitlán.

El régimen de corrientes superficiales de la zona es variable debido, principalmente, a la influencia que ejercen los ciclones en los meses de agosto a octubre. La temporada de lluvias se presenta, generalmente desde junio hasta octubre, con volúmenes y frecuencias máximas en el mes de septiembre. El período de estiaje comúnmente comprende de noviembre a mayo.

En cuanto al suelo, en esta zona predominan en extensión superficial los Litosoles, que son suelos limitados en profundidad por roca continua dura dentro de los 10 cm de profundidad, que se presentan en zonas montañosas o superficies planas de roca (FitzPatrick, E.A. 1987, p 289). Este tipo de suelo se encuentra cubriendo la zona de explotación del mineral de hierro y laderas abruptas; además tienen características muy variables (color, dureza, etc), proporcionadas principalmente por los materiales que los forman; y su susceptibilidad a la erosión incrementa con la pendiente. Debido a que la explotación del mineral es a cielo abierto el suelo original del sitio ha sido removido y en la zona donde se ubican las instalaciones y los caminos se ha puesto un recubrimiento con material de relleno.

En cuanto al clima de la zona se tiene registro sobre la precipitación total anual, la cual es de 1673.4 mm, presentándose la mayor concentración en verano, principalmente en los meses de junio a octubre, mientras que los meses con menor cantidad son febrero, marzo y abril. La temperatura media anual en Minatitlán es de 23.5 °C.

El área de peletizado se localiza en una zona cuyo relieve está representada por pequeños valles, con pendientes poco pronunciadas, limitados por la bahía de Manzanillo y cerros con elevaciones no mayores a los 800 msnm. Las instalaciones de la planta están sobre el valle de Jalipa-Tapeixtles a menos de 100 msnm, limitado al sur por la bahía de Manzanillo y al Este por el Cerro Prieto y el Cerro Milpillas. Este valle está constituido por suelos de origen aluvial, lacustre, conglomerados y areniscas semiconsolidados. Los primeros están compuestos por

\* Se refiere a la temporada de sequías

---

partículas que van de finas a gruesas. Los conglomerados y areniscas están formados principalmente por fragmentos de rocas ígneas ácidas. Estos suelos se caracterizan por una permeabilidad media a alta.

El clima de la zona se clasifica como cálido subhúmedo con lluvias en verano, con una precipitación en la época de estiaje menor a 60 mm. Se registra menos de un 5 % de lluvia invernal con respecto a la precipitación total anual.

La temporada de lluvias comprende los meses de junio a octubre, siendo septiembre el mes más lluvioso debido a los frecuentes ciclones que llegan a las costas de Manzanillo. La precipitación total anual es de 1,012 mm. La temperatura media anual es de 26.5 °C, con temperaturas más altas en julio y las más bajas en marzo.

### Medio biológico

El área de mina se localiza dentro de la provincia biótica conocida como Nayarit-Guerrero, en la que el medio biológico es muy diverso y abundante. Las condiciones climáticas, el relieve y el suelo son los principales factores que influyen en la diversidad y la distribución de la vegetación. Las comunidades que ahí se presentan son: selva baja caducifolia, selva mediana subcaducifolia, matorral espinoso y bosque de encino. La selva subcaducifolia se caracteriza por el dominio de árboles, con altura menor a los 15 m, que pierden casi por completo sus hojas durante la época de seca del año. La selva mediana subcaducifolia se distingue porque una parte de las especies que la componen pierde sus hojas durante la época seca del año, y por encontrarse en cañadas húmedas y en zonas de altitud mayor a los 1200 msnm. El matorral espinoso está conformado por un estrato arbóreo de entre 4 y 7 m de alto cuyos componentes están provistos con espinas, que crecen en suelos de buen drenaje y con poca precipitación. El bosque de encino es un tipo de vegetación característico de las zonas montañosas de México, con árboles cuya altura varía entre 2 y 30 m.

En cuanto a la fauna, las aves son el grupo con mayor número de especies en la zona (158), entre las que se encuentran la codorniz y la paloma de alas blancas; seguido por los mamíferos (con 65 especies), como ardillas y armadillos, en tercer lugar se encuentran los reptiles (58 especies) como serpientes y finalmente los anfibios (20 especies). Además, cerca de la mina se encuentran los límites de la reserva de la biosfera de la Sierra de Manantlán, que es el hábitat natural de especies animales y vegetales amenazadas e incluso es el hogar de especies vegetales endémicas.

El área de peletizado se encuentra en una zona, donde la distribución de la vegetación está fundamentada principalmente en los rasgos fisonómicos de distintos factores como el clima y el tipo de suelo. Al Norte y Noroeste de la bahía de Manzanillo se observan zonas de agricultura de temporal, entre las que se puede mencionar el cocotero, limón, plátano y mango. Una forma biológica común de la

---

---

zona son las cactáceas columnares y candelabriformes. En los márgenes de las lagunas se encuentra la presencia de manglar y vegetación halófila\*\*.

La fauna terrestre de la zona esta comprendida por animales de talla pequeña; como reptiles, aves y pequeños mamíferos. Un rasgo característico de las zonas de las lagunas de la Costa de Colima es la presencia de aves migratorias que anidan en las zonas de vegetación más densa. Cabe mencionar, *que a 5 km del centro de la ciudad de Manzanillo se encuentra el estero "Valle de las Garzas", el cual fue declarado santuario para aves el 28 de marzo de 1980 (Gobierno del Edo. de Colima. 1982, p 15-16).*

### Medio socioeconómico

El área de mina se localiza en el municipio de Minatitlán, que en 1995 registro una población de 8,200 habitantes. En 1990 de los 2,200 habitantes que conforman la población económicamente activa del municipio, el 37% se dedicaba a la agricultura y el 29% a la minería.

En las inmediaciones de la mina se encuentra el Poblado Peña Colorada que en 1995 registro 1,219 habitantes. El poblado de Minatitlán, cabecera de municipio, con 4,009 habitantes, se localiza a 5 km, al oeste y en el vive un número importante de los trabajadores de la mina.

El municipio de Minatitlán cuenta con 138.5 km de carreteras. El 68% de la red municipal se compone de caminos rurales o vecinales revestidos, mientras que las ramas principales conforman el 16.2%, las vías secundarias el 14.4% y el restante 1.4% lo constituyen caminos vecinales de terracería.

El área de peletizado se localiza en el municipio de Manzanillo, que en 1995 registró un total de 108,600 habitantes, cifra que equivale al 22.2% de la población del estado de Colima. La población económicamente activa del municipio fue en 1995 de 29,700 habitantes.

El municipio de Manzanillo cuenta con 328.3 km de carreteras, que constituyen el 20.6% del total del estado de Colima, cuenta además con 1 aeropuerto internacional, 17 oficinas postales y 6 oficinas de telégrafos.

En cuanto a las actividades agrícolas, el municipio de Manzanillo cuenta con 83,474.7 hectáreas destinadas a la producción rural, equivalente al 21.0% del total estatal. Entre los principales cultivos podemos mencionar al limón, el mango, plátano, sorgo y maíz. Dentro de las actividades ganaderas, existen en el municipio 1851 unidades de producción con actividades de cría y explotación de animales, las cuales se enfocan principalmente hacia el ganado bovino, equino y aves de corral.

---

\*\* Este tipo de vegetación es característico de suelos con un alto contenido de sales solubles, por lo que absorben el agua con dificultad..

---

## Bibliografía

1. Bauer, E.L. Manual de estadística para químicos. Alhambra. Madrid 1974. 188 pp.
2. Bermejo, Fco. Química analítica general, cuantitativa e instrumental vol 2. Paraninfo, Madrid (6ª Edición 1991), 1991, 1213 pp.
3. Calabrese Edward J, Kosteck Paul T., Hydrocarbon Contaminated Soils and Grund Water volume 2. Lewis Publishers, Inglaterra 1991. 558 pp.
4. Calabrese Edward J, Kosteck Paul T., Hydrocarbon Contaminated Soils and Grund Water volume 1. Editorial Lewis Publishers, Inglaterra 1992. 558 pp.
5. Calabrese, Edward J, Koster P.T. Petroleum contaminated soils Vol 2. Lewis Publishers Inc. Chelsea Michigan, 1990.
6. Castellán, G. W. Físicoquímica. SITESA, México (2ª Edición en español 1987), 1057 pp.
7. Chapman, Homer D; Pratt, Parker F., Métodos de análisis para suelos, plantas y aguas. Trillas, México 1981. Pag 13.
8. Chesterman, Charles W; Knopf, Alfred A. National Audubon Society Field guide to North American rocks and minerals. Chanticleer Press, New York (13ª edición 1994).850 pp.
9. Connell, Des W. Chemistry and ecotoxicology of pollution. John Wiley and Sons, USA 1984. 442 pp.
10. Cruz, Diana; Chamizo, Jose; Garritz, Andoni. Estructura atómica. Un enfoque químico. Fondo Educativo Interamericano, México 1986, 820 pp.
11. Manual Brigada de emergencia, área mina. México, Mayo 1990. Pag 3
12. Deutsches Institut für Normung, Deutsche Norm DIN 38 409 "Bestimmung von Kohlenwasserstoffen", Alemania, 1981. 11 pp.
13. Deutsches Institut für Normung. Deutsche Norm 38 407 "Bestimmung von Benzol und einige Derivativen mittels Gaschromatographie". Alemania, 1991. 36 pp.
14. Environmental Protection Agency U.S, Petroleum hidrocarbons, total recoverable, Method 418.1 Modified. Methods for chemical analyses of water and wastes, revised 1983. EPA 600/14-79/020. 1979. 3 pp.
15. FitzPatrick E.A. Suelos su formación, clasificación y distribución. Compañía Editorial Continental, México (3ª edición, 1987).430pp
16. George Bill, Mc Intyre Peter, Infrared Spectroscopy. Ed John Wiley & Sons. Nueva York USA 1990. 537 pp.
17. Gobierno del estado de Colima. Evaluación ecológica para promover la rehabilitación del estero "Valle de las Garzas". México 1982. 37 pp
18. Gouw T. H, Guide to modern methods of instrumental analysis. Editorial John Wiley & Sons, USA (1972).495 pp.
19. Hasty Elaineie, Revesz Robert, Total petroleum hydrocarbon determination by microwave solvent extraction. American Laboratory, february 1995, páginas 66-73.
20. Hesse P.R. A textbook of soil chemical analysis. John Murray Publishers. Great Britain 1971. 520 pp.
21. Instituto de Geografía- Facultad de Química, UNAM. Evaluación de las afectaciones al ambiente relacionadas con las actividades del CMBJPC S.A. de C.V. México 1991, pag 2.

22. Instituto de Geografía, UNAM. Propuesta de la Auditoria. México D.F. Diciembre de 1996. Pag 4. 119pp.
23. Jackson, M.L. Análisis químico de suelos. Ediciones Omega, Barcelona (4ª edición, 1982). 662 pp.
24. Keith, Lawrence H. Environmental Sampling and analysis: A practical guide. Lewis Publishers. USA 1991. 143 pp.
25. Keenan Taylor John. Quality assurance of chemical measurements. Lewis Publishers, USA (3ª edición, 1988). 328 pp.
26. Laboratorio de análisis físicos y químicos del ambiente. Instituto de Geografía. Standard Operation Procedure Standardarbeitsanweisung SOP 3-Nr 24 "Bestimmung des Mineralölkohlenwasserstoff-Gesamtgehaltes mit dem FT-IR Spektrophotometer Nicolet-Impact 410". Ciudad Universitaria, México D.F. 1998. 16 pp.
27. Laboratorio de análisis físicos y químicos de ambiente. Informe de la Auditoria Ambiental voluntaria. Volumen 2, Septiembre 1997.
28. Masterson, William, Slowinski, Emil. Matemáticas para químicos. Editorial Interamericana. México 1976.231 pp.
29. Morcillo, J; Orza, J.M. Espectroscopía: Estructura y aspectos técnicos. Alhambra, Madrid 1972. 287 pp
30. Morrison George H, Frieser Henry, Solvent Extraction in Analytical Chemistry. Editorial John Wiley & Sons. USA 1957. 269 pp.
31. Morrison T. Morrison, Boyd N. Robert, Química Orgánica. Fondo Educativo Interamericano, México (2ª Edición en español, 1985). 1375 pp.
32. Nicolet Instrument Corporation, Impact FT-IR spectrometers optical bench user's guide, USA 1995. 88 pp.
33. Nicolet Instrument Corporation, User's Guide Nicolet Impact 410. USA, 1996.
34. Reeve Roger N. Environmental Analysis. Ed John Wiley & Sons. Great Britain 1994. 263 pp.
35. Rivero, Octavio; Ponciano, Guadalupe; González, Simón. Los residuos peligrosos en México. Ed. Juan Pablos S.A., México 1996. 127 pp.
36. Schomburg Gerhard. Gas Chromatography. Ed VCH (Verlagsgesellschaft). Germany 1990. 309 pp.
37. Silverstein, R.M., Bassler, G.C. y Morrill, T.C. Spectrometric identification of organic compounds, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1981 pag 91
38. Simmons Milagros S. Hazardous waste measurement. Lewis Publishers. USA 1991, 315 pp.
39. Skoog, D.A; West, D.M. Análisis Instrumental. Mc Graw Hill, México (2ª Edición, 1992).
40. Smyth W. Franklin. Analytical chemistry of complex matrices. Ed Wiley Teubner, Alemania 1990. 213pp.
41. Storch, J.M. Fundamentos de la cromatografía de los gases. Alhambra, Madrid (2ª Edición, 1975) 209 pp.
42. Valcárcel Cases M, Gómez Hens A., Técnicas Analíticas de Separación. Ed Reverté S.A., Barcelona 1990. 778 pp.
43. Warney Peter O., Análisis de los contaminantes del aire. Editorial Paraninfo. Madrid 1981. 366 pp.
44. Willard Hobart, Merritt Lynne. Instrumental methods of analysis, sexta edición. Ed Van Nostrand Company. USA 1981. 1030 pp.
45. Yamano, Taro. Statistics, an introductory analysis. Ed Harper&Row sexta edición. New York 1970, pag 404.

**Anexo 1 Número total de muestras tomadas, durante el trabajo de campo.**

**Muestras tomadas en la mina**

SITIO	PUNTOS A MUESTREAR	No. MUESTRAS POR PUNTO	PROFUNDIDADES (cm)	No. TOTAL DE MUESTRAS
Tanque de diesel en desuso	1	1	0-50	1
Tanque de diesel en desuso	2, 3, 4, 5	3	0-50, 50-100, 100-150	12
Tanque de diesel en desuso	Escurrimiento	3	0-50, 50-100, 100-150	3
Taller de llantas	1, 2, 3	3	0-50, 50-100, 100-150	9
Taller de llantas	Escurrimientos	1	0-50	1
Taller de llantas	Referencia	3	0-50, 50-100, 100-150	3
Almacén de residuos peligrosos	1	1	0-50	1
Almacén de residuos peligrosos	2	2	0-50, 50-100	2
Taller La Encantada	1, 3, 5	3	0-30, 30-80, 80-120	9
Taller La Encantada	2, 4,	2	0-30, 30-80	4
Taller La Encantada	6, 7, 8, 9	3	0-30, 30-80, 80-120	12
Taller La Encantada	10, 11	1	0-50	2
Taller La Encantada	Lodo rampa lavado	1	superficial	1
Taller La Encantada	Referencia	1	0-30	1
Polvorín	1	1	0-20	1
Polvorín	2, 3,	2	0-50, 50-100	4
Polvorín	4	1	0-50	1
Polvorín	Escurrimiento	2	0-50, 50-100	2
Almacén de chatarras	1, 2, 3	1	0-50	3
<b>Total de muestras en mina</b>				<b>72</b>

**Muestras tomadas en la planta de peletizado**

SITIO	PUNTOS A MUESTREAR	No. MUESTRAS POR PUNTO	PROFUNDIDADES (cm)	No. TOTAL DE MUESTRAS
Fosa de combustóleo	1, 2, 4, 5, 6, 7, 8	3	0-40, 130-170, 280-320	21
Fosa de combustóleo	3	4	0-40, 130-170, 280-320, 560-600	4
Tanque de combustóleo	9, 10, 11	3	0-40, 130-170, 280-320	9
Tanque de combustóleo	12, 13	1	0-50	2
Tanque de combustóleo	14, 15	3	0-40, 130-170, 280-320	6
Zona de embarque	1, 2, 3	3	0-40, 130-170, 280-320	9
Almacén de residuos peligrosos	1, 2, 3	3	0-40, 130-170, 280-320	9
Almacén temporal de chatarras	1, 2, 3	2	0-40, 130-170	6
<i>Total muestras de suelo contaminado</i>				66
<i>Muestras de referencia</i>	<i>Zona de embarque Referencia</i>	1	0-65	1
<b>Total de muestras en peletizado</b>				69

**Anexo 2 Resultados de las lecturas de los estándares, para la elaboración de las curvas de calibración. (véase sección 3.2.1)**

**Resultados de los análisis de los estándares elaborados a partir de diesel.**

Conc. Teórica del estándar mg/mL		Absorbancia 2958 cm <sup>-1</sup>	Absorbancia 2927 cm <sup>-1</sup>	Concentración calculada mg/mL	Conc. Calculada promedio mg/mL	% de error promedi
0.0000	1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0
	2	0.0000	0.0000	0.0000		
	3	0.0000	0.0000	0.0000		
0.0350	1	0.0560	0.0850	0.0314	0.0322	8.0
	2	0.0592	0.0871	0.0325		
	3	0.0600	0.0880	0.0329		
0.0500	1	0.0900	0.1350	0.0501	0.0477	4.6
	2	0.0900	0.1290	0.0486		
	3	0.0810	0.1190	0.0445		
0.0700	1	0.1210	0.1830	0.0678	0.0686	2.0
	2	0.1360	0.1930	0.0729		
	3	0.1180	0.1750	0.0652		
0.1000	1	0.1710	0.2580	0.0957	0.0967	3.3
	2	0.1880	0.2630	0.0985		
	3	0.1740	0.2570	0.0959		
0.1500	1	0.256	0.3870	0.1430	0.1439	4.0
	2	0.259	0.3850	0.1435		
	3	0.2630	0.3890	0.1452		

**Resultados de los análisis de los estándares elaborados a partir de escualano**

Conc. Teórica del estándar mg/mL		Absorbancia 2958 cm <sup>-1</sup>	Absorbancia 2927 cm <sup>-1</sup>	Concentración calculada mg/mL	Conc. Calculada promedio mg/mL	% de error promedio
0.0000	1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0
	2	0.0000	0.0000	0.0000		
	3	0.0000	0.0000	0.0000		
0.0350	1	0.0590	0.1100	0.0384	0.0369	5.4
	2	0.0550	0.1010	0.0354		
	3	0.0570	0.1060	0.370		
0.0500	1	0.0730	0.1360	0.0475	0.0512	2.4
	2	0.0800	0.1490	0.0521		
	3	0.0820	0.1550	0.0540		
0.0700	1	0.1130	0.2090	0.0732	0.0781	11.57
	2	0.1200	0.2270	0.0791		
	3	0.1250	0.2360	0.0822		
0.1000	1	0.1560	0.2900	0.1010	0.1244	24.4
	2	0.1770	0.3420	0.1180		
	3	0.1240	0.2780	0.0929		
0.1500	1	0.2410	0.4580	0.1590	0.1533	2.2
	2	0.2020	0.3750	0.1310		
	3	0.2670	0.4850	0.1700		
0.2000	1	0.3150	0.6090	0.2110	0.2020	1.0
	2	0.2740	0.5800	0.1965		
	3	0.2800	0.5940	0.2010		
0.2500	1	0.3780	0.7260	0.2519	0.2601	4.0
	2	0.3720	0.7800	0.2649		
	3	0.3660	0.7790	0.2636		

**Resultados de los análisis de los estándares elaborados a partir de una mezcla 1:1 diesel-aceite lubricante.**

Conc. Teórica del estándar mg/mL		Absorbancia 2958 cm <sup>-1</sup>	Absorbancia a 2927 cm <sup>-1</sup>	Concentración calculada mg/mL	Conc. Calculada promedio mg/mL	% de error promedio
0.0000	1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0
	2	0.0000	0.0000	0.0000		
	3	0.0000	0.0000	0.0000		
0.0100	1	0.0172	0.0286	0.0103	0.0096	0.4
	2	0.0134	0.0231	0.0082		
	3	0.0174	0.0285	0.0103		
0.0200	1	0.0306	0.0507	0.0183	0.0182	9.0
	2	0.0304	0.0508	0.0183		
	3	0.0301	0.0505	0.0182		
0.0300	1	0.0460	0.0774	0.0278	0.0288	4.0
	2	0.0491	0.0819	0.0295		
	3	0.0486	0.0814	0.0293		
0.0350	1	0.0710	0.1100	0.0404	0.0394	12.57
	2	0.0640	0.0950	0.0354		
	3	0.0790	0.1130	0.0426		
0.0500	1	0.0810	0.1400	0.0499	0.0455	9.0
	2	0.0720	0.1230	0.0440		
	3	0.0690	0.1200	0.0427		
0.0700	1	0.1200	0.2100	0.0746	0.0737	5.3
	2	0.1250	0.2160	0.0770		
	3	0.1180	0.1920	0.0696		
0.1000	1	0.1830	0.3160	0.1120	0.1076	7.6
	2	0.1730	0.2920	0.1048		
	3	0.1890	0.2870	0.1062		
0.1500	1	0.2510	0.4390	0.1561	0.1542	2.8
	2	0.2520	0.4430	0.1573		
	3	0.2590	0.4080	0.1494		
0.2000	1	0.3470	0.6250	0.2205	0.2099	4.9
	2	0.3350	0.5780	0.2063		
	3	0.3530	0.5540	0.2030		
0.2500	1	0.4200	0.7740	0.2715	0.2521	8.4
	2	0.3850	0.6780	0.2407		
	3	0.4180	0.6700	0.2442		

### Anexo 3A Resultados de las lecturas

Muestra		Abs 2958 cm-1	Abs 2927 cm-1	Conc. Teórica mg/mL	Conc. calculada mg/mL	Vol extracto mL	Conc ppm	$\sigma$	Promedio
Tanque de diesel									
MNTD1 0-50	1	0.0370	0.0600	0.0218	0.0229	144.00	3298	1652	4546
	2	0.0450	0.0710	0.0260	0.0272		3923		
	3	0.0750	0.1160	0.0427	0.0446		6419		
MNTD2 0-50	1	0.0940	0.1520	0.0553	0.0576	136.00	7830	1431	8538
	2	0.0920	0.1470	0.0536	0.0559		7599		
	3	0.1270	0.1950	0.0720	0.0749		10185		
MNTD2 50-100	1	0.1040	0.1790	0.0639	0.0666	110.80	7376	177.33	7193
	2	0.0980	0.1710	0.0609	0.0634		7022		
	3	0.1000	0.1750	0.0622	0.0648		7180		
MNTD2 100-150	1	0.0530	0.1060	0.0364	0.0380	137.00	5212	1203.49	6435
	2	0.0750	0.1260	0.0453	0.0473		6475		
	3	0.0920	0.1460	0.0534	0.0556		7618		
MNTD3 0-50	1	0.0670	0.1120	0.0403	0.0421	131.00	5515	1272	6595
	2	0.0800	0.1250	0.0459	0.0479		6271		
	3	0.1370	0.1370	0.0586	0.0611		7998		
MNTD3 50-100	1	0.1040	0.1770	0.0634	0.0660	119.00	7858	1362	6375
	2	0.0690	0.1160	0.0417	0.0435		5180		
	3	0.0880	0.1320	0.0491	0.0511		6087		
MNTD3 100-150	1	0.0000	0.0280	0.0073	0.0078	134.00	1048	193	1235
	2	0.0000	0.0329	0.0085	0.0091		1224		
	3	0.0180	0.0270	0.0100	0.0107		1434		
MNTD4 0-50	1	0.0000	0.0600	0.0156	0.0164	118.00	1905	143	1780
	2	0.0000	0.0510	0.0132	0.0140		1624		
	3	0.0000	0.0570	0.0148	0.0156		1811		
MNTD4 50-100	1	0.0000	0.0310	0.0080	0.0086	101.00	871	91	878
	2	0.0000	0.0280	0.0073	0.0078		790		
	3	0.0150	0.0250	0.0090	0.0096		973		
MNTD4 100-150	1	0.0000	0.0150	0.0039	0.0043	126.00	545	357	784
	2	0.0000	0.0170	0.0044	0.0049		613		
	3	0.0172	0.0230	0.0089	0.0095		1195		

Muestra		Abs 2958 cm-1	Abs 2927 cm-1	Conc. Teórica mg/mL	Conc. calculada calc mg/mL	Vol extracto mL	Conc ppm		Promedio
MNTD5 0-50	1	0.0000	0.0600	0.0156	0.0164	134.00	2200	164	2058
	2	0.0000	0.0510	0.0132	0.0140		1876		
	3	0.0000	0.0570	0.0148	0.0156		2092		
MNTD 5 50-100	1	0.0000	0.0610	0.0158	0.0167	127.00	2119	310	1772
	2	0.0000	0.0435	0.0113	0.0120		1522		
	3	0.0000	0.0480	0.0124	0.0132		1676		
MNTD5 100-150	1	0.0183	0.0325	0.0115	0.0122	94.00	1149	80	1231
	2	0.0233	0.0356	0.0132	0.0139		1310		
	3	0.0204	0.0345	0.0124	0.0131		1234		
MNTD ESC 0-50	1	0.0000	0.0650	0.0169	0.0178	134.00	2380		2344
	2	0.0000	0.0630	0.0183	0.0172		2308		
	3						0		
MNTDESC 50-100	1	0.0000	0.0380	0.0099	0.0105	128.00	1345	86	1265
	2	0.0000	0.0330	0.0086	0.0092		1173		
	3	0.0000	0.0360	0.0093	0.0100		1278		
MNTDESC 100-150	1	0.0000	0.0310	0.0080	0.0086	124.00	1070	70	992
	2	0.0000	0.0280	0.0073	0.0078		970		
	3	0.0000	0.0270	0.0070	0.0076		936		

Taller de llantas

MNTLL1 0-50	1	0.0760	0.1190	0.0437	0.0427	120.00	5121	904	5721
	2	0.0980	0.1590	0.0578	0.0564		6762		
	3	0.0780	0.1230	0.0450	0.0440		5281		
MNTLLL1 50-100	1	0.0000	0.0140	0.0036	0.0038	129.00	486	166	670
	2	0.0000	0.0240	0.0062	0.0063		811		
	3	0.0000	0.0210	0.0054	0.0055		713		
MNTLL1 100-150	1	0.0000	0.0220	0.0057	0.0058	128.00	740	32	740
	2	0.0000	0.0230	0.0060	0.0060		772		
	3	0.0000	0.0210	0.0054	0.0055		708		
MNTLL2 0-50	1	0.0000	0.0500	0.0130	0.0128	135.00	1733	19	1721
	2	0.0000	0.0500	0.0130	0.0128		1733		
	3	0.0000	0.0490	0.0127	0.0126		1699		
MNTLL2 50-100	1	0.0000	0.0290	0.0075	0.0075	130.00	981	142	882
	2	0.0000	0.0280	0.0073	0.0073		948		
	3	0.0000	0.0210	0.0054	0.0055		719		

Muestra		Abs 2958 cm-1	Abs 2927 cm-1	Conc. Teórica mg/mL	Conc. calculada calc mg/mL	Vol extracto mL	Conc ppm		Promedio
MNTLL2 100-150	1	0.0232	0.0418	0.0148	0.0146	116.50	1697	23	1676
	2	0.0227	0.0415	0.0146	0.0144		1679		
	3	0.0223	0.0408	0.0143	0.0142		1651		
MNTLL3 0-50	1	0.0291	0.0478	0.0173	0.0170	106.00	1807	46	1817
	2	0.0303	0.0493	0.0179	0.0176		1868		
	3	0.0284	0.0471	0.0170	0.0168		1778		
MNTLL3 50-100	1	0.0000	0.0200	0.0052	0.0053	115.00	607	32	644
	2	0.0000	0.0220	0.0057	0.0058		665		
	3	0.0000	0.0219	0.0057	0.0058		662		
MNTLL3 100-150	1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	132.00	31	33	57
	2	0.0009	0.0013	0.0005	0.0007		94		
	3	0.0000	0.0004	0.0001	0.0003		45		
MNTLLMR 0-50	1	0.0313	0.0503	0.0183	0.0180	123.00	2219	92	2155
	2	0.0281	0.0469	0.0169	0.0167		2049		
	3	0.0311	0.0497	0.0181	0.0179		2198		
MNTLLMR 50-100	1	0.0309	0.0470	0.0174	0.0171	124.00	2126	431	1627
	2	0.0188	0.0308	0.0112	0.0111		1374		
	3	0.0188	0.0311	0.0112	0.0112		1383		
MNTLLMR 100-150	1	0.0168	0.0299	0.0106	0.0105	110.00	1158	15	1165
	2	0.0168	0.0308	0.0108	0.0108		1183		
	3	0.0161	0.0303	0.0106	0.0105		1156		
MNTLLESC 0-50	1	0.0451	0.0774	0.0277	0.0271	105.00	2848	35	2877
	2	0.0460	0.0794	0.0283	0.0278		2917		
	3	0.0449	0.0782	0.0278	0.0273		2866		

Almacén de residuos peligrosos

MNRP1 0-50	1	0.0160	0.0280	0.0100	0.0099	125.00	1239	23	1214
	2	0.0159	0.0271	0.0097	0.0097		1209		
	3	0.0158	0.0268	0.0096	0.0095		1193		
MNRP2 0-50	1	0.0810	0.1440	0.0510	0.0498	130.00	6472	120	6585
	2	0.0830	0.1500	0.0529	0.0516		6712		
	3	0.0810	0.1470	0.0518	0.0505		6571		
MNRP2 50-100	1	0.0139	0.0255	0.0090	0.0089	131.00	1171	12	1172
	2	0.0139	0.0259	0.0091	0.0090		1184		
	3	0.0135	0.0254	0.0089	0.0088		1159		

Muestra		Abs 2958 cm-1	Abs 2927 cm-1	Conc. Teórica mg/mL	Conc. calculada calc mg/mL	Vol extracto mL	Conc ppm		Prmedio
Depósito de catarra									
MNCH1 0-50	1	0.0160	0.0305	0.0106	0.0105	124.00	1307	44	1332
	2	0.0176	0.0319	0.0112	0.0112		1384		
	3	0.0164	0.0302	0.0106	0.0105		1306		
MNCH2 0-40	1	0.0463	0.0728	0.0267	0.0262	118.00	3087	344	2695
	2	0.0350	0.0623	0.0221	0.0217		2557		
	3	0.0330	0.0597	0.0210	0.0207		2441		
MNCH3 0-40	1	0.0018	0.0034	0.0012	0.0014	101.00	139	32	176
	2	0.0034	0.0046	0.0018	0.0020		197		
	3	0.0031	0.0046	0.0017	0.0019		192		
Polvorin									
MNPV1 0-20	1	0.3750	0.6660	0.2359	0.2295	106.00	24324	335	24704
	2	0.3920	0.6740	0.2409	0.2343		24833		
	3	0.3930	0.6780	0.2421	0.2354		24957		
MNPV2 0-50	1	0.0108	0.0187	0.0067	0.0067	111.00	746	33	739
	2	0.0100	0.0177	0.0063	0.0063		703		
	3	0.0113	0.0192	0.0069	0.0069		769		
MNPV2 50-100	1	0.0660	0.1230	0.0430	0.0420	104.00	4372	322	4638
	2	0.0780	0.1390	0.0492	0.0480		4996		
	3	0.0700	0.1270	0.0447	0.0437		4545		
MNPV3 0-50	1	0.0141	0.0268	0.0093	0.0093	116.00	1079	169	1273
	2	0.0187	0.0331	0.0117	0.0116		1350		
	3	0.0193	0.0341	0.0121	0.0120		1391		
MNPV3 50-100	1	0.0270	0.0501	0.0175	0.0173	100.00	1728	70	1688
	2	0.0243	0.0470	0.0163	0.0161		1606		
	3	0.0270	0.0501	0.0175	0.0173		1728		
MNPV4 0-50	1	0.0810	0.1400	0.0500	0.0488	107.00	5220	213	4976
	2	0.0740	0.1300	0.0462	0.0451		4827		
	3	0.0740	0.1320	0.0467	0.0456		4881		
MNPVESC 0-50	1	0.1090	0.1990	0.0700	0.0682	107.00	7301	116	1423
	2	0.1130	0.2050	0.0722	0.0704		7533		
	3	0.1120	0.2020	0.0713	0.0695		7434		
MNPVESC 50-100	1	0.0096	0.0165	0.0059	0.0060	113.00	674	31	654
	2	0.0088	0.0150	0.0054	0.0055		617		
	3	0.0095	0.0164	0.0059	0.0059		670		

Muestra	Abs 2958 cm-1	Abs 2927 cm-1	Conc. Teórica mg/mL	Conc. calculada calc mg/mL	Vol extracto mL	Conc ppm		Promedio
Taller "la Encantada".								
MNTE1 0-30	1	0.1890	0.3260	0.1164	106.00	12014	366	12104
	2	0.1990	0.3380	0.1212		12508		
	3	0.1870	0.3190	0.1142		11792		
MNTE1 30-80	1	0.0128	0.0222	0.0079	109.00	861	36	831
	2	0.0113	0.0205	0.0072		791		
	3	0.0122	0.0218	0.0077		842		
MNTE1 80-120	1	0.0080	0.0133	0.0048	105.00	514	49	486
	2	0.0067	0.0109	0.0040		429		
	3	0.0080	0.0133	0.0048		514		
MNTE2 0-30	1	0.0208	0.3530	0.0950	95.00	8794	581	8397
	2	0.0203	0.3480	0.0936		8666		
	3	0.0185	0.3100	0.0835		7729		
MNTE2 30-80	1	0.1440	0.2480	0.0886	90.00	7768	488	7388
	2	0.1270	0.2180	0.0779		6837		
	3	0.1390	0.2420	0.0862		7558		
MNTE3 0-30	1	0.0590	0.0974	0.0352	92.00	3169	111	3246
	2	0.0640	0.1030	0.0375		3374		
	3	0.0603	0.0977	0.0355		3195		
MNTE3 30-80	1	0.0462	0.0816	0.0289	114.00	3234	94	3125
	2	0.0438	0.0772	0.0274		3062		
	3	0.0442	0.0775	0.0275		3079		
MNTE3 80-120	1	0.0154	0.0280	0.0099	104.00	1021	36	989
	2	0.0148	0.0274	0.0096		995		
	3	0.0148	0.0257	0.0092		950		
MNTE4 0-30	1	0.0370	0.0659	0.0233	107.00	2451	230	2184
	2	0.0309	0.0551	0.0195		2053		
	3	0.0309	0.0550	0.0195		2050		
MNTE4 30-80	1	0.0105	0.0184	0.0065	100.00	659	90	721
	2	0.0132	0.0232	0.0082		825		
	3	0.0110	0.0189	0.0068		680		
MNTE5 0-30	1	0.0509	0.0861	0.0309	106.00	3209	117	3279
	2	0.0540	0.0918	0.0329		3415		
	3	0.0509	0.0863	0.0310		3214		

Muestra	Abs 2958 cm-1	Abs 2927 cm-1	Conc. Teórica mg/mL	Conc. calculada calc mg/mL	Vol extracto mL	Conc ppm		Promedio
MNTE5 30-80	1	0.0340	0.0520	0.0192	109.00	2061	34	2052
	2	0.0313	0.0545	0.0194		2082		
	3	0.0334	0.0507	0.0188		2015		
MNTE5 80-120	1	0.0198	0.0368	0.0129	110.00	1403	72	1320
	2	0.0184	0.0334	0.0118		1283		
	3	0.0182	0.0332	0.0117		1274		
MNTE6 0-30	1	0.2550	0.4500	0.1597	109.00	16937	1003	16495
	2	0.2320	0.4070	0.1447		15346		
	3	0.2590	0.4570	0.1622		17201		
MNTE6 30-80	1	0.1890	0.3390	0.1198	108.00	12594	151	12423
	2	0.1840	0.3340	0.1176		12369		
	3	0.1820	0.3330	0.1170		12307		
MNTE6 80-120	1	0.0140	0.0199	0.0075	102.00	770	79	678
	2	0.0124	0.0157	0.0062		635		
	3	0.0123	0.0156	0.0061		631		
MNTE7 0-30	1	0.2140	0.3640	0.1305	106.00	13463	585	12859
	2	0.1960	0.3320	0.1191		12295		
	3	0.2030	0.3470	0.1242		12818		
MNTE7 30-80	1	0.0890	0.1530	0.0547	100.00	5337	112	5209
	2	0.0870	0.1460	0.0525		5128		
	3	0.0860	0.1480	0.0529		5162		
MNTE7 80-120	1	0.0531	0.0902	0.0323	99.00	3135	353	2877
	2	0.0425	0.0706	0.0255		2474		
	3	0.0507	0.0873	0.0312		3023		
MNTE8 0-30	1	0.4310	0.6910	0.2518	100.00	24494	4697	19074
	2	0.2850	0.4710	0.1702		16560		
	3	0.2780	0.4600	0.1662		16168		
MNTE8 30-80	1	0.0233	0.0386	0.0139	108.00	1488	23	1510
	2	0.0250	0.0392	0.0144		1535		
	3	0.0237	0.0390	0.0141		1506		
MNTE8 80-120	1	0.0207	0.0302	0.0113	109.00	1225	55	1262
	2	0.0234	0.0321	0.0123		1325		
	3	0.0210	0.0304	0.0114		1238		
MNTE9 0-30	1	0.4370	0.7540	0.2692	104.00	27227	1662	25497
	2	0.3870	0.6600	0.2364		23912		
	3	0.4100	0.7000	0.2506		25352		

Muestra		Abs 2958 cm-1	Abs 2927 cm-1	Conc. Teórica mg/mL	Conc. calculada calc mg/mL	Vol extracto mL	Conc ppm		Promedio
MNTE9 30-80	1	0.0640	0.1120	0.0398	0.0389	100.00	3894	95	3794
	2	0.0600	0.1070	0.0379	0.0370		3703		
	3	0.0620	0.1090	0.0387	0.0379		3786		
MNTE9 80-120	1	0.0610	0.1020	0.0367	0.0359	109.00	3916	234	3646
	2	0.0531	0.0925	0.0329	0.0322		3514		
	3	0.0531	0.0922	0.0329	0.0322		3506		
MNTE10 0-30	1	0.1020	0.1710	0.0615	0.0600	99.00	5943	818	5965
	2	0.1222	0.1920	0.0704	0.0686		6795		
	3	0.0890	0.1480	0.0534	0.0521		5159		
MNTE11 0-30	1	0.8230	1.3610	0.4917	0.4780	97.00	46363	4220	42309
	2	0.7630	1.2470	0.4520	0.4394		42624		
	3	0.7220	1.0820	0.4023	0.3911		37940		
MNTE LODOS	1	0.5490	0.9950	0.3506	0.3409	97.00	33064	2382	30630
	2	0.4970	0.8340	0.3001	0.2918		28303		
	3	0.5260	0.9060	0.3236	0.3147		30523		
MNTEMR	1	0.0218	0.0372	0.0133	0.0132	88.00	1160	7	1152
	2	0.0212	0.0370	0.0132	0.0130		1147		
	3	0.0213	0.0370	0.0132	0.0130		1148		

Depósito de chatarra

PPCH1 0-40	1	0.1370	0.2480	0.0874	0.0852	94.00	8005	400	7718
	2	0.1240	0.2250	0.0792	0.0772		7261		
	3	0.1370	0.2430	0.0861	0.0839		7887		
PPCH1130-170	1	0.0216	0.0407	0.0142	0.0140	99.00	1389	67	1312
	2	0.0207	0.0369	0.0131	0.0129		1280		
	3	0.0194	0.0372	0.0129	0.0128		1266		
PPCH2 0-40	1	0.0229	0.0438	0.0152	0.0150	98.00	1472	118	1479
	2	0.0208	0.0408	0.0141	0.0139		1365		
	3	0.0249	0.0477	0.0166	0.0163		1601		
PPCH2 130-170	1	0.0486	0.0952	0.0329	0.0322	93.00	2993	89	2922
	2	0.0475	0.0941	0.0324	0.0317		2951		
	3	0.0453	0.0900	0.0310	0.0303		2821		
PPCH3 0-40	1	0.2240	0.3820	0.1368	0.1332	107.50	14317	603	13946
	2	0.2080	0.3530	0.1266	0.1233		13250		
	3	0.2230	0.3810	0.1364	0.1328		14272		

Muestra		Abs 2958 cm-1	Abs 2927 cm-1	Conc. Teórica mg/mL	Conc. calculada calc mg/mL	Vol extracto mL	Conc ppm		
PPCH3 130-170	1	0.0374	0.0697	0.0244	0.0239	100.00	2393	140	2248
	2	0.0322	0.0620	0.0215	0.0211		2113		
	3	0.0304	0.0681	0.0228	0.0224		2238		
Tanque de combustóleo									
PPTC1 0-40	1	0.0670	0.1190	0.0422	0.0373	88.00	3280	66	3344
	2	0.0700	0.1230	0.0437	0.0388		3413		
	3	0.0680	0.1210	0.0428	0.0379		3339		
PPTC1 130-170	1	0.0920	0.1620	0.0575	0.0523	108.00	5650	532	5701
	2	0.1030	0.1770	0.0633	0.0579		6258		
	3	0.0850	0.1500	0.0532	0.0481		5196		
PPTC1 280-320	1	0.0660	0.1190	0.0420	0.0371	108.00	4007	126	4061
	2	0.0670	0.1170	0.0416	0.0368		3970		
	3	0.0710	0.1230	0.0439	0.0389		4206		
PPTC2 0-40	1	0.007	0.0104	0.0039	-0.0002	112.00	-24	26	-52
	2	0.0064	0.0097	0.0036	-0.0005		-55		
	3	0.006	0.0092	0.0034	-0.0007		-77		
PPTC2 130-170	1	0.0070	0.0099	0.0037	-0.0003	100.00	-35	1342	1516
	2	0.0064	0.1020	0.0275	0.0229		2294		
	3	0.0060	0.1020	0.0275	0.0229		2287		
PPTC2 280-320	1	0.0041	0.0071	0.0025	-0.0015	113.00	-173	9.64	-177
	2	0.0041	0.0066	0.0024	-0.0017		-188		
	3	0.0043	0.0071	0.0026	-0.0015		-170		
PPTC3 0-40	1	0.1000	0.1860	0.0651	0.0597	73.00	4360	371	4723
	2	0.1170	0.2150	0.0755	0.0699		5103		
	3	0.1070	0.2000	0.0699	0.0644		4704		
PPTC3 130-170	1	0.0237	0.0349	0.0130	0.0088	106.00	929	20	913
	2	0.0224	0.0343	0.0127	0.0084		890		
	3	0.0235	0.0347	0.0130	0.0087		920		
PPTC3 280-320	1	0.0292	0.0530	0.0187	0.0143	109.00	1555	26	1540
	2	0.0289	0.0532	0.0187	0.0143		1555		
	3	0.0287	0.0520	0.0182	0.0138		1509		
PPTC3 560-600	1	0.0230	0.0476	0.0164	0.0120	89.00	1060	84	1150
	2	0.0276	0.0526	0.0183	0.0139		1237		
	3	0.0257	0.0497	0.0172	0.0128		1144		

Muestra		Abs 2958 cm-1	Abs 2927 cm-1	Conc. Teórica mg/mL	Conc. calculada calc mg/mL	Vol extracto mL	Conc ppm		Promedio
PPTC4 0-40	1	0.0830	0.1450	0.0516	0.0465	96.00	4465	333	4608
	2	0.0930	0.1600	0.0572	0.0520		4989		
	3	0.0800	0.1430	0.0506	0.0455		4369		
PPTC4 130-170	1	0.0257	0.0461	0.0163	0.0119	95.00	1134	26	1105
	2	0.0252	0.0443	0.0157	0.0114		1083		
	3	0.0251	0.0450	0.0159	0.0116		1098		
PPTC4 280-320	1	0.0228	0.0407	0.0144	0.0101	93.00	938	308	1095
	2	0.0317	0.0566	0.0200	0.0156		1450		
	3	0.0223	0.0393	0.0140	0.0096		897		
PPTC5 0-40	1	0.1690	0.2860	0.1027	0.0965	114.00	11003	1432	12080
	2	0.2080	0.3540	0.1269	0.1202		13706		
	3	0.1770	0.2990	0.1074	0.1011		11530		
PPTC5 130-170	1	0.0100	0.0201	0.0069	0.0027	89.00	244	46	295
	2	0.0122	0.0226	0.0079	0.0037		333		
	3	0.0115	0.0220	0.0076	0.0035		309		
PPTC5 280-320	1	0.0910	0.1700	0.0594	0.0542	105.00	5689	92	5795
	2	0.0920	0.1750	0.0609	0.0556		5840		
	3	0.0930	0.1750	0.0611	0.0558		5857		
PPTC6 0-40	1	0.0418	0.0743	0.0263	0.0218	97.00	2110	69	2153
	2	0.0450	0.0772	0.0276	0.0230		2233		
	3	0.0418	0.0745	0.0264	0.0218		2115		
PPTC6 130-170	1	0.0390	0.0672	0.0240	0.0195	105.00	2046	300	2391
	2	0.0491	0.0811	0.0293	0.0247		2592		
	3	0.0478	0.0798	0.0288	0.0241		2535		
PPTC6 280-320	1	0.0305	0.0512	0.0184	0.0140	94.00	1318	7	1310
	2	0.0302	0.0510	0.0183	0.0139		1309		
	3	0.0302	0.0508	0.0183	0.0139		1304		
PPTC7 0-40	1	0.1710	0.3080	0.1087	0.1024	91.00	9322	183	9365
	2	0.1750	0.3160	0.1114	0.1051		9567		
	3	0.1680	0.3050	0.1074	0.1012		9207		
PPTC7 130-170	1	0.0174	0.0321	0.0113	0.0070	100.00	701	11	690
	2	0.0178	0.0314	0.0111	0.0069		690		
	3	0.0168	0.0316	0.0110	0.0068		678		
PPTC7 280-320	1	0.0880	0.1750	0.0602	0.0550	112.00	6155	495	5860
	2	0.0780	0.1510	0.0523	0.0472		5288		
	3	0.0870	0.1750	0.0600	0.0548		6137		

Muestra		Abs 2958 cm-1	Abs 2927 cm-1	Conc. Teórica mg/mL	Conc. calculada calc mg/mL	Vol extracto mL	Conc ppm		Promedio
PPTC8 0-40	1	0.0750	0.1390	0.0487	0.0437	105.00	4585	282	4364
	2	0.0670	0.1240	0.0434	0.0385		4046		
	3	0.0740	0.1350	0.0475	0.0425		4461		
PPTC8 130-170	1	0.0660	0.1290	0.0446	0.0396	107.00	4242	349	4092
	2	0.0670	0.1320	0.0455	0.0406		4341		
	3	0.0580	0.1140	0.0393	0.0345		3693		
PPTC8 280-320	1	0.2290	0.4420	0.1532	0.1460	105.00	15334	586	14661
	2	0.2140	0.4160	0.1439	0.1370		14381		
	3	0.2120	0.4130	0.1428	0.1359		14266		
PPTC9 0-40	1	0.1930	0.3490	0.1230	0.1165	108.00	12580	1148	13131
	2	0.2210	0.3990	0.1407	0.1338		14451		
	3	0.1900	0.3430	0.1210	0.1145		12362		
PPTC9 130-170	1	0.0580	0.1030	0.0365	0.0317	114.00	3616	79	3530
	2	0.0570	0.1000	0.0355	0.0308		3510		
	3	0.0560	0.0990	0.0351	0.0304		3462		
PPTC9 280-320	1	0.1140	0.2110	0.0739	0.0684	113.00	7728	92	7675
	2	0.1140	0.2110	0.0739	0.0684		7728		
	3	0.1100	0.2080	0.0725	0.0670		7568		
PPTC10 0-40	1	0.1670	0.2920	0.1039	0.0977	110.00	10748	225	10551
	2	0.1680	0.2880	0.1025	0.0964		10599		
	3	0.1610	0.2800	0.0997	0.0937		10304		
PPTC10 130-170	1	0.0292	0.0534	0.0188	0.0144	110.00	1580	6	1579
	2	0.0295	0.0529	0.0187	0.0143		1572		
	3	0.0293	0.0535	0.0188	0.0144		1585		
PPTC10 280-320	1	0.0435	0.0828	0.0288	0.0242	112.00	2710	50	2663
	2	0.0474	0.0789	0.0285	0.0238		2671		
	3	0.0413	0.0807	0.0279	0.0233		2609		
PPTC11 0-40	1	0.0095	0.0169	0.0060	0.0018	105.00	194	6	189
	2	0.0093	0.0168	0.0059	0.0017		182		
	3	0.0095	0.0168	0.0060	0.0018		191		
PPTC11 130-170	1	0.0468	0.0846	0.0298	0.0252	110.00	2772	38	2808
	2	0.0470	0.0872	0.0305	0.0259		2848		
	3	0.0460	0.0863	0.0301	0.0255		2805		
PPTC11 280-320	1	0.0074	0.0142	0.0049	0.0008	102.00	83	1	82
	2	0.0073	0.0142	0.0049	0.0008		81		
	3	0.0074	0.0142	0.0049	0.0008		83		

Muestra		Abs 2958 cm-1	Abs 2927 cm-1	Conc. Teórica mg/mL	Conc. calculada calc mg/mL	Vol extracto mL	Conc ppm		Promedio
PPTC12 0-50	1	0.0135	0.0187	0.0071	0.0030	95.00	281	30	316
	2	0.0146	0.0203	0.0077	0.0036		337		
	3	0.0147	0.0199	0.0076	0.0035		329		
PPTC13 0-40	1	0.0088	0.0148	0.0055	0.0014	110.00	150	25	132
	2	0.0089	0.0137	0.0051	0.0009		103		
	3	0.0097	0.0146	0.0054	0.0013		142		
PPTC14 0-40	1	0.0078	0.0149	0.0052	0.0011	104.00	110	27	83
	2	0.0080	0.0127	0.0046	0.0005		55		
	3	0.0076	0.0141	0.0049	0.0008		85		
PPTC14 130-170	1	0.0202	0.0346	0.0124	0.0081	104.00	843	82	927
	2	0.0229	0.0391	0.0140	0.0097		1008		
	3	0.0209	0.0374	0.0132	0.0089		929		
PPTC14 280-320	1	0.0272	0.0460	0.0165	0.0122	109.00	1325	102	1326
	2	0.0288	0.0487	0.0175	0.0131		1429		
	3	0.0247	0.0440	0.0156	0.0112		1225		
PPTC15 0-40	1	0.0523	0.0603	0.0245	0.0199	113.00	2253	435	1942
	2	0.0488	0.0583	0.0233	0.0188		2130		
	3	0.0393	0.0406	0.0172	0.0128		1445		
PPTC15 130-170	1	0.0365	0.0389	0.0162	0.0119	101.00	1201	132	1123
	2	0.0299	0.0342	0.0139	0.0096		970		
	3	0.0364	0.0388	0.0162	0.0118		1197		
PPTC15 280-320	1	0.0199	0.0370	0.0129	0.0087	78.00	676	43	640
	2	0.0192	0.0363	0.0126	0.0084		653		
	3	0.0180	0.0340	0.0119	0.0076		592		

Zona de embarques

PPE1 0-40	1	0.5100	0.7610	0.2833	0.2755	98.00	27002	754	26263
	2	0.4730	0.7240	0.2675	0.2601		25494		
	3	0.4920	0.7440	0.2759	0.2663		26293		
PPE1 130-170	1	0.4150	0.7130	0.2549	0.2479	105.00	26026	329	25866
	2	0.4050	0.7020	0.2503	0.2435		25563		
	3	0.4140	0.7130	0.2547	0.2477		26009		
PPE1 280-320	1	0.1950	0.2940	0.1091	0.1063	97.00	10307	260	10040
	2	0.1900	0.2760	0.1036	0.1009		9788		
	3	0.1880	0.2870	0.1061	0.1033		10025		

Muestra		Abs 2958 cm-1	Abs 2927 cm-1	Conc. Teórica mg/mL	Conc. calculada calc mg/mL	Vol extracto mL	Conc ppm		Promedio
PPE2 0-40	1	0.4330	0.6170	0.2330	0.2268	101.00	22890	1978	23293
	2	0.4550	0.6370	0.2419	0.2353		23763		
	3	0.4410	0.6250	0.2384	0.2300		23226		
PPE2 130-170	1	0.0707	0.0864	0.0343	0.0336	92.00	3090	31	3059
	2	0.0712	0.0834	0.0336	0.0329		3028		
	3	0.0701	0.0854	0.0340	0.0332		3058		
PPE2 280-320	1	0.1480	0.2060	0.0784	0.0784	63.00	4812	110	4690
	2	0.1410	0.2010	0.0759	0.0740		4661		
	3	0.1380	0.1990	0.0749	0.0730		4598		
PPE3 0-40	1	0.2160	0.3110	0.1171	0.1140	92.00	10486	1160	9705
	2	0.1680	0.2510	0.0934	0.0910		8372		
	3	0.2100	0.3050	0.1145	0.1115		10257		
PPE3 130-170	1	0.0085	0.0147	0.0052	0.0053	78.00	416	31	439
	2	0.0093	0.0147	0.0054	0.0055		426		
	3	0.0105	0.0164	0.0060	0.0061		475		
PPE3 280-320	1	0.0219	0.0386	0.0137	0.0136	99.00	1342	29	1310
	2	0.0218	0.0372	0.0133	0.0132		1305		
	3	0.0213	0.0367	0.0131	0.0130		1284		
PPEMR	1	0.0156	0.0282	0.0099	0.0099	118.00	1168	20	1146
	2	0.0146	0.0275	0.0096	0.0096		1128		
	3	0.0153	0.0275	0.0097	0.0097		1141		

Almacén de residuos peligrosos

PPRP1 0-40	1	0.0135	0.0227	0.0082	0.0082	75.00	613	43	634
	2	0.0143	0.0260	0.0092	0.0091		685		
	3	0.0134	0.0224	0.0081	0.0081		606		
PPRP1 130-170	1	0.038	0.0573	0.0213	0.0209	101.00	2111	162	1926
	2	0.0336	0.0483	0.0182	0.0179		1809		
	3	0.0348	0.0494	0.0187	0.0184		1857		
PPRP1 280-320	1	0.063	0.0858	0.0329	0.0322	110.00	3539	104	3468
	2	0.057	0.0828	0.0311	0.0304		3348		
	3	0.0627	0.0852	0.0327	0.0320		3517		
PPRP2 0-40	1	0.0479	0.0816	0.0292	0.0286	100.00	2864	27	2832
	2	0.0467	0.0806	0.0288	0.0282		2820		
	3	0.0466	0.0804	0.0287	0.0281		2813		

Muestra		Abs 2958 cm-1	Abs 2927 cm-1	Conc Teórica mg/mL	Conc. calculada calc mg/mL	Vol extracto mL	Conc ppm		Promedio
PPRP2 130-170	1	0.0131	0.0232	0.0082	0.0082	100.00	823	34	796
	2	0.0129	0.0227	0.0081	0.0081		807		
	3	0.0119	0.0214	0.0076	0.0076		758		
PPRP2 280-320	1	0.0053	0.0092	0.0033	0.0034	102.00	349	46	368
	2	0.0071	0.0108	0.0040	0.0041		420		
	3	0.0051	0.0087	0.0031	0.0033		333		
PPRP3 0-40	1	0.0940	0.1640	0.0584	0.0570	91.00	5183	136	5097
	2	0.0900	0.1560	0.0556	0.0543		4940		
	3	0.0930	0.1640	0.0582	0.0568		5168		
PPRP3 130-170	1	0.0088	0.0142	0.0052	0.0053	115.00	605	28	635
	2	0.0100	0.0154	0.0057	0.0058		662		
	3	0.0095	0.0149	0.0055	0.0055		638		
PPRP3 280-320	1	0.0173	0.0306	0.0109	0.0108	129.00	1391	24	1364
	2	0.0169	0.0294	0.0105	0.0104		1343		
	3	0.0167	0.0300	0.0106	0.0105		1359		

**Anexo 3B Resultados finales de las lecturas en base seca.**

Muestra	Conc. de TPH's base húmeda ppm	humedad de la muestra %	Conc.de TPH's en base seca ppm	Muestra	Conc. de TPH's base húmeda ppm	humedad de la muestra %	Conc.de TPH's en base seca ppm
MNTD1 0-50	4546	4.74	4330	MNRP2 0-50	6585	3.47	6356
MNTD2 0-48	8538	2.33	8339	MNRP2 50-100	1172	4.99	1113
MNTD2 50-100	7193	4.38	6878	MNCH1 0-50	1332	1.98	1306
MNTD2 100-150	6435	5.39	6088	MNCH2 0-40	2695	2.27	2634
MNTD3 0-50	6595	2.22	6448	MNCH3 0-40	176	1.50	174
MNTD3 50-100	6375	4.13	6112	MNPV1 0-20	24704	7.30	22901
MNTD3 100-150	1235	7.08	1148	MNPV2 0-50	739	3.18	716
MNTD4 0-50	1780	6.03	1673	MNPV2 50-100	4638	7.86	4273
MNTD4 50-100	878	3.95	843	MNPV3 0-50	1273	3.33	1231
MNTD4 100-150	784	3.41	758	MNPV3 50-100	1688	5.28	1598
MNTD5 0-50	2056	2.40	2007	MNPV4 0-50	4976	3.60	4797
MNTD 5 50-100	1772	4.66	1690	MNPVESC 0-50	7423	5.05	7048
MNTD5 100-150	1231	4.43	1177	MNPVESC 50-100	654	5.42	619
MNTD ESC 0-50	2344	1.93	2299	MNTE1 0-30	12104	2.34	11821
MNTDESC 50-100	1265	2.23	1236	MNTE1 30-80	831	8.51	760
MNTDESC 100-150	992	1.56	976	MNTE1 80-120	486	8.86	443
MNTLL1 0-50	5721	2.67	5568	MNTE2 0-30	8397	3.49	8104
MNTLLL1 50-100	670	5.98	630	MNTE2 30-80	7388	8.32	6773
MNTLL1 100-150	740	9.96	666	MNTE3 0-30	3246	3.46	3134
MNTLL2 0-50	1721	2.33	1681	MNTE3 30-80	3125	4.26	2992
MNTLL2 50-100	882	10.46	790	MNTE3 80-120	989	5.82	931
MNTLL2 100-150	1676	6.91	1560	MNTE4 0-30	2184	4.63	2083
MNTLL3 0-50	1817	2.15	1778	MNTE4 30-80	721	4.17	691
MNTLL3 50-100	644	2.82	626	MNTE5 0-30	3279	4.58	3129
MNTLL3 100-150	57	1.66	56	MNTE5 30-80	2052	4.71	1955
MNTLLMR 0-50	2155	2.69	2097	MNTE5 80-120	1320	5.02	1254
MNTLLMR 50-100	1627	3.18	1576	MNTE6 0-30	16495	6.15	15480
MNTLLMR 100-150	1165	5.64	1100	MNTE6 30-80	12423	7.15	11535
MNTLLESC 0-50	2877	2.18	2814	MNTE6 80-120	678	19.69	545
MNRP1 0-50	1214	3.62	1170	MNTE7 0-30	12859	2.81	12497

Muestra	Conc. de TPH's base húmeda ppm	humedad de la muestra %	Conc. de TPH's en base seca ppm	Muestra	Conc. de TPH's base húmeda ppm	humedad de la muestra %	Conc. de TPH's en base seca ppm
MNTE7 30-80	5209	4.37	4981	PPTC5 280-320	5795	5.85	5456
MNTE7 80-120	2877	15.52	2431	PPTC6 0-40	2153	3.65	2074
MNTE8 0-30	19074	1.66	18757	PPTC6 130-170	2391	4.79	2277
MNTE8 30-80	1510	3.10	1463	PPTC6 280-320	1310	6.46	1225
MNTE8 80-120	1262	3.59	1217	PPTC7 0-40	9365	1.40	9234
MNTE9 0-30	25497	1.71	25061	PPTC7 130-170	690	3.67	665
MNTE9 30-80	3794	3.73	3653	PPTC7 280-320	5860	1.08	5796
MNTE9 80-120	3646	5.28	3453	PPTC8 0-40	4364	4.32	4176
MNTE10 0-30	5965	10.69	5328	PPTC8 130-170	4092	5.52	3866
MNTE11 0-30	42309	4.49	40409	PPTC8 280-320	14661	3.62	14130
MNTE LODOS	30630	36.80	19358	PPTC9 0-40	13131	3.04	12732
MNTEMR	1152	2.67	1121	PPTC9 130-170	3530	6.21	3310
PPCH1 0-40	7718	2.89	7495	PPTC9 280-320	7675	1.92	7527
PPCH1 130-170	1312	5.75	1236	PPTC10 0-40	10551	1.11	10434
PPCH2 0-40	1479	3.50	1428	PPTC10 130-170	1579	4.47	1508
PPCH2 130-170	2922	2.30	2854	PPTC10 280-320	2663	4.54	2542
PPCH3 0-40	13946	2.75	13563	PPTC11 0-40	189	2.47	184
PPCH3 130-170	2248	4.91	2137	PPTC11 130-170	2808	5.55	2652
PPTC1 0-40	3344	1.85	3282	PPTC11 280-320	82	5.07	78
PPTC1 130-170	5701	6.47	5332	PPTC12 0-50	316	4.54	302
PPTC1 280-320	4061	6.39	3802	PPTC13 0-40	132	6.52	123
PPTC2 0-40	-52	1.93	-51	PPTC14 0-40	83	1.30	82
PPTC2 130-170	1516	6.79	1413	PPTC14 130-170	927	2.53	904
PPTC2 280-320	-177	6.75	-165	PPTC14 280-320	1326	2.10	1298
PPTC3 0-40	4723	1.48	4653	PPTC15 0-40	1942	2.36	1897
PPTC3 130-170	913	5.40	864	PPTC15 130-170	1123	7.20	1042
PPTC3 280-320	1540	4.22	1475	PPTC15 280-320	640	3.40	618
PPTC3 560-600	1150	3.34	1112	PPE1 0-40	26263	5.69	24769
PPTC4 0-40	4608	1.49	4539	PPE1 130-170	25866	9.27	23468
PPTC4 130-170	1105	3.06	1071	PPE1 280-320	10040	6.45	9392
PPTC4 280-320	1095	1.42	1080	PPE2 0-40	23293	3.14	22562
PPTC5 0-40	12080	1.24	11930	PPE2 130-170	3059	4.77	2913
PPTC5 130-170	295	7.35	273	PPE2 280-320	4690	4.86	4462

Muestra	Conc. de TPH's base húmeda ppm	humedad de la muestra %	Conc.de TPH's en base seca ppm	Muestra	Conc. de TPH's base húmeda ppm	humedad de la muestra %	Conc.de TPH's en base seca ppm
PPE3 0-40	9705	2.17	9494	PPRP2 0-40	2832	4.86	2694
PPE3 130-170	439	7.95	404	PPRP2 130-170	796	9.29	722
PPE3 280-320	1310	7.03	1218	PPRP2 280-320	368	3.19	356
PPEMR	1146	1.51	1128	PPRP3 0-40	5097	2.74	4957
PPRP1 0-40	634	3.72	610	PPRP3 130-170	635	7.83	585
PPRP1 130-170	1926	7.88	1774	PPRP3 280-320	1364	2.96	1324
PPRP1 280-320	3468	3.14	3359				

## Anexo 4 A Resultados del tratamiento estadístico de las curvas de calibración.

### Curva de calibración de diesel.

Y conc. calculada (mg/mL)	Yc conc. corregida con la curva (mg/mL)	Y-Yc (mg/mL)	(Y-Yc) <sup>2</sup> x10 <sup>-6</sup>
0.0000	0.0003	-0.0003	0.0817
0.0322	0.0334	-0.0012	1.4400
0.0477	0.0479	-0.0002	0.0400
0.0686	0.0672	0.0014	1.9600
0.0967	0.0962	0.0005	0.2500
0.1439	0.1444	-0.0005	0.2500
Total=			4.0217

### Curva de calibración de escualano.

Y conc. calculada (mg/mL)	Yc conc. corregida con la curva (mg/mL)	Y-Yc (mg/mL)	(Y-Yc) <sup>2</sup> x10 <sup>-4</sup>
0.0000	0.0041	-0.0041	17.0500
0.0369	0.0398	-0.0030	8.8050
0.0512	0.0552	-0.0040	15.8640
0.0781	0.0756	0.0025	6.5331
0.1244	0.1062	0.0181	329.8900
0.1533	0.1572	-0.0040	15.9200
0.2020	0.2083	-0.0063	40.2400
0.2601	0.2593	0.0007	0.4942
Total=			434.7923

### Curva de calibración de estándares de diesel/aceite lubricante.

Y conc. calculada (mg/mL)	Yc conc. corregida con la curva (mg/mL)	Y-Yc (mg/mL)	(Y-Yc) <sup>2</sup> x10 <sup>-6</sup>
0.0000	-2.451x10 <sup>-4</sup>	2.451x10 <sup>-4</sup>	0.0600
0.0096	0.0100	-0.0006	0.3600
0.0182	0.0203	-0.0021	4.4100
0.0288	0.0306	-0.0018	3.2400
0.0394	0.0357	0.0037	13.6900
0.0455	0.0512	-0.0057	32.4900
0.0737	0.0717	-0.0020	4.0000
0.1076	0.1026	0.0050	25.0000
0.1542	0.1541	0.0001	0.0100
0.2099	0.2055	0.0044	19.3600
0.2521	0.2570	-0.0049	24.0100
Total=			125.2161

## Anexo 4 B Límites de confianza (base húmeda) a $t_{0.95}$ de student

Muestra	Intervalo ppm	Muestra	Intervalo ppm	Muestra	Intervalo ppm
MNTD1 0-50	-480-9572	MNTE2 30-80	5903-8872	PPTC6 0-40	1943-2362
MNTD2 0-48	4183-12892	MNTE3 0-30	2908-3583	PPTC6 130-170	1478-3303
MNTD2 50-100	6668-7717	MNTE3 30-80	2838-3411	PPTC6 280-320	1288-1331
MNTD2 100-150	2774-10095	MNTE3 80-120	879-1098	PPTC7 0-40	8808-9921
MNTD3 0-50	2450-10739	MNTE4 0-30	1484-2883	PPTC7 130-170	656-723
MNTD3 50-100	2230-10519	MNTE4 30-80	447-994	PPTC7 280-320	4353-7366
MNTD3 100-150	647-1822	MNTE5 0-30	-119-6677	PPTC8 0-40	3505-5222
MNTD4 0-50	1344-2215	MNTE5 30-80	1948-2155	PPTC8 130-170	3030-5153
MNTD4 50-100	601-1154	MNTE5 80-120	1100-1539	PPTC8 280-320	12877-16444
MNTD4 100-150	-3021870	MNTE6 0-30	13443-19546	PPTC9 0-40	9638-16623
MNTD5 0-50	1557-2554	MNTE6 30-80	11963-12882	PPTC9 130-170	3289-3770
MNTD 5 50-100	828-2715	MNTE6 80-120	437-918	PPTC9 280-320	7395-7954
MNTD5 100-150	987-1474	MNTE7 0-30	11079-14638	PPTC10 0-40	9866-11235
MNTDESC 50-100	1003-1526	MNTE7 30-80	4868-5549	PPTC10 130-170	1560-1597
MNTDESC 100-150	779-1204	MNTE7 80-120	1802-3951	PPTC10 280-320	2510-2815
MNTLL1 0-50	2970-8471	MNTE8 0-30	4782-33365	PPTC11 0-40	170-207
MNTLL1 50-100	164-1175	MNTE8 30-80	1440-1579	PPTC11 130-170	2692-2923
MNTLL1 100-150	234-1245	MNTE8 80-120	1094-1429	PPTC11 280-320	79-85
MNTLL2 0-50	1663-1778	MNTE9 0-30	20440-30553	PPTC12 0-50	224-407
MNTLL2 50-100	449-1314	MNTE9 30-80	3504-4083	PPTC13 0-40	56-208
MNTLL2 100-150	1606-1745	MNTE9 80-120	3238-4053	PPTC14 0-40	0-165
MNTLL3 0-50	1677-1956	MNTE10 0-30	3476-8453	PPTC14 130-170	677-1176
MNTLL3 50-100	546-741	MNTE11 0-30	29468-55148	PPTC14 280-320	1015-1636
MNTLL3 100-150	-43-157	MNTE LODOS	23382-37877	PPTC15 0-40	618-3265
MNTLLMR 0-50	1875-2434	PPCH1 0-40	6500-8935	PPTC15 130-170	721-1524
MNTLLMR 50-100	315-2938	PPCH1 130-170	1108-1515	PPTC15 280-320	509-770
MNTLLMR 100-150	1119-1210	PPCH2 0-40	1119-1838	PPE1 0-40	23968-28557
MNTLLESC 0-50	2770-2983	PPCH2 130-170	2651-3192	PPE1 130-170	24864-26867
MNRP1 0-50	1114-1283	PPCH3 0-40	121111-15780	PPE1 280-320	9248-10831
MNRP2 0-50	6219-6950	PPCH3 130-170	1822-2673	PPE2 0-40	17274-29311
MNRP2 50-100	1135-1208	PPTC1 0-40	3143-3544	PPE2 130-170	2964-3153
MNCH1 0-50	1198-1465	PPTC1 130-170	4082-7319	PPE2 280-320	4355-5024
MNCH2 0-40	1648-3741	PPTC1 280-320	3677-4444	PPE3 0-40	6175-13234
MNCH3 0-40	78-273	PPTC2 0-40	-131-27	PPE3 130-170	344-533
MNPV1 0-20	23684-25723	PPTC2 130-170	-2567-5599	PPE3 280-320	1221-1398
MNPV2 0-50	638-839	PPTC2 280-320	-204-149	PPEMR	1085-1206
MNPV2 50-100	3658-5617	PPTC3 0-40	3594-5851	PPRP1 0-40	503-764
MNPV3 0-50	758-1787	PPTC3 130-170	852-973	PPRP1 130-170	1433-2418
MNPV3 50-100	1475-1900	PPTC3 280-320	1460-1619	PPRP1 280-320	3151-3784
MNPV4 0-50	4327-5624	PPTC3 560-600	894-1405	PPRP2 0-40	2749-2914
MNPVESC 0-50	6774-8071	PPTC4 0-40	3594-5621	PPRP2 130-170	692-899
MNPVESC 50-100	301-10006	PPTC4 130-170	1025-1184	PPRP2 280-320	228-507
MNTE1 0-30	12009-12198	PPTC4 280-320	157-2032	PPRP3 0-40	4683-5510
MNTE1 30-80	-282-1944	PPTC5 0-40	7722-16437	PPRP3 130-170	549-720
MNTE1 80-120	376-595	PPTC5 130-170	155-434	PPRP3 280-320	1290-1437
MNTE2 0-30	8247-8546	PPTC5 280-320	5515-6074		