



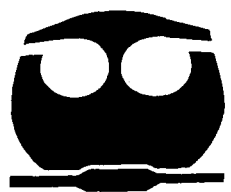
# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"EVALUACION DEL CONTENIDO DE TPH's EN FLUIDOS, ADITIVOS Y RECORTES DE PERFORACION DE POZOS PETROLEROS".

## T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERA QUIMICA  
P R E S E N T A :  
ARACELI ESPINOSA NUÑEZ



MEXICO, D.F.



JUNIO 2002

**TESIS CON FALLA DE ORIGEN**

EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA



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

Prof. Guillermina Burillo Amezcua

Vocal

Prof. Jaime Medina Oropeza

Secretario

Ing. Ma. Cristina Avilés Alcántara

1er. Suplente

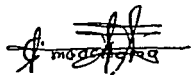
Prof. Adolfo García Osuna

2º. Suplente

Prof. Alfonso Durán Moreno

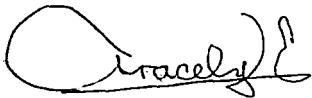
El tema se desarrolló en:

Instituto Mexicano del Petróleo:  
Eje central Lázaro Cárdenas, Sn Bartolo Atepehuacan  
C.P. 07730



---

I.Q. Ma. Cristina Avilés Alcántara  
Asesor



---

Araceli Espinosa Nuñez  
Sustentante

---

**A mi Familia:**  
Cuya presencia disipa las tinieblas.

---

## INDICE

Introducción.....	6
Objetivos.....	7
<b>1. Fluidos de perforación.....</b>	<b>8</b>
1.1 Funciones de los fluidos de perforación.....	9
1.2 Tipos de fluidos de perforación.....	11
1.3 Química de los fluidos de perforación.....	15
1.4 Aditivos.....	18
1.5 Equipo mecánico para el control de sólidos.....	21
<b>2. Instrumentación.....</b>	<b>25</b>
2.1 Clasificación de los métodos analíticos.....	25
2.2 Espectroscopia de infrarrojo.....	27
2.3 Cromatografía.....	29
2.3.1 Cromatografía de gases.....	34
2.3.2 Gas portador.....	34
2.3.3 Sistema de inyección.....	34
2.3.4 Columnas.....	35
2.3.5 Detectores.....	38
2.3.6 Usos, ventajas y limitaciones.....	42
2.4 Selección de la técnica instrumental.....	44
<b>3. Técnica experimental.....</b>	<b>45</b>
Clasificación de los procesos de separación.....	45
3.1 Extracción con solvente.....	48
3.1.1 Clasificación de los métodos de extracción con solvente.....	50
3.1.2 Extracción con Soxhlet.....	51
3.1.3 Extracción con fluidos supercríticos.....	52
3.1.3.1 Cromatografía de fluidos supercríticos.....	54
3.1.4 Extracción ultrasónica.....	57
3.1.5 Extracción con fluidos presurizados.....	60
3.1.6 Extracción con microondas.....	61
3.2 Método de obtención de volátiles con Purga y trampa.....	63
3.3 Método de obtención de volátiles con Head space.....	64
3.4 Técnica de filtrado a baja presión API.....	65
3.5 Proceso de separación de hidrocarburos mediante Destilación.....	66
3.6 Proceso de selección de la técnica adecuada para la extracción de TPH's.....	67

---

<b>4. Resultados.....</b>	<b>69</b>
4.1 Técnica instrumental y de extracción utilizadas en la evaluación de TPH's...	69
4.2 Densidad de lodos.....	71
4.3 Determinación de la Linearidad del método.....	72
4.4 Concentración de TPH's en Diesel.....	73
4.5 Concentración de TPH's en Presa entrada.....	74
4.6 Concentración de TPH's en Presa entrada API.....	75
4.7 Concentración de TPH's en Presa Mezclado.....	76
4.8 Concentración de TPH's en Desarenador.....	77
4.9 Concentración de TPH's en Salida Tornado.....	78
4.10 Concentración de TPH's en M1.....	79
4.11 Concentración de TPH's en M2.....	80
4.12 Concentración de TPH's en M3.....	91
4.13 Concentración de TPH's en Basurero industrial 1.....	82
4.14 Concentración de TPH's en Basurero industrial 2.....	83
4.15 Concentración de TPH's en Ranchería.....	84
4.16 Comparación de las técnicas de extracción Soxhlet y filtro API.....	85
4.17 % de sólidos, volumen, peso y % de recuperación de fluidos.....	86
Análisis de resultados.....	87
Conclusiones.....	90
 Bibliografía.....	 91
 Anexo 1.....	 95

## INTRODUCCION

Al perforar un pozo petrolero, se deben llevar los recortes (tierra y piedras) a la superficie, así como mantener la integridad de la formación, entre otros requerimientos. Para lograrlo se han utilizado sistemas llamados fluidos de perforación, que empleando los aditivos adecuados se logra buen control durante la perforación, terminación y mantenimiento de los pozos.

Existe una gran variedad de fluidos de perforación, algunos de ellos tienen como fase continua Diesel y otros Agua, todos cuentan con características de densidad, viscosidad, gelatinosidad y pH específicas de acuerdo al uso que se les da. Los lodos al ser introducidos al pozo, por estar en contacto con la formación pierden las propiedades reológicas específicas ya señaladas. Las cantidades de estos fluidos que se manejan en campo son muy considerables; por esta razón y por el costo generalmente se acondicionan los fluidos para ser reutilizados. No solo los lodos sufren cambios, también los recortes quedan impregnados de hidrocarburos y asfaltos, en el caso de que el fluido sea a base de aceite. Los recortes reciben tratamientos de limpieza para ser separados de los fluidos de emulsión inversa, los cuales son directamente los causantes de posibles fuentes de contaminación, en caso de no tener el manejo adecuado.

Los recortes, en general, no tienen ningún uso rentable para la compañía perforadora, una vez tratados se dice que se les da una disposición segura, como material de relleno, confinados en tanques de almacenamiento, o se re-inyectan.

En el caso que el proceso de limpieza no sea efectivo, es de esperarse que con el paso del tiempo se presenten estragos en el ambiente y en la salud de seres vivos por la presencia de Hidrocarburos Totales del Petróleo (TPH's) en suelos, mantos freáticos y por ende lagos, ríos, etc. En muchos casos la industria petrolera hace grandes inversiones en procesos de bioremediación.

## **OBJETIVOS:**

### **OBJETIVO GENERAL**

- Establecer una técnica para la identificación y cuantificación de contenido de Hidrocarburos Totales del Petróleo (TPH'S) en recortes y fluidos de emulsión inversa (E.I.).

### **OBJETIVOS PARTICULARES**

- Evaluar la efectividad del tratamiento que se le dan a fluidos E. I. y recortes de perforación de pozos petroleros antes de ser puestos a disposición.
- Determinar el grado de impregnación de TPH's de fluidos E. I. de entrada y recortes de perforación en las diferentes etapas de control de sólidos.



## FLUIDOS DE PERFORACION

En este capítulo se presentan los Fluidos de perforación y se analizan aspectos fundamentales de estos tales como, sus funciones, propiedades reológicas, relación que existe entre las funciones y las propiedades, tipos de fluidos y entre otros.<sup>28</sup>

Un fluido es una sustancia capaz de fluir y que se deforma continuamente al ser sometido a una fuerza externa, adaptándose a la forma del recipiente que lo contenga. Los fluidos pueden dividirse en líquidos y gases, existiendo entre ellos únicamente dos diferencias esenciales:

- a. Los líquidos ocupan un volumen definido y tienen superficies libres, no así los gases que se expanden hasta ocupar todas las partes del recipiente que lo contenga.
- b. Los líquidos son prácticamente incompresibles y los gases son compresibles.

Se presentan las funciones principales que realizan los fluidos de control utilizados en la perforación, terminación y mantenimiento de pozos, como lo son el mantener controlada la presión de formación, acarreo de recortes a la superficie, suspensión de recortes al detenerse la circulación, sostener parte del peso de la sarta, enfriamiento, lubricación. Los fluidos de control no desempeñan simultáneamente estas funciones. La importancia de una o de otra dependerá del uso que exija la situación, por ejemplo, en las operaciones de limpieza y molienda la función más importante a lograr con la preparación del fluido, será el acarreo de recortes y el mantenimiento en suspensión una vez terminado el bombeo.

Al ejecutarse operaciones con los fluidos de control, se tiene la necesidad de manejar y relacionar cuatro de sus propiedades fundamentales, densidad, viscosidad, gelatinosidad y potencial de hidrógeno (pH).

Con la densidad de un fluido se logra el control y estabilidad del pozo, manteniendo la presión hidrostática igual o ligeramente mayor que la presión de formación.

La viscosidad tienen gran importancia para el acarreo de recortes, que puede mejorar al aumentar la misma, siempre y cuando se tenga un valor del Punto de cedencia (Pc) y Geles adecuados.

La gelatinosidad es una propiedad que tienen ciertos fluidos de formar estructuras semirígidas cuando están en reposo y de recuperar nuevamente su estado original por agitación mecánica. Técnicamente esta propiedad se denomina trixotropía. Se registra en lb/100ft<sup>2</sup>. La magnitud y el tipo de resistencia de estas estructuras tipo gel que forman el fluido de control, son de importancia determinante para lograr la suspensión de recortes y de material densificante, cuando el fluido se encuentra en reposo. Si los geles no tienen resistencia suficiente, los recortes y el material

densificanate se precipita al fondo. Pero cabe mencionar, que una resistencia excesiva de estas estructuras también puede causar peligrosas complicaciones.

Los fluidos de control que se manejan en los pozos deben mantenerse en cierto grado de alcalinidad, puesto que los aditivos se trabajan a pH's básicos.

El uso de un fluido de perforación para sacar los cortes del agujero fue concebido inicialmente por Fauvelle, un ingeniero Francés, en 1845. El término "Fluidos de Perforación" describe un amplio rango de fluidos, líquidos y gases usados en la perforación para obtener propósitos específicos. Los fluidos pueden ser aire, gas natural, agua, aceite o una combinación de líquidos usados con aditivos químicos especiales. Los fluidos de perforación están diseñados para resolver o minimizar muchos problemas de la perforación; deben facilitar el uso de métodos de registro deseados y las otras operaciones de terminación de pozos que haya que ejecutar. Así, el fluido de perforación no deberá afectar la permeabilidad de cualquier formación que contenga gas o aceite.<sup>19</sup>

## 1.1 FUNCIONES DE LOS FLUIDOS DE PERFORACION

Los fluidos de perforación tienen diferentes propósitos y dentro de ellos se encuentran los siguientes:

- Enfriar y lubricar la sarta de perforación y la barrena.
- Controlar las presiones de formación.
- Limpiar el fondo del agujero.
- Llevar los recortes a la superficie.
- Mantener la integridad del agujero.
- Ayudar a la toma de registros geofísicos.
- Minimizar la corrosión de la Tubería de Perforación (T.P.) y de la Tubería de Reparación (T.R.).
- Mejorar la velocidad de perforación.<sup>29</sup>

### ENFRIAR Y LUBRICAR LA SARTA DE PERFORACION Y LA BARRENA.

Durante la operación se genera una gran cantidad de calor debido a las fricciones que existen entre el pozo y la sarta de perforación y de la barrena con la formación. El lodo ayuda a transmitir este calor hacia la superficie y también a lubricar el pozo.

Existen varios aditivos que ayudan a lubricar el pozo. En pozos profundos o con altos ángulos de desviación a veces se requiere el uso de lodos de emulsión inversa con el fin de reducir la torsión y el arrastre que resultan de la fricción.

### CONTROL DE LA PRESION DE FORMACION

El agua, el aceite y el gas contenido en las formaciones y yacimientos ejercen una gran presión hacia "arriba". A esta presión se le llama presión de formación.

Para realizar con seguridad y facilitar las operaciones, es necesario contrarrestar esa presión de formación y llevarla a un punto de equilibrio ejerciendo una presión contraria mediante un fluido de control. A esta presión que ejerce el fluido para equilibrar la presión de formación se le llama presión hidrostática.

Técnicamente, se sabe que la fuerza de esta presión hidrostática ( $P_h$ ) es directante proporcional a la densidad del fluido y a la altura de la columna que lo contiene. Por tanto, una de las funciones del fluido de control es la de lograr el equilibrio entre la presión de formación y la presión hidrostática.

### LIMPIEZA DEL FONDO DEL AGUJERO.

La remoción de los recortes abajo de la barrena es una de las funciones más importantes del fluido de perforación. Esta remoción está controlada por factores tales como la viscosidad y el flujo cruzado del fluido, densidad y tamaño de los recortes, densidad del fluido, su velocidad y de la molida de los recortes.

La molienda de los recortes ocurre cuando la barrena corta un fragmento de la formación. Este fragmento tenderá a permanecer en su lugar debido a la diferencial de presión que existe entre la hidrostática del lodo y la de formación. El movimiento del fragmento se inicia cuando el lodo penetra debajo de él, es por eso que los lodos con alto filtrado ayudan a igualar rápidamente las presiones.<sup>3</sup>

### TRANSPORTE DE LOS RECORTES A LA SUPERFICIE.

Un sistema de lodo debe ser capaz de transportar eficientemente los recortes hechos por la barrena a la superficie. La velocidad del fluido en el espacio anular debe ser mayor que la velocidad de asentamiento de las partículas, para que éstas pueden ser llevadas a la superficie.

Cuando la circulación se suspende, el lodo debe mantener en suspensión los cortes que se encuentran en el espacio anular para evitar que caigan al fondo y atrapen a la sarta de perforación.

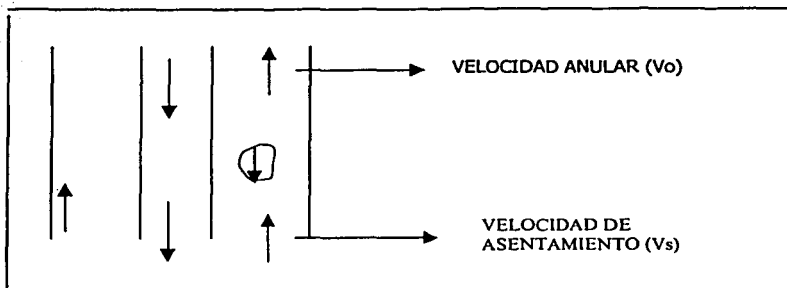


Figura 1.1

### MANTENER LA INTEGRIDAD DEL AGUJERO.

A menudo los pozos presentan problemas de estabilidad de las paredes del agujero descubierto debido a fenómenos geológicos tales como zonas fracturadas, arcillas hidratables, formaciones bajo compactadas y zonas presurizadas. El lodo deberá ser capaz de controlar dichos problemas de tal manera que la parte perforada permanezca estable y pueda profundizar más a el pozo.

### TOMA DE REGISTROS GEOFISICOS.

Las propiedades físicas y químicas de un lodo pueden afectar la toma de registros geofísicos. Por ejemplo, un lodo muy salado hace poco confiable un registro del potencial espontáneo (SP) debido a que las salinidades del lodo y de la formación pueden ser casi iguales. Los lodos base aceite, nulifican los registros de resistividad ya que el lodo actúa como un dieléctrico. Por tanto, el programa de registros deberá estar de acuerdo con el lodo que tenga el pozo.

### MINIMIZAR LA CORROSION DE LA T.P. Y T.R.

En la actualidad se están perforando pozos donde existen formaciones que contienen  $H_2S$ , el cual además de ser mortal causa la fragilización y falla del acero. Al fluido de perforación se le pueden agregar ciertos aditivos, como por ejemplo secuestrantes, para eliminar estos contaminantes.

### MEJORAR LA VELOCIDAD DE PERFORACION

La velocidad de perforación se ve afectada por varias propiedades del sistema de lodo. Los bajos filtrados y los altos contenidos de sólidos retardan la igualación de presión alrededor del corte y por lo tanto se requiere remolerlo antes de su remoción. La selección de un determinado tipo de lodo para optimizar la velocidad de perforación reduce los tiempos de perforación; sin embargo, deberán de analizarse otros problemas tales como daño a la formación, estabilidad del agujero, etc.

## 1.2. TIPOS DE FLUIDOS DE PERFORACION

En general los fluidos de perforación pueden dividirse en tres categorías: los base agua, los base aceite y el aire. A su vez cada uno de ellos tiene variantes en función de su propósito y aditivos que se usan.<sup>20</sup>

### FLUIDOS BASE AGUA

El sistema de lodos base agua es el más usado (y barato) mundialmente en la industria de la perforación. En este sistema la fase continua es el agua, pero puede contener un poco de aceite (emulsión directa) o aire (lodo aereado) como fases discontinuas.

Por lo general, el agua dulce es la base de este fluido a la cual se le adicionan aditivos químicos tales como arcillas, polímeros, densificantes y aditivos para controlar algunas variables. Dentro de las arcillas se incluyen la montmorillonita cálcica, la atapulgita y subgrupos de la montmorillonita. Los polímeros cubren un amplio rango de productos tales como la CMC (Carboximetilcelulosa) y la HEC (Hidroxiethylcelulosa) hematita. Además se pueden usar productos especiales para controlar diversas propiedades del lodo como el filtrado, el pH, la viscosidad y la gelatinosidad.

### FLUIDOS BASE AGUA INHIBIDOS.

Este lodo se usa para disminuir los problemas de derrumbe. La "inhibición" es la acción de retardar la velocidad con la cual se hidratan las arcillas de la formación. Esta hidratación reduce la estabilidad del agujero, teniendo como consecuencia derrumbes en el pozo. Algunos lodos usan calcio para retardar la hidratación mientras que otros usan altas concentraciones de diferentes sales. Los lodos inhibidos pueden clasificarse en cuatro tipos que son los lodos a base de yeso, lodos cálcicos, lodos con agua de mar y lodos saturados con sal.

Los lodos cálcicos contienen hidróxido de calcio, el cual reduce la cantidad de agua que se fija a la estructura de la arcilla.

Los lodos a base de yeso se usan para perforar formaciones que contienen anhidrita o yeso. Estos lodos trabajan similarmente a los cálcicos y funcionan con menor alcalinidad.

Los lodos con agua de mar se usan comúnmente en operaciones marinas, ya que el agua de mar contiene NaCl ésta es la que inhibe la hidratación y dispersión de la arcilla.

Los lodos saturados con sal se usan principalmente para perforar grandes secciones de sal, para evitar la disolución de ésta y la creación de cavernas.

### LODOS DISPERSOS.

Este tipo de lodos usan aditivos químicos con objeto de que las placas o plaquetas de arcilla se separen o dispersen dentro de la fase líquida. Por lo general se usan para perforar formaciones jóvenes con arcilla de alta actividad como las encontradas en el golfo de México y Nigeria. Un ejemplo de un lodo disperso es el lodo de lignosulfonato.<sup>34</sup>

### LODOS NO DISPERSOS

Este tipo de lodos no contienen dispersantes químicos y se preparan generalmente con bentonita. También presentan un bajo contenido de sólidos y bajas densidades. El sistema utiliza polímeros para aumentar el efecto de las pequeñas cantidades de bentonita y floculantes selectivos para flocular los sólidos perforados.

### SISTEMAS DE LODOS FLOCULADOS

En este tipo de lodos las placas de arcilla tienen un arreglo cara-borde el cual se genera por la intrusión de algún contaminante. El filtrado, la viscosidad y la gelatinosidad se incrementan drásticamente por lo cual es necesario agregar algún defloculante para volver el sistema a un arreglo disperso agregado.

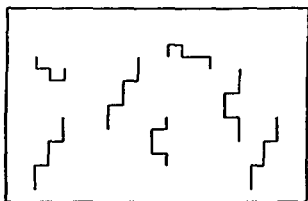


Figura 1.2. Arreglo floculado.

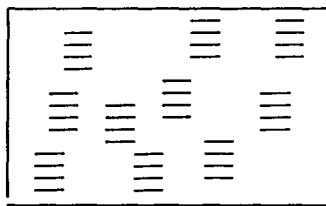


Figura 1.3. Arreglo agregado.

### SALMUERAS.

Las salmueras se usan en áreas donde no se requieren altas densidades y/o altas viscosidades, o en operaciones de reparación de pozos que es donde tienen mayor aplicación. Pueden estar constituidas por dos o incluso tres diferentes sales tales como las siguientes:

- .Cloruro de Potasio.
- .Cloruro de Sodio.
- .Cloruro de Calcio/bromuro de calcio.
- .Cloruro de Calcio/bromuro de calcio/bromuro de zinc.

Las salmueras que están constituidas por una sola sal se preparan con agua dulce a la cual se le agrega la sal hasta obtener la densidad deseada.

<b>DENSIDAD</b>	<b>g/ml</b>	<b>lb/gal</b>
<b>Salmuera de una sal</b>		
	<b>Máxima</b>	
Cloruro de Potasio (KCl)	1.14	9.5
Cloruro de Sodio (NaCl)	1.20	10.10
Cloruro de Calcio (CaCl)	1.39	11.6
Bromuro de Calcio (CaBr <sub>2</sub> )	1.70	14.2
<b>Salmuera de dos sales</b>		
Cloruro de Calcio/Bromuro de Calcio (CaCl <sub>2</sub> /CaBr <sub>2</sub> )	1.81	15.1
<b>Salmueras de tres sales</b>		
Cloruro de Calcio/Bromuro de Calcio/Bromuro de Zinc (CaCl <sub>2</sub> /CaBr <sub>2</sub> /ZnBr <sub>2</sub> )	2.30	19.2

Tabla 1.1

La salmuera sódica es una solución formada por agua y sal (NaCl). No dañan la formación ya que son fluidos libres de sólidos, su costo es muy económico. Tiene limitaciones en el rango de densidad, nulo poder de arrastre, es corrosiva, irritante y al pasar el límite de saturación se precipita como sal. Se utiliza solo para control.

La salmuera cálcica, es una solución de cloruro de calcio en agua. No dañan las formaciones y permite efectuar operaciones de conversión de aparejos en los pozos. Cuenta con las mismas limitaciones que la anterior. Se utiliza como fluido de control y limpieza.

Salmueras con Polímeros y densificantes. Son soluciones con sales a las que se agregan polímeros para dar viscosidad y gelatinosidad al fluido, así como, densificantes para incrementar el valor de su densidad. Al agregar polímeros se convierte en un fluido de limpieza con gran poder de arrastre. No dañan las formaciones, ya que son fácilmente solubles en ácidos. Sin embargo, son corrosivas, irritantes, costosas, causan problemas por generación de espumas y se degradan.

El sistema de cloruro de sodio probablemente es la salmuera más comúnmente usada en la perforación, terminación y reparación de pozos debido principalmente a su alta disponibilidad. <sup>2</sup>

### FLUIDOS BASE ACEITE

Estos fluidos tienen como base continua aceite crudo o refinado y pueden tener agua emulsionada en el aceite, en función del contenido de esta agua. Los fluidos base aceite se clasifican como los que tienen una concentración de agua menor del 5% . Este tipo de fluidos se usa para perforar zonas donde existen arcillas hidratables o H<sub>2</sub>S. Cuando se perforan arcillas hidratables es muy importante que la salinidad del lodo sea igual o mayor que la del agua de la formación. La contaminación del lodo con H<sub>2</sub>S se puede controlar adicionándole cal y otros secuestrantes.

Por muchos años el diesel ha sido el principal fluido usado como fase continua en este tipo de lodos; sin embargo, debido a la contaminación que puede resultar de éste, principalmente en operaciones marinas, ha proporcionado el uso de aceites minerales o aceites parafínicos que son menos contaminantes.

Por su rango de densidad se utilizan en pozos depresionados, así como en aquellos que mantengan altas presiones. La ventaja principal de estos fluidos es que la pérdida de filtrado (aceite) no daña la formación, pero su degradación con agua dulce obliga a extremar cuidados en su mantenimiento.<sup>12</sup>

### 1.3. QUIMICA DE LOS FLUIDOS DE PERFORACION

#### SISTEMAS BASE AGUA

Los sistemas de lodos densos contienen una mayor cantidad de sólidos en comparación con los de baja densidad. Los sólidos adicionales de un sistema denso se originarán a partir de los materiales densificantes, viscosificantes y de los sólidos perforados. Un buen equipo para control de los sólidos conjuntamente con una adición adecuada de agua eliminará muchos problemas relacionados con el incremento de sólidos. La adición apropiada de material químico para reducir la hidratación de las arcillas de la formación y tener un buen control del filtrado deberá hacerse antes de que se presente el problema del aumento de sólidos.

#### SISTEMAS VISCOSIFICADOS

Las arcillas comerciales que se adicionan a un sistema de lodo son por lo general la bentonita y la atapulgita. Cuando se adiciona bentonita a un lodo base agua se incrementa la viscosidad, gelatinosidad, capacidad de sustentación y se mejora el filtrado y el enjarre. Durante la perforación las arcillas que se pueden incorporar al lodo son la Kaolinita, la Illita y la Montmorillonita.

La bentonita consiste principalmente de montmorillonita sódica la cual después que ha sido adicionada hace que los iones positivos de sodio se separen de la superficie de la placa de arcilla, la cual deja cargas negativas. La dispersión de la arcilla es el resultado de la repulsión de las cargas negativas y de la acción de la agitación de la bentonita en el agua. Ya que la bentonita no reacciona adecuadamente en sistemas de lodo que contienen electrolitos disueltos, se emplea en estos casos la atapulgita; esta arcilla no es de naturaleza tipo placa aplanada sino más bien en formas de cerdas de cepillo y desarrolla propiedades viscosificantes y gelatinizantes cuando las cerdas se entrelazan entre sí. La atapulgita no da buen control del filtrado ni del enjarre por lo que es necesario agregar bentonita pentahidratada en agua dulce.



### pH Y ALCALINIDAD

Mucha gente piensa erróneamente que el pH y la alcalinidad es la misma cosa.

El pH es una medición de la concentración del ión hidrógeno  $H^+$  y para controlar el pH de un lodo base agua se puede usar sosa cáustica (NaOH) o hidróxido de potasio (KOH).

Es necesario mantener el pH adecuado para que una arcilla se disperse y para que los materiales químicos reaccionen apropiadamente. El pH generalmente se mide con papel coloreado o con un medidor de pH. Los lodos base agua que tengan 10,000 ppm o más de cloruros deberán medirse con un medidor de pH.

Los agentes alcalinos pueden describirse como cualquier material químico soluble en agua que pueda neutralizar los ácidos. Las pruebas de alcalinidad de un lodo miden la capacidad neutralizadora de ácido filtrado. Por ejemplo, los valores de Pf miden la cantidad requerida de  $N/50 H_2 SO_4$  para bajar el pH a 8.3. Los valores de Mf miden la cantidad de  $N/50 H_2 SO_4$  necesaria para bajar el pH de 8.3 a 4.3.<sup>28</sup>

### CONTAMINANTES

Existen numerosos contaminantes que pueden encontrarse durante la perforación de un pozo. La tabla 1.2 muestra algunos contaminantes así como sus posibles soluciones.

Contaminantes	Tratamiento
Cloruro de sodio o capa de sal.	Adicionar adelgazadores orgánicos y sosa cáustica; convertir el sistema a un lodo saturado de sal.
Flujo de agua salada.	Aumentar la densidad; adicionar adelgazadores orgánicos y sosa cáustica; diluir con agua.
Yeso, Anhídrita.	Adicionar sosa cáustica y convertir el sistema a un lodo base yeso.
Agua dura.	Adicionar sosa cáustica; elevar el pH a 10.5.
Cemento o Cal.	Adicionar SAPP y bicarbonato de sodio. Elevar el pH a 10.5; adicionar cal, secuestradores, adelgazadores.
Dióxido de Carbono.	Elevar pH a 10.5; adicionar adelgazadores, MEA por ejemplo.

Tabla 1.2

Note que se requerirán otros materiales químicos para restaurar el lodo a las condiciones deseadas después de que el contaminante ha sido eliminado.

A menudo es posible dar un pretratamiento si se desarrolló un buen programa de fluidos de perforación y se observan con cuidado los parámetros de perforación.

## SISTEMAS DE POLIMEROS

Los polímeros han tenido una gran aceptación en la perforación, terminación y mantenimiento de pozos ya que tienen un contenido mínimo de sólidos.

Se ha utilizado polímeros por sí solos o una combinación de ellos para:

- Incrementar la viscosidad de agua dulce o salmueras.
- Mantener en suspensión agentes sustentantes.
- Sellar acuíferos de agua para consumo humano.
- Reducir el filtrado
- Flocular sólidos indeseables.

## FLUIDOS BASE ACEITE

Un lodo base aceite es un fluido que tiene como fase continua a un aceite y su filtrado es únicamente aceite. Se le denomina "lodo base aceite" cuando su contenido de agua es de 1 al 15% y "emulsión inversa" cuando el contenido de agua en aceite en donde la fase continua es el aceite y la fase interna o discontinua son gotas de agua dispersas en el aceite.

Para poder formar una película continua de aceite alrededor de las gotas de agua se requiere del uso de emulsificantes los cuales si no se adicionan en las cantidades requeridas pueden poner en peligro la emulsión ya que ésta se puede romper separándose así el agua y el aceite. Desde éste punto de vista de estabilidad es muy importante considerar el tamaño de las gotas de agua ya que las de tamaño grande exhiben una alta tendencia a combinarse entre ellas. Para obtener gotas pequeñas y uniformes deberá aplicarse cierta agitación al lodo lo cual se logra por medio de las pistolas, las bombas centrífugas y las toberas de la barrena. El agua de un sistema de emulsión inversa ayuda a suspender barita, actúa como un agente de control de filtrado y permite que muchos aditivos químicos se disuelvan en ella.

Entre otras ventajas de la emulsión inversa, se tiene que evitar el dañar la formación por filtración de agua.

Se puede preparar el fluido con densidad de agua dulce.

La viscosidad es fácil de controlar con diesel y agua.

Su densidad es de 0.92 a 2.20 g/ml.

No se contamina fácilmente.

Su baja gelatinosidad permite el adentramiento rápido de los recortes en las presas.

Es estable a altas temperaturas por arriba de los 200° C.

Sin embargo, su costo es mayor que el fluido bentonítico, y requieren de una atención especial, como ya se menciono. Además, se requiere el cambio completo (no se debe mezclar con otro tipo de fluidos). Es irritante y tóxico.

Existe también el Fluido Base Aceite denominado "Emulsión Directa", el cual tiene como característica principal ser la combinación de líquidos diesel-agua emulsionados en forma directa y ésta particularmente, nos la proporciona el tipo de emulsificante que se emplea.

Tiene la ventaja de permitir densidades de 0.81 a 0.92 g/ml. Permite altas viscosidades; a pesar de estas, permite establecer excelente bombeo.

No se contamina con cemento, es estable a altas temperaturas 180°C; sin embargo, no se densifica y al agregar agua en exceso pierde sus propiedades.

Se utiliza en pozos depresionados como fluido de control y limpieza, además de servir como fluido transportador, para control de pérdida de circulación en yacimientos depresionados con una relación de 80/20 de aceite agua dulce respectivamente; se le conoce como fluido FAPX-SAL en grano.

El cloruro de calcio ayuda a deshidratar las formaciones sensibles al agua.

La formación se hidrata o deshidrata cuando esta expuesta a un lodo si existe una diferencia de salinidades entre la formación y el fluido de perforación. La fuerza osmótica que se desarrolla puede ser de adsorción y de absorción dependiendo de la salinidad del fluido de perforación y la de formación.

La inestabilidad de una formación puede controlarse adecuadamente regulando la salinidad de la fase acuosa del lodo. La salinidad requerida varía en función de la profundidad, presión de poro y la salinidad del agua de formación; sin embargo, se ha encontrado que una salinidad de 350,000 ppm. da una adecuada estabilidad del agujero.

## 1.4. ADITIVOS

### VISCOSIFICANTES

Existen numerosos productos que pueden clasificarse como viscosificantes para diferentes tipos de lodos. La viscosidad de un lodo dependerá de las fuerzas entre las partículas, tamaño forma y número de partículas; y de la viscosidad del fluido base.

### MEDICION DE LA VISCOSIDAD.

La viscosidad de un lodo puede medirse en el equipo por diversas maneras, una es con el embudo Marsh (la cual es la más común) y otra es con el viscosímetro Fann.

La medición de la viscosidad con el embudo Marsh consiste en llenar éste con lodo y medir el tiempo que tarda en salir de él un cierto volumen de lodo (1 litro). El agua sólo tiene una viscosidad Marsh de  $\pm 26$  seg/L.

### ARCILLAS.

Las bentonitas, atapulgitas y subbentonitas (todas ellas de tamaño coloidal) son materiales para aumentar la viscosidad de un fluido.

### POLIMEROS.

Algunos de los polímeros mejor conocidos como buenos viscosificantes son:

- Hidroximetilcelulosa (HMC), es un viscosificante polimérico no iónico que se dispersa en agua dulce o salmueras.
- Carboximetilcelulosa (CMC), es un viscosificante polimérico aniónico usado principalmente en agua dulce.
- Polisacáridos (alto peso molecular), mantiene en suspensión agentes sustentantes y materiales densificantes en lodos base agua dulce.
- Copolímero hidrocarbonado, incrementa la viscosidad en lodos de emulsión inversa.
- Poliacrilato, usado junto con bentonita aumentará el rendimiento de la bentonita sin aumentar el contenido de sólidos.

Una alta viscosidad causada por coloides excesivos, sólidos perforados o por contaminantes puede causar problemas en la perforación. Asociada con esta alta viscosidad tienen altos puntos de cedencia y gelatinosidad que pueden requerir de altas presiones para romper circulación, lo cual puede traer como consecuencia una pérdida de circulación.<sup>30</sup>

### ADELGAZADORES Y DISPERSANTES.

Los adelgazadores rompen la valencia en los extremos de las placas de arcilla, reduciendo de ésta manera las fuerzas de atracción entre las placas o bloques de arcilla, dando como resultado que el lodo se disperse. La mayoría de los adelgazadores pueden clasificarse como materiales orgánicos o como fosfatos complejos inorgánicos.

Los adelgazadores orgánicos incluyen a los lignosulfonatos, los lignitos y los taninos. Los lignosulfonatos con algunos compuestos de metal han sido usados exitosamente en un amplio rango de operaciones. Los adelgazadores orgánicos pueden emplearse en pozos con alta temperatura y exhiben buenas propiedades de control de filtración.

Los adelgazadores inorgánicos incluyen el pirofosfato ácido (SAPP), al fosfato tetrasódico, tetrafosfato sódico y hexametáfosfato sódico. Estos adelgazadores son muy efectivos en pequeñas concentraciones sólo que están restringidos para usarse en lodos base agua dulce con temperaturas bajas y bajos valores de pH.<sup>34</sup>

### ROMPEDORES QUIMICOS

La viscosidad generada por los polímeros puede tratarse con aditivos químicos especiales para adelgazar el fluido. Estos ácidos blandos se han utilizado exitosamente para romper químicamente los polímeros. Debido al costo de un fluido de polímeros, deberán hacerse pruebas en el laboratorio antes de adicionar el rompedor. En algunos casos se ha requerido circular 12-18 horas antes de reanudar las operaciones.

### AGENTES DE CONTROL DE FILTRADO

Los agentes reductores de filtrado fueron creados para desarrollar enjarres delgados y semipermeables; de esta manera el pozo es más estable y zonas productoras son menos dañadas ya que la invasión del filtrado esta más controlada.

La bentonita está considerada como la base de un enjarre semipermeable, se han desarrollado otros productos para ayudar a la bentonita dentro de los cuales se tienen el almidón, los polisacáridos, los polímeros acrílicos, los adelgazadores orgánicos y la carboximetilcelulosa sódica.

### FLUIDOS BASE ACEITE

En los fluidos base aceite, el agua tiene dos funciones para controlar el filtrado: actúa como un sólido para reducir el filtrado y suministra el medio en el cual se permite que reaccionen los aditivos químicos y bentonita especialmente tratada.

### MATERIALES DENSIFICANTES

La barita ha sido el material más usado para aumentar la densidad de un fluido de perforación; sin embargo, también existen los siguientes:

- Carbonato de calcio.
- Galena.
- Ilmenita.
- Hematita.

### ZONAS POROSAS Y PERMEABLES NO CONSOLIDADAS.

Este tipo de zonas ha causado pérdidas de circulación por muchas décadas, ya que contienen grandes poros intercomunicados que aceptan la totalidad del lodo. Las capas de grava y las de arenas con alta permeabilidad generalmente caen dentro de esta categoría.

Las secciones de arena con alta permeabilidad presentan problemas de pérdida de circulación cuando el lodo no contiene ningún agente sustentante o no tiene propiedades para formar un enjarre. Este tipo de pérdida prevalece en áreas donde se perfora con agua únicamente o con salmuera.

Los lodos que contienen bentonita como base no están sujetos a este tipo de pérdida. La arcilla y otros sólidos son los constituyentes normales de ciertos lodos y son

materiales efectivos para pérdida de circulación. Son adecuados para sellar formaciones porosas hasta que el poro tenga un tamaño de aproximadamente 3 veces el diámetro de la partícula más grande que tenga el lodo.

Las capas de grava y los arrecifes de conchas por lo general tienen una permeabilidad tan alta que pueden aceptar la totalidad del lodo sin importar que éste tenga bentonita y barita. A menudo estas formaciones se encuentran a grandes profundidades, y este tipo de pérdida puede causar problemas adicionales tal como derrumbes en el pozo.<sup>31</sup>

Cuando los sólidos se clasifican por su peso específico se dividen en dos grupos:

1. Sólidos de alto peso específico. Peso específico = 4.2
2. Sólidos de bajo peso específico. Peso específico = 1.6 - 2.9

El promedio de peso específico es 2.6

Si un fluido tiene únicamente sólidos de alto o de bajo peso específico, la densidad del fluido es una función de la concentración de sólidos. Por lo tanto, los lodos que contienen ambos tendrán un contenido de sólidos que varía entre las concentraciones de los sólidos de alto y bajo peso específico.

### TAMAÑO DE PARTICULA.

Los sólidos se clasifican de acuerdo a su tamaño en unidades llamadas micrones. Un micrón es 1/25,400 partes de una pulgada o 1/1,000 partes de un milímetro. El tamaño de la partícula es importante por la siguiente razón.

1.-Mientras menor sea el tamaño de la partícula será mayor el efecto sobre el fluido de perforación, y habrá mayor dificultad para removerla.

La tabla 1.3 muestra la clasificación **API** del tamaño de partículas.

Tamaño de partícula (micrones)	Clasificación	Tamaño de la malla
Mayor de 2000	Gruesa	10
2000-250	Intermedio	60
250-74	Medio	200
74-44	Fino	325
44-2	Ultrafino	-
2-0	Coloidal	-

Tabla 1.3

El tamaño relativo de las partículas puede compararse con varias designaciones estándares de aberturas de mallas.

## 1.5 EQUIPO MECANICO PARA CONTROL DE SOLIDOS

El equipo mecánico para remover los sólidos perforados utiliza tres técnicas: (1) por mallas; (2) por fuerzas centrífugas y (3) por una combinación de las dos primeras. El asentamiento no se considera una técnica de remoción mecánica aunque realmente es un método muy útil para el control de sólidos.

Para obtener la mejor eficiencia del equipo de control de sólidos es esencial que se tenga la instalación adecuada del mismo, la cual consiste en tener un arreglo de aparatos tal que cada uno de ellos entregue la fracción procesada de lodo para alimentar los demás equipos flujo abajo.

### SECUENCIA RECOMENDADA DE LA INSTALACION DEL EQUIPO PARA CONTROL DE SOLIDOS

Lodos sin densificador.	Lodos densificados.
1. Temblorina.	1. Temblorina.
2. Desgasificador.	2. Desgasificador.
3. Desarenador.	3. Desarenador.
4. Desenlimador	4. Centrifuga.
5. Centrifuga.	

Tabla 1.4

### TEMBLORINAS

Las temblorinas con mallas finas mejoraron la remoción de sólidos en comparación de como lo hacían las antiguas de malla grande. El uso de mallas finas para mejorar la remoción de sólidos depende de varios factores de entre los cuales se tienen los siguientes: gasto de la bomba, área de cernimiento, volumen de sólidos y de la viscosidad del lodo. El balance de estos factores determinará el tamaño mínimo de malla que deberá emplearse.

### DESARENADORES.

Los tamaños más comunes de los hidrociclones de un desarenador son de 6" a 12". El lodo que procesa el desarenador es tomado del compartimiento que sigue a la trampa de arena y no de ella. Por lo general, los dearenadores consisten de unos conos para poder procesar hasta el 150 % del gasto de circulación.

Tamaño de cono. Micrones.	Gasto procesado. Gpm.	Número de conos.	Tamaño de partícula
12"	500-550	1-2	90-100
6"	110	4-6	35-40

Tabla 1.5

### DESENLIMADORES

La mayoría de los desenlimadores tienen bancos de 4 hidrociclones y procesan el lodo que es descargado por el desarenador. También están diseñados para procesar hasta el 50 % del gasto circulación.

Tamaño de cono. Micrones.	Gasto procesado. Gpm.	Número de conos.	Tamaño de partícula
4"	50	4-16	15-20 y mayores

Tabla 1.6

### RECOMENDACIONES PARA OPERAR LOS DESARENADORES Y LOS DESENLIMADORES.

1. Deben ser alimentados con una bomba centrífuga que mantenga una presión de descarga de 2.4 a 3.1 Kg/cm<sup>2</sup> (35 a 45 lb/pg<sup>2</sup>).
2. Mantener la descarga de los hidrociclones en forma de sombrilla (spray).
3. Limpiar periódicamente la descarga de los hidrociclones.

### CENTRIFUGA.

Existen dos tipos básicos de centrifugas empleadas para barita y eliminar los sólidos finos que crean problemas con la viscosidad. Los sólidos removidos por una centrifuga son muy finos (4.5 a 6 micrones) los cuales tienen un gran efecto sobre las propiedades reológicas del fluido de perforación. Sin embargo, el uso de la centrifuga no elimina la necesidad de diluir el lodo con agua. Los incrementos diarios de la viscosidad plástica pueden dar un indicio de que tan rápido se está incrementando el porcentaje de sólidos y se puede utilizar como una guía para hacer una dilución o una centrifugación.

### CENTRIFUGA DECANTADORA.

La centrifuga decantadora utiliza una tina giratoria para crear una alta fuerza centrífuga con objeto de separar las partículas gruesas y finas. Tiene un tornillo sin fin que al girar lentamente transporta a los sólidos gruesos hacia la descarga de desperdicios. Una desventaja de la centrifuga decantadora es que procesa bajos gastos de lodo cuando éste está densificado.<sup>29</sup>

#### Recomendaciones para operar la Centrifuga Decantadora.

1. Viscosidad del efluente - 35 a 37 seg/L.
2. Densidad del efluente 1.14 a 1.16 g/ml (9.5 A 9.7 Kg./gal).
3. Densidad en la descarga del líquido 2.76 a 2.82 g/ml.
4. Velocidad de la tina 1600 a 2000 rpm.
5. Dilución 25 al 75 %.
6. Porcentaje de sólidos de baja densidad removidos 30 al 60 %.
7. Disminución del volumen 10 al 15 % del lodo centrifugado.



**LIMPIADORES DE LODO.**

El limpiador de lodo está diseñado para hacer una separación intermedia de sólidos ( entre la temblorina y la centrifuga) cuando se usan lodos densos.

Está constituido por un desenlimador que está montado sobre una temblorina de alta velocidad con malla fina. El propósito es remover sólidos (mayores de 74 micrones) que la temblorina no pudo eliminar. El máximo tamaño de malla para que el limpiador trabaje bien es de aproximadamente 120. La descarga de líquidos de los conos deberá procesarse a través de mallas lo más finas posible.<sup>2</sup>

## INSTRUMENTACION

Hoy en día se dispone de poderosas herramientas para obtener información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición y estructura de la materia. La elección y el uso de los instrumentos analíticos modernos requiere de una comprensión de los principios fundamentales en los que se basan los sistemas de medición modernos. Solo así se puede elegir inteligentemente entre las distintas formas de resolver un problema analítico.

La Química Analítica trata acerca de los métodos de determinación de la composición química de la materia. Un método cualitativo proporciona información respecto a las especies atómicas o moleculares o a los grupos funcionales que existen en la muestra; un método cuantitativo, por otra parte, suministra información numérica respecto de la cantidad de materia.<sup>7</sup>

### 2.1 CLASIFICACION DE LOS METODOS ANALITICOS.

Los métodos analíticos se suelen clasificar en clásicos o instrumentales. Esta clasificación es en gran parte histórica, y los métodos clásicos precedieron en un siglo o más a los métodos instrumentales.

#### METODOS CLASICOS

En los primeros años de la química, la mayor parte de los análisis se realizaban separando los componentes de interés de una muestra (los analitos) mediante la precipitación, extracción o destilación. En los análisis cualitativos, los componentes separados se trataban seguidamente con reactivos originando productos que podían identificarse por sus colores, puntos de fusión o ebullición, sus solubilidades en una serie de solventes, sus olores, sus actividades ópticas o sus índices de refracción. En los análisis cuantitativos, la cantidad de analito se determinaba por medidas gravimétricas o volumétricas.

Estos métodos clásicos para la separación y determinación de analitos todavía se usan. Sin embargo, su grado de aplicación disminuye con el tiempo.

#### METODOS INSTRUMENTALES.

A mediados de los treinta del siglo XX, o algo antes, los químicos empezaron a explorar otros fenómenos distintos de los ya descritos, para la resolución de problemas analíticos. Así para el análisis cuantitativo de una gran variedad de analitos inorgánicos, orgánicos y bioquímicos se empezaron a utilizar mediciones de las propiedades físicas de los analitos, tales como conductividad, potencial de electrodo, absorción o emisión de la luz, razón masa a carga y fluorescencia. Además las técnicas de separación cromatográfica muy eficientes empezaron a desplazar a la destilación, extracción y precipitación en la separación de mezclas complejas como etapa previa a su

determinación cuantitativa y cualitativa. A estos métodos se les conoce en su conjunto como métodos instrumentales de análisis.

## TIPOS DE METODOS INSTRUMENTALES

Es conveniente describir propiedades físicas que puedan utilizarse como señales analíticas en el análisis cualitativo o cuantitativo. La siguiente tabla enumera la mayoría en el análisis instrumental. La segunda columna de la tabla 2.1 indica los nombres de los métodos instrumentales basados en las distintas señales analíticas.

Algunas técnicas instrumentales son más sensibles que las técnicas clásicas, pero otras no. Un método instrumental puede ser más selectivo para ciertas clases de elementos o de compuestos; para otros, un planteamiento gravimétrico o volumétrico puede suponer una menor interferencia.<sup>22</sup>

Señal	Métodos instrumentales.
Emisión de radiación.	Espectroscopia de emisión (rayos X, UV, visible, de electrónes, Auger); fluorescencia, fosforescencia y luminiscencia (rayos X, UV y visible)
Absorción de radiación.	Espectrofotometría y fotometría (rayos X, UV, visible, IR); espectroscopia fotoacústica, resonancia magnética nuclear y espectroscopia de resonancia de espín electrónico.
Dispersión de la radiación.	Turbidimetría; nefelometría; espectroscopia Raman.
Refracción de la radiación.	Refractometría; interferometría.
Difracción de la radiación.	Métodos de difracción de rayos X.
Rotación de la radiación.	Polarimetría; dispersión rotatoria óptica; dicroísmo circular.
Potencial eléctrico.	Potenciometría; cronopotenciometría.
Carga eléctrica	Coulombimetría.
Corriente eléctrica.	Polarografía; amperometría.
Resistencia eléctrica.	Conductimetría.
Razón masa a carga.	Espectrometría de masas.
Velocidad de reacción.	Métodos cinéticos.
Propiedades térmicas.	Conductividad térmica y métodos de entalpia.
Radioactividad.	Métodos de activación y de dilución isotópica.

Tabla 2.1

Además de los numerosos métodos indicados en la segunda columna de la tabla anterior, existe un grupo de procedimientos instrumentales que se utilizan para separar y resolver compuestos estrechamente relacionados. La mayoría de estos procedimientos se basan en la cromatografía. Para completar el análisis tras las separaciones cromatográficas se suele usar alguna de las señales mencionadas. Con esta finalidad se han utilizado la conductividad térmica, la absorción infrarroja, absorción ultravioleta, el índice de refracción y la conductancia eléctrica.

Una vez que se han separado y purificado los productos, se deben identificar los compuestos. Para hacer esto, se usan varias clases de espectroscopia, entre otras técnicas para dilucidar la estructura de compuestos desconocidos. Entre las técnicas más útiles se encuentra: la espectroscopia de masa (MS), espectroscopia infrarrojo (IR), espectroscopia ultravioleta (UV) y Espectroscopia de resonancia magnética nuclear; de las cuales, solo mencionaremos las dos primeras a continuación, dada la información que nos proporcionan.<sup>21</sup>

<input type="checkbox"/> Espectroscopia de masa	<input type="checkbox"/> Tamaño y forma
<input type="checkbox"/> Espectroscopia de infrarrojo	<input type="checkbox"/> Grupos funcionales presentes
Espectroscopia de ultravioleta	Si hay o no sistemas conjugados de electrones $\pi$ .
Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.	Estructura de carbono e hidrógeno presentes.

Tabla 2.2

## 2.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR)

Los análisis espectroscopios de infrarrojo y ultravioleta difieren del de masas en que aquellos se basan en la interacción de las moléculas con energía electromagnética y no con un haz de electrones de alta energía.

Cuando un compuesto orgánico se expone a la radiación electromagnética, absorbe energía de ciertas longitudes de onda, pero la energía de otras longitudes de onda pasa de largo. El que la energía de la luz sea absorbida o no depende tanto de la estructura del compuesto como de la longitud de onda de la radiación. Si el material se irradia con energía de muchas longitudes de onda y se determina qué longitudes de onda absorbe y cuáles pasan a través, es posible determinar el espectro de absorción del compuesto. Tal espectro suele ser una gráfica de longitud de onda vs cantidad de radiación transmitida.

Dado que una molécula gana energía cuando absorbe radiación, esta energía debe distribuirse en la molécula de algún modo. Por ejemplo, la absorción de energía puede dar por resultado un incremento de los movimientos moleculares, haciendo que los enlaces se alarguen, se flexionen o giren. Alternativamente, la absorción de energía puede hacer que los electrones se exciten y pasen de un orbital de baja energía a otro de mayor energía. Diferentes frecuencias de radiación afectan de distinto modo a las moléculas, pero cada una puede proporcionar información sobre la estructura si se aprende a interpretar correctamente los resultados.

### REGION DE INFRARROJO.

La región de infrarrojo (IR) de espectro electromagnético cubre el intervalo que queda justo por debajo del visible ( $7.8 \cdot 10^{-5}$  cm) hasta aproximadamente  $10^{-2}$  cm, pero solo la porción central, desde  $2.5 \cdot 10^{-3}$  hasta  $2.5 \cdot 10^{-4}$  cm, reviste interés para los químicos orgánicos. Las longitudes de onda específicas dentro de la región IR suelen expresarse en micrómetros ( $1 \mu\text{m} = 10^{-4}$  cm), y las frecuencias, en función del número de onda, ( $\nu$ ) y no en Hertz.

Usando la ecuación  $E = (2.86 \cdot 10^{-3} \text{ Kcal/mol})/\lambda$  es posible calcular que los niveles de energía infrarroja abarcan un intervalo de 1.13 a 11.3 Kcal/mol (4.73 a 47.3 KJ/mol).

Los grupos funcionales absorben en distintas zonas, puesto que los enlaces cortos y fuertes vibran más rápido (a mayor frecuencia y con menor longitud de onda) que los enlaces largos y débiles, de igual manera que un resorte corto y fuerte vibra más rápido que un resorte largo y débil. Así, los triples enlaces absorben a una frecuencia más alta que los dobles enlaces, que a su vez absorben más que alto que los enlaces sencillos. Además, los resortes que unen masas pequeñas vibran más rápido que los enlaces que unen masas grandes.

### ESPECTRO DE INFRARROJO DE HIDROCARBUROS.

El espectro de infrarrojo de un alcano proporciona poca información, ya que no están presentes grupos funcionales y todas las absorciones se deben a estiramientos y flexiones de los enlaces C-H y C-C. Los enlaces C-H de los alcanos presentan absorciones intensas en el intervalo de  $2850$  a  $2960 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que los enlaces C-C saturados presentan varias absorciones en el intervalo de  $800$  a  $1300 \text{ cm}^{-1}$ . Dado que la mayoría de los compuestos orgánicos contienen porciones del tipo de los alcanos saturados, casi todos ellos presentan estos picos característicos del IR.

Los alquenos presentan varias absorciones debidas a estiramientos, las cuales pueden aprovecharse para la identificación estructural. Por ejemplo, los enlaces vinílicos =C-H absorben de  $3020$  a  $3100 \text{ cm}^{-1}$ , y los enlaces de alqueno C=C suelen presentar una absorción a  $1650 \text{ cm}^{-1}$ , aunque en algunos casos esta puede ser un tanto débil y difícil de ver con claridad.

Los alquinos presentan una absorción por estiramiento de  $C\equiv C$  en el intervalo de 2100 a 2260  $cm^{-1}$ , una banda que es mucho más intenso para los alquinos terminales que para los alquinos internos. Alquinos terminales como el 1-hexino tienen también un estiramiento característico de  $\equiv C-H$  a 3300  $cm^{-1}$ . Esta banda es diagnóstica para alquinos terminales, dado que es muy intensa y bastante aguda.

Otro punto acerca de la espectroscopia de infrarrojo: También es posible obtener mucha información acerca de la estructura a partir de un espectro de IR si se observa que absorciones características no se presentan. Por ejemplo, si el espectro de un compuesto desconocido no contiene absorciones a 3300 y 2150  $cm^{-1}$ , no es un alquino terminal; si el espectro no tiene absorción cerca de los 3400  $cm^{-1}$ , no es un alcohol, y así sucesivamente.

### 2.3 CROMATOGRAFIA

Cromatografía viene del griego *chroma* (color) y *graphen* (escribir). Fue inventada por un botánico ruso, Mikhail Tswett, a principios del siglo XX. La cromatografía de gases es una técnica de separación que ha revolucionado la química analítica, James y Martin idearon esta última en 1952.<sup>34</sup>

Debido a la necesidad de caracterizar mezclas complejas, el desarrollo de nuevas y diversas técnicas cromatográficas; así como sus aplicaciones, han aumentado en las últimas décadas.<sup>35</sup>

La cromatografía permite separar componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas, lo que resulta imposible por otros medios. En todas las separaciones cromatográficas la mezcla se disuelve en una fase móvil, que puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico. Esta fase móvil se hace pasar a través de una fase estacionaria inmisible, la cual se mantiene fija en una columna o sobre una superficie sólida. Las dos fases se eligen de forma que los componentes de la muestra se distribuyen de modo distinto entre la fase móvil y la fase estacionaria. Aquellos componentes que son retenidos con fuerza en la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil; por el contrario, los componentes que se unen débilmente a la fase estacionaria, se mueven con rapidez. Como consecuencia de la distinta movilidad, los componentes de la muestra se separan en bandas discriminadas que pueden analizarse cualitativa y/o cuantitativamente.<sup>22</sup>

Las sustancias se separan en columna por elución. La elución implica el transporte de una especie a través de una columna por la adición continua de nueva fase móvil. Un detector que responde a la presencia del analito se coloca al final de la columna, la representación de la señal en función del tiempo se denomina *cromatograma*.<sup>23</sup>

Los métodos cromatográficos se pueden clasificar de dos modos distintos, el primero de ellos se basa en la forma como las fases estacionaria y móvil se ponen en contacto. En la Cromatografía en **columna**, la fase estacionaria se mantiene dentro de un tubo estrecho a través del cual se hace pasar la fase móvil por presión o por gravedad. En la cromatografía **plana**, la fase estacionaria se mantiene sobre una placa lisa o en los intersticios de un papel; en este caso la fase móvil se desplaza a través de la fase estacionaria por capilaridad o por gravedad. Los principios en los que se basan ambos tipos de cromatografía son los mismos.

La segunda clasificación se basa en el tipo de fase móvil. Cromatografía de líquidos, cromatografía de gases y cromatografía de fluidos supercríticos.<sup>22</sup>

Fase móvil		Técnica
Gases:		Cromatografía gas-sólido.
		Cromatografía líquido-gas.
Líquidos:	Columna	Cromatografía líquido-líquido.
		Cromatografía líquido-sólido.
		Cromatografía de fase químicamente unida.
		Cromatografía de intercambio iónico
		Cromatografía de exclusión:
		Cromatografía de permeación en gel.
		Cromatografía de filtración en gel.
	Plana	Cromatografía en capa fina.
		Cromatografía en papel.
		Cromatografía gas-sólido.
Fluidos supercríticos:		Cromatografía gas-sólido.

Tabla 2.3

El mismo pico sobre la misma columna en las mismas condiciones siempre tendrá el mismo tiempo de retención. La posición del pico está determinada por la velocidad de flujo y el coeficiente de distribución K:

$$K = C_s / C_m \dots \dots \dots (3.1)$$

$C_s$  = concentración del analito en la fase estacionaria

$C_m$  = concentración del analito en la fase móvil.

El comportamiento de los analitos se ve descrito en gráficas  $C_s$  vs  $C_m$ . La región de éstas, que nos interesa es únicamente, donde K es constante. Pues es, solo bajo esta condición podemos extrapolar y obtener resultados reproducibles.

La velocidad lineal media de la migración del analito es:

$$v = L / t_R \dots \dots \dots (3.2)$$

Donde  $t_R$  (tiempo de retención) es el tiempo que transcurre desde el punto de inyección al máximo del pico.

La velocidad de migración del analito en función de su constante de distribución y de los volúmenes de las fases estacionaria y móvil:

$$v = u * 1/(1+KV_s/V_M) \dots \dots \dots (3.3)$$

El factor de capacidad se utiliza, frecuentemente para describir las velocidades de los analitos en las columnas. Para la especie A:

$$k'_A = k_A V_s/V_M = (t_R - t_M)/t_M \dots \dots \dots (3.4)$$

$t_M$  es el tiempo transcurrido desde la inyección hasta lograr un pico inerte como el del aire

Cuando el  $k'_A$  es mayor que la unidad, la elución es tan rápida, que difícilmente se determinan tiempos de retención exactos. Cuando  $k'_A$  es del orden de 20, 30 o más, los tiempos de retención son demasiado largos. Las mejores separaciones se dan un  $k'_A$  entre 1 y 5. <sup>24</sup>

Los picos en un cromatograma tienen semejanza con las curvas de error normal gaussianas, las cuales se obtienen cuando se representan los valores de medidas repetidas en función a la frecuencia con la que se dan. Esta forma gaussiana de una banda cromatográfica ideal se atribuye a la combinación aditiva de los movimientos aleatorios de las miriadas de las partículas de la especie en la banda o zona; puesto que las partículas se eluyen solamente cuando reside en la fase móvil, como resultado su migración a través de la columna es también muy irregular. Así, la anchura de la zona está relacionada directamente con el tiempo de residencia en la columna, e inversamente con la velocidad a la que fluye la fase móvil.

Algunos picos no ideales presentan deformación hacia la cola o hacia el frente. En el primer caso, la cola del pico se alarga mientras que el frente se acorta bruscamente, originando picos con cola. Cuando la deformación es hacia el frente, ocurre lo contrario y originan picos con asimetría frontal. Una causa frecuente de estas asimetrías es un coeficiente de distribución no lineal. La asimetría frontal también se da cuando se ha introducido demasiada muestra en la columna. Las distorsiones de este tipo no son deseables debido a que conducen peores separaciones y a tiempos de elución menos reproducibles.

Martín y Syngé trataron una columna cromatográfica como si estuviera constituida por numerosas, discretas pero contiguas capas estrechas denominadas platos teóricos. Se suponía que en cada plato se establecía un equilibrio de la especie entre la fase móvil y la fase estacionaria (aunque el estado de equilibrio no se puede alcanzar con la fase móvil moviéndose constantemente). Esta teoría explica la forma gaussiana de los



picos cromatográficos y su desplazamiento a través de la columna pero no el ensanchamiento del pico. Por esto se prefiere usar la teoría cinética.

Muchos factores afectan el número de platos tiempo de retención, longitud de la columna, temperatura de la columna, soluto, caudal, tamaño de la muestra, técnica de inyección, etc.

La eficacia de la columna cromatográfica aumenta cuando mayor es el número de platos N, y cuanto menor es la altura del plato H. Los cuales se relacionan de la sig. manera:

$$N = L/H \dots\dots\dots(3.5)$$

L = longitud de la columna

Estos parámetros varían en función del tipo de columna y del tipo de fases que sean utilizadas.

La eficacia de una columna se define en términos de la varianza por unidad de longitud de la columna. Así la altura del plato es:

$$H = \sigma^2/L \dots\dots\dots(3.6)$$

Esta representa una distancia lineal en cm de la columna que contiene una fracción del analito entre  $L-\sigma$  y  $L$ , que es un 34% del analito total. De datos experimentales N y H se determinan de la sig. forma:

$$H = (L*W^2)/16t_R^2 \dots\dots\dots(3.7)$$

$$N = 16(t_R/W)^2 \dots\dots\dots(3.8)$$

El tiempo de contacto entre la fase móvil y la fase estacionaria depende del caudal de la fase móvil y por lo tanto, la eficacia. Graficando estas dos variables, H y caudal de la fase móvil, se observa un H mínimo (o un máximo de eficacia) a bajos caudales.

Los estudios teóricos del ensanchamiento de zona realizados en los años 1950 por ingenieros químicos alemanes condujeron a la ecuación de Van Deemter:

$$H = A + B/u + C*u \dots\dots\dots(3.10)$$

A = la difusión parásita o efecto de camino múltiple

B = difusión molecular

C = resistencia a la transferencia de masa

u = velocidad lineal media del gas

La ecuación de Van Deemter tiene un considerable interés histórico.<sup>36</sup>

A. A medida que el gas portador y la muestra se desplazan a través de la columna se distribuyen ellos mismos entre los diversos caminos. Puesto que la longitud de estos caminos es diferente, las moléculas se mueven a distinta velocidad. En un momento dado, las moléculas de la muestra habrán experimentado una dispersión gaussiana, lo cual resulta un pico más ancho.

B. La difusión longitudinal es inversamente proporcional a la velocidad de migración de la fase móvil, puesto que a una mayor velocidad de migración, se tiene menos tiempo para que se de la difusión. En cromatografía de gases este parámetro es muy significativo, puesto que las velocidades de difusión son mucho mayores en gases ( $10^4$  veces más que en líquidos).

C. Las moléculas de la muestra deben transferirse de la fase gaseosa a la fase líquida, penetrar el líquido y difundirse a través de la película líquida, regresar a la superficie y volver nuevamente a la fase gaseosa. Una película uniforme de poco espesor facilitará la transferencia de masa y evitará el efecto de dispersión del pico.

Las variaciones de los términos de Van Deemter están en función de la fase móvil. Existe una velocidad óptima en la que la altura de plato es mínima y la eficacia de la separación resulta se máxima.

### RESOLUCION

La *resolución*  $R_s$  de una columna constituye una medida cuantitativa de su capacidad de separar dos analitos, una resolución de 1.5 permite una separación completa, mientras que 0.75 no:

$$R_s = \{2[(t_{R,B}) - (t_{R,A})]\} / (W_A + W_B) \dots\dots\dots(3.11)$$

### ANALISIS CUALITATIVO.

La cantidad de información que se puede obtener por cromatografía, es pequeña comparada con la que proporciona un simple espectro de IR, NMR, o de masas. Pero si es contundente en la confirmación de la presencia de componentes en muestras. Así, si en la muestra no aparece un pico con el mismo tiempo de retención que el estándar en las mismas condiciones, se puede asumir que el compuesto en cuestión está ausente, o está presente a una concentración por debajo del límite de detección. La prueba es particularmente convincente si el resultado se repite con columnas diferentes y a distintas temperaturas.

### ANÁLISIS CUANTITATIVO.

La cromatografía en columna cuantitativa se basa en la comparación de la altura, o del área del pico del analito con el de uno o más estándares. En cromatografía plana el área cubierta por las especies separadas sirve como parámetro analítico. Si se controlan las condiciones adecuadamente, esos parámetros varían linealmente con la concentración.

Las variables que deben controlarse estrechamente son la temperatura de la columna, el caudal del eluyente y la velocidad de inyección de la muestra.

### 2.3.1 CROMATOGRAFIA DE GASES (GC)

En cromatografía de gases, la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de un gas inerte, siendo la única función de este, la de transportar. La cromatografía de gases a usarse será gas-líquido, que se basa en la distribución del analito entre una fase móvil gaseosa y una fase líquida inmovilizada sobre la superficie de un sólido inerte.<sup>41</sup>

El instrumento denominado cromatografo de gases consta de los siguientes aditamentos:

#### 2.3.2 GAS PORTADOR

Los gases portadores deben ser químicamente inertes, helio, nitrógeno, argón, dióxido de carbono o hidrógeno. La elección del gas está determinada por el tipo de detector que se utiliza, en el caso del detector de conductividad térmica, el helio producirá una sensibilidad siete veces mayor que el nitrógeno. Los caudales se controlan normalmente con un regulador de presión o regulador de flujo instalado en el cromatografo. El rango de presiones oscila en la entrada de 10 a 50 psi (por encima de la ambiente), lo que conduce a caudales de 25 a 150ml/min con las columnas de relleno, y de 1 a 25 ml/min en las columnas capilares. Si la presión de entrada se mantiene constante, los caudales también se mantendrán constantes.

Para nuestro caso, el detector de ionización de llama usa helio o nitrógeno. El nitrógeno producirá más platos teóricos para una determinada longitud de columna, pero el análisis será mucho más lento. El helio producirá menos platos, pero el análisis será más rápido y es el gas recomendado para las columnas largas. El nitrógeno tiene casi el doble de sensibilidad que el helio.

### 2.3.3 SISTEMA DE INYECCION

La eficacia de la columna requiere que la muestra sea de un tamaño adecuado y que sea introducida como un tapón de vapor; la inyección lenta de muestras demasiado grandes provoca un ensanchamiento de las bandas y una mala resolución. El método más común de inyección de la muestra implica el uso de una micro jeringa para inyectar una muestra líquida o gaseosa a través de un diafragma o septum de goma de silicona, en una cámara de vaporización instantánea situada en la cabeza de una columna. La cámara debe estar unos 50°C por encima del punto de ebullición del componente menos volátil de la muestra. Las columnas capilares exigen muestras alrededor  $10^{-3}\mu\text{l}$ , para este caso se emplea un divisor de la muestra que permite pasar a la columna solamente una pequeña fracción de la muestra, desechándose el resto.

### 2.3.4 COLUMNAS

Las columnas cromatográficas varían en longitud desde 2 hasta 50 m, o más. Se construyen de acero inoxidable, vidrio, sílice fundida o teflón. A fin de poder colocarse en el interior de un termostato, se configuran como helicoide con diámetros de 10 a 30 cm. La temperatura debe regularse en décimas de grado. Trabajando con el punto de ebullición de la muestra o ligeramente mayor, se obtienen tiempos de retención entre 2 a 30 min. Para muestras con un amplio intervalo de ebullición, es conveniente emplear un programa de temperatura, en el que se aumenta la temperatura ya sea de forma continua o por etapas, a la par con la separación.

#### COLUMNAS DE RELLENO.

Las columnas de relleno actuales se fabrican con tubo de vidrio, metal (acero inoxidable, cobre, aluminio), o de Teflón, con una longitud característica de 2 a 3 m, y un diámetro interno de 2 a 4 mm. Estos tubos se empaquetan densamente con un material de relleno sólido, finamente dividido y homogéneo, que se recubre con una delgada capa (0.05 a  $1\mu\text{m}$ ) de la fase estacionaria líquida. Con objeto de poder introducirlos en un horno termostatzado, los tubos se configuran en forma helicoidal con un diámetro aproximado de unos 15 cm.

El soporte sólido en una columna de relleno sirve para retener y ubicar la fase estacionaria, de tal forma que haya la mayor superficie de contacto posible con la fase móvil. El soporte ideal consiste en partículas esféricas, pequeñas y uniformes con una buena resistencia mecánica y una superficie específica de al menos  $1\text{ m}^2/\text{g}$ . Además, el material debería ser inerte a elevadas temperaturas, y poder humectarse homogéneamente con la fase líquida. Todavía no se dispone de ninguna sustancia que reúna perfectamente todas estas características, sin embargo el soporte más utilizado es la tierra de diatomeáceas.

### COLUMNAS CAPILARES.

Las columnas capilares son de dos tipos básicos, denominados capilares de pares recubierta (WCOT), y capilares con soporte recubierto (SCOT). Los capilares de pares recubierta son simplemente tubos capilares con la pared interna recubierta de una fina capa de fase estacionaria. En las columnas abiertas con soporte recubierto, la superficie interna del capilar está revestida de una fina capa ( $30\mu\text{m}$ ) de algún material soporte, tal como tierra de diatomeas. Este tipo de columnas contiene varias veces la fase estacionaria de una columna capilar de pared recubierta y, por tanto, contiene una mayor capacidad de carga. Generalmente, la eficacia de una columna SCOT es menor que la de una columna WCOT, pero es sensiblemente mayor que la columna de relleno.

Las nuevas columnas WCOT, que se introdujeron en 1979, son columnas tubulares abiertas de sílice fundida (columnas FSOT). Los capilares de sílice fundida se fabrican a partir de sílice especialmente purificada con un contenido mínimo de óxidos metálicos. Estos capilares tienen las paredes mucho más delgadas que sus equivalentes de vidrio. La resistencia de los tubos se refuerza con un recubrimiento externo protector de poliimida, el cual se aplica en el momento de la obtención del tubo capilar. Las columnas que resultan son flexibles y pueden doblarse en forma helicoidal con un diámetro de varios centímetros.<sup>39</sup>

### FASE ESTACIONARIA.

En una columna cromatográfica gas-líquido las propiedades deseables para una fase líquida inmovilizada incluyen:

Baja volatilidad (idealmente el punto de ebullición del líquido debe ser al menos  $100^{\circ}\text{C}$  mayor que la temperatura de trabajo máxima de la columna).

Estabilidad térmica

Químicamente inerte

Características de disolvente tales que los valores de  $k'$  y  $\alpha$  de los solutos a resolver estén dentro de un intervalo conveniente.

Durante el desarrollo de la cromatografía gas - líquido se han propuesto bastantes disolventes como fases estacionarias. Pero ahora, solo una docena o menos son suficientes para la mayoría de las aplicaciones. La elección adecuada entre dos disolventes es una etapa crítica para el éxito de la separación; de hecho existen guías cualitativas para realizar la elección, pero al final, la mejor fase estacionaria puede determinarse solamente en el laboratorio.

Para que una especie tenga un tiempo de residencia razonable en la columna, debe poseer cierto grado de solubilidad con la fase estacionaria. Los hidrocarburos saturados son no polares. Generalmente, la polaridad de la fase estacionaria debe ser parecida a la de los componentes de la muestra. Cuando la igualdad es buena, el orden de elución viene determinado por el punto de ebullición de los analitos.

El Polidimetil siloxano, soporta una temperatura máxima de 350°C, es una fase no polar de uso general; hidrocarburos, aromáticos; drogas; esteroides; PCBs

El Poli(fenilmetidifenil) siloxano (10% fenil), soporta hasta 350°C; se utiliza con esterres metílicos de ácidos grasos, alcaloides, drogas, compuestos halogenados, etc.

El poli(fenilmetil) siloxano (50% fenil), soporta hasta 250°C y se utiliza con drogas, esteroides, pesticidas y glicoles.

El poli (trifluoropropildimetil) siloxano soporta hasta 20°C y se utiliza con aromáticos clorados, nitroaromáticos, bencenos alquilsustituídos.

El polietilen glicol soporta hasta 250°C, y se utiliza con ácidos libres, alcoholes, éteres, aceites esenciales, glicoles.

El poli(dicianoalildimetil) siloxano soporta hasta 240°C, y se utiliza con ácidos grasos poliinsaturados, ácidos de la colofonia, ácidos libres y alcoholes.

Estas fases estacionarias tienen un orden de polaridad creciente y son las más utilizadas en cromatografía de gases, tanto de relleno como capilares, estas pueden separar satisfactoriamente el 90% o más de las muestras que pueda encontrar un analista.

#### FASES ESTACIONARIAS POLIMERIZADAS Y ENLAZADAS.

El enlace y el entrecruzamiento son para fases estacionarias de larga duración y se pueden limpiar con un disolvente cuando la película se contamine, pues con el uso las columnas que no han sido tratadas, pierden lentamente su fase estacionaria debido al "sangrado", en el cual una pequeña cantidad de líquido inmovilizado es arrastrado fuera de la columna durante el proceso de elución. El sangrado se acentúa cuando una columna debe limpiarse con un disolvente para eliminar contaminantes. La unión química y el entrecruzamiento inhiben el sangrado.

El enlace implica la unión, mediante una reacción química, de una capa monomoléculas de la fase estacionaria a la superficie de sílice de la columna.

El entrecruzamiento se lleva a cabo después que la columna ha sido recubierta con alguno de los polímeros mencionados. Una forma de realizar el entrecruzamiento consiste en incorporar un peróxido al líquido original. Al calentarse la película se inicia la reacción entre los grupos metilo en las cadenas del polímero, por un mecanismo de radicales; así las moléculas de polímero se unen mediante enlaces carbono - carbono. Las películas que resultan de este tratamiento son menos extraíbles y tienen una estabilidad térmica mayor que las no tratadas. En otras ocasiones, la polimerización se ha inducido por exposición de las columnas recubiertas a la radiación gamma.<sup>40</sup>

#### GRUESO DE PELICULA.

Las columnas comercializadas están disponibles con fases estacionarias cuyo grosor varía de 0.1 a 5  $\mu\text{m}$ . El grosor de la película afecta a las características de retención y a la capacidad de la columna. Las películas gruesas se utilizan para análisis muy volátiles debido a que tales películas retienen más tiempo a los solutos, y así proporcionan un mayor tiempo para que pueda tener lugar la separación; las películas delgadas son útiles para separar especies de baja volatilidad en un tiempo razonable. Para

la mayoría de las aplicaciones con columnas de 0.25 o 0.32 mm, se recomienda un grosor de película de 0.25  $\mu\text{m}$ . Con columnas macrocapilares se utilizan películas de 1 a 1.5  $\mu\text{m}$ . Aunque las hay hasta de 8  $\mu\text{m}$ .

### 2.3.5 DETECTORES

Existen docenas de detectores que se acoplan a la cromatografía, sin embargo, solo se mencionarán los más utilizados. Por otra parte, aunque no existen, las características del detector ideal para cromatografía de gases son:

- ◆ Sensibilidad adecuada, entre los detectores actuales tenemos sensibilidades de  $10^{-8}$  a  $10^{-15}$  g de analito/seg.
- ◆ Buena estabilidad y reproducibilidad.
- ◆ Respuesta lineal para los anlitos que se extienda a varios ordenes de magnitud.
- ◆ Intervalo de temperaturas de trabajo entre la ambiente y los 400°C.
- ◆ Tiempo de respuesta corto independiente del caudal.
- ◆ Alta fiabilidad y manejo sencillo.
- ◆ Respuesta semejante para todos los anlitos, o por el contrario, una respuesta selectiva y altamente predecible para una o más clases de anlitos.
- ◆ No destructivo de la muestra.

#### DETECTOR DE IONIZACION DE FLAMA (FID)

En un quemador el afluente de la columna se mezcla con hidrógeno y con aire para encenderse eléctricamente. La mayoría de los compuestos orgánicos, cuando se pirolizan a la temperatura de una llama de hidrógeno/aire, producen iones y electrones a través de la llama. Entre el extremo del quemador y un electrodo colector situado por encima de la llama, se aplica una diferencia de potencial de unos pocos cientos de voltios, y para la medición de la corriente que resulta ( $10^{-12}\text{A}$ ) se utiliza un amplificador operacional de alta impedancia.

La ionización en la llama de los compuestos que contiene carbono no es un proceso bien establecido, aunque se observa que el número de iones que se produce es aproximadamente igual al de átomos de carbono transformados en la llama. El detector de ionización de llama debido a que es un detector que responde al número de átomos de carbono que entra en el detector por unidad de tiempo, es un detector sensible a la masa, más que un sistema sensible a la concentración.

Grupos funcionales, tales como carbonilo, alcohol, halógeno y amina, originan en la llama pocos iones o prácticamente ninguno. Además el detector es insensible a los gases no combustibles como  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_2$ . Estas propiedades hacen del detector de ionización de llama uno de los detectores generales más utilizado para el análisis de la mayoría de compuestos orgánicos, incluyendo aquellos que están contaminados con agua y con óxidos de nitrógeno y de azufre.

El detector de ionización de llama posee una elevada sensibilidad ( $10^{-13}$  g/s), un gran intervalo lineal de respuesta ( $10^7$ ), y un bajo ruido. Por lo general, es resistente y fácil de utilizar. Una desventaja de este detector es que destruye la muestra.

#### DETECTOR DE CONDUCTIVIDAD TERMICA (TCD)

Uno de los primeros detectores que se utilizaron en cromatografía de gases, y uno de los que todavía tiene una gran aplicación, se basa en los cambios de conductividad térmica de la corriente de gas ocasionados por la presencia de las moléculas de analito. Este dispositivo se denomina a veces catarómetro. Su sensor consiste de un elemento calentado eléctricamente cuya temperatura, a una potencia eléctrica constante, depende de la conductividad térmica del gas circundante. El elemento calentado puede ser un hilo fino de platino, oro o tungsteno, o también un termistor semiconductor. La resistencia del hilo o del termistor da una medida de la conductividad térmica del gas; a diferencia del detector del hilo, el termistor tiene un coeficiente de temperatura negativo.

Entre los componentes del detector en una unidad característica de detección se emplean dos pares de elementos, uno de los pares se coloca en el flujo del afluente de la columna, y el otro en la corriente del gas a la cámara de inyección de la muestra (Esos elementos se rotulan como Muestra y Referencia). Alternativamente la corriente de gas se puede dividir. En cualquier caso, el efecto de la conductividad térmica del gas portador se compensa, y se minimizan los efectos de la variación de caudal, presión y potencia eléctrica. Las resistencias de los pares de detectores gemelos se comparan entre sí, incorporándolos en un circuito sencillo de puente de Wheatstone.

Las conductividades térmicas del helio y del hidrógeno son aproximadamente de seis a diez veces mayores que las de la mayoría de los compuestos orgánicos, de modo que aunque en presencia de pequeñas cantidades de materia orgánica, tiene lugar una disminución relativamente grande de la conductividad térmica del afluente de la columna y, en consecuencia, el detector experimenta un marcado aumento en la temperatura.

Las ventajas del detector de conductividad térmica son su simplicidad, su amplio rango dinámico lineal ( $10^5$ ), su respuesta universal tanto a especies orgánicas como a inorgánicas, y su carácter no destructivo, lo que permite recoger los solutos tras la detección. Una limitación del catarómetro es su sensibilidad relativamente baja ( $10^{-8}$  g de soluto/ml de gas portador). Otros detectores son de  $10^4$  a  $10^7$  veces más sensibles.

#### DETECTOR TERMOIONICO DE NITROGENO FOSFORO (TID)

Es un detector selectivo de los compuestos orgánicos que contienen fósforo y nitrógeno. Su respuesta a un átomo de fósforo es aproximadamente 10 veces mayor que un átomo de nitrógeno, y de  $10^4$  a  $10^6$  veces superior que un átomo de carbono. En comparación con el detector de ionización de llama, el detector termoiónico es unas 500 veces más sensible para los compuestos que contienen fósforo y unas 50 veces más



sensible a las especies nitrogenadas. Estas propiedades hacen de la detección termioiónica un sistema particularmente útil para la detección y determinación de muchos pesticidas que contienen fósforo.

El afluente de la columna se mezcla con hidrógeno, pasa a través de la llama, y se quema. El gas caliente fluye alrededor de una bola de silicato de rubidio calentada eléctricamente, la cual se mantiene a unos 180 V con respecto al colector. La bola caliente forma un plasma que alcanza una temperatura de 600 a 800 °C. Lo que ocurre exactamente en el plasma, hace que se produzca insólitamente una gran cantidad de iones a partir de las moléculas que contienen fósforo y nitrógeno, realmente no está bien establecido, pero el resultado es una gran corriente de iones, la cual se utiliza para la determinación de los compuestos que contienen esos dos elementos.

#### DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES (ECD)

Este detector opera casi de la misma forma que un contador proporcional para la medida de radiación X. En este caso el afluente de la columna pasa sobre un emisor  $\beta$ , como níquel 63 o tritio (adsorbido sobre una lámina de platino o de titanio). Un electrón de emisor provoca la ionización del gas portador (con frecuencia se trata de nitrógeno) y la producción de una ráfaga de electrones. De este proceso de ionización, en ausencia de especies orgánicas, resulta una corriente constante entre un par de electrodos.

Sin embargo, la corriente disminuye en presencia de moléculas orgánicas que tiendan a capturarlos electrones. La respuesta es poco lineal, a no ser que el potencial a través del detector se aplique en forma de impulsos. El detector de captura de electrones es de respuesta selectiva siendo muy sensible a las moléculas que contienen grupos funcionales electronegativos tales como halógenos, peróxidos, quinonas y grupos nitro; en cambio, no es sensible a grupos funcionales como aminas, alcoholes e hidrocarburos. Una aplicación importante del detector de captura de electrones es la detección y determinación de insecticidas clorados.

Los detectores de captura de electrones son altamente sensibles y tienen la ventaja de no alterar la muestra de manera significativa (a diferencia del detector de llama). Por otra parte, su intervalo lineal de respuesta normalmente se limita a unos dos ordenes de magnitud.<sup>22</sup>

#### DETECTOR DE EMISION ATOMICA (AED)

Es este dispositivo, el eluyente se introduce en un plasma de helio obtenido con microondas, que se acopla a un espectrómetro de emisión con series de diodos. El plasma es suficientemente energético como para atomizar todos los elementos de una muestra, excitarlos, y así obtener sus espectros de emisión característicos. Esos espectros son recogidos en un espectrómetro que utiliza una serie de diodos configurados en un plano móvil, que es capaz de detectar la radiación emitida desde 170 a 180 nm. La serie de diodos móviles es capaz de controlar simultáneamente de dos a cuatro elementos en cada posición. Hasta el momento, el programa de tratamiento de datos suministrado con el detector permite medir la concentración de 15 elementos. Presumiblemente, un futuro software permitirá también la detección de otros elementos.<sup>37</sup>

### DETECTOR FOTOMETRICO DE FLAMA (FPD)

Se ha utilizado extensamente para el análisis de contaminantes del aire y del agua como pesticidas y los hidrocarburos. Se trata de un detector selectivo que sobre todo es sensible a los compuestos que contienen azufre y fósforo. En este detector, el eluyente se hace pasar a través de una llama hidrógeno /aire a baja temperatura, la cual convierte parte del fósforo a una especie HPO que emite bandas de radiación centradas alrededor de 510 y 526 nm. El azufre de la muestra se convierte simultáneamente en S<sub>2</sub>, el cual emite una banda centrada en 394 nm. Para aislar esas bandas se emplean los filtros adecuados, y sus intensidades se registran fotométricamente. Con la fotometría de llama se han detectado otros elementos entre los que se incluyen los halógenos, nitrógeno y diversos metales, como el estaño, cromo, selenio y germanio.<sup>22</sup>

### DETECTOR DE FOTOIONIZACION (PID)

El eluyente de la columna se irradia con un haz intenso de radiación ultravioleta de energía variable desde 8.3 a 1.7 eV ( $\lambda = 149$  a 106 nm), la cual provoca la ionización de las moléculas. Al aplicar un potencial a través de una celda que contiene los iones producidos, se origina una corriente de estos, la cual es amplificada y registrada.

### DETECTOR DE CONDUCTIVIDAD ELECTROLITICA (ELCD)

Sirve para identificar compuestos con halógenos, azufre, nitrógeno y se mezclan con un gas reactivo en una celda de reacción. Los productos se disuelven en un líquido adecuado que produce una solución conductiva.<sup>25</sup>

### DETECTOR DE ESPECTROSCOPIA DE MASAS (MSD)

Es básicamente una técnica que permite determinar la masa de una molécula (peso molecular). Además, a menudo proporciona valiosa información estructural acerca de compuestos desconocidos si se mide la masa de los fragmentos que se producen cuando se rompen moléculas de alta energía. Existen varios tipos disponibles de espectrómetros de masa, pero uno de los más comunes es el instrumento de impacto electrónico y sector magnético.

Se introduce una pequeña cantidad de muestra al espectrómetro de masa, donde es bombardeada por una corriente de electrones de alta energía. La cantidad exacta de energía de la corriente varía, pero suele ser de alrededor de 70 electrón-volt (eV), o 1600 kcal/mol (6700 KJ/mol). Cuando un electrón de alta energía golpea una molécula orgánica extrae de ella un electrón de valencia, formando así un catión radical (catión porque la molécula pierde un electrón, con carga negativa; radical porque la molécula queda con un número impar de electrones).

El bombardeo con electrones transfiere tal cantidad de energía a las moléculas de la muestra que los cationes radicales se fragmentan después de la ionización: se separan en una gran cantidad de porciones más pequeñas, algunas de las cuales retienen una carga positiva mientras que otras son neutras. Los fragmentos pasan después por un campo magnético intenso, el cual las desvía por un tubo curvo conforme a su relación de

masa sobre carga ( $m/z$ ). Los fragmentos neutros no son desviados por el campo magnético y se pierden en las paredes del tubo, pero los fragmentos con carga positiva son separados por el espectrómetro, que los envía a un detector en el cual se registran como picos en las relaciones  $m/z$  apropiadas. Puesto que el número de cargas,  $z$ , suele ser de 1, los picos de relación  $m/z$  son simplemente  $m$ , la masa del ion de que se trate.

El espectro de masa de un compuesto suele presentarse como una gráfica de barras que en el eje  $x$  tiene unidades de masa (valores de  $m/z$ ), y en el eje  $y$  tienen la intensidad (el número de iones de una relación  $m/z$  dada que llega al detector). Al pico más alto, llamado pico base, se le asigna arbitrariamente una intensidad de 100%.

La información que se obtiene del estudio del espectro de masa de un compuesto es el peso molecular ( $p. Mol.$ ), que en sí es un dato muy valioso. Por ejemplo, se pueden distinguir por espectroscopia de masas el hexano (86), 1-hexeno (84) y 1-hexino (82).

Algunos instrumentos tienen detectores tan complejos que pueden medir exactamente 0.001 uma (unidades de masa atómica), lo que permite distinguir entre dos fórmulas con la misma masa nominal.

Aquí los compuestos eluidos de la columna de GC son bombardeadas con electrones generando fragmentos iónicos que pasan al filtro másico del espectrómetro.<sup>25</sup> El resultado, con los equipos actuales, son espectros; los cuales son comparados con aquellos de estándares de referencia, identificando así, la composición de la muestra problema. Se tiene capacidad de discriminar las masas entre isótopos. De igual manera se procede en la cuantificación de analitos.<sup>79</sup>

La conexión entre el GC y el MS requiere de una interface, la cual está en función de la columna seleccionada y la velocidad de flujo de la fase móvil.

### 2.3.6 USOS DE GC

El uso más frecuente es en el área analítica pero existen otros dos:

#### GC EN ESCALA PREPARATIVA.

La cromatografía de gases puede utilizarse para preparar componente puros, para ser analizados posteriormente, para hacer reacciones químicas o para venderlos. Con columnas largas es posible obtener algunos gramos de compuestos puros.

#### DETERMINACION DE PROPIEDADES FISICAS.

Con esta técnica pueden medirse propiedades físicas tales como el área de superficies, isotermas de adsorción, calores de disolución, coeficientes de actividad, coeficientes de partición, pesos moleculares y presiones de vapor. Por lo general, estos procedimientos permiten obtener resultados rápidos, comparables en exactitud a los métodos clásicos más lentos.<sup>26</sup>

### VENTAJAS

Las ventajas de la cromatografía de gases son, alta resolución, velocidad, sensibilidad, sencillez y resultados cuantitativos.

La cromatografía de gases puede generar miles de platos teóricos en unos pocos minutos. Los isómeros con puntos de ebullición muy próximos que no pueden resolverse por destilación se separan fácilmente por CG.

En cuanto a la sensibilidad, la CG es un método preferido para el análisis de trazas, pues el detector de conductividad térmica puede medir microgramos; el detector de ionización de llama mide nanogramos y, los detectores más sensibles como el de captura de electrones y el fotométrico alcanzan los  $10^{-12}$  g.

### LIMITACIONES

Solo pueden manipularse muestras volátiles, de lo contrario no pasarán a través de la columna. Con CG es difícil tratar compuestos iónicos, compuestos de elevada polaridad y compuestos de peso molecular superior a 600.

Las muestras deben purificarse con disolventes o mediante cromatografía en columna, para eliminar las sales y los compuestos de peso molecular elevado, de no hacerlo, la columna se obstruye y disminuye la velocidad de flujo. La CG funciona bien con microgramos o miligramos de muestras, pero es muy difícil manipular cantidades de un gramo o mayores. Las columnas normales de CG se sobrecargan con muestras de 10 miligramos. Las columnas de mayor diámetro no son tan eficientes y la captación del vapor de los compuestos que se han separado, suele ser muy poco eficiente.

Las alturas de plato para columnas de cromatografía de líquidos HPLC son por lo menos de un orden de magnitud menores que las que se encuentran en cromatografía de gases. Esta ventaja se contrarresta, porque en cromatografía de líquidos resulta poco práctico emplear columnas mayores a 25 o 50 cm (debido a que no se puede mantener la elevada presión), mientras que en cromatografía de gases las columnas pueden mantener una longitud de 50m o más. Como consecuencia de ello, el número total de platos, y por lo tanto la eficacia de la columna, es con frecuencia superior en CG. <sup>34</sup>

## 2.4 SELECCIÓN DE LA TÉCNICA INSTRUMENTAL

TECNICA	IR	GC/FID	GC/MS
Determinación de rango de hidrocarburos	1	5	5
Costo inicial de adquisición	3	3	1
Costo por mantenimiento	5	4	4
Determinación de masas atómicas	1	1	5
Tiempo de análisis	4	4	4
Facilidad en el manejo del instrumento	5	4	3
Linealidad	5	5	5
Especificidad/selectividad	2	5	5
Afectación por la cantidad de muestra.	5	4	2
<b>TOTAL</b>	<b>31</b>	<b>35</b>	<b>34</b>

Tabla 2.4

- 1 Malo o costoso
- 2 Regular
- 3 Bueno
- 4 Muy Bueno
- 5 Excelente o barato.

En el caso de IR, se puede determinar la presencia de grupos funcionales en su conjunto, no siendo posibles la identificación y cuantificación de TPH's en cada uno de sus compuestos. Así, aunque el equipo de infrarrojo sea comparativamente más barato al adquirirse, más sencillo su manejo y cuente con la ventaja de cuantificación de muestra, nos es necesario descartar la técnica por el inconveniente señalado, ya que nuestros objetivos nos exigen la determinación del rango de hidrocarburos.

De esta forma, nos resta únicamente la Cromatografía de Gases. Para esta técnica, como ya se mencionó se cuenta con una variedad de Detectores, de los cuales nos son útiles el Detector de Ionización de Flama y el de Espectrometría de Masas.

Con base en estudios ya realizados,<sup>69</sup> se demostró que no hay diferencia estadística entre resultados de muestras analizadas por medio de GC/MS y GC/FID. En ambos detectores se asemeja la especificidad/selectividad, tiempo de análisis, facilidad de manejo. Aunque con el GC/MS nos es posible determinar pesos moleculares, no representa mucha ventaja para nosotros, pues es necesario utilizar estándares en la cualificación de muestras al igual que con GC/FID, para asegurar la especificidad del método.

Así pues se considera, en la determinación de TPH's, suficiente el empleo de equipo GC/FID.

## TECNICAS EXPERIMENTALES

La importancia de las técnicas analíticas de separación se incrementa día a día, así como sus publicaciones. La separación, básicamente se puede considerar como el dividir una mezcla, en al menos dos partes de composición distinta; aunque es un proceso físico, a menudo implica procesos químicos.

La Química Analítica, hoy en día, implica toma y preparación de muestra, cambios físicos o químico, elección de la técnica o método, medición de señal analítica por medio de un instrumento, además de la selección de datos, y la interpretación de los resultados.

El Análisis Químico se divide en tres partes, mas operaciones previas (tratamiento de la muestra), medición de señal analítica, registro y análisis de resultados.

Existen numerosas clasificaciones de los procesos de separación. Aunque parecen reiterativos, la enumeración de varias clasificaciones es intuitivo y pedagógico, ya que el número de técnicas separativas es muy elevado, y además proporciona una idea del funcionamiento de cada uno y su interrelación.

## CRITERIOS ESTATICOS

### 1 FASES INVOLUCRADAS

Están en función de las Fases involucradas. Las fases pueden ser sólido líquido, sólido gas, líquido líquido y líquido gas. La combinación de fases de nuestro interés es sólido líquido, y para este caso las técnicas de extracción que se aplican son: precipitación y cristalización, lixiviación, cromatografía líquida de absorción, intercambio ionico. cromatografía de exclusión.

La extracción líquido líquido también nos es de utilidad. Para la separación de estas fases se utiliza: la extracción con solvente, la cromatografía de líquidos y la electrodeposición con cátodo de mercurio.

Existe otra clasificación basada en el tipo de fases, pero orientada al origen de la segunda fase. Aquí se toman en cuenta las combinaciones binarias de los tres estados en que pueden encontrarse las fases, a excepción de sólido sólido y gas gas. La existencia de dos fases es indispensable para iniciar el proceso separativo. Normalmente la fase que contiene la muestra se considera la fase inicial y la segunda puede originarse de dos maneras:

- De un fenómeno físico o químico que crea una segunda fase en la ya existente; por ejemplo, la precipitación.
- Mediante el uso de una fase externa que se incorpora al sistema inicial, extracción con solvente.

## 2 FUERZAS IMPLICADAS

Dentro del criterio estático, se encuentra la clasificación según las fuerzas puestas en juego. Las fuerzas implicadas pueden ser mecánicas, físicas o químicas. Hay algunas fuerzas de tipo físico químico, pero se coloca en el lugar de la fuerza predominante.

- Fuerzas de tipo mecánico. Dependiendo del tamaño molecular, se utilizan Diálisis, Cromatografía de exclusión, Filtración y Ultracentrifugación; y en función de la densidad, Centrifugación y Ultracentrifugación.
- Fuerzas de tipo físico. Las que incluyen cambios de estado son: Destilación, sublimación, cristalización y Fusión por zonas; y las que incluyen procesos de distribución son: (Según solubilidad) Extracción líquido líquido, Cromatografía líquido líquido, (Según adsorción) Cromatografía gas líquido, Cromatografía sólido líquido, Cromatografía gas sólido y Electroforesis (Que funciona según el comportamiento en el campo eléctrico).
- Fuerzas de tipo químico. Se incluyen el enmascaramiento, la precipitación, Electrodeposición y el Cambio iónico. Aquí sólo el enmascaramiento está exento de interacciones de tipo físico.

## 3 CONTROL DE PROCESO

Una última clasificación dentro del criterio estático es basada en El Control del Proceso. Divide a las técnicas según sea el comportamiento termodinámico o cinético el responsable de la separación.

### CONTROL TERMODINAMICO

A las técnicas de separación que se basan en los equilibrios de distribución de las especies entre dos fases, se les pueden aplicar relaciones termodinámicas como la regla de fases, constantes de distribución, expresiones de Gibbs, etc. Son los casos de Extracción, Destilación, precipitación, Sublimación, Fusión por zonas y Electrodeposición.

### CONTROL CINETICO

Incluyen las técnicas donde la separación se ve favorecida por la velocidad con la que se mueven los componentes de la mezcla. Los gradientes de concentración, de potencial eléctrico, de temperatura y gravedad originan las técnicas de Diálisis, Electroforesis, Difusión térmica, Centrifugación y Ultracentrifugación. No obstante, en las técnicas como cromatografía y Cambio iónico, participan ambos tipos de control. La cromatografía es considerada como una técnica de equilibrio y regida por

un coeficiente de distribución. También es un proceso dinámico y existen gradientes de concentración a lo largo del proceso. Igual sucede en el Intercambio iónico.

## **CRITERIOS DINAMICOS**

Estos se refieren a la operatividad de los procesos de separación, y por tanto, estas clasificaciones se basan en la técnica con que se llevan a cabo los mismos.

### **1 CLASIFICACION SEGÚN EL CONTACTO ENTRE LAS FASES.**

Una clasificación muy simple de las separaciones se basa en que la transferencia de la materia se realice en una interfase bien definida o bien en el seno de toda la fase que contienen la muestra. Para desarrollar esta clasificación se requiere definir previamente la naturaleza iónica o no iónica del analito.

Entre las técnicas de separación de especies iónicas que operan en toda la disolución, cabe destacar las técnicas químicas (Precipitación, Enmascaramiento y la diálisis iónica propiamente dicha). En la separación de especies no iónicas por esta técnica, destaca la Extracción, la Cromatografía líquido líquido y gas líquido, la Diálisis y la Destilación.

### **2 CLASIFICACION SEGÚN EL FLUJO RELATIVO ENTRE FASES.**

Se basa en el número de veces que hay que alcanzar el equilibrio entre fases. Como ejemplo se tendrá una mezcla binaria de sustancias y su separación depende del valor absoluto o relativo de los coeficientes de distribución entre las fases implicadas.

Separación repetitiva. Se emplea cuando los coeficientes de distribución, no estén tan alejados en magnitud, como en el caso anterior. La separación no se completa en una única operación. En esta situación se aplica la reprecipitación y la extracción repetitiva.

Separación múltiple. Es el tipo de técnica más usada en los diferentes procesos de separación. Se emplea cuando los coeficientes de distribución no son favorables (sus valores se encuentran muy próximos), lo que obliga a numerosísimas separaciones repetitivas, inviables en la práctica. La técnica de separación múltiple consiste esencialmente en que ambas fases se pongan en contacto de modo continuo, de tal forma que el número de contactos es enorme y, por tanto, el equilibrio se alcanza repetidas veces, siendo ya importantes las consideraciones de tipo cinético. Este contacto continuo puede lograrse por dos procedimientos:



- a. Mediante el flujo de una fase, denominada móvil, sobre otra que permanece inmóvil y que se denomina estacionaria, como en la cromatografía.
- b. Mediante el flujo en contracorriente de ambas fases en sentido opuesto, como lo es la destilación.

La eficacia de las técnicas de separación múltiple supera con creces a las demás técnicas ya que el equilibrio se alcanza numerosas veces y, además, la transferencia de materia se hace de tal forma que ocurre entre porciones frescas de ambas fases. Es un método rápido y eficaz.

Las técnicas empleadas aquí, se pueden resumir en: Cromatografía (en todas sus modalidades), Extracción en contracorriente (se lleva a cabo en tubos de Craig) y La destilación fraccionada (que se realiza en columnas especiales).<sup>15</sup>

Entre las diferentes formas de extraer los Hidrocarburos Totales del Petróleo (TPH'S) de muestras sólidas, se encuentran:

### 3.1 EXTRACCION CON SOLVENTE

Es una forma muy popular de tratar una muestra por la posibilidad de subsecuentes análisis de especies extraídas y por la riqueza en literatura que continuamente aparece sobre la materia. Con esta técnica se tiene las ventajas de variar relaciones de distribución D y factores de separación, mediante el control de parámetros químicos del sistema (interacciones moleculares, pH).<sup>27</sup>

#### 1. DISTRIBUCION DE ESPECIES EXTRAIBLES.

Para sistemas de extracción en los cuales fuerzas químicas específicas no están activas, el clásico principio de "lo similar disuelve lo similar" es de gran ayuda para predecir la solubilidad relativa o la extractabilidad. Este principio es incorporado en las teorías de Hildebrand de soluciones regulares, el cual expone que la solubilidad incrementa tanto como se acercan los parámetros de solubilidad del soluto y del solvente. Así, se deriva la siguiente expresión:

$$2.3 RT \log K_D = V_s [(\delta_s - \delta_1)^2 - (\delta_2 - \delta_s)^2] \dots \dots \dots (2.1)$$

Donde  $V_s$  es el volumen molar del soluto,  $\delta_s$  es el parámetro de solubilidad, y  $\delta_1$  y  $\delta_2$  son los parámetros de solubilidad del par de solventes inmiscibles. Esta relación es el máximo asistente en sistemas de extracción orgánica en el cual, las fuerzas asociativas son mínimas. Elegir el solvente orgánico óptimo para una extracción de interés particular, todavía no se ha hecho con bases puramente científicas, pero si hay este gran negociador de evaluación empírica.

## PARAMETROS FUNDAMENTALES DE EXTRACCION

### 1. RELACION DE DISTRIBUCION.

Es el total de relaciones estequiométricas de una sustancia distribuida entre las fases orgánica y acuosa  $C_o/C_w$ , llamada relación de distribución  $D$ , es usada como una medida de la extensión de la extracción. El valor de  $D$  es constante (igual a  $K_D$ ), cuando la sustancia distribuida no reacciona químicamente en alguna fase, en la mayoría de los casos es función de las condiciones experimentales específicas.

Fracción extraída. La fracción extraída,  $\theta$ , es relacionada a  $D$  por la siguiente ecuación:

$$\theta = [C_o V_o / (C_o V_o) + (C_w V_w)] = DV / 1 + DV \dots \dots \dots (2.2)$$

Donde  $C_o$  y  $C_w$  representan las concentraciones de la fase orgánica y acuosa, respectivamente, y  $V$  es la relación de los volúmenes de las fases  $V_o/V_w$ . La ecuación demuestra la posibilidad de incrementar la extensión de la extracción con un valor de  $D$  dado, incrementando la relación de volúmenes de las fases. Si, en cambio de una extracción batch simple, una segunda o tercera extracción se llevan a cabo en la misma solución acuosa con sucesivas adiciones de solvente orgánico, de tal manera que el volumen se mantiene constante, las fracciones adicionales extraídas son  $\theta(1-\theta)$  y  $\theta(1-\theta)^2$  respectivamente. La fracción restante en la fase acuosa en la  $n$  extracción sucesiva es  $(1-\theta)^{n-1}$ .

### 2. FACTOR DE SEPARACION.

Si dos sustancias A y B están presentes en una solución con una relación de concentración inicial  $C_A/C_B$ , entonces después de la extracción, su relación de concentración en la fase orgánica será  $C_A \theta_A / C_B \theta_B$ , donde  $\theta_A$  y  $\theta_B$  son las fracciones correspondientes extraídas. La relación  $\theta_A/\theta_B$  es el factor por el cual la relación de concentración es cambiada por la separación. La medida de separación representada por la relación de concentración restante en la fase acuosa es  $(1-\theta_A)/(1-\theta_B)$ .

Dos sustancias cuyas relaciones de distribución difieren por un factor constante serán separadas más eficientemente si el producto  $D_A D_B$  es la unidad. Considerando el caso de un par de sustancias cuyas relaciones de distribución son  $10^3$  y  $10^1$ , respectivamente. Si las sustancias se encuentran en igual cantidad, una simple extracción puede remover 99.9% de la primera y 90% de la segunda. Una extracción mucho más eficiente se obtienen si, usando el mismo factor de 100 entre las relaciones de distribución fueran  $10^1$  y  $10^{-1}$ . En este caso las fracciones relativas extraídas podrían ser 90% y 10%.

### 3.1.1 CLASIFICACION DE LOS METODOS DE EXTRACCION CON SOLVENTE.

#### 1. EXTRACCION BATCH.

Cuando las condiciones experimentales se pueden ajustar a una fracción extraída de 0.99 o más ( $VD \approx 100$ ), entonces una extracción simple o batch es suficiente para colocar la cantidad de la sustancia deseada en el extracto. Manteniendo  $VD$  en 10, el arrastre de la segunda extracción batch transferirá el 99% de la sustancia a la fase orgánica.

#### 2. EXTRACCION CONTINUA

Para sustancias cuyos valores de  $VD$  son relativamente pequeños, una extracción batch múltiple no es conveniente económicamente (se requiere de muchos solventes orgánicos). La extracción continua usando solventes orgánicos volátiles, son arrastrados en un aparato, cuyo solvente es destilado de un estrato que se encuentra en un recipiente y ahí mismo, es condensado, contactado con la fase acuosa y regresado al frasco colector en un continuo.

#### 3. DISTRIBUCION A CONTRACORRIENTE.

Se requiere una extracción especial de contacto múltiple para separar dos sustancias cuyos valores de  $D$  se mantienen bajo condiciones óptimas. En principio, la distribución a contracorriente (CCD) se puede llevar a cabo por una serie de filtraciones en embudos. La parte superior de la mezcla problema es introducida dentro del primer embudo. Después del equilibrio, la parte superior del primer embudo es transferida a un segundo embudo y una nueva parte superior de la mezcla problema se introduce en el primer embudo. Después de que ambos embudos alcanzan el equilibrio, la fase superior de cada uno se pasa al siguiente embudo y una porción fresca de la parte superior de la mezcla es colocada en el primer embudo. Este proceso se repite tantas veces, como embudos haya. Las fases superiores comienzan a colectarse como "factores de elución". Lynman Craig introdujo el CCD como estudio análogo a la Cromatografía de Partición. Con equipo de CCD automatizado se acoplan varios cientos de transferencias, permitiendo la separación de 2 solutos cuyo  $\theta_1/\theta_2$  es menor a dos.

Aquí la  $D$  de un soluto en un proceso de CCD, con varios embudos o estados de equilibrio, se puede expresar con el siguiente binomio  $[\theta + (1 - \theta)]^n = 1$  donde  $\theta$  es la fracción extraída y  $n$  el número de embudos usados en el proceso de CCD.

La fracción  $T_{n,r}$  del soluto presente en el  $r^{\text{th}}$  estado para  $n$  transferencias, se puede calcular de :

$$T_{n,r} = [n!/r!(n-r)!] * [(DV)^r / (1+DV)^n] \dots \dots (2.3)$$

Una modificación de CCD utilizada para propuestas de laboratorio implica el uso de un pequeño número de embudos separadores, tres, junto con un gran número de transferencias de porciones de fase superior, ocho, y colectando las primeras 5 porciones de fase superior como fracción producida. Esto sirve para separar cuantitativamente una sustancia con un  $D$  de 10 de esos de  $D = 0.1$ .<sup>14</sup>

### 3.1.2 EXTRACCION CON SOXHLET

Este método se usa para extraer compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles de suelos, sedimentos, fangos y sólidos residuales. El proceso de extracción con soxhlet asegura el contacto íntimo de la muestra con el solvente.

Este método se aplica para el aislamiento y concentración de compuestos orgánicos insolubles en agua, para la aplicación de una gran variedad de procedimientos cromatográficos.<sup>82</sup>

#### EQUIPO

Canastilla de calentamiento.  
Matraz de bola de 250 ml.  
Extractor soxhlet de 40 mm de diámetro interno  
Refrigerante  
Mangueras  
Papel filtro (dedal)  
Algodón.  
Mangueras  
Kuderna Danish (en su defecto rotavapor).  
Balanza analítica 0.0001 g.

#### REACTIVOS

Hexano.  
Cloruro de metileno/Acetona (1:1)  
Tolueno/Metanol (10:1)  
 $H_2O$   
Silica Gel 35/60 mesh

#### PROCEDIMIENTO

Para eliminar la humedad del lodo, se mezcla con sulfato de sodio.  
Introducir 300 ml de solvente en el matraz. Colocar este en la canastilla de calentamiento. Unir el soxhlet al matraz.  
Colocar una determinada cantidad de muestra en el dedal, e introducir este al soxhlet.  
Colocar el refrigerante.  
Dejar la circulación del solvente 6 horas, de 4 a 6 ciclos por hora.

Después se concentrará el extracto con el equipo denominado Kuderna Danish, en su defecto se utiliza el rotavapor. No reducir el volumen por debajo de 3ml, pues se pueden perder analitos.

### 3.1.3 EXTRACCION CON FLUIDOS SUPERCRTICOS

Este método se usa para extraer Hidrocarburos totales de suelos y sedimentos, los cuales son sensibles a extracciones con solventes convencionales. Una cantidad conocida de muestra es transferida al envase de extracción. La muestra es extraída en modo dinámico por más de 30 minutos con dióxido de carbono supercrítico a 340 atm, 80 °C con una velocidad de flujo de 500 a 1000 ml/min. Después de la despresurización del CO<sub>2</sub>, el extracto se colecta en un volumen de tetracloroetano, metileno, isoocetano u otro solvente apropiado, o sobre un material adsorbente, dependiendo del sistema usado.

SFE está libre de interferencias.

#### EQUIPO

Extractor de fluidos supercríticos con un hardware asociado (con características de seguridad para prevenir sobrepresiones), diseñada para proteger el personal de laboratorio y los instrumentos.

Envase de extracción de acero inoxidable o PEEK polietileno cetona, con presión de operación mínima de 500 atm.

Restrictor JW (50 μm ID\*150 o 375 μm OD\*25 a 60 cm de longitud de silica fundida).

Dispositivo colector, viales con material adsorbente o solvente apropiado.

Cilindro de dióxido de carbono.

Herramientas

#### REACTIVOS

Dióxido de carbono.

Dióxido de carbono para enfriamiento criogénico, (<50 ppm de agua). La elección de algún solvente debe basarse en la técnica determinativa a emplearse. Cuando los TPH's se determinan por IR, se requiere tetracloroetano (grado espectrofotométrico). Para métodos de GC, se recomiendan cloruro de metileno o isoocetano.

Para remover óxidos, tratar con ácido nítrico diluido y enjuagar este con H<sub>2</sub>O para eliminar residuos.

Agentes secadores; sulfato de magnesio monohidratado o tierra de diatomeceas.

### MANEJO DE LA MUESTRA.

Eliminar restos sólidos

Pesar 3g de muestra dentro de un plato de aluminio precalentado. Se puede adicionar un agente secante para las muestras que contienen un exceso de agua del 20%, para incrementar la porosidad. El utilizar sulfato de magnesio monohidratado minimiza la pérdida de calor y por consecuencia, disminuye también la pérdida de hidrocarburos volátiles.

Transferir la muestra ya pesada a un envase de extracción limpio. Usar dos tapones de fibra de vidrio silanizado para mantener la muestra en su lugar. Instalar el envase de extracción en el horno.

### EXTRACCION DE LA MUESTRA

Llenar el envase de colección con 3 ml de tetracloroetano u otro solvente colector. Los clorofluorocarbonos no son adecuados pues dañan la capa de ozono.

Poner presión de 340 atm y 80°C de temperatura. Seguir las instrucciones del instrumento para su uso. Extraer por 30 minutos en el modo dinámico. Una alternativa es tener durante 25 min. a presiones de 340 atm o más y 150°C, un flujo de gas de 3500 a 4000 ml/min. para asegurar que la muestra estará seca durante la extracción.

Después de transcurrido el tiempo de extracción, el sistema se equilibra con las condiciones de la atmósfera automáticamente. En este punto se remueve el envase con el extracto.

En el momento de la despresurización del dióxido de carbón con un flujo de 500 a 100 ml/min., parte del solvente se evaporará. Sin embargo, el enfriamiento causado por la rápida expansión del dióxido de carbono, limita la pérdida del solvente. Así que, aproximadamente 2 ml de solvente se quedan en el recipiente, después de 30 min. de extracción. Para prevenir la condensación del solvente por congelamiento, colocar un baño de agua tibia (25°C). Después de concentrar el extracto, estará listo para ser analizado.<sup>75</sup>

## 3.1.3.1 CROMATOGRAFIA CON FLUIDOS SUPERCRTICOS

La cromatografía de Fluidos Supercríticos (SFC) es una técnica híbrida de la cromatografía de gases (GC) y de la cromatografía de líquidos (HPLC), que combina algunas de las mejores características de cada una de ellas.<sup>22</sup>

Consideremos un compuesto el cual es confinado en un espacio de volumen tal que siempre esté presente como fase líquida y gaseosa en equilibrio una con la otra. Cuando se le aplica calor al sistema, las propiedades intensivas de esas dos fases convergerán en un punto crítico, y esas dos fases llegan a ser idénticas. (Propiedades físicas que son independientes de la cantidad de material implicado, tales como densidad, viscosidad, índice de refracción, conductividad térmica, etc., son llamadas propiedades intensivas). Este punto crítico marca la temperatura más alta en la curva de la coexistencia del líquido y del gas. Además con el calentamiento resultará la formación de una fase supercrítica.<sup>7</sup>

La temperatura crítica de una sustancia, es la temperatura en la cual no puede existir una fase líquida, independientemente de su presión. La presión de vapor a la temperatura crítica es su presión crítica. Cuando una sustancia se encuentra a temperatura y presión críticas se le considera un fluido supercrítico. Los fluidos supercríticos tienen propiedades de densidad, viscosidad y otras intermedias a las de la sustancia en su estado líquido y su estado gaseoso.<sup>22</sup>

Una de las muchas inusuales propiedades asociadas con un fluido comprimido, en este punto crítico es la extremadamente grande compresibilidad. La densidad cerca de este punto crítico es muy sensible a pequeñas variaciones de temperatura y de presión. Con tan solo la fuerza de gravedad se puede provocar apreciables gradientes de densidad. En el punto crítico del  $\text{CO}_2$  (fluido ampliamente utilizado), el cual tiene una presión crítica de 73.8 bar, el incremento de 1 mm Hg (una parte en 50 000) causará un incremento en la densidad mayor al 10%. Muchas de las inusuales propiedades de la SFC son, relacionados a este fenómeno de la extrema dependencia de la presión.

SFC tiene como fase móvil una sustancia que ocupa esta región particular en el diagrama de fases. En este método, el fluido acarreador es mantenido de una a cuatro veces la presión crítica y de una a una y media veces la temperatura crítica en °K. Este modo de trabajar es de especial interés para la separación de sustancias con bajas velocidades de migración en GC y/o baja estabilidad térmica. Otra ventaja de esta técnica está relacionada a la extrema selectividad que puede ser alcanzada, pues su elevada densidad provoca, en general, mayor capacidad de disolver moléculas grandes. Así pueden ser analizadas mezclas de anchos rangos de pesos moleculares y, más recientemente, se utiliza esta técnica en conjunción con la espectrometría de masas para la detección y elucidación de los solutos separados.

Al incrementar la dependencia de la densidad con la presión en el sistema, se puede variar en varios ordenes de magnitud el poder de la fase móvil y, de aquí, la velocidad de migración de los solutos, con pequeñas variaciones de presión. En contraste con GC, la fase móvil supercrítica tiene la ventaja de poseer mayor poder de solubilización que un gas, permitiendo cromatografiar a temperaturas relativamente bajas, altos pesos moleculares y compuestos iónicos. En comparación

con HPLC, la fase móvil supercrítica ofrece mejores propiedades de transporte. De esto resulta una significativa reducción de la resistencia a la transferencia de masa en la fase móvil.

La alta densidad y las grandes interacciones intermoleculares en la fase móvil en SFC y en HPLC son las principales causas de la pronunciada selectividad comparada a la obtenida en GC. En esta técnica las consideraciones de selectividad se basan esencialmente en la composición de la fase estacionaria únicamente. Debido a la baja densidad del gas, la cantidad de los componentes de la muestra en la fase móvil está determinada principalmente por la presión de vapor de los solutos.

En HPLC y SFC, el fluido acarreador compite activamente por las moléculas de la muestra. De aquí, que la selectividad puede ser controlada variando la composición de la fase móvil. En SFC la selectividad puede modificarse dramáticamente variando la temperatura y/o presión el sistema. Ajustando estos parámetros adecuadamente, resulta una gran flexibilidad de operación.

El tipo de selectividad en SFC se enfatiza por el uso de un fluido móvil no polar y/o una fase estacionaria polar. Por lo tanto, una extrema variedad de selectividades se inducen entre parafinas e hidrocarburos aromáticos, especialmente hidrocarburos aromáticos condensados. Reduciendo la presión a  $P_c$  (Presión crítica), la densidad de la fase móvil decrece de tal forma, que la técnica se toma muy similar a GC. Si la presión se reduce demasiado, en ocasiones se nota una inversión en los ordenes de elución. En este caso, dominan los efectos de peso molecular en el proceso de separación. El cambio en los tiempos relativos de retención se hace más pronunciado en la medida que la presión decrece.<sup>7</sup>

### EQUIPO

El equipo tiene similitud en muchos componentes al utilizado para HPLC. Sin embargo, existen dos diferencias importantes entre ellos; la primera, es que se requiere un horno de columna termostatzado, semejante al que se utiliza en GC, para poder controlar con precisión la temperatura de la fase móvil; la segunda es que se requiere un restrictor o dispositivo de contrapresión para mantener la presión en la columna a un determinado nivel y convertir el efluente de la columna de un fluido supercrítico en un gas para conducirlo al detector. Un restrictor típico para una columna capilar de 50 a 100  $\mu\text{m}$  consiste en un tubo capilar de 2 a 10 cm de longitud y de 5 a 10  $\mu\text{m}$  unido directamente al extremo final de la columna; en este caso se pueden utilizar restrictores intercambiables con diferentes diámetros internos, y de este modo se puede disponer de un intervalo de caudales a una presión determinada. El restrictor puede ser también una parte integral de la columna.

Cabe mencionar que en la mayoría de los casos, en estos equipos se pueden incluir programas de presión (en general lineales) que mejoran los tiempos de elución.<sup>22</sup>



El recipiente del solvente depende de la fase móvil utilizada. Si el material es líquido en condiciones ambiente, un simple contenedor de vidrio con reflujo es suficiente. Si los compuestos son  $\text{CO}_2$  o  $\text{N}_2\text{O}$  (gases), el contenedor de la fase móvil es comúnmente un cilindro de acero, con controlador de presión, para que la bomba no se inunde.

Las presiones altas en el sistema y el fuerte poder de solubilización del líquido compreso presentan requerimientos especiales en el diseño del inyector. Solo unos pocos inyectores para alta presión de los comercialmente disponibles adecuados para HPLC son de utilidad.

Después de que la muestra ha sido fraccionada en la columna cromatográfica, el vapor se introduce dentro del detector y se lleva a una celda colectora. Muchos trabajos utilizan un detector de absorción en la región UV visible. Aunque no es universal, sirve para una gran variedad de compuestos. SFC no puede competir con GC para el análisis de compuestos de bajo peso molecular los cuales se pueden volatilizar sin peligro de descomposición. Estas capacidades superiores aplica en el análisis de moléculas grandes donde la absorción en UV no es buena. Las fases móviles empleadas, por otro lado, tienen el peso molecular lo suficientemente bajo como para ser transparente en la región de longitud de onda del UV.

Dos opciones se exponen. Para fases móviles líquidas en condiciones ambientales, la presión se reduce para niveles atmosféricos sobre una sección del tubo capilar y una válvula microreguladora. La detección y recuperación de la muestra, también son en condiciones ambientales. Cuando la fase móvil es un gas, tal como  $\text{CO}_2$  o  $\text{N}_2\text{O}$ , la recolección y detección se llevan a cabo a presión. Los detectores disponibles comercialmente para HPLC no se diseñan para manejarse a altas presiones, por tanto se requieren modelos especiales. Si la muestra no requiere ser recuperada se puede utilizar un detector de ionización de flama monitoreando la presencia de solutos en el flujo de vapor.<sup>7</sup>

Una gran ventaja en SFC con respecto al HPLC, es que se puede emplear el Detector de Ionización de Flama de GC. Este detector tiene respuesta universal y es muy fácil de manipular y de mantener. Se pueden usar detectores como absorción UV, emisión por fluorescencia, termiónico y fotométrico de llama.<sup>22</sup>

### 3.1.4 EXTRACCIÓN ULTRASONICA

Es un procedimiento para extraer compuestos orgánicos semivolátiles y no volátiles de sólidos de suelos, fangos o sedimentos y desechos. El proceso ultrasónico asegura el contacto íntimo de la muestra matriz con el solvente extractante.

El método se divide en dos secciones, basado en la concentración esperada en la muestra. El método para bajas concentraciones (componentes orgánicos individuales de prueba menores o iguales a 20 mg/Kg) requiere un gran tamaño de muestra y procedimientos de extracción más rigurosos. El método de concentración de media a altas concentraciones (concentraciones mayores a 20 mg/Kg) es mucho más simple y rápido.

#### EQUIPO

Aparato para moler y secar muestras residuales.

Un equipo ultrasónico, con un dispositivo tipo horno con recubrimiento de titanio; acondicionado con un regulador para el equipo ultrasónico, un mínimo poder de 300 watts y, con capacidad de pulsación. Además, debe contar con un horno de 3/4" para bajas concentraciones y 1/2" para medianas y altas concentraciones.

Sonabox. Es un sistema Ultrasónico, modelo 432B o equivalente.

Balanza

Horno secador, capaz de mantener 105°C.

Desecador.

Pipetas Pasteur

Vasos de 400 ml

Aparato para filtración al vacío o a presión

Embudo

Papel filtro Whatman No. 41 o equivalente.

Kuderna Danish

Perlas de ebullición.

Sistema para recuperación de solvente (refrigerante).

Baño de agua, capaz de controlar la temperatura con precisión de 5°C.

Espátula.

Jeringa 5ml.

Viales de 20 ml.

#### REACTIVOS

Agua destilada libre de compuestos orgánicos.

Sulfato de sodio granular hidratado. Se purifica a 400°C por 4 horas o limpiándolo con cloruro de metileno. Si el sulfato de sodio se precipita con el cloruro de metileno, se analiza un blanco para demostrar que no causa interferencias.

El sistema de solventes óptimo para extraer compuestos orgánicos semivolátiles se puede utilizar una mezcla de acetona/hexano (1:1) o acetona/cloruro de metileno (1:1).

La extracción ultrasónica no es tan rigurosa como otros métodos para sólidos. Por lo tanto, es importante ser cuidadoso con el procedimiento, si se quieren eficiencias altas.

#### PROCEDIMIENTO

El dispositivo de extracción debe tener un horno de tamaño adecuado.

Las muestras deben ser mezcladas apropiadamente con sulfato de sodio, previo a la adición del solvente.

Los hornos utilizados en un método y en otro, no son intercambiables.

Las extracciones se llevan a cabo con el solvente adecuado y la frecuencia de pulsación de acuerdo al solvente utilizado y a especificaciones dadas.

La mezcla de la muestra y del solvente ocurre cuando se activa el pulso ultrasónico. La mezcla se observa en algún punto durante el proceso de extracción.

Las muestras sólidas o sedimentadas se decantan, para descartar objetos como rocas o restos sólidos.

#### DETERMINACION DEL POR CIENTO EN PESO SECO.

Cuando los resultados de la muestra han de ser calculados sobre el peso seco, una segunda porción de la muestra se pesa al mismo tiempo que se hace la determinación analítica.

Pesar la muestra para la extracción, de 5 a 10 g. Esta cantidad es secada en un horno a 105°C. Se permite enfriar en un desecador antes de volver a pesar y obtener el por ciento de peso seco.

$$\% \text{ de peso seco} = (\text{g de muestra seca} / \text{g de muestra}) * 100$$

#### METODO DE EXTRACCION PARA CONCENTRACIONES BAJAS.

El método para las muestras que se espera contengan bajas concentraciones (menos o igual a 20 g/Kg) deben ejecutar los siguientes pasos rápidamente para evitarla pérdida de los extractables más volátiles.

Pesar 30g de la muestra dentro del frasco de 400 ml. Anotar su peso con precisión de 0.01g.

Mezclar con sulfato de sodio hidratado, usando una espátula. Adicionar 100 ml del solvente o mezcla de solventes apropiados.

Extraer ultrasónicamente por 3 minutos, con el control de poder al máximo y el switch en modo pulso (para que pulse energía adicional a la continua) y poner el ciclo a 50% (suministra energía el 50% del tiempo únicamente).

El extracto se decanta y se filtra. Una alternativa es decantar dentro de una centrifuga a baja velocidad.

Repetir la extracción dos o tres veces más adicionando porciones de 100 ml de solvente cada vez. Decantar fuera al solvente después de cada extracción. El utilizar filtración al vacío puede implicar pérdidas de algunos analitos. Una alternativa es el uso de la centrifuga.

Montar un concentrador Kuderna Danish (K-D). Cuando el volumen del solvente se reduce por debajo de 1 ml, se corre el riesgo de perder compuestos semivolátiles.

#### METODO DE EXTRACCION PARA CONCENTRACIONES ALTAS.

Transferir 2 g (registrar la cantidad) de muestra a un vial de 20 ml, limpiarla boca del vial. Tapar el vial antes de proceder con otra muestra para evitar la contaminación cruzada.

Adicionar 2 gramos de sulfato de sodio hidratado a la muestra en el vial y, agitar bien.

Agregar el solvente necesario para cubrir la mitad del volumen del vial. El interruptor del equipo ultrasónico debe estar a 1/4 in. Mantener el control del equipo en 5 durante dos minutos y con modo switch en pulso al 50%.

Para compuestos orgánicos semivolátiles se utiliza cloruro de metileno.

Retirar el extracto con la pipeta Pasteur, filtrarla y mantenerlo en un recipiente adecuado (sellado). El extracto está listo para análisis posteriores.

Si el análisis del extracto no se llevara a cabo inmediatamente, mantenerlo bajo refrigeración.<sup>72</sup>

### 3.1.5 EXTRACCION CON FLUIDOS PRESURIZADOS

Este procedimiento es para extraer compuestos orgánicos de suelos, arcillas, sedimentos, fangos y residuos sólidos. El método usa temperaturas elevadas (100-180°C) y presiones (1500-200 psi) para recuperar analitos. Es un método equivalente a la extracción con soxhlet, pero requiere de menos tiempo y solvente. Entre otros es aplicable a muestras con compuestos orgánicos semivolátiles y al Rango de Orgánicos Diesel (DRO).

Este método es más eficiente con materiales de partículas pequeñas, cuyos sedimentos y lodos deben ser aereados.

### EQUIPO

Dispositivo de extracción para fluidos presurizados: Extractor acelerado Dionex o SFE-400 Supelco, con celdas de extracción de tamaño apropiado; actualmente están disponibles de 5g, 10g, 20g y 30g, son de acero inoxidable y soportan hasta 2000 psi.

Horno

Desecador

Mortero

Balanza analítica (0.01 g al menos).

### REACTIVOS

Sulfato de sodio granular (limpiarlo a 400°C por 4 horas), Silica gel 100/200 mesh, grado 634 (60A), se activa a 130°C por 16 horas.

Los compuestos orgánicos semivolátiles pueden extraerse con acetona/cloruro de metileno (1:1).

Para DRO se sugiere acetona/cloruro de metileno, acetona/hexano, acetona/heptano.

### CONDICIONES DE EXTRACCIÓN

Para compuestos orgánicos semivolátiles:

Temperatura del horno: 100°C

Presión: 1500-2000 psi

Mantener estas condiciones 5 min.

Volumen ocupado de la celda: 60%

Purga de nitrógeno: 60 seg. a 150 psi.

Ciclos estáticos: 2 o 3

Para DRO:

Temperatura del horno: 175°C

Presión: 1500-200 psi.

Mantener estas condiciones 5 a 10 min.

Volumen ocupado de la celda. 60-75%.

Purga de nitrógeno: 150 psi durante 60 segundos.

Ciclos estáticos: 1

En general, la presión no es un parámetro crítico, solo se propone para prevenir la ebullición del solvente y, para asegurar el contacto íntimo entre la muestra y el solvente. Presiones de 1500-2000 son suficientes.

### PROCEDIMIENTO.

Comenzada la extracción, con base a las instrucciones de fabricación, se recomiendan 2 o 3 extracción estáticas.

Colectar cada extracto en un vial limpio, de preferencia a temperatura ambiente.

El extracto estará listo para concentrarse, limpiarse o analizarse, dependiendo de las consideraciones que requiera el método a utilizar. Excesos de agua se eliminan con sulfato de sodio.

Para muestras que contengan DRO, se requiere de un procedimiento de limpieza con una columna para remover las interferencias coextraídas:

Colocar de 2 a 10 g de sílica gel activada en una columna cromatográfica de 10 mm de diámetro interno y con un tope de 4 a 5 cm de sulfato de sodio. La cantidad de sílica gel requerida, dependerá del tamaño de la muestra extraída. La cantidad de sulfato de sodio depende del por ciento de humedad en la muestra. El extracto se transfiere de la muestra dentro de la columna; se eluye en la columna con suficiente hexano o cloruro de metileno, para asegurar la recuperación de los analitos. Después de esta limpieza, la muestra está lista para ajustar el volumen y ser analizada. <sup>74</sup>

### 3.1.6 EXTRACCION CON MICROONDAS

Al igual que varios de los métodos señalados, este se usa para extraer compuestos orgánicos semivolátiles de suelos con partículas de tamaño pequeño, sedimentos y residuos sólidos. El método fue desarrollado y validado como sistema de extracción con solvente. El procedimiento utiliza la energía de las microondas para producir condiciones elevadas de presión y temperatura (100°C-115°C y 50 psi - 175 psi) en un envase cerrado que contiene la muestra problema y solvente orgánico. Este método es equivalente a la extracción con soxhlet.

#### EQUIPO:

Aparato para extracción con solvente y microondas, con una precisión de temperatura de 2.5°C y de ajuste automático. Debe tener exactitud de los sensores de temperatura de 2°C.

Envases para extracción en microondas de 1g a 20g. Transparentes a la energía microondas, inerte a los reactivos y componentes de la muestra, capaces de resistir (200°C a 200 psi).

Horno

Desecador.

Mortero u otro equivalente para reducir las partículas a menos de 1 mm.

Balanza analítica.

Embudos de vidrio.

Papel filtro.

Pipetas Pasteur.

Viales para la colección del extracto de 40 ml o 60 ml, prelavados, con tapa de PTFE, y septa de silicon.

### REACTIVOS

Sulfato de sodio hidratado o tierra de diatomeceas (activadas a 400°C por 4 horas o lavadas con cloruro de metileno.

Solvente acetona/hexano (1:1).

### PROCEDIMIENTO

Los pasos para la preparación de la muestra varía con el tipo de esta. Las muestras deben ser aireadas para tener un adecuado poder de extracción, pero donde se corra el riesgo de perder los analitos más volátiles o se teme contaminación de laboratorio, se mezclan con un agente secante.

Decantar para eliminar capas de agua o sedimentos.

Reducir el tamaño de las partículas.

Determinar el % de peso seco (si es necesario).

Transferir la muestra a un envase de extracción. El analista debe asegurar que la alicuota de la muestra es lo suficientemente grande, como para proveer la sensibilidad suficiente.

Adicionar 25 ml de solvente y sellar el envase. Colocar este dentro del instrumento y seguir las instrucciones del fabricante.

### CONDICIONES RECOMENDADAS DE EXTRACCION.

Temperatura 100°C-115°C

Presión 50-150 psi.

Tiempo de 10 a 20 min.

En general, la presión no es un parámetro crítico, es solo un resultado de la presión de vapor del sistema de solventes y de la elevada temperatura.

Comenzar la extracción de acuerdo a las instrucciones del instrumento y luego enfriar el extracto hasta a temperatura ambiente. Una vez enfriado, se abre el envase para enjuagar y limpiar el extracto. Concentrar, limpiar y analizar el extracto, en función del método de análisis.<sup>81</sup>

### 3.2 METODO DE OBTENCION DE VOLATILES CON PURGA Y TRAMPA

Es un equipo auxiliar de introducción de muestra a cromatografos y extracción de compuestos volátiles de muestras acuosas sin sólidos suspendidos. Se pueden detectar concentraciones muy bajas debido a que se concentran los compuestos volátiles de una muestra grande (10-15 ml aproximadamente). Este método es aplicable a un amplio rango de compuestos orgánicos que tienen alta volatilidad y baja solubilidad en agua para ser removidas de muestras acuosas.

Los compuestos volátiles orgánicos con baja solubilidad en agua son extraídos (purgados) de la muestra Matriz, burbujeando, aproximadamente 11 minutos a 6ml/min, un gas de purga inerte a través de la muestra acuosa liberando los compuestos volátiles. Los componentes de la muestra purgada son atrapados en un tubo que contiene un material absorbente adecuado. Cuando la purga está completa, el tubo absorbente es calentado y los componentes son arrastrados con un gas acarreador (en este caso, Helio) para desorber los componentes de la trampa dentro de la columna capilar del cromatografo de gases.

Durante el análisis las mayores fuentes contaminantes son materiales volátiles en el laboratorio e impurezas en el gas y la trampa absorbente. El uso de tubo de teflón y controladores de flujo de goma pueden evitarlo.

El análisis de reactivos puros en el laboratorio proveen información de posibles contaminantes.

La contaminación puede ocurrir cuando la muestra contiene bajas concentraciones de compuestos orgánicos volátiles y es analizada inmediatamente después de otra muestra, con altas concentraciones de compuestos volátiles orgánicos.

#### EQUIPO

Contenedores de muestra de 40 ml - 120 ml.

Septas de silicon

Agua destilada

Horno 105°C/1Hr

Sistema de purga y trampa (tres piezas separadas).

Una trampa

Un desorbedor

Un equipo auxiliar de introducción de muestra que sirve para quitar compuestos volátiles de muestras acuosas sin sólidos suspendidos.<sup>25</sup>

El dispositivo de purga debe ser diseñado para aceptar 25ml de muestra con una profundidad mínima de 5 cm. Un dispositivo de purga más pequeño (5ml) es recomendable si el sistema de GC/MS (Cromatografía de Gases acoplado a



Espectrometría de Masas) ya que cuenta con una sensibilidad adecuada para obtener los límites de detección requeridos por el método. Volúmenes gaseosos alrededor de la muestra deben por lo menos mantenerse en 5ml para eliminar los efectos de volumen muerto.

La Trampa debe al menos tener 25 cm de largo y un diámetro interno de 0.105 in. La trampa debe contener 1.0 cm de metilsilicona empacada y las siguientes cantidades de absorbente; 1/3 de 2,6 difenil oxido polimérico, 1/3 de silica gel y 1/3 de carbón. Si no es necesario determinar diclorofluorometano, el carbón se elimina y el polímero se incrementa a 2/3 de la trampa. Antes de ser usada la trampa debe ser limpiada a 180°C y con un flujo de gas de al menos 20ml/min. La trampa, se recomienda, ventearse a la columna (el uso de adsorbentes alternativos es aceptable, dependiendo de los analitos que se deseen atrapar).

El desorbedor debe ser capaz de calentar rápidamente la trampa a 180°C. La sección de polímero de la trampa no debe calentarse a más de 200°C o la expectativa de vida de la trampa decrecerá. Las fallas de la trampa se presentan por una característica caída de presión en exceso de 3lb/in<sup>2</sup> a través de la trampa durante la purga.<sup>79</sup> Los compuestos purgables se consideran de C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>.<sup>64</sup>

### 3.3 METODO DE OBTENCION DE VOLATILES CON HEAD SPACE

El Head Space es una técnica de extracción de compuestos volátiles. Se coloca la muestra sólida en un vial (de material inerte y perfectamente sellado) dejando un espacio en el vial suficiente para los vapores desprendidos. El vial se somete a calentamiento por medio de un baño a temperatura constante. En este punto se volatilizan en el espacio de cabeza los compuestos de interés y se espera un tiempo razonable para alcanzar el equilibrio.

En la técnica manual, con una jeringa especial para gases se extraen del vial los vapores generados y se inyectan de inmediato a un GC (Cromatografo de Gases).

En la actualidad, este proceso se lleva acabo en un equipo auxiliar de muestreo, llamado precisamente Head Space, que se vende diseñado para llevarse a cabo automáticamente.<sup>25</sup>

Esta técnica permite tan buenos análisis de trazas de compuestos volátiles como de aquellos que presentan altos niveles. Lo que no es posible, con frecuencia, en la purga y trampa.<sup>38</sup>

La medición de volátiles se da en líquidos homogéneos, sólidos totalmente solubles en solventes poco volátiles, (polímeros), muestras heterogéneas, sólidos insolubles (volátiles en mango).

**EQUIPO (Caso automatizado)**

Un Head Space con 600 VA max.

Viales con volumen de 6, 10 y 20 ml que soporten al menos 100 psi. de presión, con tapas de aluminio y septas.

Comunicación con el GC.

Mecanismo de calentamiento constante con agitación.

Engargoladora de viales.<sup>71</sup>

**3.4 TECNICA DE FILTRADO BAJA PRESION API**

Con la finalidad de obtener únicamente la parte líquida de los lodos, se utilizó un filtro a presión.

Este filtro es utilizado para la medición del comportamiento de la filtración y las características de enjarre, contenido de aceite, agua o emulsiones de un lodo, ya que son fundamentales para el control y tratamiento del Fluido de Perforación.

Estas características son afectadas por el tipo y la cantidad de sólidos en el fluido y sus interacciones físicas y químicas, las cuales, de hecho se ven afectadas por la temperatura y presión. Por lo tanto, las pruebas son efectuadas a ambas condiciones, baja temperatura/baja presión y alta temperatura/alta presión.

**EQUIPO**

Un filtro prensa consiste principalmente de una celda cilíndrica para el lodo, con 3" de diámetro interior (7.62 cm) y un altura de por lo menos 2.5" (6.4 cm). Esta cámara esta hecha de materiales resistentes a soluciones fuertemente alcalinas y está equipada para que medios de presurización sean convenientemente admitidos en el interior y drenada por la parte superior. El arreglo es tal que una hoja de papel filtro de 9 cm puede ser colocada en el fondo de la cámara sobre un soporte apropiado. El área de filtración es de 7.1 in<sup>2</sup> (45.8 cm<sup>2</sup>). En la parte inferior se encuentra un tubo de drene para descargar el filtrado en una probeta graduada. El cierre hermético se consigue con empaques y todo el equipo es sometido en un soporte.

La presión puede ser aplicada con cualquier fluido no peligroso, ya sea líquido o gaseoso. Los filtros prensa están equipados con reguladores de presión y pueden ser obtenidos con tanques portátiles, cartuchos o medios para utilizar presión hidráulica.

Para obtener resultados reproducibles debe emplearse un papel filtro de 9.0 cm de diámetro, whatman no. 50, no. 576 o equivalente.

Medidor de tiempo: intervalos de 30 min.

Probeta graduada.

### PROCEDIMIENTO

Asegurarse de que cada parte de la celda este limpia y seca especialmente la malla, y que los empaques no estén defectuosos o gastados. Coloque el papel filtro y la muestra en la celda hasta 1/2 pulgada (1.3 cm) debajo de la parte superior.

Coloque una probeta graduada debajo del tubo de drene para recibir el filtrado. Cierre la válvula de alivio y ajuste el regulador para que la presión de 100 psi (7.02 Kg/cm<sup>2</sup>) sea aplicada en 30 segundos o menos. El periodo de prueba se inicia al aplicar la presión.

Al final de los 30 minutos mida el volumen del filtrado. Cierre el regulador de presión y abra la válvula de alivio.

Este proceso es a baja presión y temperatura ambiente. Guarde el filtrado para análisis químico.<sup>39</sup>

## 3.5 PROCESO DE SEPARACION DE HIDROCARBUROS MEDIANTE LA DESTILACIÓN

La destilación es un básico e importante proceso de separación en las refinarias. Aceites crudos, todos los vapores intermedios y más productos, se tratan a través de columnas de destilación.

El tipo de destilación, en el cual se elimina un vapor que está en equilibrio con la masa total del líquido que hierve, se llama *destilación en equilibrio*. El proceso de separar mezclas por destilación resulta extremadamente tedioso y complicado haciendo repetidas destilaciones y condensaciones de una manera discontinua. En su lugar, esta separación se efectúa continuamente y se conoce como *destilación fraccionada*, empleando aparatos de destilación conocidos como columnas de fraccionamiento.

La destilación fraccionada puede llevarse a una temperatura dada. El vapor sobre una solución es más rico en el componente más volátil que la solución, ésta se desplaza en composición hacia el constituyente menos volátil, eliminando su vapor. Si condensamos los vapores y removemos los nuevos vapores formados sobre el condensado, los nuevos vapores serán mucho más ricos en el constituyente más volátil que las soluciones de las cuales procede. Al repetir este proceso es posible obtener una concentración del constituyente más volátil en el vapor y una concentración del constituyente menos volátil en la solución.

Como este proceso se repite en cada plato, es posible, con suficiente número de ellos, separar la mezcla en fracciones finales bien definidas.

En la práctica es más conveniente llevar a cabo una destilación a presión constante que a temperatura constante.

A una presión de confinamiento dada una solución de composición definida hervirá a una temperatura a la cual su presión de vapor total es la misma que la presión de confinamiento. Así a una presión atmosférica una solución hervirá a una temperatura en que la presión total de vapor se hace igual a 760 mmHg. Como distintas composiciones de una solución tienen presiones de vapor diferentes, se dice que distintas soluciones no alcanzarán una presión de vapor total equivalente a la de confinamiento a la misma temperatura, por lo tanto, hervirán a temperaturas distintas. En general, las soluciones de presión baja de vapor hervirán a temperaturas mayores que aquellas cuya presión de vapor es alta.

En la destilación de mezclas complejas, la separación se da a partir de los diferentes puntos de ebullición de los compuestos, los cuales dependen de sus pesos moleculares.

### EQUIPO

Una columna de fraccionamiento consta especialmente de tres partes:

Un alambique calentador

Una columna, compuesta de una serie de platos.

Un condensador.<sup>28</sup>

## 3.6 PROCESO DE SELECCIÓN DE LA TÉCNICA ADECUADA PARA LA EXTRACCIÓN DE TPH'S

Con base en la puntuación obtenida en la tabla 3.1 comparativa de las técnicas experimentales disponibles, se eligió como técnica la Extracción con Solvente, con la ayuda de Soxhlet.

Tiene precio sumamente accesible, con el uso del solvente adecuado puede extraer cualquier sustancia, se utiliza para todo tipo de compuestos, es muy fácil de usar, no requiere mantenimiento ni de consumibles. Requiere tratamiento previo de muestra (aunque cabe mencionarse la necesidad de manejo cuidadoso debido a la fragilidad del vidrio).

Se recomienda trabajar las muestras bajo campana de extracción, debido a que los compuestos involucrados, y en especial el solvente (hexano), son volátiles y representan riesgo a la salud, viéndose esto acentuado por los largos periodos de exposición de al menos 6 horas.

### 3.1 PROCESO DE SELECCIÓN DE LA TÉCNICA ADECUADA PARA LA EXTRACCIÓN DE TPH's

Característica.	Purga y trampa	Head SPace	Extracción con fluidos Supercríticos	Extracción con Soxhlet.	Destilación.	Ultrasonificación.	Fluidos presurizados.	Microondas.	Filtro prensa API.
Precio	3	3	1	5	5	2	2	2	3
Rango de Hidrocarburos	1	2	5	5	5	4	3	3	4
Versatilidad	1	1	4	3	4	4	4	4	5
Facilidad de manejo.	2	2	3	4	2	3	3	4	5
Mantenimiento	4	4	2	5	5	3	3	4	5
Tiempo de análisis.	5	5	5	3	2	4	4	4	1
Consumibles.	3	3	2	5	5	3	4	4	5
Tratamiento previo de muestra.	5	5	2	5	3	3	3	5	5
Tratamiento posterior de la muestra.	5	5	2	3	3	3	3	5	1
Eficiencia.	4	3	5	5	2	4	4	4	4
Riesgo al uso.	4	4	4	3	2	3	2	4	5
Costo por capacitación.	3	3	1	5	4	2	2	2	4
Total	40	40	36	51	44	38	37	44	49

Tabla 3.1

1. Malo o costoso.
2. Regular.
3. Bueno.
4. Muy bueno.
5. Excelente o barato.

## RESULTADOS

### TECNICA INSTRUMENTAL Y DE EXTRACCION UTILIZADAS EN LA EVALUACION DE TPH's

#### ALMACENAMIENTO DE MUESTRA

Las muestras deben almacenarse al menos a 4°C hasta y durante el análisis.

El lugar de almacenamiento deberá estar libre de vapores de solventes orgánicos o bajo luz intensa.

Las muestras deberán analizarse antes de los 14 días de la recolección. En caso que los resultados esperados contraindiquen lo siguiente, las muestras no analizadas durante este periodo de tiempo pueden ser descartadas o reemplazadas, pues con las condiciones climáticas y el paso del tiempo, se da la evaporación de las mismas.<sup>79</sup>

#### CARACTERISTICAS DE LA MUESTRA

Se trabajó con lodos y recortes del pozo X, ubicado en la costa del Golfo de México.

Los lodos base aceite de emulsión inversa utilizados fueron:

1. Presa de Entrada
2. Presa de Mezclado
3. Desarenador
4. Salida Tornado

Las muestras de recortes tomados de planta:

5. M1
6. M2
7. M3

Muestras de recortes tratados y dispuestos:

8. Basurero industrial 1
9. Basurero industrial 2
10. Ranchería

#### CONDICIONES RECOMENDADAS DEL INSTRUMENTO

La muestra se analizó en un cromatógrafo de gases GC-FID marca Varian, modelo 3600.

Los gases que utilizamos fueron:

Helio (como gas portador), se mantuvo a 80 psi en la línea y 40 psi en el sistema con un flujo de 3.2 mL/min.

Hidrógeno y Oxígeno (para producir la llama en el FID), con presiones de 80 psi y 80 psi en la línea y el sistema y con flujos de 30 y 300 ml/min., respectivamente.

Se tuvo un sistema de inyección split, pues se tienen datos de concentraciones altas de TPH's en la muestra. Con una relación de split de:

$$R_s = (\text{Flujo en columna} + \text{Flujo venteo}) / \text{Flujo columna.}$$

$$R_s = 94.75$$

La columna utilizada es capilar de 30 m\*0.35 mm\*.45 µm, tipo DB1, la columna es de recubrimiento R- F sot Wcot.

Velocidad de flujo de arrastre He: 3.2 ml/min.

Velocidad de Make up Helio: 30 ml/min.

Temperatura del inyector: 200°C

Temperatura del Detector: 340°C

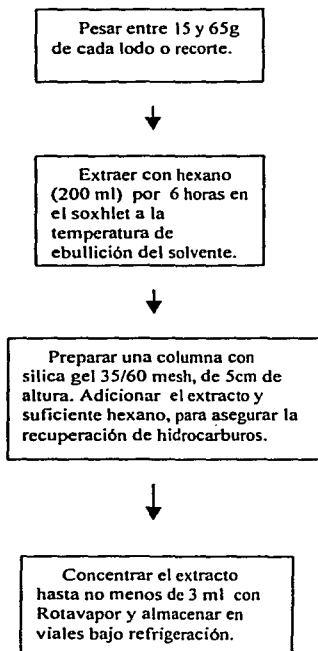
Programa de Temperatura en Columna:

Inicial: 45°C, mantener 1 min.

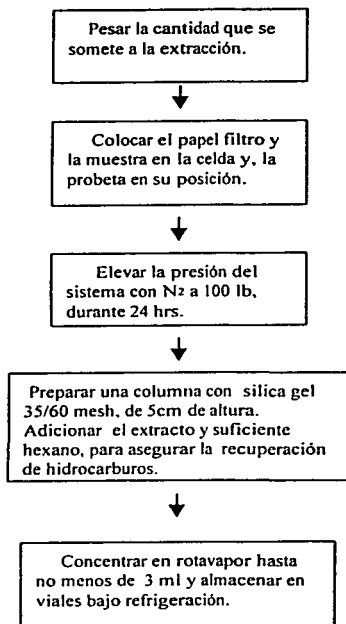
Programa: 45°C a 275°C a 12°C/min.

Temperatura final: 275°C, mantener 12 min.

### EXTRACCION CON SOXHLET



## EXTRACCION CON FILTRO API

DENSIDADES DETERMINADAS CON  
BALANZA DE LODOS

Presa entrada	Presa mezclado	Desaregnador	Salida Torn.	M1	M2	M3	Basurero 1	Basurero 2	Ranchería
2.10	2.04	2.10	2.11	1.299	1.724	1.41	1.59	1.35	2.27

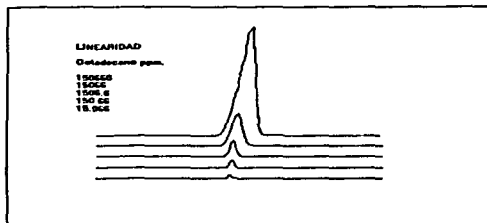
Tabla 4.1

Reportadas en g/cm<sup>3</sup>



## DETERMINACION DE LA LINEARIDAD DEL METODO

Figura 4.1 Cromatograma de soluciones de octadecano a diferentes concentraciones



Concentración (ppm).	Señal (cuentas)
150660	156243
15066	34713
1506.6	643
150.66	125
15.066	12

Tabla 4.2

Relación de concentración con cuentas de área. Los datos de las señales son resultado del promedio de 3 pruebas para cada concentración.

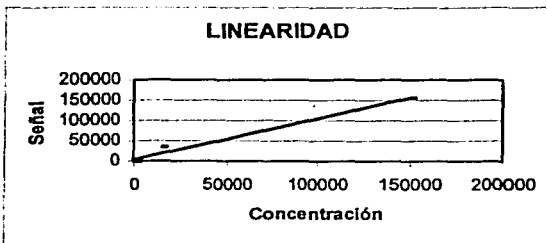


Figura 4.2 Gráfica concentración vs señal.

$$Y = 1.0495x \quad R^2 = 0.9802$$

Y = concentración

X = señal en cuentas.

**DIESEL**



Figura 4.3 Cromatogramas de la evaluación del rango de hidrocarburos contenidos en una muestra de Diesel.

	DIESEL				DES EST	Promedio	Conc. Vial	Conc. Real	Conc. Real
	1	2	3	4					
C5	1290	1283	1264	1230	26.8	5067	26589.08	79767.24	83.09
C7	1504	1546	1589	1568	36.35	6207	32571.23	97713.69	101.78
C8	59	45	55	66	8.77	225	1180.68	8201.84	3.68
C10	140	145	117	119	14.31	521	2733.94	3542.06	8.54
C11	962	932	954	936	14.32	3784	19856.54	59569.62	62.05
C12	158	121	147	138	15.64	564	2959.59	8878.77	9.2
C13	1258	1228	1246	1235	13.12	4967	26064.33	78192.99	81.45
C14	2367	2361	2365	2374	5.43	9467	49678.08	149034.34	155.24
C15	2122	2114	2135	2128	8.92	8499	44598.50	133795.5	139.37
C16	1025	1034	1102	1046	34.58	4207	22076.23	66228.69	68.98
C17	1044	1030	1051	1049	9.467	4174	21903.06	65709.79	68.44
C18	736	754	761	743	11.15	2994	15711.01	47133.04	49.09
C19	562	532	574	529	22.23	2197	11528.75	34586.27	36.027
C20	330	385	352	349	22.84	1416	7430.46	22291.38	23.22
C21	252	273	261	248	11.09	1034	5425.91	16227.74	16.95
C22	179	178	193	186	6.97	736	3862.16	11586.48	12.06
C23	106	124	131	112	11.32	473	2482.06	7446.20	7.75
C24	57	68	70	56	7.27	251	1317.12	3951.36	4.11
C38	138	168	143	157	13.62	606	3179.98	9339.95	9.93
TOT						57389	301148.77	903446.33	941.09

Tabla 4.3 Señales y concentraciones detectadas en cromatogramas de la muestra Diesel.

**PRESA ENTRADA  
SOXHLET**

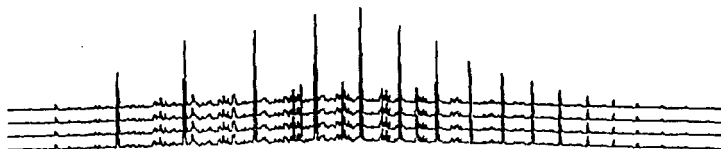


Figura 4.4 Cromatogramas de la muestra de lodo Presa Entrada extraída con Soxhlet.

	Presa Entrada Soxhlet				DESV EST	Promedio Cuentas	Conc. Vial ppm	Conc. Real g/L	Conc. Real g/Kg
	1	2	3	4					
C9	109	123	154	192	36.82	144.5	758.26	0.0344	0.0163
C10	356	342	371	344	13.35	353.25	1853.67	0.0841	0.0400
C11	8987	8874	8895	8894	50.595	8912.5	46768.34	2.1223	1.0106
C12	13073	13421	13263	13102	160.90	13214.75	69344.40	3.14	1.49
C13	35628	35712	35432	35596	117.34	35592	186769.02	8.47	4.03
C14	37973	38265	37973	37468	331.13	37919.75	198983.88	9.02	4.29
C15	30740	31526	32456	30967	764.22	31422.25	164888.25	7.48	3.56
C16	20564	21356	20745	20689	353.19	20838.5	109350.02	4.96	2.36
C17	29413	30302	29963	29764	371.93	29860.5	156692.97	7.1109	3.38
C18	6100	6254	6087	6215	83.118	6164	32345.59	1.46	0.6989
C19	9028	9167	9376	9087	152.07	9164.5	48090.71	2.18	1.03
C20	3456	3654	3268	3400	160.36	3444.5	18075.01	0.8202	0.3905
C21	2634	2694	2745	2492	109.35	2641.25	13859.95	0.62	0.29
C22	1389	1455	1436	1425	27.75	1426.25	7484.24	0.3396	0.1617
C23	73	84	76	90	7.71	80.75	423.73	0.0192	0.0091
C24	699	740	752	713	24.28	726	3809.68	0.1728	0.0823
C25	242	222	268	243	18.83	243.75	1279.07	0.0580	0.0276
C26	141	154	186	138	21.96	154.75	812.0506	0.0368	0.0175
C28	78	66	70	69	5.12	70.75	371.26	0.0168	0.0080
TOT						202374.5	1061960.18	48.19	22.94

Tabla 4.4 Resultados numéricos de las señales detectadas en cromatogramas y concentraciones del rango de hidrocarburos contenido en la muestra de lodo Presa Entrada extraída con Soxhlet.

**PRESA ENTRADA  
API**

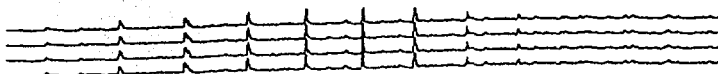


Figura 4.5 Cromatograma de la muestra de lodo Presa Entrada extraída con Filtro API

	Presa Entrada API				DESV EST	Promedio	Conc. Vial ppm	Conc. Real g/L	Conc. Real g/Kg
	1	2	3	4					
C16	196	176	174	168	12.15	178.5	936.67	0.0463	0.0220
C17	425	432	489	460	29.21	451.5	2369.24	0.1171	0.0557
C18	314	320	331	312	8.53	319.25	1675.26	0.0828	0.0394
C19	398	406	381	399	10.61	396	2078.01	0.1027	0.0489
C20	579	530	596	572	28.04	569.25	2987.13	0.1476	0.0703
C21	511	567	543	519	25.29	535	2807.41	0.1387	0.0660
C22	484	497	479	465	13.22	481.25	2525.35	0.1248	0.0594
C24	269	276	273	265	4.78	270.75	1420.76	0.0702	0.0334
C25	99	100	87	91	6.29	94.25	494.57	0.0244	0.0116
C26	89	68	77	79	8.61	78.25	410.61	0.0202	0.0096
C28	52	58	65	48	7.41	55.75	292.54	0.0144	0.0068
TOT						3429.75	17997.61	0.8896	0.4236

Tabla 4.5 Resultados numéricos de las señales detectadas en cromatogramas y concentraciones del rango de hidrocarburos contenido en la muestra de lodo Presa Entrada extraída con Filtro API.

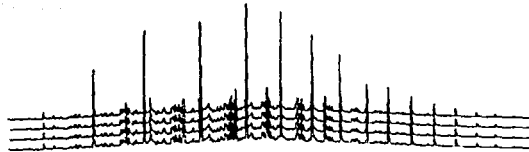
PRESA MEZCLADO  
SOXHLET

Figura 4.6 Cromatogramas de lodo Presa Mezclado extraída con Soxhlet.

	Presa Mezclado Soxhlet				DESV EST	Promedio	Concentraci ón ppm	Conc. Real g/L	Cocn. Real g/kg
	1	2	3	4					
C9	635	698	632	664	30.76	657.25	3448.91	0.3080	0.1510
C10	273	229	270	210	31.03	245.5	1288.26	0.1150	0.0564
C11	3639	3664	3712	3608	43.94	3655.75	19183.54	1.71	0.83
C12	7826	7814	7839	7871	24.55	7837.5	41127.28	3.67	1.80
C13	13086	13175	13017	13034	71.01	13078	68626.80	6.12	3.00
C14	14270	14215	14244	14259	23.84	14247	74761.13	6.67	3.27
C15	15686	15299	15328	15284	192.03	15399.25	80807.56	7.21	3.53
C16	10493	10421	10430	10441	32.22	10446.25	54816.69	4.89	2.40
C17	15377	15280	15416	15653	158.35	15431.5	80976.79	7.23	3.54
C18	15433	15288	15521	15249	126.62	15372.75	80668.50	7.20	3.53
C19	3351	3357	3388	3349	18.15	3361.25	17638.15	1.57	0.7722
C20	5086	5037	5071	5059	20.69	5063.25	26569.40	2.37	1.16
C21	686	682	699	628	31.35	673.75	3535.50	0.3157	0.1547
C22	1771	1717	1739	1740	22.20	1741.75	9139.83	0.8163	0.4001
C23	54	55	52	58	2.5	54.75	287.30	0.0256	0.0125
C24	252	232	235	265	15.42	246	1290.88	0.1152	0.0565
C25	92	97	88	64	14.63	85.25	447.34	0.0399	0.0195
C26	56	60	57	49	4.65	55.5	291.23	0.0260	0.0127
C28	46	48	33	45	6.78	430	225.64	0.0201	0.0098
TOT						107695.25	565130.82	50.47	24.74

Tabla 4.6 Resultados numéricos de las señales detectadas en cromatogramas y concentraciones del rango de hidrocarburos contenido en la muestra de lodo Presa Mezclado extraída con Soxhlet

**DESARENADOR  
SOXHLET**

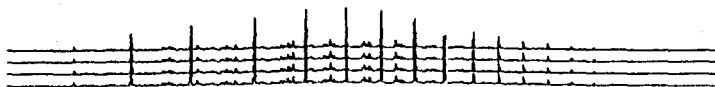


Figura 4.7 Cromatogramas de la muestra de lodo Desarenador extraído con soxhlet.

	Desarenador Soxhlet				DESV EST	Promedio	Conc. Vial ppm	Conc. Real g/L	Conc. Real g/kg
	1	2	3	4					
C9	270	292	270	288	11.66	280	1469.3	0.431	0.2055
CT0	661	682	701	629	30.9636	668.25	3506.64	1.0300	0.4904
CT1	3633	3635	3673	3936	145.71	3719.25	19516.76	5.73	2.72
CT2	3806	3710	3577	3567	114.45	3665.12	19232.74	5.64	2.69
CT3	7683	7803	7714	7513	121.34	7678.25	40291.61	11.83	5.63
CT4	439	482	437	427	24.78	446.25	2341.69	0.6878	0.3275
CT5	115	113	132	118	8.68	119.5	627.07	0.18	0.08
CT6	8648	8651	8641	8647	3.79	8646.75	45373.82	13.32	6.34
CT7	21091	21031	20812	20911	124.63	20961.25	109994.15	32.30	15.38
CT8	8569	8632	8567	8821	119.58	8647.375	45377.10	13.32	6.34
CT9	7718	7892	7821	7681	96.35	7778	40815.05	11.98	5.70
C20	4482	4604	4339	4477	108.10	4475.37	23484.53	6.89	3.28
C21	1048	1077	1069	1049	14.54	1060.75	5566.28	1.63	0.77
C22	2409	2487	2391	2185	129.30	2368	12426.08	3.65	1.73
C23	63	74	67	63	4.95	66.62	349.61	0.1026	0.0489
C24	1259	1229	12395	1269	18.16	1249.12	6554.78	1.92	0.91
C25	310	329	347	329	14.90	328.75	1725.11	0.5067	0.2413
C26	160	178	155	173	10.53	166.62	874.36	0.2568	0.1223
C28	48	56	42	51	5.90	49.37	259.09	0.0761	0.0362
TOT						72374.62	379785.84	111.55	53.12

Tabla 4.7 Resultados numéricos de las señales detectadas en cromatogramas y concentraciones del rango de hidrocarburos contenido en la muestra de lodo Desarenador extraída con Soxhlet.

**SALIDA TORNADO  
SOXHLET**



Figura 4.8 Cromatogramas de la muestra de lodo Salida Tornado extraída con soxhlet.

	Salida Tornado Soxhlet				DESV EST	Promedio	Conc. Vial ppm	Conc. Real g/L	Conc. Real g/Kg
	1	2	3	4					
C9	93	116	113	98.5	11.12	105.12	551.64	0.1775	0.0841
C10	329	331	227	344	53.87	307.75	1614.9185	0.5196	0.2462
C11	125	144	138	127	8.93	133.5	700.54	0.2254	0.10683934
C12	206	212	244	239	19.32	225.25	1181.99	0.3803	0.1802
C13	377	362	359	381	11.10	369.87	1940.91	0.62	0.2960
C14	746	719	741	712	16.32	729.5	3828.05	1.2318	0.5838
C15	224	212	217	203	9.02	214.12	1123.6209	0.3615	0.1713
C16	186	158	171	158	13.19	168.37	883.54	0.2869	0.1347
C17	93	59	75	97	17.34	81.12	425.7034	0.1369	0.0649
C18	7624	7607	7614	7637	12.94	7620.62	39989.22	12.86	6.09
C19	203	237	230	211	15.99	220.25	1155.76	0.3719	0.1762
C20	4668	4662	4680	4657	9.86	4666.87	24489.42	7.88	3.73
C21	1053	1089	1063	1080	16.06	1071.37	5622.04	1.80	0.85
C22	183	189	163	177	10.73	178.12	934.71	0.3007	0.1425
C23	1461	1453	1497	1468	18.798	1469.75	7712.51	2.48	1.17
C24	117	115	124	121	4.11	119.37	626.42	0.2015	0.0955
C25	371	215	387	391	84.12	341	1789.39	0.5758	0.2729
C26	194	197	157	199	20.29	186.75	979.97	0.3153	0.1494
C28	59	55	92	56	17.78	65.5	343.71	0.1106	0.0524
TOT						18208.75	9550.42	30.86	14.63

Tabla 4.8 Resultados numéricos de las señales detectadas en cromatogramas y concentraciones del rango de hidrocarburos contenido en la muestra de lodo Salida Tornado extraída con Soxhlet.

M1  
SOXHLET

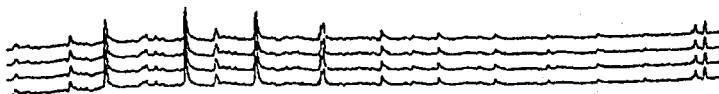


Figura 4.9 Cromatogramas de la muestra del Recorte M1 tomado de planta, extraído con Soxhlet.

	M1 Soxhlet				DESV EST	Promedio	Conc. Vial ppm	Conc. Real g/L	Conc. Real g/Kg
	1	2	3	4					
C15	170	184	156	178	12.114	172	902.57	0.1004	0.0712
C16	217	223	214	225	5.12	219.75	1153.13	0.1283	0.0909
C17	225	214	230	227	6.97	224	1175.44	0.1307	0.0927
C18	66	72	64	67	3.40	67.25	352.89	0.0392	0.0278
C25	75	80	79	74	2.94	77	404.05	0.0449	0.0318
TOT						760	3988.1	0.4435	0.3144

Tabla 4.9 Resultados numéricos de las señales detectadas en cromatogramas y concentraciones del rango de hidrocarburos contenido en el recorte M1 extraído con Soxhlet.

NO SE PUEDE COPIAR  
SIN EL CONSENTIMIENTO  
DE LA EMPRESA



M2  
SOXHLET

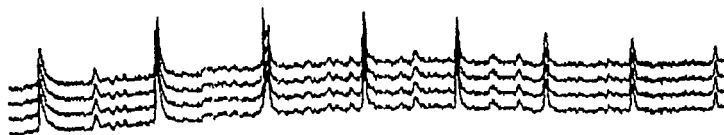


Figura 4.10 Cromatogramas de la muestra del Recorte M2 tomado de planta, extraído con Soxhlet.

	M2 Soxhlet				DESV EST	Promedio Cuentas de área	Conc. Vial ppm	Conc. Real g/L	Conc. Real g/Kg
	1	2	3	4					
C15	86	89	87	81	3.40	85.75	449.97	0.0272	0.0157
C16	144	156	141	170	13.20	152.75	801.55	0.0485	0.0281
C17	227	231	220	244	10.08	230.5	1209.54	0.0731	0.0424
C18	109	111	100	123	9.46	110.75	581.16	0.0351	0.0204
C19	73	71	78	84	5.80	76.5	401.43	0.0242	0.0140
C20	61	52	64	57	5.19	58.5	306.97	0.0185	0.0107
C21	58	62	54	51	4.78	56.25	295.17	0.0178	0.0103
C22	62	67	84	59	11.16	68	356.83	0.0215	0.0125
C25	91	54	78	92	17.68	78.75	413.24	0.0250	0.0145
TOT						917.75	4815.89	0.2909	0.1686

Tabla 4.10 Resultados numéricos de las señales detectadas en cromatogramas y concentraciones del rango de hidrocarburos contenido en el recorte M2 extraído con Soxhlet.

**M3  
SOXHLET**

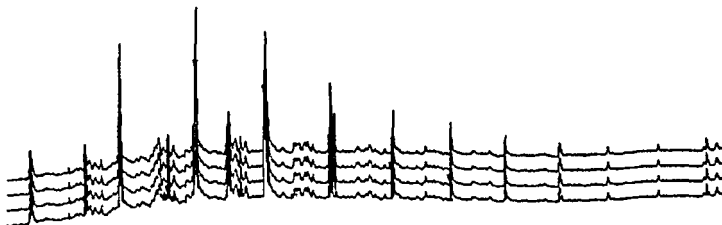


Figura 4.11 Cromatogramas de la muestra del Recorte M3 tomado de planta, extraído con Soxhlet.

	M3				DES EST	Promedio Cuentas de área	Conc. Vial ppm	Conc. Real g/L	Conc Real g/Kg
	1	2	3	4					
C14	89	92	94	89	2.12	91	477.52	0.1072	0.0760
C15	305	307	301	306	2.727	304.75	1599.17	0.3591	0.2547
C16	332	337	326	336	5.13	332.75	1746.10	0.3921	0.2781
C17	421	419	424	437	7.926	425.37	2232.15	0.5012	0.3555
C18	169	171	174	174	2.12	172	902.57	0.2026	0.1437
C19	107	108	106	100	3.72	105.37	552.95	0.1241	0.0880
C20	209	210	205	242	17.02	216.62	1136.7	0.2552	0.1810
C21	60	66	62	59	3.09	61.75	324.03	0.0727	0.0516
C22	34	35	28	31	3.44	32.12	168.57	0.0378	0.0268
TOT						1741.75	9139.83	2.0526	1.4457

Tabla 4.11 Resultados numéricos de las señales detectadas en cromatogramas y concentraciones del rango de hidrocarburos contenido en el recorte M3 extraído con Soxhlet.

**BASURERO 1  
SOXHLET**

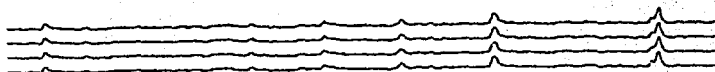


Figura 4.12 Cromatogramas de la muestra del Recorte Basurero industrial , extraído con Soxhlet

	Basurero 1 Soxhlet				DESV EST	Promedio	Conc. Vial ppm	Conc. Real g/L	Conc. Real g/Kg
	1	2	3	4					
C17	53	56	56	50	2.72	53.75	282.05	0.06058	0.0380
C18	42.5	44	39.5	42	1.87	42	220.39	0.0473	0.0297
TOT						95.75	502.44	0.1078	0.0678

Tabla 4.12 Resultados numéricos de las señales detectadas en cromatogramas y concentraciones del rango de hidrocarburos contenido en el recorte Basureo industrial 1 extraído con Soxhlet.

**BASURERO 2  
SOXHLET**



Figura 4.13 Cromatogramas de la muestra del Recorte Basurero industrial 2, extraído con Soxhlet.

	Basurero 2 Soxhlet				DES EST	Promedio	Concentraci ón	Conc. Real	Conc. Real
	1	2	3	4					
C14	89	91	80	92	5.21	88	461.78	0.0438	0.0324
C15	125	123	110	134	9.89	123	645.44	0.0613	0.0454
C16	152	156	148	152	3.29	152	797.62	0.0757	0.0561
C17	202	204	212	200	0	655.87	3441.70	0.3269	0.2421
C18	105	122	101	94	12.05	105.5	553.61	0.0525	0.0389
C19	88.5	90	87	91	1.75	89.12	467.68	0.0444	0.0329
C20	76	77	74	57	9.37	71	372.57	0.0353	0.0262
C21	58	62	58	51	4.44	57.25	300.41	0.0285	0.0211
C22	45	49	39	42	4.09	43.87	230.23	0.0218	0.0161
C24	26	28	30	26	1.65	27.62	144.96	0.0137	0.0101
C25	39	41	40	39	1.25	39.87	209.24	0.0198	0.0147
TOT						1453.12	7625.27	0.7243	0.5365

Tabla 4.13 Resultados numéricos de las señales detectadas en cromatogramas y concentraciones del rango de hidrocarburos contenido en el recorte Basurero industrial 2 extraído con Soxhlet.

**RANCHERIA  
SOXHLET**

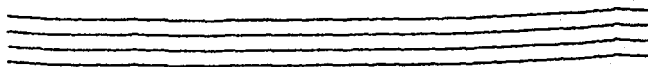


Figura 4.14 Cromatogramas de la muestra del Recorte Rancheria, extraído con Soxhlet.

Rancheria Soxhlet				DESV EST	Promedio	Conc. Vial ppm	Conc. Real g/L	Conc. Real g/kg
Solo se detectó el solvente								

Tabla 4.14 Resultados numéricos de las señales detectadas en cromatogramas y concentraciones del rango de hidrocarburos contenido en el recorte Rancheria extraído con Soxhlet.

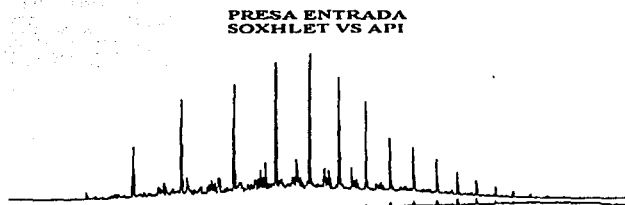


Figura 4.15 Cromatogramas de la muestra Presa Entrada extraída con soxhlet (arriba) y con filtro API (abajo).

	Presa Entrada Soxhlet g/Kg	Presa Entrada API
C9	0.0163	
C10	0.0400	
C11	1.0106	
C12	1.49	
C13	4.03	
C14	4.29	
C15	3.56	
C16	2.36	0.0220
C17	3.38	0.0557
C18	0.6989	0.0394
C19	1.03	0.0489
C20	0.3905	0.0703
C21	0.29	0.0660
C22	0.1617	0.0594
C23	0.0091	
C24	0.0823	0.0334
C25	0.0276	0.0116
C26	0.0175	0.0096
C28	0.0080	0.0068
TOT	22.94	0.4236

Tabla 4.15 Resultados numéricos de las concentraciones obtenidas del rango de hidrocarburos contenido en la muestra de lodo Presa Entrada extraída con Soxhlet y filtro API.

<b>% Sólidos en Lodos</b>			
	<b>% líquidos</b>	<b>% sólidos</b>	<b>% aceite</b>
<b>Desarenador 1*</b>	9	27	64
<b>Desarenador 2*</b>	9	27	64
<b>Presa mezclado 1*</b>	11	39	50
<b>Presa mezclado 2*</b>	11	41	48

Tabla 4.16

<b>Volumen y peso</b>		
<b>MUESTRA</b>	<b>Volumen vial ml</b>	<b>Peso lodo o recorte g</b>
Presa entrada Soxhlet	1.28	59.2341
Presa entrada API	6.87	291.86
Presa mezclado Soxhlet	2.78	63.4954
Desarenador Soxhlet	6.6	47.1843
Salida tomado Soxhlet	9.67	63.4085
M1 Soxhlet	5.09	59.4261
M2 Soxhlet	2.04	58.1143
M3 Soxhlet	8.14	51.1063
Basurero industrial 1 S	8.14	60.3
Basurero industrial 2 S	4.07	57.8431
Ranchería Soxhlet	11.7	62.369

Tabla 4.17

<b>% De recuperación de fluidos de perforación.</b>	
<b>MUESTRA</b>	<b>%</b>
M1	97.8509
M2	98.8475
M2	90.1182
Basurero industrial 1	99.5365
Basurero industrial 2	96.3328
Ranchería	100

Tabla 4.18

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

Las muestras de lodos y recortes estuvieron bajo condiciones de temperatura ambiente durante un año aproximadamente, por lo que es probable que los análisis de concentración de TPH's hechos a la fecha, no sean iguales a los resultados que se pudieron obtener al momento del muestreo.

El cromatograma de la figura 4.3, se considera el blanco para nuestras muestras, sin embargo, es representativo solo como referencia, pues el Diesel usado con este fin no fue el mismo con el que se prepararon los fluidos de perforación analizados en el presente trabajo.

Las concentraciones tienen comportamiento lineal, pues se deduce del coeficiente de correlación de 0.9802 en un intervalo de 15 hasta 150 660 ppm, como se puede observar en la Tabla y figura 4.2. La concentración de cada solución fue relacionada con el área de la señal del estándar octadecano, inyectado a diferentes concentraciones bien determinadas. El área de cada señal o pico nos la da el programa del equipo automáticamente en unidades de área denominados cuentas, cuya magnitud no es determinante, pues se obtuvo con la ayuda de la curva de calibración señalada:

$$\text{Concentración} = 1.0495(\text{número de cuentas de área})$$

Por medio de estas cuentas de área pudimos determinar la concentración más baja detectada por el equipo fue de 15 ppm, considerándose este dato como Límite de concentración y el Límite de cuantificación es de 7 cuentas de área, siendo esta la señal más baja detectada durante todo el proceso de análisis de lodos y recortes.

Para una mejor interpretación, con ayuda del software del equipo, dentro de una misma gráfica se incluyen los cuatro cromatogramas resultantes de los cuatro análisis hechos por cada muestra, ejemplo figura 4.3. Esto con la finalidad de observar el comportamiento repetitivo en cuanto a tiempos de retención.

La repetibilidad con respecto a las áreas de esos picos señalados se ven en la tabla 4.3, ubicada a continuación de la figura. En las primeras cuatro columnas de la tabla se encuentra indicada la magnitud de las áreas encontradas para cada parafina de C5 hasta C38, en cada una de las corridas hechas para la muestra Diesel. Se observa que dichas magnitudes son repetibles entre sí para cada compuesto, reiterándose con la desviación estándar (DS) en la quinta columna.

La desviación estándar nos indica que tan dispersos están los valores reales con respecto al promedio. En la quinta columna se tiene una dispersión máxima de 36.35 para la magnitud de 1568 cuentas de área y una DS mínima de 5.43 cuentas de



área para 78. Entonces, se ve una tendencia a disminuir la magnitud de dispersión proporcionalmente al área de pico.

La columna seis de la tabla contiene el promedio de las cuatro primeras columnas; es decir, de los resultados de cuentas de área de cada inyección de la muestra Diesel.

En la última columna de la tabla se señala la concentración de TPH's (alcanos lineales) en la matriz, expresada en g/Kg, en el caso del Diesel se obtuvieron 941.09 g/Kg.

El análisis hecho hasta este punto aplica de la Tabla 4.3 a la Tabla 4.14.

En la figura 4.4 se tienen los cromatogramas de la muestra Presa Entrada que es un lodo base aceite de emulsión inversa, por lo tanto, se espera un alto contenido de TPH's en concentración semejante a la de Presa Mezclado, pues como sus nombres lo indican, estas muestras fueron tomadas de la presa donde se hace el mezclado de diesel y aditivos. Fluido que se lleva directamente a la Presa suministradora de fluido al pozo, llamada Presa de Entrada.

Comparando las Tablas 4.4 y 4.6, se ve que los compuestos evaluados son en ambos casos de  $C_9$  a  $C_{28}$ . La diferencia en magnitud de las cuentas de área, se debe a que los tamaños de muestra fueron diferentes en cada caso al igual, los volúmenes de solución obtenidos del proceso de extracción. Así, aunque se inyectó la misma cantidad de muestra de ambos extractos, no se tiene la misma magnitud de cuentas de área.

Observando las columnas de concentraciones reales de las tablas de Presa Mezclado y Presa Entrada, se ve que hay semejanza entre las concentraciones por componente y, por supuesto, las concentraciones totales, que son 24.74 y 22.94 g/Kg., Respectivamente, con una diferencia de tan solo 1.8 g/Kg. En la mayoría de las parafinas de ambas muestras se tienen diferencias entre la concentración de carbono y otro de  $C_{10} = 0.0309$  g/Kg. y para  $C_{28} = 0.0033$  g/Kg.

En la figura y tabla 4.7 se muestran los resultados del análisis de la muestra tomada de la salida de líquidos del Desarenador. Como se vio en el capítulo I, una vez que el lodo ha cumplido su función en el pozo, no sale con la composición con la que entró pues ha estado en contacto con la formación perforada de donde se obtienen recortes, los cuales absorben parte del diesel y líquidos del fluido. En el equipo de control de sólidos encontramos el Desarenador. Por lo tanto, se espera que la concentración de TPH's en la muestra del lodo tomado en esta parte del proceso sea mayor a la de Presa Entrada y Presa Mezclado.

La Tabla 4.7 muestra una concentración de 53.12 g/Kg. acumulada de alcanos de C<sub>9</sub> a C<sub>28</sub>. Esta concentración indica que han sido separados muchos de los sólidos del fluido que entra al Desarenador, enriqueciéndose en aceite y líquidos el fluido de salida de este equipo de control de sólidos. El incremento se ve reflejado en la tabla 4.16, con magnitud del 14% de aceite.

La etapa Desarenador, tiene dos salidas, una de líquidos (arriba señalado) y otra de sólidos. La línea de sólidos se envía a otra parte del proceso de separación de sólidos denominado Centrifuga Tornado. En esta parte también se tiene una entrada de lodo y dos salidas, una de líquidos y otra de recortes. A la salida de sólidos del tornado se determinó una concentración de 14.6391 g/Kg. en el rango de C<sub>9</sub> a C<sub>28</sub>, lógicamente, se esperaba una magnitud inferior a los lodos anteriores Presa Entrada y Presa Mezclado, debido a los procesos de recuperación de fluidos y a que en los recortes que se retiraron se fueron impregnadas ciertas cantidades de aceite y líquidos.

En los recortes tratados en planta M1, M2 y M3, se tienen concentraciones de 0.3144, 0.1686 y 1.4457 g/Kg. respectivamente. En cada recorte se obtuvo un rango de hidrocarburos de C<sub>15</sub> a C<sub>25</sub> en los casos de M1 y M2 y C<sub>15</sub> a C<sub>22</sub> en el caso de M3 tal como se muestra en las Tablas 4.9, 4.10 y 4.11. El por ciento de recuperación de fluidos en estos recortes fueron de 97.8509 para M1, 98.8475 para M2 y 90.1182 para M3, Tabla 4.18.

Las figuras 4.12, 4.13 y 4.14 muestran los cromatogramas de recortes dispuestos en dos basureros industriales y una Ranchería con concentraciones de Basurero 1 0.0678 g/kg., resultado de la suma del contenido de C<sub>17</sub> y C<sub>18</sub>. Para Basurero 2 se encontró concentración de 0.5365 g/kg. de C<sub>14</sub> a C<sub>25</sub>. Por último para la Ranchería, solo se detectó el solvente en el cromatograma. Por tanto se entiende que la Ranchería fue la única que tuvo un 100% de recuperación de hidrocarburos y, no así, el basurero 1 con 99.5328% y basurero 2 con 96.3328% de recuperación, Tabla 4.18.

Finalmente, se probó más de un método de extracción, uno de ellos el ya mencionado Extracción con Solvente con ayuda del Soxhlet y el otro fue la Extracción con Filtro API. En la tabla 4.15 se muestra que la Extracción API tiene solo 1.85% de la eficiencia de la Extracción con Soxhlet, pues para este último se determinaron 22.94g/Kg de TPH's y en el API tan solo 0.4236 g/Kg. Cabe señalar que filtración API solo fue apta para recuperar hidrocarburos de C<sub>16</sub> al C<sub>28</sub>, sin incluir el Carbono 23, esto último se explica pues por el método de extracción con solvente se obtuvo de C<sub>23</sub> tan solo 0.0091g/Kg.

Este resultado, se explica pues la parte líquida del lodo, en la filtración API, solo tuvo una oportunidad de extraer los hidrocarburos, considerándose un solo ciclo de "extracción" a temperatura ambiente. En cambio en la Extracción con soxhlet se tiene la ventaja del uso de un solvente de hidrocarburos, el apoyo de la temperatura de 60°C, y múltiples ciclos de extracción.

---

## CONCLUSIONES

- Se estableció una técnica para la identificación y cuantificación de contenido de Hidrocarburos Totales del Petróleo (TPH's) en recortes y fluidos de emulsión inversa.
- La técnica desarrollada es confiable pues se ha demostrado que tienen repetibilidad y que es lineal en el intervalo de concentraciones requerido.
- Se selecciona la técnica instrumental Cromatográfica, principalmente por aportar información del rango de hidrocarburos, ser específica, eficiente y económica.
- Se opta por la técnica de Extracción con Soxhlet pues cuenta con versatilidad eficiente de aplicación, precio accesible y facilidad en su operación.
- El método desarrollado permite evaluar la efectividad de recuperación de lodos y puede ser utilizado para este fin en trabajos posteriores.
- Con base a los porcentajes de recuperación de fluidos, se determinaron buenas eficiencias en el tratamiento de recortes de perforación.

**BIBLIOGRAFIA****LIBROS**

1. Gastón Charlot, "Curso de Química Analítica". Tomo II, III. Edit. Toray Masson. 1975.
2. Developing Petroleum Hydrocarbon Clean up Levels, Washington Department of ecology. "Toxic Cleanup Program". August 15-2001. Publication No. 01-09-074.
3. Ing. Arturo Quevedo Hdez. Sistema Nacional de Capacitación Técnico-Práctica, PEMEX-IMP. "Fluidos de control nivel 2".
4. Biol. Rogelio Galicia Sánchez, "Metodología para determinar hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's) en matrices sólidas por GC". 2001.
5. George H. Morrison. "Trace Analysis Physical Methods": Interscience Publishers, 1965. Pag. 112-131.
6. Koji Nakanishi, "Infrared Absortion Spectroscopy". Edit. Holden Day, 1962.
7. Klaus H. Altgelt, T. H. Gow, "Chromatography in Peroleum Analysis". N.Y. ,1979.
8. William A. Gruse, "Petroleum and it's Products". Mc Grow Hill, 1984.
9. Elis. "The Chemistry of Petroleum derivates".
10. IV Congreso Latinoamericano de Cromatografía, México, Abril 1992, pág. 21-23.
11. Messer, D.C. and Tylor, "Cromatografía". 1993. Edit Mc Grow Hill.
12. Juan Manuel Rodríguez, "Aspectos regulatorios en la validación de Métodos Analíticos". 2001
13. Dr. Benjamin Esquivel H, "Validación de Métodos en Cromatografía Líquida". 2000.
14. Barry L. Karger, Lloyd R. Snyder, "An Introduction to separation Science". Edit. Jon Wiley and Sons. 1973.
15. W. Varcárcel Cases.A. Gómez Hens, "Técnicas de separación". Edit. Reverté, 1990.
16. Manual Environmental Seminar, Restek Corporation.
17. Richard Anderson, "Sample Pretreatment and separation". John Wiley and Sons, 1997.
18. Klaus H. Altgelt, "Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions". Marcel Deker, Inc. ,1994.
19. Mc Cray Cole, "Tecnologías de perforación de pozos petroléros". Año 1987, Edit. Limusa
20. Eitienne Guillermo, "Breve introducción a la química del petróleo". México, UNAM, F.Q.
21. Mc Murry, "Química Orgánica". Año 1994, Edit. Iberoamericana.
22. Douglas A Skoog. "Análisis Instrumental". Edit. McGrow Hill, 1994.
23. Harold M. Mc Nair, "Departament of chemistry College of Arts and Sciences". Washington, 1981.
24. J.C Giddings, "Dynamics of Chromatography", Part I, N.Y., 1965.
25. Manuel Claderón. "Manual de cromatografía ABCIA". 2001.
26. Laub R. Y Pecsok R. L. "Physico Chemical Applications of gas chromatography". Edit. John Wiley, 1978.
27. G. H. Morrison, H. Freiser, "Solvent Extraction in Analytical Chemistry". Edit. John Wiley, N. Y. 1955.
28. Benjamin T. Brooks, Cecil E. Broad, Stewart S. Kurtz, "The chemistry of petroleum hydrocarbons".
29. William Arthur Gruse, "Chemical Technology of petroleum". N.Y. 1982. McGrow Hill.
30. Federico Sánchez Ventura, "Campos petroleros gigantes y recursos mundiales del petróleo". Ciencia y desarrollo.
31. Bernard Tissot, "El petróleo en México y el Mundo". México, CONACYT.

32. Fernando Blumenkron, "Manejo y uso de gas LP y natural nato".
33. Richard Lee Huntington, "Natural Gas and Natural gasoline". N.Y., McGraw Hill. 1986.
34. Albert Dustan, "The science of petroleum". London, Oxford University.
35. Gunter Zweig, "Handbook of Chromatography". Cleveland Ohio.
36. Paul Haddad and Peter E. Jackson. "Ion Chromatography principles and Applications". Amsterdam.
37. Norman Dyson, "Chromatography integration methods". Royal Society of Chemistry.
38. Storch de García y Asencio, "Fundamentos de Cromatografía de gases". Madrid.
39. Howard Purnell, "Gas Chromatography". N.Y. Edit John Wiley.
40. Robert Pecson, "Principles and Practice of Gas Chromatography". N.Y., Edit. John Wiley.
41. Mc Fadden William, "Techniques of Combined Gas and Mass Spectrometry". N.Y. Edit. J. Wiley.

#### ARTICULOS

42. F.W. Karasek, R.E. Clement y J.A. Sweetman. "Preconcentration for trace Analysis of Organic Compounds". Analytical Chemistry. Vol. 53, No. 9, Agosto 1981.
43. Guibo Xie, Michael J., "Quantification and interpretation of total Petroleum hydrocarbons in sediment samples by a GC/MS Method and Comparison with EPA 418.1 and a rapid Field Method". Analytical Chemistry. Vol. 71, No. 9, May 1, 1999.
44. Yuan Xiang and Stephen L. Morgan, "TPH and BTEX Quantitation in Gasoline and Diesel Contaminated Soils by capillary Gas Chromatography Mass Spectrometry". Journal of Chromatographic Science, Vol. 33, March 1995.
45. J. C. Monin, D. Barth, "Advances in Organic Geochemistry". Org. Geochem, Vol. 13, Nov. 4, Extraction of hydrocarbons from sedimentary rocks by supercritical carbon dioxide.
46. Victoria López Avila, Janet Benedicto, N.S. Dodhiwala, and Richard Young "Development of an Off-line SFE-IR Method for petroleum hydrocarbons in soils." Journal of Chromatographic Science. Vol. 30, sep. 1992.
47. Cameron George and Dean Rood, "TPH Analysis by capillary GC" Journal of chromatography science, vol. 37, nov. 1999.
48. James A. T., Martin A.J.P., "Biochem", No. 48, VII, 1951. L. S.
49. Ettore, "High Performance Liquid Chromatography", Vol. 1, pág. 4, New York, Academic Press, 1980.
50. S. J. Hawkes, Journal of Chemical Education, 1983, Vol. 60, pág. 393.
51. B. D. Quimby, Sullivan, "Anal. Chem.", 1990, 62, 1027-1034
52. "Manual de Head Space" Method to analyze volatile aromatics of gasoline un groundwater and soil samples. Anal. Chem, 1989, 61, 2585-2588.
53. American Petroleum Institute, "Métodos estandarizados de prueba para los fluidos de Perforación". Ira. Edición, junio 1990, pág. 19-21.

#### PAGINAS DE INTERNET

54. [www.epoc.org/disc1/0000004c.htm](http://www.epoc.org/disc1/0000004c.htm).
55. [www.agilen.com](http://www.agilen.com)
56. [www.monografias.com/trabajo7/hime2.shtml](http://www.monografias.com/trabajo7/hime2.shtml).
57. [www.ingenieroambiental.com/info/biohidro.pdf](http://www.ingenieroambiental.com/info/biohidro.pdf)

58. [www.epa.gov/reg3esd1/oasqlib/answer7.htm](http://www.epa.gov/reg3esd1/oasqlib/answer7.htm)
59. [www.epa.gov/reg3esd1/oasqlib/game8.htm](http://www.epa.gov/reg3esd1/oasqlib/game8.htm)
60. [www.epa.gov/reg3esd1/oasqlib/liquidext.htm](http://www.epa.gov/reg3esd1/oasqlib/liquidext.htm)
61. [www.elacuarista.com/secciones/filtrado6.htm](http://www.elacuarista.com/secciones/filtrado6.htm)
62. [www.sertox.com.ar/01\\_espaol/folletos\\_preencion/01\\_carbon\\_activado.html](http://www.sertox.com.ar/01_espaol/folletos_preencion/01_carbon_activado.html)
63. [www.buenasalud.com/lib/ShoeDoc.cfm?LibDocID=27298ReturnCatID=22](http://www.buenasalud.com/lib/ShoeDoc.cfm?LibDocID=27298ReturnCatID=22)
64. [www.silica-gelo.com](http://www.silica-gelo.com)
65. [www.silica-gelo.com/melgao/Applications.htm](http://www.silica-gelo.com/melgao/Applications.htm)
66. [www.dehumidify.com/FAG.html](http://www.dehumidify.com/FAG.html)
67. [www.dehumidify.com/FAG.html](http://www.dehumidify.com/FAG.html)
68. [www.dehumidify.com/FAG.html/ProdDisc.html](http://www.dehumidify.com/FAG.html/ProdDisc.html)
69. [www.zymaxusa.com](http://www.zymaxusa.com)
70. [www.groundwateranalytical.com/petroleu.htm](http://www.groundwateranalytical.com/petroleu.htm)
71. [www.brownaldwell.com/industry/sub3sub2/text.html](http://www.brownaldwell.com/industry/sub3sub2/text.html)
72. <http://204.97.103.50/members/kline/mgr/soil.htm>
73. [www.puc.edu/faculty/David\\_Duran/TPH.htm](http://www.puc.edu/faculty/David_Duran/TPH.htm)
74. [www.mailbase.ac.uk/lists-f-1/geo-env/1999-04/0014.html](http://www.mailbase.ac.uk/lists-f-1/geo-env/1999-04/0014.html)
75. [www.epa.gov/swerust1/rbdrm/rbdmtph.htm](http://www.epa.gov/swerust1/rbdrm/rbdmtph.htm)
76. [www.eqlab.com/sludge.htm](http://www.eqlab.com/sludge.htm)
77. [www1.nature.nps.gov/toxic/entry.html](http://www1.nature.nps.gov/toxic/entry.html)
78. [www.zymaxforensics.com/text/services/analyss/fueld.htm](http://www.zymaxforensics.com/text/services/analyss/fueld.htm)
79. [www.state.ma.us/dcp/ors/orspubs.htm](http://www.state.ma.us/dcp/ors/orspubs.htm)
80. [www.remtech-eng.com/Hccomp.html](http://www.remtech-eng.com/Hccomp.html)
81. [www.site-lab.com/how\\_it\\_works.htm](http://www.site-lab.com/how_it_works.htm)
82. [www.j-chrom-sci.com/abstracts/1999/november/448-rood.htm](http://www.j-chrom-sci.com/abstracts/1999/november/448-rood.htm)
83. [www.chemetrics.com/instProd/TPH.html](http://www.chemetrics.com/instProd/TPH.html)
84. [www.chemagilent.com/cag/country/es/dquimica/home.com](http://www.chemagilent.com/cag/country/es/dquimica/home.com)
85. ELSA

#### NORMAS

86. EPA 3550B
87. EPA 3541
88. EPA 3545
89. EPA 3560
90. EPA 8440
91. EPA 8015
92. EPA 3510
93. EPA 524.2
94. EPA 502.2
95. EPA 3546
96. EPA 3540
97. ASTM D 2007-80
98. ASTM D2226-82
99. ASTM D 2887
100. ASTM D 5442

---

**ANEXO I****CALCULOS:**

\* En la Tabla 4.3, La concentración real en ppm fue determinada con la ayuda de:

$$C1V1 = C2V2$$

Donde:

C1 es la concentración en el vial.

V1 = 1 ml

V2 = 3 ml

\* En las tablas de la 4.4 a la 4.14, del resultado promedio de las cuentas de área, columna 6, se obtiene la concentración en el vial con la ayuda de la ecuación presentada en la pag. 72. La ecuación es resultado de la inyección de 0.2μl, los lodos y recortes, al igual que el diesel se inyectaron en cantidad de 1μl, por tanto la ecuación se vio incrementada en 5 ordenes de magnitud.

La concentración Real expresada en g/L se obtuvo de las siguientes operaciones:

$$\text{Conc. G/Kg} = [(\text{Conc en ppm}) * \text{volumen del vial}] / (\text{peso/densidad})$$

\* El punto de comparación en la obtención del 5 de recuperación de fluidos en recortes fue la concentración de TPH's en la Salida de Tornado.