



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DESARROLLO Y CALIBRACION DE UN METODO
GRAVIMETRICO PARA LA DETERMINACION DE LA
CONCENTRACION DE HIDROCARBUROS TOTALES DEL
PETROLEO EN SUELOS CONTAMINADOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

I N G E N I E R A Q U I M I C A

P R E S E N T A :

A N A P A U L I N A A V I L A F O R C A D A



MEXICO, D.F.

2005



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

M343786



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	Profra. Martha García Reyes
Vocal	Profr. José Luz González Chávez
Secretario	Profr. Mario Villalobos Peñalosa
1er. Suplente	Profr. Víctor Manuel Luna Pabello
2°. Suplente	Profra. Margarita E. Gutiérrez Ruiz

**Laboratorio de Análisis Físicoquímicos del Ambiente
Instituto de Geografía, UNAM**

Asesor: Dr. Mario Villalobos Peñalosa



Supervisor técnico: M. en C. Margarita Gutiérrez Ruiz



Sustentante: Ana Paulina Ávila Forcada



“Jehová con sabiduría fundó la tierra; afirmó los cielos con inteligencia. Con su ciencia los abismos fueron divididos, y destilan rocío los cielos.”

Proverbios 3:19 – 20

“Porque Jehová da la sabiduría, y de su boca viene el conocimiento y la inteligencia.”

Proverbios 2:6

“The two great pillars of modern physics, relativity and quantum theory, may eventually be combined into a single unified field theory, which would summarize all know physics.

Einstein believed that it would allow us to read the mind of God”

Discover

Mamá Sarita y papá Pablo.

A mamá. “Fuerza y honor es tu vestidura, y te ríes del porvenir. Abres tu boca con sabiduría, y la ley de clemencia está en tu lengua” Ésta es tu obra terminada, porque fue de tu ejemplo del que aprendí a vivir.

A papá. “The best things in life aren’t things” y aprendí que una tarde de domingo en “La Blanca” ó en el sofá amarillo puede estar más llena de enseñanzas que una semana en el aula. Ya te alcanzaré en las huestes celestiales.

A Saris. Todos aquellos que escriben que sus hermanos o hermanas son los mejores... ¡no es cierto! Tú eres la mejor hermana, la mejor. Por las llamadas telefónicas de cinco minutos que encienden mi chispa todo un mes. Eres mi inspiración.

A Rú, Camila y Emilio. Por el compromiso social que Dios ha puesto en tu corazón, éste trabajo trata de lo mismo. ¡Yo también quiero ayudar! Niños, aprendamos juntos de sus papás.

A Juan Pablo por ser otro mundo para mi.

A la Universidad Nacional Autónoma de México que conoció y asombró a la Paulina del "Fernando Rdz. Rdz."

A la M. en C. Margarita Gutiérrez por la oportunidad de trabajar y conocer un proyecto social; porque inspira sueños para México y me ayudó a materializar uno.

Al Dr. Mario Villalobos por su tiempo y el recuento conjunto de una enredadera que llegó a feliz término. Gracias por la simplicidad y la claridad del trato.

Al Dr. Aguirre por la asesoría y el material donado.

A la gente de LAFQA que desinteresadamente me asesoraron en cada duda. Especialmente porque literalmente tamizaron conmigo: Rutis, Rosaura, Pilar Fdz., Elena, Dany, Alexa, Alex y Memo. Por las risas: Noemí y Carlo. Por unirse a LAFQA: Rosangela, Pili y Vicky.

A las que me bajaron de la nube de Ingeniera solitaria: Ana, Dana y Rosa Isela.

Por el apoyo académico y por haber compartido el aula: Luis, Jorge y Mauricio; Francisco y Alfredo.

A "Los Pastos" por los momentos divertidos.

A Juan Pablo por estar en otra onda del conocimiento pero alegrarte de mi emoción por los reactores, la energía, la petroquímica y todo eso que me gusta. Gracias por amarme tanto.

A los amigos de "Príncipe de Paz", sí, ese Dios creo todo esto que me maravilla.

Resumen

En este trabajo se buscaron las condiciones y pasos necesarios para determinar las concentraciones de hidrocarburos en suelos contaminados utilizando un método gravimétrico. El método se desarrolló y calibró para poder ser utilizado en laboratorios e industrias nacionales, con bajos recursos, utilizando equipo relativamente sencillo, pero sin sacrificar precisión y exactitud en la cuantificación.

El método se sustenta en lineamientos y definiciones establecidos en los métodos 1664 A, y 9071 B de la EPA (Environmental Protection Agency de E.U.A.), los cuales se adaptaron y simplificaron para el propósito de este estudio. La diferencia del método planteado con los de la EPA radica principalmente en tres aspectos: (1) utiliza una extracción con ultrasonido (en lugar de Soxhlet) y establece las condiciones y limitaciones de esta técnica de extracción en función del contenido total de hidrocarburos contaminantes; (2) elimina el paso de limpieza de los extractos con sílica gel, con base en pruebas experimentales de eficiencia; y (3) establece detalladamente las condiciones más eficientes de evaporación del extractante (hexano), en una combinación de destilación en rotavapor y aplicación de vacío.

El método se validó y calibró utilizando suelos de contenidos de materia orgánica natural (M.O.N.) conocidos y variables. Éstos se contaminaron artificialmente con diferentes niveles de hidrocarburos de petróleo y se dejaron "añejar" 8 meses para permitir su equilibrio de adsorción con la M.O.N. y así ser más representativos de condiciones de contaminación en campo. Con el método desarrollado se pueden evaluar de manera relativamente sencilla y barata suelos contaminados con hidrocarburos medianos a pesados y que contengan hasta niveles promedio de M.O.N. (alrededor de 5%).

El método emplea 10 gramos de suelo y 60 mL de hexano, y requiere de un baño ultrasónico, un equipo de rotavapor, un sistema de vacío, y una balanza de 4 cifras decimales de gramo. El límite de detección para un suelo "promedio" se determinó en 1000 mg/kg de hidrocarburos. Finalmente, se determinaron algunas de las limitaciones e incertidumbres asociadas si el método sugerido se aplicase

en suelos con altos contenidos de materia orgánica (>40%), en los cuáles uno de los errores principales proviene de la co-extracción de materia orgánica natural.

I. Introducción

El medio ambiente es un sistema dinámico que se encuentra en constante cambio y cuya fuerza motora, aunque existan ciertos momentos o puntos de estabilidad, es el alcanzar el equilibrio químico. El suelo es un claro ejemplo de un sistema ambiental dinámico influenciado por muchas variables, en el cual la presencia de contaminación puede constituir un cambio drástico en sus condiciones naturales, que puede llevarlo hacia equilibrios químicos lejanos a la dirección de sus procesos normales (Essington, 2004).

La contaminación es una alteración de la materia o energía de un sistema por sobre su capacidad amortiguadora. Un suelo contaminado es un "suelo al que se le han incorporado materiales peligrosos o residuos a través de procesos relacionados con actividades antropogénicas..." (Miller *et al.*, 1982). Se propone que la remediación de un suelo contaminado se realice de manera prioritaria cuando constituye un riesgo para la salud animal, vegetal, o humana.

Cuando un suelo se contamina es necesario, como procedimiento preliminar a su remediación, evaluar el grado y extensión de la contaminación. El método de cuantificación (método analítico) del contaminante debe elegirse de tal manera que se minimicen los errores en exactitud y precisión, pero obviamente la elección también depende de la disponibilidad y costos de equipos y reactivos necesarios, así como de la facilidad de su ejecución, entre los factores más importantes a considerar. En la práctica ningún método analítico elegido para evaluar un suelo contaminado está libre de errores. Por lo que es importante elegir al método adecuado, de acuerdo al objetivo del estudio. Generalmente entre mayor precisión y exactitud se requiera, mayor cuidado y recursos deben invertirse. No obstante se debe seleccionar un método en función de la precisión requerida y no seleccionar al más caro y complejo. En países en vías de desarrollo es de suma importancia que los métodos utilizados para evaluar los grados de contaminación ambiental sean poco costosos, pero suficientemente rápidos y de la

precisión requerida. En México se tiende a importar los modelos de EEUA y otros países desarrollados en que prevalecen diferentes condiciones geográficas y en cuestión de normas ambientales esto no es una excepción. Por ello quienes se dedican a análisis ambientales y específicamente en suelos recurren a los documentos publicados por la EPA (siglas en inglés de la agencia de protección ambiental de los EEUA) desde 1970. Sin embargo, siempre es necesario mantener una posición crítica en la adopción de métodos diseñados para circunstancias diferentes a las propias, para evaluar si es posible aplicarlos directamente, hacer modificaciones pertinentes, o definitivamente idear un método nuevo. Uno de los principales factores a evaluar en este sentido son los costos, así como la posibilidad de aplicarlos en sitios con infraestructura limitada, aunque la decisión del método final debe considerar cuál es la precisión y exactitud que se requieren para validar los resultados a obtener.

La contaminación de suelos por hidrocarburos se debe generalmente a derrames y fugas de tanques de almacenamiento de combustible durante su abastecimiento y descarga. Muchos de los productos del petróleo contienen compuestos que representan un riesgo para la salud humana y para la ecología del suelo (MDEP, 1994). El indicador más general que nos muestra la presencia de estos compuestos es la medición de la concentración de los *hidrocarburos del petróleo totales*: TPH's (por sus siglas en inglés, Total Petroleum Hydrocarbons). La EPA ha desarrollado diversos métodos para cuantificar TPH's (Tabla 1). Sin embargo, todos requieren de equipos complejos que no siempre están disponibles en laboratorios rurales o de provincia, tanto de industrias como de centros de investigación. Sobre todo si se toman en cuenta las circunstancias de industrias que cuentan con pocas posibilidades de servicios de análisis ambientales y un marco legal excesivo, muchas veces con fundamentos técnicos parciales.

Los costos de enviar las muestras de suelo para su análisis a centros de investigación o laboratorios que cuentan con equipo y recursos son generalmente muy altos y no se justifica su uso cuando solamente se necesita la información para el control del proceso de limpieza. Si se toma en cuenta además que, debido a la heterogeneidad de los suelos a distancias cortas, tanto en la superficie como

para el control del proceso de limpieza. Si se toma en cuenta además que, debido a la heterogeneidad de los suelos a distancias cortas, tanto en la superficie como a profundidad, se requiere de un número elevado de muestras para diagnosticar adecuadamente una zona contaminada. Por ello es imperativo contar con un método sencillo y barato para cuantificar TPH's, que no dependa de la disponibilidad de equipo complejo como cromatógrafos de gases o espectrofotómetros de infrarrojo, pero que al mismo tiempo sea suficientemente preciso y exacto.

I. a. Objetivo

En la presente tesis de investigación se adaptó y calibró un método gravimétrico sencillo que permite realizar análisis en suelos contaminados con hidrocarburos, para obtener el valor de las concentraciones de Hidrocarburos del Petróleo Totales (TPH's) con suficiente precisión y exactitud.

I. b. Justificación

Este método podrá ser utilizado en todo tipo de laboratorios y permitirá ahorrar recursos y tiempo, aumentando la capacidad nacional para remediar suelos contaminados con TPH's.

Durante el desarrollo y calibración del método se propusieron y evaluaron los siguientes factores: eficiencia de extracción, cuantificación y evaluación de la necesidad de limpieza de materia orgánica natural co-extraída del suelo, y separación del disolvente orgánico extractor. Se utilizaron estándares adecuados tanto de TPH's como de suelos; se procesaron ciertas muestras por cromatografía de gases para lograr su identificación cualitativa. Se encontraron las condiciones adecuadas que permiten analizar muestras de suelo contaminadas, optimizando la cantidad de recursos, tanto de reactivos y material de laboratorio, como de tiempo de análisis.

El método sugerido sólo requiere de una balanza con precisión de 4 cifras decimales, y del mínimo empleo de reactivos y equipo de extracción, evaporación, y limpieza de las muestras.

Finalmente, la adecuación del método gravimétrico se llevó a cabo con el objetivo adicional de consumir la menor cantidad de reactivos y minimizar la generación de residuos, de manera de cuidar al medio ambiente y establecer un ejemplo para otros casos similares.

T A B L A 1 Métodos utilizados por la EPA para cuantificar TPH's en diversas matrices (incluyendo suelo) (Weisman, 1998)

Método de Detección	Año Publicación ^a	No. EPA	Productos típicos detectados	Extractante y Rango de Carbono Típico Detectable	Límite de detección aproximado (matriz: suelo)	Costo aprox./ muestra ^b	Ventajas	Desventajas
Graví métrico	1998	9071 B	Más apropiado para productos más pesados del petróleo (petróleo crudo, aceites lubricantes, etc.)	Extractante: n-Hexano. Rango: Cualquiera que sea extraíble (con excepción de compuestos volátiles, los cuales se pierden)	5 a 10 mg/kg = 5 a 10 ppm (en agua) 50 mg/kg = 50 ppm (en suelo)	50	Técnica simple, rápida y no costosa	Falta de especificidad, baja sensibilidad, alta pérdida de volátiles; sujeto a interferencias, únicamente para cuantificación total.
	1999	1664 A (para agua)						
Infrarrojo (IR)	1978	418.1	Principalmente diesel y combustibles	Extractante: Freón (418.1) CO ₂ supercrítico (8440). Rango: La mayoría de los hidrocarburos con excepción de los volátiles y los hidrocarburos muy pesados	10 mg/kg = 10 ppm	50 - 80	Técnica simple, rápida y no costosa	El uso de Freón ahora está prohibido ^c ; falta de especificidad; baja sensibilidad, alta pérdida de volátiles; pobre extracción de hidrocarburos de alto peso molecular; sujeto a interferencias, únicamente útil para cuantificación total.
	1996	8440						

^a Última versión

^b MDEP (1994).

^c dólares, OPPT (1994).

T A B L A 1 Métodos utilizados por la EPA para cuantificar TPH's en diversas matrices (incluyendo suelo) (Weisman, 1998) (Continuación)

Método de Detección	Año Publicación	No. EPA	Productos típicos detectados	Extractante y Rango de Carbono Típico Detectable	Límite de detección aproximado (matriz: suelo)	Costo aprox./ muestra ^b	Ventajas	Desventajas
Cromatografía de Gases (GC)	2000	8015 C	Principalmente gasolinas, combustible diesel, combustóleo # 2 - puede ser modificado por mezclas de hidrocarburos más pesados (aceites lubricantes, combustóleos pesados) -	Extractante: Metanol, n-hexano, 2- propanol, ciclohexano, acetonitrilo, acetona, cloruro de metileno o alguna mezcla de ellos. Rango: Normalmente entre C6 y C25 o C36 (puede modificarse para un número mayor de carbonos)	10 mg/kg = 10 ppm	100 - 150	Puede detectar un rango amplio de compuestos de hidrocarburos; simple y sensible; provee información (cromatograma) para la identificación de productos.	Normalmente no puede detectar compuestos por debajo del C6; no detecta hidrocarburos polares (alcoholes, éteres, etc.); solventes clorados se cuantificarán como TPH
Inmuno ensayo	1996	4030	Varios productos	Extractante: depende del paquete comercial utilizado. Rango: Hidrocarburos aromáticos (BTEX, HAP's)	10 a 500 mg/kg (10 a 500 ppm)	- . -	Técnica simple, rápida, no costosa y puede aplicarse en campo.	Baja sensibilidad; presenta interferencias; mide principalmente aromáticos; baja exactitud y precisión; debiera ser utilizado como medida de sondeo; únicamente provee de cuantificación total.

^b MDEP (1994).

II. Marco Teórico

II. a. Contaminación de suelo con hidrocarburos

II. a. 1. Suelo

El suelo es un sistema sumamente complejo constituido por cuatro componentes principales, cuyos contenidos promedio en peso se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Componente principales del suelo (Miller *et al.*, 1982)

Materia mineral	45 %
Materia orgánica	5 %
Agua	25 %
Aire	25 %

La complejidad del suelo es aún mayor si se considera que además de su heterogeneidad en composición, es de naturaleza dinámica y sostiene adicionalmente una diversidad biológica. La concentración de cualquiera de los componentes puede variar en un mismo suelo en cortas distancias. Por ello cuando es objeto de estudio macroscópico, las muestras deben homogeneizarse con antelación.

De los componentes del suelo, en este estudio la materia orgánica natural (M.O.N.) es el de mayor relevancia, puesto que presenta una gran afinidad con los hidrocarburos y por lo tanto puede retenerlos fuertemente y resultar en un interferente en el análisis de estos últimos. La M.O.N. presenta cierta variabilidad en composición y estructura, sin embargo, se puede dividir en dos categorías generales: sustancias húmicas y sustancias NO húmicas, las cuales a su vez se dividen en subfracciones como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Fracciones de la materia orgánica del suelo
(Schnitzer and Khan, 1978, Stevenson, 1994)

Según Page (1930), Essington (2004)	Según Waksman (1936)	
Fracción	Sub-fracción	% en peso del total
Sustancias NO húmicas	Grasas	
	Ceras	0.5 – 4.7
	Aceites	
	Resina	0.3 – 3.0
	Hemicelulosa	5 – 12
Sustancias húmicas	Celulosa	3 – 5
	Proteínas	30 – 35
	"humus – lignina"	30 – 50

II. a. 2. Hidrocarburos

A los compuestos orgánicos que sólo contienen hidrógeno y carbono, que están presentes en el petróleo se les refiere como hidrocarburos del petróleo. Éstos se dividen en cuatro grupos principales (MDEP, 1994):

Alcanos	Parafinas o alifáticos saturados
Alquenos	Oleofinas o alifáticos insaturados
Cicloalcanos	Cicloparafinas o naftenos o compuestos cíclicos saturados
Aromáticos	Hidrocarburos cíclicos insaturados caracterizados por la presencia de por lo menos un anillo de benceno.

Dependiendo del uso que se les quiera dar, los grupos principales de hidrocarburos se mezclan con otros compuestos para obtener productos con ciertas características útiles desde el punto de vista comercial. Un ejemplo es la gasolina, que contiene aditivos para el mejor desempeño mecánico. Es por ello que los productos son de composición variable. Además de que en contacto con el suelo se intemperizan, es decir, sufren una degradación biótica y/o abiótica, siendo de influencia importante las condiciones como la temperatura y la humedad, y procesos como volatilización y disolución (Calabrese y Kosteci, 1990).

Del petróleo crudo se obtienen una serie de fracciones (Tabla 4) que se caracterizan por la temperatura y presión a las que se destilan.

Tabla 4. Productos principales del petróleo (MDEP, 1994)

Fracciones	Descripción	Intervalo de carbonos	Intervalo de temperatura de ebullición	Conc. BTEX ^a	Conc. otros compuestos
Gasolina	Combustible, mezcla de diferentes fracciones del proceso de refinación.	C4 – C12 C6 – C10 ^b	50 a 200°C ^c 60 a 170°C ^b	10 – 20%	Otros aromáticos: 39% Alifáticos: 49 – 62%
Diesel (Diesel #2, USA)	Obtenido de diferentes fracciones del proceso de refinación. Menos volátil que la gasolina	C9 – C11 C10 – C28 ^b (Schwab, 1999)	163 a 357°C ^d 170 a 430°C ^b	Benceno ~0.02% Tolueno, xileno y etilbenceno: 0.25 a 0.5%	Hexano <0.1% Alifáticos: 64% Alquenos: 1-2% Aromáticos: 35%
Combustóleo (Combustóleo #2, USA)	Similar en composición con diesel.	C9 - C20	Similar a diesel ^e	-	Alifáticos: 64% Alquenos: 1-2% Aromáticos: 35%

^a(Benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos)

^bEPA Method 8015 C (2000).

^cIARC, 1989a.

^dIARC, 1989b.

^eCHRIS, 1991

Tabla 4. Productos principales del petróleo (MDEP, 1994) (Continuación)

Fracciones	Descripción	Intervalo de carbonos	Intervalo de temperatura de ebullición	Conc. BTEX ^a	Conc. otros compuestos
Keroseno (Combustóleo #1, USA)	Se obtiene de una sola fracción de destilado.	C9 - C16	193 a 293°C ^e	-	n- alquenos, isoalcanos y cicloalcanos: 80% Aromáticos ~5 - 20% (mayoría, alquilbenceno)
Combustible para Jet "Jet Fuel"	Similar en composición al keroseno, aunque a algunos se les adicionan fracciones de punto de ebullición menor para incrementar hidrocarburos volátiles	C9 - C16 (C4 - C16 para combustibles adicionados con ligeros)	150 - 300°C	5%	Parafinas: 80% Aromáticos: 20%
"Crankcase oil"	Pueden ser de origen mineral o sintéticos. Los de base mineral se utilizan en automotores y otras máquinas.	C15 - C50	300 a 600°C	-	Aceites nuevos, aromáticos: trazas Aceites usados, aromáticos: altas concentraciones

^a(Benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos)

^e CHRIS, 1991

Se ha definido como *hidrocarburos del petróleo totales* (TPH's, Total Petroleum Hydrocarbons) al parámetro más general que, en vista de la complejidad física y química de los productos del petróleo, puede ser usado como indicador del contenido de hidrocarburos en un medio natural. La tabla 5 muestra diferentes parámetros analíticos de los TPH's.

Tabla 5. Fracciones del petróleo según su determinación analítica (MDEP, 1994)

Fracción	Abreviación con la que se identifica	Estándares
Hidrocarburos del petróleo totales recuperables	TRPH	Aceite Mineral Mezcla sintética: n-hexadecano, isooctano y clorobenceno*
Orgánicos de intervalo volátil (Volatile Range Organics)	TPHV	<ul style="list-style-type: none"> • Gasolina • Mezcla sintética
	TPH – G	
	GRO (Gasoline Range Organics)	
Orgánicos de rango extraíbles (Extractable Range Organics)	TPH – D	<ul style="list-style-type: none"> • Combustible Diesel #2 (U.S.A.) • Mezcla sintética
	DRO (Diesel Range Organics)	
Benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (3)	BTEX	
Hidrocarburos aromáticos del petróleo (Petroleum Aromatic Hydrocarbons)	HAP	

*EPA Method 8440 (1996)

Ningún método de medición abarca la totalidad de compuestos de la tabla 5 (MDEP, 1994; Weisman, 1998). Dependiendo del método empleado para evaluar los TPH's, la concentración es la suma de un intervalo específico de compuestos, que puede abarcar o no, por ejemplo a los BTEX, o a compuestos alifáticos.

Puesto que es difícil cuantificar el intervalo de los hidrocarburos volátiles en un suelo dada su transferencia continua a la fase gaseosa, se decidió seleccionar como estándar de TPH's al combustible "Diesel" de PEMEX*. Además que se reporta como un estándar comúnmente empleado (Tabla 5; MDEP, 1994).

II. b. Métodos analíticos para cuantificar TPH's

Como se muestra en la tabla 1 (Sección I), son cinco los métodos de la EPA para análisis de TPH's. A continuación se hace un breve resumen de cada uno de ellos.

Método 418.1 "Total Recoverable Petroleum Hydrocarbons" (EPA Method 418.1, 1978) (Santoyo, 2002). Se acidifica la muestra. Se realiza una extracción secuencial con fluorocarbono 113 (Freón) en un embudo de separación. Se remueven las interferencias con sílica gel y se cuantifican los TPH's del extracto por espectroscopía de infrarrojo. Tipo de matriz: aguas superficiales, salinas, residuo industrial ó doméstico en suspensión acuosa.

Método 1664 A "N-Hexane Extractable Material (HEM; Oil & Grease) and Silica Gel Treated N-Hexane Extractable Material (SGT-HEM, non-polar material) by Extraction and Gravimetry" (EPA Method 1664 A, 1999). Se acidifica 1 L de muestra (aguas superficiales y salinas e industrial y residuos domésticos acuosos) a un pH < 2 y se extrae secuencialmente tres veces con n-hexano en un embudo de separación. El extracto se seca químicamente con Na₂SO₄. El solvente se destila del extracto y el HEM se deseca y pesa. Si se presentan interferencias, el extracto anterior deberá redisolverse en n-hexano. Una cantidad de sílica gel

* Gasolinera: Servicio J. Gutiérrez S.A. de C.V. Av. Revolución, San Angel. 12 de mayo del 2004.

proporcional a la cantidad de HEM se añade a la solución que contiene los HEM redisolultos para remover el material polar. La solución se filtra, el solvente se destila y los SGT-HEM se desecan y pesan. Tipo de matriz: aguas superficiales, salinas, residuo industrial ó doméstico en suspensión acuosa.

Método 4030 "Soil Screening for petroleum hydrocarbons by immunoassay" (EPA Method 4030, 1996). Existen paquetes comerciales para llevar a cabo este método. En general, se lleva a cabo una extracción de la muestra de suelo con el disolvente que sugiere cada paquete comercial, cuyo filtrado se guarda en frío y en oscuro. Una alícuota del extracto y un reactivo de enzima conjugada de TPH se añaden al anticuerpo de TPH inmovilizándolo. La enzima conjugada de TPH compete con los hidrocarburos presentes en la muestra por el anticuerpo de TPH inmovilizado. La prueba se interpreta comparando la respuesta de una muestra y la producida por una reacción de referencia. Tipo de matriz: suelos.

Método 8015 C "Nonhalogenated organics using GC/FID" (EPA Method 8015 C, 2000). Este método determina la concentración de varios compuestos orgánicos no halogenados volátiles y no volátiles por cromatografía de gas. Entre estos compuestos, considera al parámetro designado como GRO (Gasoline Range Organics = Orgánicos rango gasolina) y al DRO (Diesel Range Organics = Orgánicos rango diesel). Para DRO se realiza una extracción con solvente con un método apropiado. Para el rango GRO se siguen los métodos 5030 y 5035. Se introduce a GC/FID (Cromatografía de gases con detector de ionización de flama) por "Purga y trampa", usando el método 5021 "Automated headspace", y siguiendo el método 5032, se destila al vacío o se realiza otra técnica apropiada; todos los métodos de la EPA. El método 8015 C provee de las condiciones de cromatografía de gases para la detección de cada rango y los cálculos necesarios para la cuantificación final. Tipo de matriz: acuosa.

Método 8440 "Total Recoverable Petroleum Hydrocarbons by Infrared Spectrophotometry" (EPA Method 8440, 1996). Se realiza una extracción con dióxido de carbono supercrítico utilizando el Método 3560. Se remueven posibles interferencias con sílica gel, ya sea agitándola con el extracto o pasando éste por

un cartucho de extracción en fase sólida de sílica gel. El análisis de TPH's del extracto se hace también por espectroscopía de infrarrojo (IR). Éstos se denominan TRPH's debido a que la recuperación es menor a la que se logra por fluorocarbono 113. Tipo de matriz: sedimento, suelo y lodos.

Método 9071 B, "n-Hexane extractable material (HEM) for sludge, sediment and solid samples" (EPA Method 9071 B, 1998). Se acidifica una porción representativa de la muestra húmeda, con HCl concentrado. Para muestras secas, como suelos, no es necesario acidificar. Se seca químicamente con sulfato de sodio anhidro o sulfato de magnesio monohidratado para lodos acidificados. El material se extrae con n-hexano utilizando un aparato Soxhlet. No hay paso de limpieza. El disolvente n-hexano se destila del extracto y el HEM se deseca, y se determina gravimétricamente. Tipo de matriz: lodos, sedimentos y suelos. Este método es el que se tomó como base para la adecuación y calibración del método descrito en este trabajo de tesis.

II. c. Fundamentos del método gravimétrico

Como se comentó en el inciso anterior, en este trabajo se propone un método gravimétrico basado en aquellos publicados por la EPA (EPA Method 9071B, 1998; EPA Method 1664A, 1999). Se realizaron modificaciones en muchos de los pasos señalados en estos métodos con el objeto de simplificarlos considerablemente y reducir los requerimientos de equipo.

A continuación se describen en forma tabular los diferentes pasos del método propuesto. En la sección III del trabajo se describen en detalle los procedimientos de optimización y calibración de dicho método, para cada paso descrito a continuación.

Pasos Generales

1. Preparación de muestras

Pasos Específicos

Secado
Tamizado (Tamaño de
partícula)

2. Tratamiento de material de vidrio	Lavado y secado Conservación
3. Preparación de reactivos	Sulfato de sodio
4. Extracción	Ultrasonido
5. Separación	Preparación de columnas Lavados
6. Purificación	Destilación Desecador
7. Cuantificación	Gravimetría

A continuación se hace un comparativo entre el método planteado y los métodos EPA 9071 B y EPA1664 A.

Base: Para los tres es empírica.

Matriz: Método 1664 A - Aguas Superficiales y salinas. Desechos acuosos, industriales y domésticos.
Método 9071 B - Lodos, sedimentos y muestras sólidas.
Método propuesto - suelos.

pH de muestra: Método 1664 A - Se acidifica a $\text{pH} < 2$.
Método 9071 B - Muestras acuosas se acidifican a $\text{pH} < 2$.
Método propuesto - No se acidifica pues se aplica a muestras sólidas.

Extracción: Método 1664 A - Extracción en serie en embudo de separación.
Método 9071 B - Extracción con Soxhlet.
Método propuesto - **Extracción con Baño Ultrasónico** (Sección III.c.4.).

Limpieza: Método 1664 A - Incorpora paso de limpieza.
Método 9071 B - No se lleva a cabo paso de limpieza.
Método propuesto - Se desechó el paso de limpieza basado en pruebas de eficiencia (Sección III.c.2.).

Remoción de sólidos en el extracto:

Método 1664 A - Con filtro de 0.45 μm .
Método 9071 B - Con algodón ó fibra de vidrio tratados.
Método propuesto - Con algodón tratado.

Destilación:

Método 1664 A - No especifica condiciones.
Método 9071 B - No especifica condiciones.
Método propuesto - Utilización de rotavapor y desecador al vacío (Sección III.c.1.).

Cuantificación:

Método 1664 A - Todo lo que se disuelva en hexano, que no se retenga en la limpieza con sílica gel ni se evapore en la concentración.

Método 9071 B - Hidrocarburos relativamente no volátiles, aceites vegetales, grasas animales, resinas, jabones, lípidos biológicos y materia relacionada.

Método propuesto - Hidrocarburos relativamente no volátiles.

En función del contenido de M.O.N. del suelo en cuestión:

Aceites vegetales, grasas animales, resinas, jabones, lípidos biológicos y materia relacionada.

La diferencia básica con el método 9071 B (EPA Method 9071 B, 1998) consiste en la realización de la extracción utilizando un baño ultrasónico en lugar de un sistema Soxhlet. Además se estudió el grado y tipo de co-extracción de M.O.N. (Materia orgánica natural) del suelo y se definieron las limitantes de no utilizar un método de limpieza de los extractos de hexano, así como el uso de sílica gel con ese propósito.

III. Desarrollo y Calibración del Método

III. a. Descripción de muestras, reactivos y equipo

Se utilizaron los suelos que se describen en la tabla 6 para calibrar, optimizar y validar el método de cuantificación gravimétrica de TPH's descrito en este trabajo. Esta tabla muestra los valores de pH, conductividad eléctrica y contenido de carbono orgánico.

Tabla 6. Suelos no contaminados cuya materia orgánica se determinó para utilizarse en las calibraciones del método.

Clave	Suelo ^a	pH ^b	Conductividad Eléctrica ^c μS/cm	% Carbono Orgánico (C.O.) ^d
A	Abonado	7.72	730.5	1.72
R	Rojizo	7.18	1,224.0	0.57
S	Salino Sódico	9.47	1,322.5	0.46
V	Vertisol	7.14	1,499.5	4.56
T 1	Tabasco 1	4.8	-.-	40.1
T 2	Tabasco 2	3.6	-.-	78.6
P ^e	Peletizado no contaminado	-.-	-.-	-.-
PC ^e	Peletizado contaminado	-.-	-.-	-.-

^aLos suelos Abonado (A), Rojizo (R), Salino Sódico (S) y Vertisol (V) fueron donados por el Dr. Arturo Aguirre, del Departamento de Química de la FES Cuautitlán, UNAM.

^bDeterminación de pH por método descrito en: (EPA 9045 C, 1995).

^cDeterminación de conductividad eléctrica por método descrito en (DCEMS, 1996).

^dDeterminación de %C.O. por método descrito en: Aguirre, *et. al*, 2002. Excepto para suelos T1 y T2 (Ortiz, 2001).

^e El suelo de Peletizado contaminado (PC) provino de una mina que presenta ciertas áreas contaminadas con hidrocarburos (diesel y combustóleo, y un poco de grasas y aceites). El suelo Peletizado no contaminado (P) provino de un área no contaminada de esta mina. El nombre de Peletizado se debe a la actividad que ahí se desempeña de elaboración de "pellets", esferas de hierro, material aglomerado. (Arellano, 2000).

Los reactivos empleados se enlistan en la tabla 7

Tabla 7. Reactivos utilizados

Reactivos	Marca, grado
Hexano (C ₆ H ₁₄)	J. T. Baker, reactivo analítico
Acetona	J. T. Baker, reactivo analítico
Celita	Química Meyer, industrial
Sílica gel, 40-140	J.T. Baker, reactivo analítico
Sulfato de Sodio, anhidro granular (Na ₂ SO ₄)	J. T. Baker, reactivo analítico
Diesel	Pemex, industrial
Estándar Diesel / Aceite Lubricante	BAM (BAM, 2000)
Algodón	Protec, industrial

Se decidió utilizar diesel como estándar representativo de TPH's por su composición amplia pero homogénea y alto punto de ebullición (Tabla 4, sección II.a.2.). Además el tipo de derrames que con mayor frecuencia se presentan en la Industria son de diesel. La pertinencia de su uso como similar a los TPH's se estudió cualitativamente por cromatografía de gases (Experimento XVII, sección III.c.2.) .El diesel utilizado fue adquirido en una gasolinería al Sur de la Ciudad; San Angel, "Servicio J. Gutiérrez", mayo del 2004.

El equipo y material usado fue el siguiente:

- Balanza Sartorius semi-microanalítica R 2000.
- Rotavapor Heidolph, Laborota Digital 4003. Equipado con bomba de vacío Rotovac Senso, y enfriador Rotacool.
- Baño Ultrasónico Bransonic, Branson 3510 R-MTH, capacidad 5.7 L, 100 watts.
- Baño Ultrasónico Fisher Scientific, FS60, capacidad 5 L, 260 watts.

Desarrollo y Calibración del Método
Descripción de muestras, reactivos y equipo

- Desecador de vidrio, capacidad 7.5 L, diámetro de plato 230 mm. Pyrex, con sílica gel desecante.
- Desecador de vacío de vidrio, Capacidad 2.2 L, diámetro de plato 140 mm, Pyrex, con sílica gel desecante.
- Horno Felisa, 243, Serie 87013, 1500 watts.
- Material del vidrio: Matraces Erlenmeyer 250 mL, Pyrex; Matraces de bola de fondo plano, 50 mL, Pyrex; Columnas de vidrio de 250 mm de largo x 10 mm de diámetro interno.

III. b. **Peso constante de material de vidrio**

Debido a la naturaleza gravimétrica de la cuantificación en este método, se debe asegurar la reproducibilidad de las pesadas, eliminando cualquier factor ajeno al peso del analito de interés. Para esto es esencial asegurar que no ocurra ningún tipo de adsorción en las paredes del material de vidrio utilizado e.g., grasa al contacto con la piel, humedad, etc. o en su defecto, que éstas sean constantes.

El tratamiento dado a los matraces de vidrio se basó en el método EPA 9071 B (EPA Method 9071 B, 1998): se lavaron en agua corriente y caliente con detergente (Hyclin). Se enjuagaron con agua corriente y posteriormente con agua destilada. Una vez escurridos, se secaron totalmente en horno a 105 – 115 °C por lo menos dos horas, para eliminar el agua que hubiesen adsorbido. Posteriormente los matraces de bola se almacenaron en el desecador de 2.2 L, y los matraces Erlenmeyer en el desecador de 7.5 L, para evitar la readsorción de humedad. Se almacenaron mínimo 30 minutos, antes de ser utilizados. Se confirmó que el peso de los matraces permanece estable después de 12 horas en el desecador.

El método incluye un paso de evaporación (sección III.c.1) que forzosamente requiere sumergir al matraz seco (según el procedimiento del párrafo anterior) conteniendo el extracto del analito, en un baño de agua. Después de este paso no se puede exponer al matraz a un tratamiento de eliminación de posible agua adsorbida durante el baño, pues se corre el riesgo de perder analito (extracto) por evaporación, por lo tanto se realizaron pruebas para conocer el error gravimétrico por exceso que correspondería al peso del agua que pudiera adsorber el matraz durante este paso.

Experimento I. Cuantificación de la adsorción externa de agua en matraces de bola durante el paso de evaporación del disolvente en rotavapor.

Dos matraces de bola se lavaron y se secaron en horno a 105°C. Se colocaron en el desecador y se pesaron (1ª pesada). Posteriormente se sumergieron en el baño del rotavapor, simulando el paso de evaporación (Sección III.c.1.), de tal manera de mantener las mismas condiciones de temperatura y tiempo. Se secaron superficialmente con papel que no deja residuos. Se colocaron en el desecador dos horas y posteriormente se pesaron (2ª pesada).

Tabla 8. Cuantificación de adsorción de agua en matraces de bola de 50 mL durante el paso de evaporación en rotavapor.

Matraz	I A		I B	
	Lavados y secados a T=105°C (2 hrs)	Después de rotavapor, secados con papel absorbente	Lavados y secados a T=105°C (2 hrs)	Después de rotavapor, secados con papel absorbente
Al Desecador	=	=	=	=
# Pesada:	1ª	2ª	1ª	2ª
g	44.7695	44.7696	48.8854	48.8854
Diferencia (g)	0.0001		0.0000	
% Agua	0.0002		0.0000	

Los resultados (Tabla 8) muestran que la cantidad de agua adsorbida por los matraces secos en el paso de rotavapor es despreciable.

Experimento II. Cuantificación de la adsorción de agua total de los matraces de bola secos a temperatura y humedad ambiente, para determinar el máximo error en caso que se utilizaran matraces no secados al horno inicialmente en la cuantificación de TPH's.

Dos matraces de bola se lavaron y se secaron únicamente a temperatura ambiente. Se pesaron (1ª pesada). Posteriormente se colocaron en el horno a 105°C por 2 horas. Se desecaron y pesaron (2ª pesada).

Tabla 9. Cuantificación de adsorción de agua en matraces de bola de 50 mL secados a temperatura ambiente

Matraz	II A		II B	
	Lavados, secados a T. Amb.	Secados a T= 105°C (2 hrs)	Lavados, secados a T. Amb.	Secados a T= 105°C (2 hrs)
# Pesada	1ª	2ª	1ª	2ª
g	45.0376	45.0368	44.5559	44.5553
Diferencia (g)	0.0009		0.0006	
% Agua	0.0019		0.0013	

Los resultados muestran que la cantidad total de agua adsorbida externamente por los matraces de bola es menor al doble del error gravimétrico de la balanza (0.0005 g), y por lo tanto se encuentran por debajo del límite de detección del método (Sección III.d.). Se decidió continuar secando los matraces en horno, dentro del tratamiento de material de vidrio, atendiendo las recomendación hecha en los métodos reportados, y para que el método aplique cuando se utilicen matraces en que el vidrio es más adsorbente.

III. c. Parte experimental

La calibración y optimización de los diferentes pasos del método de cuantificación gravimétrica de TPH's en suelos contaminados se reporta a continuación. A partir del inciso III.c.1 el orden es inverso al seguido en el método completo, para lograr la calibración de cada paso independiente, puesto que en todos los casos la medición para efectos de calibración fue siempre la determinación gravimétrica final.

III. c. 1. Evaporación

Para cuantificar correctamente a los TPH's dentro del matraz es necesario asegurarse de que lo único que se pesa es al analito en cuestión y, por lo tanto, que todo el disolvente utilizado para extraerlo se elimina. Las pruebas se realizaron con hexano que se seleccionó como disolvente extractor (ver sección III.c.4), y se determinaron las condiciones de su separación del analito por medio de los siguientes experimentos de evaporación:

Experimento III. Determinación de la eficiencia de evaporación del hexano (utilizado como extractor de TPH's) en el rotavapor.

En 2 matraces de bola se pesaron con exactitud aproximadamente 0.6 g de diesel correspondiente a hipotéticos 60,000 mg/kg de TPH's extraídos de 10 g de suelo, y se mezclaron con 60 mL de hexano. Posteriormente se destiló el hexano en el rotavapor en dos fases separadas para cada matraz. Puesto que la capacidad del matraz de bola es de 50 mL, se añadieron inicialmente 40 mL de hexano (para la primera fase en el rotavapor) y los 20 mL restantes, antes de la segunda fase; además para evitar que la mezcla (hexano + diesel) quedara adherida a las paredes del esmeril al momento de colocarlo en el rotavapor (la posición en éste es levemente inclinada). En la primera fase, destinada a eliminar la mayor proporción de hexano, se varió el tiempo de destilación con cuatro

programaciones diferentes, mientras que en la segunda fase se mantuvo un tiempo constante de 10 min como se muestra en la tabla 10. Entre las dos fases de destilación, se eliminó el hexano destilado del matraz receptor del rotavapor. La tabla 11 muestra los resultados de cada experimento descrito en la tabla 10.

Condiciones del rotavapor:

P. vacío Programada	352 mbares
T. baño	40 °C
T. recirculación	14 °C
Rotación	70 rpm
Modo	Automático

Tabla 10. Tiempos de procesamiento de matraces de bola en rotavapor

Matraz	Fase 1, (min)	Fase 2, (min)
Parte A		
III A	15	10
III B	15	10
Parte B		
III C	20	10
III D	20	10
Parte C		
III E	60	10
III F	60	10
Parte D		
III G	120	10
III H	120	10

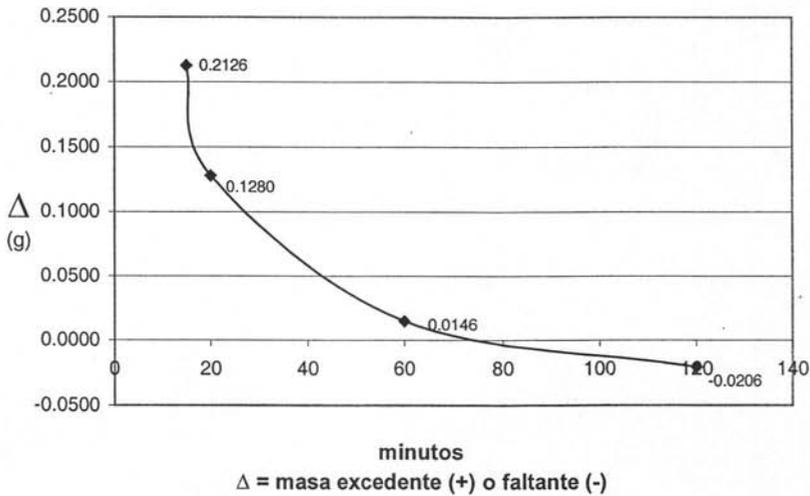
Tabla 11. Recuperación de diesel en presencia de 60 mL de hexano, en las condiciones de tiempos de rotavapor descritos en la tabla 10

Matraz	Matraz seco	Diesel, pesada única	Matraz final + diesel antes de Rotavapor	Matraz final + diesel después de Rotavapor	Δ^*	Peso recuperado	% Recuperación de diesel
Parte A: (10 min)							
III A	45.3198	0.6095	45.9293	46.1543	0.2250	0.8345	136.9
III B	60.4313	0.6015	61.0328	61.2330	0.2002	0.8017	133.3
Parte B: (15 min)							
III C	44.2217	0.6083	44.8300	44.9564	0.1264	0.7347	120.8
III D	45.7114	0.6060	46.3174	46.4470	0.1296	0.7356	121.4
Parte C: (60 min)							
III E	48.2133	0.6043	48.8176	48.8343	0.0167	0.6210	102.8
III F	45.0371	0.6085	45.6456	45.6582	0.0126	0.6211	102.1
Parte D: (120 min)							
III G	48.0904	0.6095	48.6999	48.6831	-0.0168	0.5927	97.2
III H	44.7761	0.6069	45.3830	45.3585	-0.0245	0.5824	96.0

* Δ = Masa excedente o faltante. Se refiere a la diferencia entre los pesos de los matraces finales después y antes de procesar en rotavapor.

El aumento de tiempo de rotavapor en la fase I muestra una disminución de la masa excedente (hexano remanente), inicialmente pronunciada y posteriormente muy gradual, según se muestra en la gráfica 1:

Gráfica 1. Tiempo en rotavapor



La mayor eficiencia de la evaporación en el rotavapor se encuentra entre los 60 y los 120 min. Sin embargo, estos tiempos resultan demasiado largos y poco prácticos, así como costosos, por lo que se decidió explorar otras condiciones para lograr una evaporación eficiente del hexano reduciendo el tiempo del proceso .

Experimentos IV al XII. Determinación de la eficiencia de evaporación del hexano (utilizado como extractor de TPH's) utilizando tiempos razonables de rotavapor en combinación con otras condiciones.

Dos matraces de bola, previamente lavados y secados adecuadamente, se pesaron (peso 1). Posteriormente se les agregaron aproximadamente 0.6 g de

diesel pesados con exactitud y 60 mL de hexano. Se sometieron a una evaporación del hexano en el rotavapor durante tres diferentes tiempos consecutivos para cada matraz, controlando las condiciones de temperatura del baño y presión de vacío programada. Se secaron con papel absorbente y se colocaron durante un tiempo en el desecador, para pesarlos nuevamente (peso 2). Condiciones constantes del rotavapor:

T. recirculación	14 °C
Rotación	70 rpm
Modo	Automático

La tabla 12 muestra un resumen de los factores que se evaluaron en cada experimento. Un porcentaje de recuperación mayor al 100% indica presencia de hexano remanente. Los resultados reportados son el promedio de tres muestras independientes. En el Apéndice de datos, se encuentran los resultados detallados de cada prueba (Tabla 12 b Apéndice de datos).

Tabla 12. Experimentos de recuperación de 0.6 g de diesel y 60 mL de hexano con tres tiempos de rotavapor y a diferentes condiciones adicionales

# Experimento	Minutos de cada tiempo en rotavapor	T. baño (°C)	Presión Programada (mbares)	t en desecador (hr)	% Recuperación Promedio
La presión programada, inicialmente, se estableció basándose en la tabla de "Presiones sugeridas para destilar a 40°C" para diferentes compuestos del Manual del Rotavapor Heidolph.					
IV	10, 5, 5	40	335	2	121.9
El % de recuperación fue muy alto. Se observó que a pesar de programar la presión a 335 mbares, la presión alcanzada no llegó a la programada, se optó por reprogramar a 320 mbares. Para los minutos de cada tiempo en el rotavapor, es necesario permitir que el sistema llegue a las condiciones de presión programadas, por lo tanto se añadieron 5 minutos a cada uno de los dos últimos tiempos:					
V	10, 10, 10	40	320	2	117.6
La cantidad de hexano remanente disminuyó pero continúa siendo considerable.					

Tabla 12. Experimentos de recuperación de 0.6 g de diesel y 60 mL de hexano con tres tiempos de rotavapor y a diferentes condiciones adicionales (Continuación)

# Experimento	Minutos de cada tiempo en rotavapor	T. baño (°C)	Presión Programada (mbares)	t en desecador (hr)	% Recuperación Promedio
Presión programada a 300 mbares:					
VI	10, 10, 10	40	300	2	132.0
No se logró destilar todo el hexano. El % de recuperación es mayor incluso que para el caso anterior. Se verificó el desempeño del rotavapor, registrando minuto a minuto el comportamiento de la presión conforme se destila, para confirmar si efectivamente se estaba llegando a la presión programada (Gráfica 1a, 1b y 1c, "Desempeño de rotavapor a P. prog 250 mbares" en Apéndice de datos). Se reprogramó la presión, bajándola a 250 mbares. Se realizó una prueba conjunta para conocer si el hexano sin analito se evaporaba totalmente a estas condiciones (Tabla 13).					
VII	10, 10, 10	40	250	2	119.1
La recuperación sigue siendo mayor a la deseada. En estas condiciones, el hexano sin analito se evaporó con mayor eficiencia pero no totalmente (Tabla 13). Por lo tanto la presencia de diesel dificulta la evaporación de este disolvente. Se reprogramó la presión, bajándola a 200 mbares. También se verificó el desempeño del rotavapor, en función del tiempo (Gráficas 2a, 2b, y 2c, "Desempeño de rotavapor a P. prog. de 200 mbares" en Apéndice de datos).					
VIII	10, 10, 10	40	200	2	107.5
La recuperación disminuyó pero sigue siendo alta.					

Tabla 12. Experimentos de recuperación de 0.6 g de diesel y 60 mL de hexano con tres tiempos de rotavapor y a diferentes condiciones adicionales (Continuación)

# Experimento	Minutos de cada tiempo en rotavapor	T. baño (°C)	Presión Programada (mbares)	t en desecador (hr)	% Recuperación Promedio
Se incrementó la temperatura del baño 10°C, realizando un experimento conjunto únicamente con diesel para determinar si éste se evapora a esa temperatura (Tabla 14).					
IX	10, 10, 10	50	200	2	114.8
La recuperación sigue siendo mayor a la deseada, y el diesel comienza a evaporarse ligeramente a 50°C (Tabla 14). Se aumentó 10°C más a la temperatura:					
X	10, 10, 10	60	200	2	112.7
No disminuyó el exceso de recuperación, se retomó la temperatura de 40°C y se evaluó el efecto de aplicar <u>vacío en el desecador</u> como paso final antes de la pesada. Se estableció un tiempo de 30 min como mínimo con base en el Método 9071 B, sección 11.3.7 (EPA Method 9071 B, 1998).					
XI	10, 10, 10	40	200	30 min con vacío (22.5 plg Hg = 0.75 atm)*	100.2
Recuperación adecuada. Condiciones seleccionadas para el método de cuantificación final. Se evaluó el efecto de aumentar el tiempo de vacío para determinar la sensibilidad en este parámetro.					
XII	10, 10, 10	40	200	60 min con vacío (22.5 plg Hg = 0.75 atm)	98.9
Se comenzó a perder analito, pero no hay demasiada sensibilidad con tiempo de vacío pues se perdió únicamente 1.1% al aumentar 30 min dicho tiempo.					

Tabla 13 Cuantificación de la evaporación de 60 mL de hexano en rotavapor a 250 mbares de presión programada según condiciones descritas en el experimento VII (Tabla 12)

Matraz	Peso vacío = inicial (g)	Peso final	Excedente (g)	% Masa Excedente en relación con 0.6 g de diesel hipotéticos
VII F	44.7358	44.7438	0.0080	1.3
VII G	44.9723	44.9825	0.0102	1.7
VII H	44.5552	44.5601	0.0049	0.8

Tabla 14 Prueba de evaporación de diesel en rotavapor a una temperatura de 50 °C y 200 mbares de presión programada según condiciones descritas en el experimento IX

Matraz	Matraz (g)	Diesel (g)	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Masa Recuperada, (g)	% Recuperación
IX E	50.0155	1.0124	51.0279	51.0248	1.0093	99.7
IX F	49.2327	1.0357	50.2684	50.2666	1.0339	99.8

Para todos los casos la adición de los 60 mL de hexano se realizó en dos partes. Los primeros 40 mL se añadieron junto con el diesel y se expuso el matraz a la primera fase de 10 minutos en el rotavapor. Los 20 mL restantes se añadieron antes de la segunda fase.

III. c. 2. Limpieza

La tabla 15 muestra datos reportados de extracciones utilizando el Método 9071 B de la EPA (EPA Method 9071 B, 1998), hechas tanto con freón-113 [extractante utilizado en el Método 418.1 (EPA Method 418.1, 1978)] como con hexano para diversas matrices. Los resultados muestran que el hexano tiene mayor afinidad por compuestos no polares del tipo de los hidrocarburos, mientras que el freón tiene mayor afinidad por compuestos de origen natural (animal o de plantas), también no polares (aceites y grasas).

Tabla 15 Extracciones con freón y hexano de diversos residuos contaminados con materia orgánica, según Método 9071 B de la EPA (EPA Method 9071 B, 1998)

Proceso	Tipo de residuo	Solvente	Rep 1 (mg/kg)	Rep 2 (mg/kg)	Rep 3 (mg/kg)	Conc. promedio (mg/kg)	Desviación Estándar
Planta de aceite de pescado	Sedimento aceitoso	Freón	890,000	1000,000	770,000	890,000	131,249
		Hexano	440,000	530,000	460,000	480,000	46,318
Planta de mayonesa	Sedimento aceitoso	Freón	880,000	850,000	780,000	840,000	50,521
		Hexano	590,000	780,000	520,000	630,000	132,020
Planta de mariscos	Sedimento	Freón	64,000		53,000	58,000	7,526
		Hexano	34,000	31,000	27,000	31,000	3,867
Planta de coque	Sedimento de residuo activado	Freón	8,300	8,000	18,000	11,000	5,505
		Hexano	14,000	19,000	15,000	16,000	2,732
Suelo contaminado	Suelo contaminado con keroseno	Freón	2,000	1,400	1,900	1,700	352
		Hexano	2,500	3,200	2,600	2,800	410

Varios de los métodos para cuantificar hidrocarburos sugieren una limpieza con sílica gel para eliminar interferentes naturales de materia orgánica co-extraídos (presumiblemente polar). Se recomienda el uso de esta gel de óxido de silicio independientemente del disolvente extractor utilizado (freón, CO₂

supercrítico, acetona, etc.). Sin embargo, según datos aportados en la tabla 15, para el caso de hexano utilizado como extractor, la co-extracción de compuestos no polares naturales del tipo de hidrocarburos sugiere que la limpieza utilizando sílica gel no será muy eficiente. Se verificó la cantidad de esa M.O.N. no polar que se extraería a las condiciones establecidas para este trabajo y para los suelos problema.

Experimento XIII. Cuantificación de la M.O. extraída de cuatro diferentes suelos no contaminados con niveles de M.O.N. total que varían de bajos a medios.

En matraces Erlenmeyer de 250 mL se pesaron por duplicado 10 g (Schwab, 1999; Xie, 1999) de cada suelo (A, S, R y V, ver Tabla 6) por separado (para el suelo V se pesaron por quintuplicado). Se les añadió 10 g de Na₂SO₄ anhidro* (un agente deshidratante no reactivo para eliminar probable humedad de la muestra) y 35 mL de hexano, y se sonificaron por 25 minutos a 100 watts. Se filtraron en columna – empacada con una borla de algodón, previamente tratado – y los extractos se recibieron en matraces de bola, cuidando de no tocarlos o impregnarlos de sustancias ajenas al analito. El hexano se evaporó en el rotavapor y posteriormente se llevaron los matraces al desecador (según las condiciones establecidas por el experimento XI, sección III.c.1.). Se cuantificaron los TPH's en forma gravimétrica.

Los resultados (Tabla 16) muestran que la cantidad máxima de materia extraída con hexano fue no mayor a 110 mg/kg (0.0011 g en 10 g de muestra) (Tabla 16b, en Apéndice de datos con resultados del experimento XIII). Este valor se encuentra por debajo del límite de detección del método (150 mg/kg, ver sección III.d). Esto indica que lo más probable es que no sea necesario aplicar el procedimiento de limpieza utilizando sílica gel para suelos con contenidos de carbono orgánico natural menor a 5%.

* Tratamiento de Na₂SO₄: Purificarlo a 400°C por 4 horas. (EPA Method 3550 B, 1996)

Tabla 16 Cuantificación de la materia orgánica extraída con hexano de suelos no contaminados.

Matraz	Suelo (g)	Na ₂ SO ₄ (g)	Matraz vacío (g)	Matraz + P (g)	TPH's (g)	TPH's (mg/kg)	TPH's promedio (mg/kg)	DPR
Abonada								
XIII A	10.0020	14.4	49.2318	49.2325	0.0007	73	93	43
XIII B	10.0020	10.11	48.5567	48.5578	0.0011	113		
Vertisol								
XIII C	10.0005	10.04	49.2875	49.2889	0.0014	140	108	30
XIII D	10.0003	10.52	44.7732	44.7747	0.0015	150		
XIII E	10.0037	10.00	49.3419	49.3426	0.0008	77		
XIII F	10.1528	10.00	48.5554	48.5563	0.0009	92		
XIII G	10.0467	10.00	45.3161	45.3170	0.0008	83		
Salino Sódico								
XIII H	10.0021	10.08	48.9488	48.9490	0.0002	23	30	44
XIII I	10.0019	10.29	49.3651	49.3655	0.0004	37		
Rojizo								
XIII J	10.0025	10.48	44.7647	44.7655	0.0009	87	75	31
XIII K	10.0006	10.16	45.3174	45.3180	0.0006	63		

La sílica gel, según los métodos de la EPA, se utiliza para eliminar interferentes que se co-extraen con el analito. Los siguientes experimentos se diseñaron para cuantificar los errores que introduce el uso de sílica gel, y así cuantificar el error potencial si no se realiza un procedimiento de limpieza previo a la cuantificación.

Experimento XIV. Determinación del error gravimétrico cometido al incorporar el procedimiento de limpieza utilizando sílica gel.

A tres matraces de bola limpios y secos se les agregó con exactitud aproximadamente 0.6 g de diesel y 35 mL de hexano. Se prepararon las columnas empacadas con algodón en la punta, 5 g de sílica gel tratada (ver abajo) y 1 g de celita tratada (ver abajo). Se hizo pasar la mezcla (diesel + hexano) y se realizaron lavados con hexano para eluir el diesel: 1 lavado de 5 mL y 2 de 10 mL.

Tratamiento del algodón (EPA Method 3550 C, 1996): Realizar un primer lavado con acetona en ultrasonido por 25 minutos. Eliminar el disolvente y los vapores en campana. Realizar un segundo lavado con hexano también en ultrasonido por 25 minutos. Eliminar el disolvente y los vapores en campana.

Tratamiento de la sílica gel (EPA Method 3630 C, 1996): Realizar un lavado inicial con hexano en Ultrasonido por 25 minutos. Filtrar para eliminar el disolvente, y lavar con hexano limpio. Eliminar el hexano que haya quedado absorbido, dejando la sílica en campana durante toda una noche para asegurar sequedad. "Activar" la sílica gel a 150°C por lo menos 16 horas.

Tratamiento de la celita (Ricardo Alfaro, comunicación personal): Lavar con agua destilada en Ultrasonido por 25 minutos. Eliminar el agua por filtración. Hacer un segundo lavado con Diclorometano, también por 25 minutos en ultrasonido. Eliminar el disolvente por filtración y secar en campana durante toda una noche. Calentar a 150°C por 4 horas en el horno.

La tabla 17 muestra los resultados de este experimento, en la cual se demuestra que existe una pérdida considerable del diesel a través de la columna en las condiciones empleadas (más de 3% de 0.6 g). Esto significa que probablemente se requiere un mayor volumen de lavados con hexano para recuperar el total del diesel retenido físicamente en la columna. Las condiciones de eficiencia de evaporación total de un volumen utilizado de 60 mL de hexano fueron ya establecidas con anterioridad (experimento XI, sección II.c.1), requiriendo de una gran inversión de tiempo y recursos. El aumentar este volumen implica un nuevo esfuerzo para encontrar las condiciones más eficientes de evaporación de este nuevo volumen de hexano. Por otro lado, según resultados del experimento XIII (Tabla 16), la cantidad de materia orgánica extraída con hexano de suelos con contenidos medios de materia orgánica natural es despreciable. Por lo tanto, se decidió no aumentar el volumen de hexano.

Finalmente, dado que no está claro que la columna de sílica gel sea de utilidad para eliminar compuestos co-extraídos con los TPH's del suelo, se decidió confirmar su eficiencia para la remoción de materia orgánica co-extraída, antes de desechar completamente su utilización.

Tabla 17. Retención de diesel en columna de sílica gel.

Matraz	Diesel (g)	Matraz vacío (g)	Matraz + P (g)	Recuperado (g)	% Recuperación	% Recup. promedio	% Pérdida	% Pérdida promedio
XIV A	0.6079	50.0114	50.6008	0.5894	97.0	96.7	3.0	3.3
XIV B	0.6096	45.7049	46.2925	0.5876	96.4		3.6	

Experimento XV. Determinación de la eficiencia de la sílica gel en la eliminación de materia orgánica co-extraída de suelos no contaminados.

Se mezclaron 0.0025 g de M.O.N. extraída del suelo vertisol (V) en el Exp. XIII con 0.01 g de diesel, en 35 mL de hexano. Se pasaron por columna de sílica gel (5 g), con una capa inicial de celita (1g) y en la punta, como soporte, algodón. Se lavaron utilizando un total de 25 mL adicionales de hexano. La mezcla se recibió en matraz de bola y se concentró en rotavapor a las condiciones ya establecidas. Finalmente, se mantuvo en desecador con vacío durante 30 min. (bomba activa únicamente 5 min). Se realizó la determinación gravimétrica.

Tabla 18. Retención de materia orgánica en mezcla con diesel al pasar por columna de sílica gel.

Matraz	M.O.N. (g)	Diesel (g)	Matraz vacío (g)	Matraz + P (g)	TPH's (M.O.N.+ Diesel) (g)	TPH's (M.O.N.+ Diesel) (mg/kg)	% Pérdida
XV A	0.0025	0.0103	49.8283	49.8392	0.0110	1097	14
	Suma =						
	0.0128						

Los resultados del experimento XV (Tabla 18) muestran una pérdida de 14% de la materia orgánica total. Sin embargo, de ésta no se puede saber cómo está distribuido ese porcentaje entre diesel y M.O.N. original del suelo, dado que el experimento XIV muestra que existe cierta retención de diesel. Si consideráramos, como ejercicio hipotético, que el total retenido (en el experimento XV) corresponde únicamente a la M.O.N., dicho porcentaje de retención sería:

$$\begin{aligned} \% \text{ materia orgánica retenida} &= \frac{(\text{M.O. total añadida, g}) - (\text{M.O. total medida, g})}{\text{M.O.N. agregada, g}} * 100 \\ &= \frac{[(0.0103+0.0025) - 0.0110]}{0.0025} * 100 = 72 \% \end{aligned}$$

Por lo tanto, el porcentaje real de retención de M.O.N. del suelo debe ser menor o igual a 72%. Este valor indica una clara ineficiencia de la sílica gel para retener la M.O.N. extraída con hexano del suelo (experimento XV), además de una retención de concentraciones considerables de diesel (experimento XIV).

Antes de considerar opciones como el aumento en la cantidad de sílica en la columna, o su sustitución por otro óxido con capacidad adsorbente como la alúmina, se determinaron los porcentajes de extracción de M.O. de suelos con muy altos contenidos de M.O.N. para evaluar el error potencial de medición de TPH's si no se empleara algún procedimiento de limpieza del extracto.

Experimento XVI. Cuantificación de la materia orgánica extraída por hexano de suelos con altos contenidos de M.O.N.

Se pesaron 10 g de dos suelos con alto contenido de M.O.N. (T1 y T2, Tabla 6.) por triplicado, se les secó químicamente con Na₂SO₄. Se sonificaron por 25 minutos con 35 mL de hexano. Se filtraron a través de columnas empacadas únicamente con 0.6 g de algodón, lavándose con 25 mL adicionales de hexano, cada una. Se recibieron los extractos en matraces previamente pesados.

Los resultados individuales se encuentran en el Apéndice de datos. Después de hacer la extracción, las cantidades de M.O.N. extraídas promedio para cada suelo fueron las siguientes:

- Tabasco 1 (M.O.N. 40.1%):
M.O.N. promedio, extraído = 0.0035 g = 350 mg/kg
- Tabasco 2 (M.O.N. 78.6%):
M.O.N. promedio, extraído = 0.0035 g = 350 mg/kg

El % de error relativo (Gráfica 2.) en la determinación potencial de dos concentraciones hipotéticas de TPH's en 3 suelos procesados en función de su contenido de carbono orgánico natural (C.O.N.) sería:

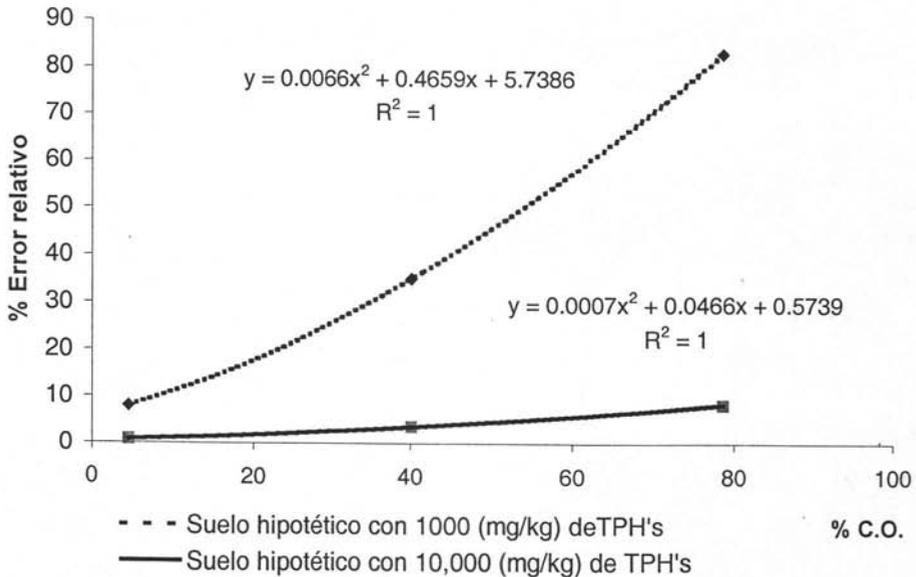
% Error en la cuantificación de TPH's debido a la C.O.N en suelo hipotético con 1000 mg/kg de TPH's

- Vertisol (V, M.O.N. 4.56%): error = 10.8 %
- Tabasco 1 (T1, M.O.N. 40.10%): error = 35.0%
- Tabasco 2 (T2, M.O.N. 78.60%): error = 83.0%

% Error en la cuantificación de TPH's debido a la M.O.N en suelo hipotético con 10,000 mg/kg de TPH's

- Vertisol (V, M.O.N. 4.56%): error = 0.11 %
- Tabasco 1 (T1, M.O.N. 40.10%): error = 3.5 %
- Tabasco 2 (T2, M.O.N. 78.60%): error = 8.3%

Gráfica 2. % Error en la determinación de TPH's en función del contenido de carbono orgánico del suelo



Otra forma de analizar los resultados está en función de aceptar un máximo error de 10% en la determinación de TPH's. De esta forma, para un suelo como el V se pueden determinar desde 1080 mg/kg de TPH's, para uno como el T1 sólo desde 3500 mg/kg, y para un suelo como el T2 solamente desde 8300 mg/kg TPH's. Estos errores se consideraron como las limitantes del método y se decidió no investigar la eficiencia del uso de mayor cantidad de sílica o de otro adsorbente.

Experimento XVII. Identificación de la naturaleza del material orgánico extraído con hexano de suelos contaminados y no contaminados, por cromatografía de gases FID

Se llevó a cabo una comparación cualitativa entre los cromatogramas de los extractos de hexano de suelos no contaminados del experimento XIII, del contaminado PC (Tabla 5.) y de los estándares sólo (Diesel PEMEX y BAM, Diesel/Aceite Lubricante), con el objeto de identificar la naturaleza de los diferentes extractos.

Las condiciones del equipo fueron las siguientes:

Técnica de inyección:	En columna
Columna:	DB-5 (30 m x 0.25 mm ID x 0.25 μ m)
Gas acarreador:	Nitrógeno (1 mL / min)
Detector:	Detector de ionización de flama (FID), 320 °C
Programa de horno:	70°C (isoterma: 0.5 min) a 125°C (razón: 8°C/min) a 245°C (razón: 6°C/min) a 300°C (razón: 4°C/min).
Tiempo total:	49 min

Previo al análisis por Cromatografía de gases los extractos se redisolviaron en 1 mL de isoocetano. Puesto que gravimétricamente se detectó una baja concentración de M.O.N. para suelos no contaminados (Tabla 16) no hubo necesidad de realizar diluciones.

Junto con las muestras de los cuatro suelos del experimento XIII (A, R, S y V) se analizó el suelo P (Peletizado No Contaminado), PC (Peletizado Contaminado), así como la mezcla estándar Diesel/Aceite lubricante (BAM, 2000) y el Diesel PEMEX que se utilizó para los suelos estándares. Las concentraciones a las que se inyectaron los estándares fueron:

BAM, Diesel/Aceite Lubricante	273 mg/L
Diesel Pemex	302 mg/L
PC (Peletizado Contaminado)	300 mg/L

En el Apéndice de datos se muestran los cromatogramas de cada suelo y estándar ("Cromatogramas"). Se observa que la banda y picos que aparecen en el intervalo de tiempo de 13 a 24 minutos para suelos no contaminados coinciden con los de los estándares de diesel y de la mezcla diesel/aceite lubricante. Lo cual indica la presencia de compuestos análogos al diesel y aceites, extraídos por el hexano en suelos no contaminados por TPH's. Esto confirma la interferencia positiva que estos compuestos co-extraídos causan en la determinación gravimétrica de suelos contaminados con TPH's.

El cromatograma de un suelo muestreado de una zona contaminada con hidrocarburos (Suelo PC), muestra la presencia de compuestos similares al diesel y adicionalmente compuestos que aparecen a mayores tiempos de retención, incluso arriba de 40 min. Estos compuestos, aunque no coinciden con el tiempo de retención del diesel, se cuantificarán gravimétricamente junto con aquellos análogos al diesel. Dada su proximidad a este último en tiempo de retención, no se espera que posean estructuras muy diferentes a éste, por lo tanto tampoco serían retenidos en una columna de sílica gel.

III. c. 3. Preparación de estándares

Los siguientes suelos se usaron como estándares de contenido conocido de materia orgánica natural, cuyas características generales se resumen en la tabla 6 (sección III.a.):

- Abonado, (A) Cantidad disponible: 4,061.5 g
- Salino sódico (S) Cantidad disponible: 3,274.2 g
- Vertisol (V) Cantidad disponible: 3,070.2 g
- Peletizado (P) Cantidad disponible: 15,371.3 g

Se prepararon de la siguiente manera (BAM, 2002), (Arce, 2000):

1. Tamizar: 2 mm (Tamiz 10, ASTM), para separar ramas, piedras, etc.
2. Tamizar: 75 μm (Tamiz 200, ASTM) (se obtuvieron aproximadamente 800 g).
3. Secar por 12 horas o toda la noche a 105°C para eliminar la humedad.
4. Homogeneizar por 6 horas o toda la noche.
5. Pesar 5 lotes de 100 g cada uno, para cada suelo.
6. Contaminar: Agregar mezcla (hexano + diesel) con cantidad específica y conocida, agitando. Se verificaron contenedores periódicamente para evitar concentración de vapores y presión dentro de ellos.
7. Agitar por 6 horas para homogeneizar.
8. Evaporar a sequedad el hexano.
9. Eliminar posibles vapores que aún se encuentren en la matriz, colocando cada suelo abierto en la campana pero cubiertos con la protección debida para evitar contaminación externa.

Nota:

El suelo Abonado (A), presentó mucha dificultad para ser molido a tamaño de partícula 75 μm , por lo tanto se tamizó a malla 100 (149 μm).

Cada suelo se contaminó con cinco concentraciones diferentes de diesel correspondientes a las concentraciones deseadas en sólido seco:

- | | | |
|--------------|--------------------------------|---------|
| • Estándar 1 | Concentración teórica (mg/kg): | 1,000 |
| • Estándar 2 | Concentración teórica (mg/kg): | 2,000 |
| • Estándar 3 | Concentración teórica (mg/kg): | 20,000 |
| • Estándar 4 | Concentración teórica (mg/kg): | 100,000 |
| • Estándar 5 | Concentración teórica (mg/kg): | 0 |

Las masas específicas de diesel que se agregaron a cada estándar, así como los cálculos se resumen en la tabla 19b "Preparación de estándares", en Apéndice de datos. En la preparación de los estándares se redujo al mínimo el número de transvases a realizar y se transfirió el suelo una sola vez a un matraz de bola de 1000 mL donde se llevaría a cabo la homogeneización con la mezcla (hexano + diesel) y la posterior destilación del hexano en el rotavapor. Las concentraciones reales corregidas, por la pérdida de suelo en el transvase, se muestran a continuación (Tabla 19).

Tabla 19. Concentraciones reales corregidas de estándares de suelo contaminados con diesel

Suelo	Concentración real corregida (mg/kg)
A1	1,018
A2	2,135
A3	20,103
A4	100,112
A5	0
P1	1,018
P2	2,135
P3	20,102
P4	100,107
P5	0
S1	1,018
S2	2,135
S3	20,103
S4	100,109
S5	0
V1	1,018
V2	2,135
V3	20,102
V4	100,107
V5	0

III. c. 4. Extracción y cuantificación de TPH's en estándares

El hexano ha sido seleccionado como extractante en los métodos gravimétricos de la EPA por ser un disolvente no polar relativamente volátil, menos tóxico que otros y por su gran afinidad por compuestos no polares del tipo de los hidrocarburos (Experimento XVII, sección III.c.2.).

Experimento XVIII. Determinación de la eficiencia del procedimiento de extracción con ultrasonificación a 100 watts, en suelos contaminados artificialmente con diesel y añejados por 8 meses.

La extracción se adaptó del Método 3550 C de la EPA, Extracción Ultrasónica:

Método 3550 C "Ultrasonic Extraction" (EPA Method 3550 C, 2000). Para muestras con baja concentración: 30 g de muestra se mezclan con sulfato de sodio. Se extrae tres veces con disolventes, utilizando extracción ultrasónica. El extracto se separa de la muestra por filtración al vacío o centrifugación. Finalmente, el extracto se concentra, limpia y/o analiza. Para muestras de media/alta concentración: Se mezclan 2 g de muestra con sulfato de sodio. Se extrae una sola vez con ultrasonido. Una porción del extracto se colecta para limpieza y/o análisis.

Se llevó a cabo una extracción de TPH's por triplicado de los estándares preparados con el suelo A (Abonado) de acuerdo a las siguientes condiciones, tomadas de experiencia previa en el laboratorio y basada en el método anteriormente descrito (3550 C).

Se pesaron 10 g de muestra, en matraces Erlenmeyer, secándolos químicamente con Na_2SO_4 . Una vez homogeneizada la mezcla se añadieron 35 mL de hexano. Se sonificó por 25 minutos, tapados con aluminio. Se filtraron en columna empacada con 0.6 g de algodón y se hicieron lavados con 25 mL adicionales de hexano. El extracto se recibió en matraces de bola, previamente

pesados. Se evaporó y desecó a condiciones ya establecidas (Experimento XII, sección III.c.1.).

La tabla 20 muestra la recuperación experimental para cada estándar. Los cálculos y datos del experimento XVII, se encuentran en el Apéndice de datos, en la tabla 20b "Extracción de estándares".

Tabla 20. % Recuperación de estándares del suelo "A" por el método de extracción con ultrasonido de 100 watts

Suelo	Concentración añadida	% Recuperación promedio	Desv. Estándar (%)
A1.	1,018	72.14	0.19
A2	2,135	68.18	1.17
A3	20,103	85.70	0.31
A4	100,112	90.09	2.51

Los resultados muestran que la eficiencia de extracción es mayor a 68%. Esto indica que las condiciones específicas de ultrasonido empleadas no están siendo suficientemente agresivas para lograr la extracción total del diesel añadido inicialmente a las muestras de suelo.

Experimento XIX. Determinación de la eficiencia del procedimiento de extracción con ultrasonificación a 260 watts, en suelos contaminados artificialmente con diesel y añejados por 8 meses, en función de tiempo de sonificación y volumen de hexano.

Se pesaron 10 g de suelo (A1) por cuadruplicado en matraces de bola y se secaron químicamente con 10 g de Na₂SO₄. Se extrajeron con hexano en baño ultrasónico a 260 watts. Cada muestra se extrajo con volúmenes de hexano y tiempos en el baño ultrasónico diferentes, de acuerdo a las siguientes condiciones:

Muestra	Hexano (mL)	Tiempo de sonificación (min)
XIX A	35	25
XIX B	35	40
XIX C	35	60
XIX D	45	25

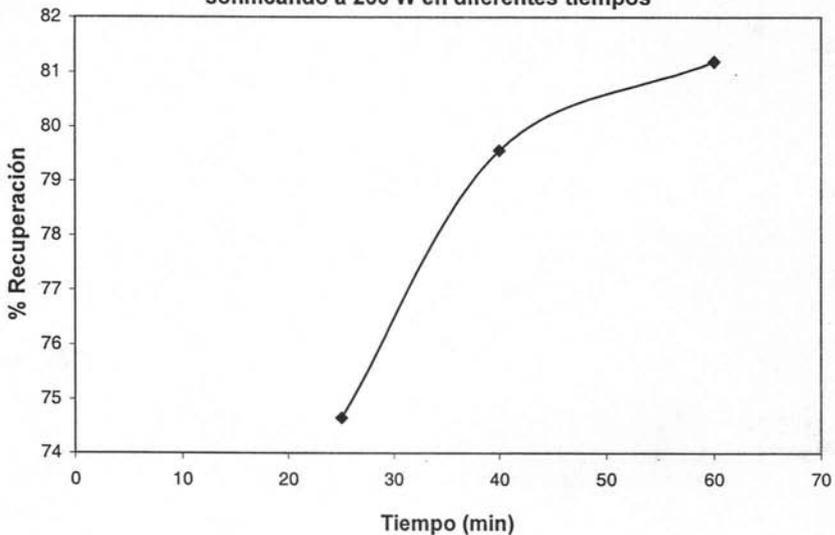
La tabla 21 muestra los % de recuperación para cada condición y en el Apéndice de datos se concentran los datos específicos (Tabla 21b).

Tabla 21. % de Recuperación de estándares del suelo "A1" por el método de extracción con ultrasonido de 260 Watts.

Matraz	Suelo (g)	Matraz vacío (g)	Matraz + P (g)	TPH's (g)	TPH's (mg/kg)	% Recuperación (sobre Conc. real corregida)	Condiciones
XIX A	10.0003	49.3623	49.3699	0.0076	760	74.65	35 mL, 25 min
XIX B	10.0001	47.7231	47.7312	0.0081	810	79.57	35 mL, 40 min
XIX C	10.0003	49.8265	49.8347	0.0083	827	81.20	35 mL, 60 min
XIX D	10.0003	44.7903	44.7978	0.0075	753	74.00	45 mL, 25 min

La gráfica 3 muestra la tendencia creciente de recuperación del analito al aumentar el tiempo de sonificación (según datos de la Tabla 21).

Gráfica 3. % Recuperación de estándares del suelo "A1" sonificando a 260 W en diferentes tiempos



Se observó un aumento en la eficiencia de extracción con el tiempo, pero cuya pendiente gradualmente disminuye. Las nuevas condiciones de mayor

potencia y tiempos de ultrasonido no son capaces de extraer el 100% del diesel agregado a los suelos, sin embargo, es posible que las concentraciones no extraídas correspondan a fracciones de hidrocarburo fuertemente retenidas por la matriz de suelo y por lo tanto menos geo-disponibles en condiciones ambientales. Asimismo, estas fracciones son quizá potencialmente menos peligrosas.

III. d. Determinación de límites de detección (LD) y de cuantificación (LC)

El límite de detección es la concentración mínima de analito o valor de la propiedad que puede ser detectada con confianza por un método (Eurachem, 1998). Esta definición tiene un carácter un tanto operativa pero en general se acepta como LD la señal que se obtiene cuando la desviación estándar del blanco se multiplica 3 veces. En el caso particular de este trabajo, dado que no se tienen estándares de suelos con ausencia total de materia orgánica que sirvieran como blancos adecuados, y a que la detección de TPH's depende del contenido de ésta en el suelo, se toma como LD mínimo aquel dado por la incertidumbre en la balanza empleada, i.e., $s = 0.0005$ g. Por lo tanto, el LD está dado como:

$$\text{L.D.} = + 3 s = + (3) 0.0005 = + 0.0015 \text{ g}$$

$$\text{L.D.} = + 0.0015 \text{ g}$$

Tomando en cuenta que el método requiere de 10 g de suelo, el LD corresponde a $= 150 \text{ mg/kg} = 150 \text{ ppm}$. Cualquier determinación a este valor de TPH's correspondería a una incertidumbre del 30%.

El límite de cuantificación (LC) es la concentración mínima de analito que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión (Eurachem, 1998). El valor operativo de precisión aceptado para este límite es de menor a 20%, y es usual utilizar uno de 10% de incertidumbre. Esto se traduce al valor que da 10 veces la desviación estándar del blanco. Es decir:

$$\text{L.C.} = + 10 s = + (10) 0.0005 = + 0.005 \text{ g}$$

$$\text{L.C.} = + 0.005 \text{ g}$$

Con base en 10 g de muestra de suelo, L.C. = +500 mg/kg.

Estos límites de cuantificación se verán afectados en función del contenido de materia orgánica natural de los suelos, como se mostró con el experimento XVI (Sección III.c.2). Por ejemplo, para un suelo con 4.5% de C orgánico natural, el LC será de 1080 mg/kg, sin embargo para uno con 40% de C orgánico natural, el LC será de 3500 mg/kg.

IV. Conclusiones y Recomendaciones

Se desarrolló un método basado en aquellos reportados por la EPA (EPA Method 9071 B, 1998; EPA Method 1664 A, 1999), para cuantificar Hidrocarburos del Petróleo Totales (TPH's por sus siglas en inglés) en suelos contaminados; parámetro cuya definición operativa en esta tesis es: **Material extraído por hexano similar en composición al diesel y cuantificado gravimétricamente**. Este método simplifica y minimiza el uso de reactivos y equipo complejo, y por lo tanto, es aplicable al mayor número de laboratorios del país con infraestructuras básicas.

Los detalles del método propuesto se resumen en la siguiente tabla:

Propuesta de Método Gravimétrico

Pasos Generales	Específicos	Métodos base	Condiciones
1. Tratamiento de material de vidrio	Lavado y secado	Lineamiento LAFQA ¹ , 9071 B, 1664 A, 8015 C	<ol style="list-style-type: none"> 1. Lavado con Hyclin, 2. Lavado con agua corriente 3. Lavado con agua destilada 4. Secado, mínimo 2 horas, a 105-115°C.
	Conservación	9071 B, 1664 A	Desecador
2. Preparación de reactivos	Sulfato de sodio	9071 B	Secado 400°C /4hrs
3. Preparación de muestras	Secado	9071 B, 418.1, 1664 A	Na ₂ SO ₄ , anhídrido
	Tamizado (Tamaño de partícula)	LAFQA	Tamiz 10 (2.00mm)
4. Extracción	Ultrasonido	3550 C, 8015 C	V ₁ = 35 mL hexano, 25 min
5. Separación de sólidos	Preparación de columnas	Experimental, 9071 B	Algodón
	Lavados	9071 B	1 de 5mL 2 de 10 mL V ₂ = 25 mL V _t = 60 mL

¹ Laboratorio de análisis fisicoquímicos del ambiente, Instituto de Geografía UNAM.

Propuesta de Método Gravimétrico (Continuación)

Pasos Generales	Específicos	Métodos base	Condiciones
6. Separación del extractante	Destilación	Experimental	3 tiempos de 10 min c/u en Rotavapor – Heidolph – T. baño = 40°C T. recirculación = 14°C P vacío prog.= 200 mbares Rotación = 70 rpm Modo= P. auto
	Desecador con vacío	Experimental, 9071 B	30 min: 5 min bomba activa a 22.5 plg Hg, restantes 25 min – bomba apagada, pero sistema cerrado
7. Cuantificación	Gravimetría	Experimental, 9071 B, 1664 A	Pesada de matraces, inmediatamente después del vacío en el desecador

Uno de los pasos de eficiencia que resulta más sensible es la evaporación del disolvente extractante (hexano) puesto que, luego de la extracción, éste se encuentra en gran exceso en comparación con el material extraído de interés (TPH's). Por lo tanto, cantidades de hexano que no se evaporan son la fuente más importante de error relativo. Las condiciones más eficientes encontradas fueron tres tiempos en el rotavapor a una presión programada de 200 mbares, en un baño a 40°C y refrigerante a 14°C, para eliminar el volumen mayoritario de los 60 mL totales de hexano añadidos. Para evaporar el hexano remanente minoritario se encontró alta eficiencia colocando los matraces en un desecador con extracción de vacío (22.5 plg Hg), por 30 minutos.

El interferente más problemático en el método propuesto es la M.O.N. co-extraída con el hexano a las condiciones establecidas. Se encontró, por cromatografía de gases, que estos compuestos poseen una similitud estructural con los componentes del diesel (símil de TPH's), y, por lo tanto, no se logra su separación al pasarlos por una columna de sílica gel, como se recomienda en muchos de los métodos reportados por la EPA. En suelos de contenidos de M.O.N. promedio o menores (<5%), el error cometido es relativamente pequeño

(menor al 11% para contenidos de TPH's mayores a 1000 mg/kg). Para suelos orgánicos de contenidos de M.O.N. arriba de 40%, la co-extracción de componentes similares a los TPH's contaminantes es mucho mayor y la determinación gravimétrica utilizando el método propuesto se vuelve problemática por dos razones principales: la interferencia de los componentes co-extraídos (error por sobreestimación), y una mayor retención potencial de los TPH's por adsorción a la M.O.N. (error por subestimación). Por lo tanto, el método propuesto sólo se recomienda para suelos altamente orgánicos contaminados si se aceptan mayores incertidumbres, y mayores límites de detección en las determinaciones de hidrocarburos.

Finalmente, la extracción recomendada de TPH's por ultrasonido tiene una eficiencia que va del 70% al 90%, dependiendo de la concentración de TPH's, para un suelo con 1.7% de carbono orgánico. Es necesario determinar como varía dicha eficiencia en función del contenido de M.O.N. de los suelos. Las fracciones no extraídas corresponden a cantidades fuertemente retenidas por la M.O.N. pero potencialmente no, o menos, peligrosas. Por lo tanto, el método propuesto es análogo a métodos de determinación semi-totales (e.g., digestiones ácidas de suelos con HNO_3 para la determinación total de metales), pero cuyas fracciones extraídas contienen a los componentes potencialmente más peligrosos, por estar más disponibles para los seres vivos.

Es importante asegurar el mínimo número de transvases del material una vez pesado inicialmente, para evitar pérdidas por adherencia a paredes. En el método planteado aquí se llevó a cabo una sola transferencia del material del suelo extraído.

Las condiciones establecidas de separación del disolvente extractor son válidas únicamente para un total de 60 mL de hexano. Si se requiriera disminuir o aumentar dicho volumen, es necesario realizar pruebas de eficiencia de separación con vacío, como se describen en el experimento XI y anteriores, para encontrar las condiciones adecuadas para cada volumen total de hexano utilizado.

No se recomienda el uso de sonificadores de pistola, en los cuales es necesario sumergir la punta de ésta directamente en la mezcla suelo/extractante,

debido a que la adherencia de material en dicha punta puede constituir una fuente importante de pérdida gravimétrica. Si éste es el único tipo de sonificador con que se cuenta, se recomienda hacer lavados sucesivos de la punta con hexano, pero sin aumentar demasiado el volumen, puesto que el total, incluyendo los lavados de la columna de filtración con algodón, no debe sobrepasar los 60 mL.

Glosario

Analito*: Compuesto o elemento que se desea cuantificar a través de técnicas de química analítica.

Actividades antropogénicas: Acciones llevadas a cabo por el hombre que pueden alterar el estado natural del medio ambiente.

Celita: Ferriato aluminato tetracálcico. $4\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Co-extracción: Extracción de compuesto(s) o elemento(s) químicos conjuntamente con el analito durante su aislamiento de la matriz con disolventes orgánicos.

EPA: Environmental Protection Agency, Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos.

Extractante: Agente químico (compuesto) que separa al analito de la matriz por su mayor afinidad química con éste.

Intemperización: Degradación natural (biótica y/o abiótica) de compuestos en el ambiente, siendo de influencia importante las condiciones como la temperatura y la humedad, y procesos como volatilización y disolución.

Interferente*: Compuesto o elemento químico que por diversas causas provoca una determinación errónea del analito, ya sea por sub- o sobre-determinación.

Límite de cuantificación: Concentración mínima de analito que puede ser determinada por una técnica específica con un nivel aceptable de precisión (generalmente 10%).

Límite de detección: Concentración mínima de analito que puede ser detectada con confianza por una técnica específica.

M.O.N.: Materia orgánica natural.

Matriz*: Conjunto de compuestos y fases que acompañan, o dentro del cual se encuentra, al analito. Se puede describir por su estado físico (e.g., sólida), o por su composición general (e.g., orgánica).

- Método analítico:** Procedimiento de química analítica que describe todos los pasos necesarios para lograr la cuantificación de un analito.
- Método de detección:** Parte del método analítico en el cual se lleva a cabo la detección del analito por medio de su señal de respuesta ante alguna excitación específica frecuentemente por radiación electromagnética o electrónica), y que se relaciona proporcionalmente con la concentración del analito.
- Método gravimétrico:** Técnica física de detección cuantitativa de la concentración de un analito por medición de su peso.
- Remediación*:** Eliminación del peligro causado por un contaminante en un medio específico, con la ayuda de procesos químicos, físicos y/o biológicos.
- Rotavapor:** Equipo de evaporación de disolventes orgánicos que generalmente consiste en un baño de agua a temperatura controlada, rotación de matraz que contiene la sustancia a evaporar, recuperador de vapores: serpentín y matraz(ces) para recibir condensado y bomba de vacío.
- Sílica gel:** Gel poco cristalina de dióxido de silicio utilizada generalmente como adsorbente potente de iones.
- Sonificación*** Tratamiento en el que una suspensión de sólidos se disgrega en sus partículas componentes aplicando ondas de ultrasonido.
- Soxhlet:** Equipo de extracción basado en el principio del sifón que permite lavados continuos para extraer cuantitativamente al analito de interés de una matriz sólida, utilizando disolvente(s) orgánico(s).
- Suelo contaminado:** Suelo con alteraciones en sus características naturales, las cuales pueden repercutir de manera adversa en la salud humana, o de flora y fauna del lugar.
- Tamizado:** Separación por tamaños de partículas de una muestra de sólidos (generalmente suelo) para su análisis adecuado.

TPH's*: "Total Petroleum Hydrocarbons" (Hidrocarburos del petróleo totales), término empleado por la EPA para designar la totalidad de hidrocarburos del petróleo, pero que puede excluir ciertas fracciones difíciles de analizar, dependiendo del método analítico seleccionado.

HEM*: "Hexane Extractable Material"; Material extraíble con hexano, definido en el Método 9071 B de la EPA.

Diesel*: Combustible empleado en máquinas de combustión interna, cuyo intervalo de carbonos está dentro del C9 – C11 (EPA Method 8015 C [2000]) y C10 – C28 (Schwab, 1999).

Sustancias húmicas*: Polímeros complejos de materia orgánica natural de alto peso molecular en suelos, sintetizados por acción microbiológica, y que contienen grupos funcionales polares como carboxilos, fenoles, aminas, etc.

* Tecnicismos utilizados comúnmente en el área de química ambiental.

Bibliografía

- Aguirre, A.; León, F. y Aguilar, A. (2002). Estudios de optimización de la oxidación crómica del carbono orgánico de los suelos. *Terra*, Vol. 21, pp. 21-30.²
- Arce, J. M. (2000). Inducción de la biodegradación de hidrocarburos policíclicos aromáticos en un suelo contaminado artificialmente. UNAM, Tesis de Maestría en Química Ambiental, pp.147.
- Arellano, R. (2000). Análisis de hidrocarburos totales por espectroscopía de infrarrojo en suelos. Estudio de caso: Empresa Minera. UNAM, Tesis de licenciatura en Ingeniería Química, pp. 63.
- BAM (2000). Calibration Standard – SET for the determination of mineral oil hydrocarbons in environmental matrices by means of gas chromatography: BAN KS 5004 Diesel Fuel/Lubricatin Oil (1:1) Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Division 1.2. Berlin, Alemania.
- BAM (2002). Certificado de Material de Referencia BAM UO13, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in soil. Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Division 1.2. Berlin, Alemania.
- Calabrese, E. J., y Kostecki, P.T. (1990). Petroleum Contaminated Soils. Vol. 2, 2nd. Ed., Lewis Publishers. Chelsea, Michigan, U.S.A. p. 98.
- CHRIS (Chemical Hazard Response Information System) (1991). Hazardous Chemical Data Manual. U.S. Department of Transportation; United States Coast Guard.
- DCEMS (Determinación de conductividad eléctrica en muestras sólidas, LAFQA) (1996). SSSA Book Series No. 5, parte III. Cap. 14, pp. 417-434.

² La referencia de las páginas consultadas es de la siguiente manera: Si la abreviación "pp" aparece antes del número de páginas, se refiere a que es el intervalo o las páginas específicamente consultadas. Cuando la abreviación "pp" aparece después del número de páginas, se refiere al total de páginas del documento o del libro.

- EPA Method 418.1 (1978). Petroleum Hydrocarbons, Total Recoverable (spectrophotometric, Infrared). EPA-600/4-79-020 Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. Buzzards Bay, MA. 23 pp.
- EPA Method 1664 A (1999). n-Hexane Extractable Material (HEM; Oil & Grease) and Silica Gel Treated N-Hexane Extractable Material (SGT-HEM, non-polar material) by Extraction and Gravimetry. United States Environmental Protection Agency, Office of Water, EPA-821-R-98-002, Washington, D.C. 23 pp.
- EPA Method 3550 B (1996). Ultrasonic Extraction. United States Environmental Protection Agency, SW-846 Manual, U.S Government Printing Office, Washington, D.C. 14 pp.
- EPA Method 3630 B (1996). Silica Gel Cleanup. United States Environmental Protection Agency, SW-846 Manual, U.S Government Printing Office, Washington, D.C. 15 pp.
- EPA Method 4030 (1996). Soil screening for petroleum hydrocarbons by Immunoassay. United States Environmental Protection Agency, SW-846 Manual, U.S Government Printing Office, Washington, D.C. 17 pp.
- EPA Method 8015 C (2000). Nonhalogenated Organics using GC/FID. United States Environmental Protection Agency, SW-846 Manual, U.S Government Printing Office, Washington, D.C. 33 pp.
- EPA Method 8440 (1996). Total Recoverable Petroleum Hydrocarbons by Infrared Spectrophotometry. United States Environmental Protection Agency, SW-846 Manual, U.S Government Printing Office, Washington, D.C. 8 pp.
- EPA Method 9045 C (1995). pH en suelos y residuos sólidos. United States Environmental Protection Agency, U.S Government Printing Office, Washington, D.C. 10 pp.

- EPA Method 9071 B (1998). n-Hexane Extractable Material (HEM) for sludge, sediment, and solid samples. United States Environmental Protection Agency, SW-846 Manual, U.S Government Printing Office, Washington, D.C. 13 pp.
- Essington, M.E. (2004). Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach. CRC Press LLC, U.S.A. pp. 129.
- Eurachem (1998). Métodos analíticos adecuados a su propósito. Guía de laboratorio para validación de métodos y tópicos relacionados. Traducido por CENAM.
- IARC [International Agency for Resarch on Cancer] (1989a). Gasoline. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Occupational Exposures in Petroleum Refining; Crude Oil and Major Petroleum Fuels. Vol. 45; IARC, World Health Organization. pp. 159-201.
- IARC [International Agency for Resarch on Cancer] (1989b). Jet Fuel. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Occupational Exposures in Petroleum Refining; Crude Oil and Major Petroleum Fuels. Vol. 45; IARC, World Health Organization. pp. 203-218.
- MDEP [Massachusetts Department of Environmental Protection] (1994). Interim final petroleum report: Development of health-bases alternative to the total petroleum hydrocarbon (TPH) parameter. Boston, MA y ABB Environmental Services, Inc. Wakefield, MA., 55 pp.
- Miller C.E., L.M. Turk, H.D. Foth, (1982). Fundamentos de la ciencia del suelo. Ed. 6°, CECSA, México, D.F. 435 pp.
- OPPT [Office of pollution prevention and toxics] (1994). Chemicals in the environment: Freon 113 (CAS No. 76-13-1) United States Environmental Protection Agency, http://www.epa.gov/opptintr/chemfact/f_freon.txt.
- Ortiz, R. (2001). Migración de hidrocarburos en suelos orgánicos cercanos a sitios de explotación petrolera en el Distrito de Agua Dulce, Tabasco. UNAM, Tesis de maestría en Ciencias (Edafología).

- Page, H.J. (1930). *Journal of agricultural science*, **20**, 455.
- Santoyo, L. A. (2002). Manual para un curso de técnicas de restauración de suelos contaminados. UNAM, Tesis de licenciatura en Ingeniería Química, pp. 195.
- Schnitzer, M y Khan, S.U. (1978). Soil Organic Matter. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands. 319 pp.
- Simonzhakor, V; Idem, R. (2003). Crude Oil Chemistry. Marcel Dekker, Inc. U.S.A. pp. 33 –37.
- Stevenson, F.J. (1994). "Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reaction" 2nd. Ed., John Wiley & Sons, Inc., N.Y., U.S.A., pag. 29, 31-32.
- Swab, A.; Su, J; Wetzel, S; Pekarek, S y Banks, M. (1999). Extraction of Petroleum Hydrocarbons from Soil by Mechanical Shaking. *Environ. Sci. Technol*, **33**, p. 1941
- Waksman, S.A. (1936). Humus, Williams and Wilkins, Baltimore. 346 pp.
- Weisman, W. (editor) (1998). Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media. Vol. 1. Prepared by Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group. Ari Force Research Laboratory, Operational Toxicology Branch. Amherst Scientific Publishers; Amherst, MA, USA. pp. 20 – 21.
- Xie, G.; Barcelona, M. y Fang, J. (1999). Quantification and Interpretation of Total Petroleum Hydrocarbons in Sediment Samples by a GC/MS Method and Comparison with EP 418.1 and a Rapid Field Method. *Analytical Chemistry*, Vol. 71, No. 9. pp. 1899-1904.

Apéndice de datos

Tabla 12 b Experimentos de recuperación de 0.6 g de diesel y 60 mL de hexano con tres tiempos de rotavapor y a diferentes condiciones adicionales

Experimento IV

Matraz Final	Pesada matraz final, (g)			DPR	Peso Promedio, (g)	Pesada matraz final + P			DPR	Peso Promedio, (g)
	1	2	3			1	2	3		
IV A	44.9729	44.9728	44.9727	0.0002	44.9728	45.732	45.7315	45.731	0.0009	45.7315
IV B	45.7104	45.7103	45.7103	0.0002	45.7103	46.4256	46.4252	46.4248	0.0009	46.4252

Muestra	Suelo, (g)	Diesel, (g)	Matraz vacío Peso promedio, (g)	Matraz + P Peso promedio, (g)	Diesel, (g) Recuperado	Diesel, (mg/kg) Recuperado	% Recuperación	% Recup. promedio	60 mL hexano	Rota vapor
	Teórico	real								
IV A	10	0.6058	44.9728	45.7315	0.7587	75,870.0	125.2	121.9	si	si
IV B	10	0.6026	45.7103	46.4252	0.7149	71,486.7	118.6		si	si

Experimento V

Matraz Final	Pesada matraz final, (g)			DPR	Peso Promedio, (g)	Pesada matraz final + P			DPR	Peso Promedio, (g)
	1	2	3			1	2	3		
V A	44.5552	44.5552	44.5551	0.0002	44.5552	45.2831	45.2828	45.2823	0.0004	45.2827
V B	49.4525	49.4524	49.4523	0.0002	49.4524	50.1556	50.1551	50.1547	0.0005	50.1551

Muestra	Suelo, (g)	Diesel, (g)	Matraz vacío Peso promedio, (g)	Matraz + P Peso promedio, (g)	Diesel, (g) Recuperado	Diesel, (mg/kg) Recuperado	% Recuperación	% Recup. promedio	60 mL hexano	Rota vapor
	Teórico	real								
V A	10	0.6084	44.5552	45.2827	0.7276	72,756.7	119.6	117.6	si	si
- V B	10	0.6085	45.4524	50.1551	0.7027	70,273.3	115.5		si	si

Tabla 12b Experimentos de recuperación de 0.6 g de diesel y 60 mL de hexano con tres tiempos de rotavapor y a diferentes condiciones adicionales (continuación)

Experimento VI

Matraz final	Pesada matraz final, (g)			DPR	Peso Promedio, (g)	Pesada matraz final + P			DPR	Peso Promedio, (g)
	1	2	3			1	2	3		
VI A	45.7106	45.7103	45.7102	0.0002	45.7104	46.5054	46.5049	46.5043	0.0006	46.5049
VI B	47.6033	47.6031	47.6030	0.0002	47.6031	48.4322	48.4317	48.4312	0.0005	48.4317

Muestra	Suelo, (g) Teórico	Diesel, (g) real	Matraz vacío Peso promedio, (g)	Matraz + P Peso promedio, (g)	Diesel, (g) Recuperado	Diesel, (mg/kg) Recuperado	% Recuperación	% Recup. promedio	60 mL hexano	Rota vapor
VI A	10	0.6125	45.7104	46.5049	0.7945	79,450	129.7	132.0	si	si
VI B	10	0.6168	47.6031	48.4317	0.8286	82,857	134.3		si	si

Experimento VII

Muestra	Suelo, (g) teórico	Diesel, (g) real	Matraz vacío (g)	Matraz + P (g)	Diesel, g Recuperado	Diesel, mg/kg Recuperado	% Recuperación	% Recup. promedio	60 mL hexano	Rota vapor
VII A	10	0.6038	45.7105	46.4684	0.7579	75,790	125.5	119.1	si	si
VII B	10	0.6001	49.4528	50.1284	0.6756	67,560	112.6		si	si

Experimento VIII

Muestra	Suelo, (g) teórico	Diesel, (g) real	Matraz vacío (g)	Matraz + P (g)	Diesel, (g) Recuperado	Diesel, (mg/kg) Recuperado	% Recuperación	% Recup. promedio	60 mL hexano	Rota vapor
VIII A	10	0.6263	45.3943	45.4328	0.6648	66,480	106.1	107.5	si	si
VIII B	10	0.6563	46.3667	46.4244	0.7140	71,400	108.8		si	si

Tabla 12b Experimentos de recuperación de 0.6 g de diesel y 60 mL de hexano con tres tiempos de rotavapor y a diferentes condiciones adicionales (continuación)

Experimento IX

Matraz final	Pesada matraz final, (g)			DPR	Peso Promedio, (g)	Pesada matraz final + P, (g)			DPR	Peso Promedio, (g)
	1	2	3			1	2	3		
IX A	60.4301	60.4298	60.4298	0.0002	60.4299	61.1146	61.1142	61.1138	0.0004	61.1142
IX B	49.8292	49.8291	49.8291	0.0001	49.8291	50.5272	50.5266	50.5263	0.0005	50.5267

Muestra	Suelo, (g) teórico	Diesel, (g) real	Matraz vacío (g)	Matraz + P (g)	Diesel, (g) Recuperado	Diesel, (mg/kg) Recuperado	% Recuperación	% Recup. promedio	60 mL hexano	Rota vapor
IX A	10	0.6078	60.4299	61.1142	0.6843	68,430	112.6	112.6	si	si
IX B	10	0.6192	49.8291	50.5267	0.6976	69,757	112.7		si	si

Experimento X

Matraz final	Pesada matraz final, (g)			DPR	Peso Promedio, (g)	Pesada matraz final + P			DPR	Peso Promedio, (g)
	1	2	3			1	2	3		
X A	47.7249	47.7247	47.7247	0.0001	47.7248	48.4985	48.4980	48.4972	0.0007	48.4979
X B	45.7069	45.7069	45.7067	0.0001	45.7068	46.4167	46.4161	46.4156	0.0006	46.4161

Muestra	Suelo, (g) teórico	Diesel, (g) real	Matraz vacío (g)	Matraz + P (g)	Diesel, (g) Recuperado	Diesel, (mg/kg) Recuperado	% Recuperación	% Recup. promedio	60 mL hexano	Rota vapor
X A	10	0.6405	47.7248	48.4979	0.7731	77,313	120.7	116.1	si	si
X B	10	0.6361	45.7068	46.4161	0.7093	70,930	111.5		si	si

Tabla 12b Experimentos de recuperación de 0.6 g de diesel y 60 mL de hexano con tres tiempos de rotavapor y a diferentes condiciones adicionales (continuación)

Experimento IX

Matraz final	Pesada matraz final, (g)			DPR	Peso Promedio, (g)	Pesada matraz final + P, (g)			DPR	Peso Promedio, (g)
	1	2	3			1	2	3		
IX A	60.4301	60.4298	60.4298	0.0002	60.4299	61.1146	61.1142	61.1138	0.0004	61.1142
IX B	49.8292	49.8291	49.8291	0.0001	49.8291	50.5272	50.5266	50.5263	0.0005	50.5267

Muestra	Suelo, (g) teórico	Diesel, (g) real	Matraz vacío (g)	Matraz + P (g)	Diesel, (g) Recuperado	Diesel, (mg/kg) Recuperado	% Recuperación	% Recup. promedio	60 mL hexano	Rota vapor
IX A	10	0.6078	60.4299	61.1142	0.6843	68,430	112.6	112.6	si	si
IX B	10	0.6192	49.8291	50.5267	0.6976	69,757	112.7		si	si

Experimento X

Matraz final	Pesada matraz final, (g)			DPR	Peso Promedio, (g)	Pesada matraz final + P			DPR	Peso Promedio, (g)
	1	2	3			1	2	3		
X A	47.7249	47.7247	47.7247	0.0001	47.7248	48.4985	48.4980	48.4972	0.0007	48.4979
X B	45.7069	45.7069	45.7067	0.0001	45.7068	46.4167	46.4161	46.4156	0.0006	46.4161

Muestra	Suelo, (g) teórico	Diesel, (g) real	Matraz vacío (g)	Matraz + P (g)	Diesel, (g) Recuperado	Diesel, (mg/kg) Recuperado	% Recuperación	% Recup. promedio	60 mL hexano	Rota vapor
X A	10	0.6405	47.7248	48.4979	0.7731	77,313	120.7	116.1	si	si
X B	10	0.6361	45.7068	46.4161	0.7093	70,930	111.5		si	si

Tabla 12b Experimentos de recuperación de 0.6 g de diesel y 60 mL de hexano con tres tiempos de rotavapor y a diferentes condiciones adicionales (continuación)

Experimento XI

Matraz final	Pesada matraz final, (g)			DPR	Peso Promedio, (g)	Pesada matraz final + P, (g)			DPR	Peso Promedio, (g)
	1	2	3			1	2	3		
XI A	44.8624	44.8623	44.8621	0.0001	44.8623	45.4733	45.4733	45.4731	0.0001	45.4732
XI B	49.2294	49.2293	49.2291	0.0001	49.2293	49.8421	49.8419	49.8417	0.0001	49.8419

Muestra	Suelo, (g) Teórico	Diesel, (g) real	Matraz vacío Peso promedio, (g)	Matraz + P Peso promedio, (g)	Diesel, (g) Recuperado	Diesel, (mg/kg) Recuperado	% Recuperación	% Recup. promedio	60 mL hexano	Rota vapor
IX A	10	0.6106	44.8623	45.4732	0.6110	61,097	100.1	100.2	si	si
IX B	10	0.6103	47.2293	49.8419	0.6126	61,263	100.4		si	si

Experimento XII

Matraz final	Pesada matraz final, (g)			DPR	Peso Promedio, (g)	Pesada matraz final + P, (g)			DPR	Peso Promedio, (g)
	1	2	3			1	2	3		
XII A	45.7068	45.7067	45.7066	0.0001	45.7067	46.3177	46.3176	46.3175	0.0001	46.3176
XII B	44.9697	44.9696	44.9696	0.0001	44.9696	45.5660	45.5658	45.5658	0.0001	45.5659

Muestra	Suelo, (g) Teórico	Diesel, (g) real	Matraz vacío Peso promedio, (g)	Matraz + P Peso promedio, (g)	Diesel, (g) Recuperado	Diesel, (mg/kg) Recuperado	% Recuperación	% Recup. promedio	60 mL hexano	Rota vapor
XII A	10	0.6187	45.7067	46.3176	0.6109	61,090	98.7	98.9	si	si
XII B	10	0.6018	44.9696	45.5659	0.5962	59,623	99.1		si	si

Tabla 16 b Cuantificación de la materia orgánica extraída con hexano de suelos no contaminados.

Experimento XIII

Matraz final	Pesada matraz final, (g)			DPR	Peso Promedio, (g)	Pesada matraz final + P, (g)			DPR	Peso Promedio, (g)
	1	2	3			1	2	3		
Abonada										
XIII A	49.2319	49.2318	49.2317	0.0001	49.2318	49.2327	49.2325	49.2324	0.0002	49.2325
XIII B	48.5568	48.5567	48.5566	0.0001	48.5567	48.5580	48.5578	48.5577	0.0002	48.5578
Vertisol										
XIII C	49.2876	49.2876	49.2874	0.0001	49.2875	49.2891	49.2889	49.2888	0.0002	49.2889
XIII D	44.7733	44.7732	44.7731	0.0001	44.7732	44.7748	44.7747	44.7746	0.0001	44.7747
XIII E	49.3420	49.3419	49.3417	0.0002	49.3419	49.3428	49.3427	49.3424	0.0002	49.3426
XIII F	48.5555	48.5554	48.5553	0.0001	48.5554	48.5564	48.5563	48.5563	0.0001	48.5563
XIII G	45.3162	45.3162	45.3160	0.0001	45.3161	45.317	45.317	45.3169	0.0001	45.3170
Salino Sódico										
XIII E	48.9489	48.9488	48.9486	0.0002	48.9488	48.9492	48.9489	48.9489	0.0002	48.9490
XIII F	49.3652	49.3651	49.3651	0.0001	49.3651	49.3656	49.3655	49.3654	0.0001	49.3655
Rojizo										
XIII G	44.7647	44.7647	44.7646	0.0001	44.7647	44.7657	44.7655	44.7654	0.0002	44.7655
XIII H	45.3174	45.3174	45.3174	0.0000	45.3174	45.3182	45.318	45.3179	0.0002	45.3180

Tabla 17b Retención de diesel en columna de sílica gel.

Experimento XIV

Matraz final	Pesada matraz final, (g)			DPR	Peso Promedio, (g)	Pesada matraz final + P, (g)			DPR	Peso Promedio, (g)
	1	2	3			1	2	3		
XIV A	50.0115	50.0114	50.0113	0.0001	50.0114	50.6009	50.6008	50.6007	0.0001	50.6008
XIV B	45.7050	45.7048	45.7048	0.0001	45.7049	46.2927	46.2924	46.2923	0.0002	46.2925

Muestra	Suelo, (g) Teórico	Diesel, (g) real	Matraz vacío Peso promedio, (g)	Matraz + P Peso promedio, (g)	Diesel, (g) Recuperado	Diesel, (mg/kg) Recuperado	% Recuperación	% Recup. promedio	60 mL hexano	Rota vapor
XIV A	10	0.6079	50.0114	50.6008	0.5894	58,940	97.0	96.7	si	si
XIV B	10	0.6096	45.7049	46.2925	0.5876	58,760	96.4		si	si

Tabla 18b. Retención de materia orgánica en mezcla con diesel al pasar por columna de sílica gel.

Matraz final	Pesada matraz final, (g)			DPR	Peso Promedio, (g)	Pesada matraz final + P, (g)			DPR	Peso Promedio, (g)
	1	2	3			1	2	3		
XVIA	49.8284	49.8282	49.8282	0.0001	49.8283	49.8394	49.8392	49.8391	0.0002	49.8392

Experimento XVI. Cuantificación de la materia orgánica extraída por hexano de suelos con altos contenidos de M.O.N.

Matraz final	Pesada matraz final, (g)			Desv. Estándar	Peso Promedio, (g)	Pesada matraz final + P, (g)			Desv. Estándar	Peso Promedio, (g)
	1	2	3			1	2	3		
Tabasco 1 (40.1 % M.O.N.)										
XVII A	47.7250	47.7247	47.7245	0.0003	47.7247	47.7281	47.7280	47.7280	0.0001	47.7280
XVII B	49.3416	49.3415	49.3413	0.0002	49.3415	47.3453	47.3451	47.3452	0.0001	47.3452
XVII C	49.3638	49.3636	49.3635	0.0002	49.3636	49.3673	49.3672	49.3672	0.0001	49.3672
Tabasco 2 (78.6 % M.O.N.)										
XVII D	44.9687	44.9687	44.9685	0.0001	44.9686	44.9775	44.9774	44.9774	0.0001	44.9774
XVII E	50.2591	50.2588	50.2588	0.0002	50.2589	50.2676	50.2674	50.2672	0.0002	50.2674
XVII F	49.8279	49.8279	49.8277	0.0001	49.8278	49.8357	49.8356	49.8355	0.0001	49.8356

Tipo de suelo	Matraz	Suelo	Matraz vacío, (g)	Matraz + P, (g)	M.O.N., (g)	Desv. Estándar	M.O.N. prom, (g)
Tabasco 1 (40.1 % M.O.N.)	XVII A	10.0000	47.7247	47.7280	0.0033	0.0002	0.0035
	XVII B	10.0004	49.3415	49.3452	0.0037		
	XVII C	10.0003	49.3636	49.3672	0.0036		
Tabasco 2 (78.6 % M.O.N.)	XVII D	10.0004	44.9686	44.9774	0.0088	0.0006	0.0083
	XVII E	10.0003	50.2589	50.2674	0.0085		
	XVII F	10.0003	49.8278	49.8356	0.0077		

Tabla 19b. Preparación de estándares

	1	2	3	Matraz del suelo Antes*, (g)	Desviación Estándar	1	2	3	Matraz del suelo Antes, (g)	Desviación Estándar
A1	103.2218	103.2217	103.2217	103.2217	0.0001	103.2331	103.2329	103.2327	103.2329	0.0002
A2	94.3491	94.3489	94.3488	94.3489	0.0002	94.3581	94.3583	94.3583	94.3582	0.0001
A3	103.0213	103.0212	103.0211	103.0212	0.0001	103.0311	103.0308	103.0307	103.0309	0.0002
A4	103.2877	103.2875	103.2875	103.2876	0.0001	103.2997	103.2997	103.2995	103.2996	0.0001
A5	103.1183	103.1183	103.1182	103.1183	0.0001	103.1297	103.1295	103.1293	103.1295	0.0002

	Matraz del suelo Antes, (g)	Matraz del suelo Después**, (g)	Diferencia (Después- Antes) Suelo retenido en matraces, (g)	Cantidad de suelo Pesado, (g)	Cantidad de suelo corregido (g)	Diesel agregado (g)	Concentración corregida (mg/kg)
A1	103.2217	103.2329	0.0112	100.0006	99.9894	0.1018	1,018
A2	94.3489	94.3582	0.0093	100.0007	99.9914	0.2135	2,135
A3	103.0212	103.0309	0.0097	100.0007	99.9910	2.0101	20,103
A4	103.2876	103.2996	0.0121	100.0000	99.9879	10.0100	100,112
A5	103.1183	103.1295	0.0112	100.0003	99.9891	0	0

* "Antes": Se refiere al matraz limpio.

***"Después": Se refiere al matraz después de haber retirado el suelo que en él se preparó. Es decir, es el peso del matraz más la cantidad de suelo que probablemente quedó pegado en las paredes del matraz.

Tabla 19b. Preparación de estándares (continuación)

	1	2	3	Matraz del suelo Antes, (g)	Desviación Estándar	1	2	3	Matraz del suelo Antes, (g)	Desviación Estándar
P1	103.1616	103.1615	103.1614	103.1615	0.0002	103.1705	103.1704	103.1702	103.1704	0.0002
P2	104.0906	104.0905	104.0904	104.0905	0.0003	104.0990	104.099	104.0989	104.0990	0.0001
P3	101.0398	101.0397	101.0396	101.0397	0.0002	101.0481	101.0479	101.0476	101.0479	0.0003
P4	99.7794	99.7794	99.7793	99.7794	0.0001	99.7865	99.7863	99.7859	99.7862	0.0003
P5	95.8945	95.8945	95.8944	95.8945	0.0001	95.9009	95.9006	95.9004	95.9006	0.0003

	Matraz del suelo Antes, (g)	Matraz del suelo Después, (g)	Diferencia (Después- Antes) Suelo retenido en matraces, (g)	Cantidad de suelo Pesado, (g)	Cantidad de suelo corregido (g)	Diesel agregado (g)	Concentración corregida (mg/kg)
P1	83.0481	83.0564	0.0083	100.0002	99.9919	0.1018	1,018
P2	92.0268	92.0344	0.0076	100.0005	99.9929	0.2135	2,135
P3	85.0224	85.0306	0.0082	100.0009	99.9927	2.0101	20,102
P4	92.1962	92.2032	0.0070	100.0001	99.9931	10.0100	100,107
P5	95.8945	95.9006	0.0062	100.0000	99.9938	0	0

Tabla 19b. Preparación de estándares (continuación)

	1	2	3	Matraz del suelo Antes, (g)	Desviación Estándar	1	2	3	Matraz del suelo Después, (g)	Desviación Estándar
S1	103.0192	103.0187	103.0186	103.0188	0.0003	103.0335	103.0331	103.0329	103.0332	0.0003
S2	103.3029	103.3027	103.3026	103.3027	0.0002	103.314	103.3138	103.3134	103.3137	0.0003
S3	98.2935	98.2934	98.2933	98.2934	0.0001	98.3044	98.3042	98.304	98.3042	0.0002
S4	98.6446	98.6450	98.6448	98.6448	0.0002	98.6551	98.6548	98.6547	98.6549	0.0002
S5	102.2193	102.2190	102.2188	102.2190	0.0003	102.2337	102.2333	102.233	102.2333	0.0004

	Matraz del suelo Antes, (g)	Matraz del suelo Después, (g)	Diferencia (Después- Antes) Suelo retenido en matraces, (g)	Cantidad de suelo pesado (g)	Cantidad de suelo corregido (g)	Diesel agregado (g)	Concentración real corregida (mg/kg)
S1	103.0188	103.0332	0.0143	100.0000	99.9857	0.1018	1,018
S2	103.3027	103.3137	0.0110	100.0006	99.9896	0.2135	2,135
S3	98.2934	98.3042	0.0108	100.0005	99.9897	2.0101	20,103
S4	98.6448	98.6549	0.0101	100.0006	99.9905	10.0100	100,109
S5	102.2190	102.2333	0.0143	100.0008	99.9865	0	0

Tabla 19b. Preparación de estándares (continuación)

	1	2	3	Matraz del suelo Antes, (g)	Desviación Estándar	1	2	3	Matraz del suelo Después, (g)	Desviación Estándar
V1	101.0566	101.0569	101.0567	101.0567	0.0002	101.0695	101.0695	101.0694	101.0695	0.0001
V2	94.31	94.31	94.3098	94.3099	0.0001	94.3202	94.3202	94.32	94.3201	0.0001
V3	98.166	98.1659	98.1658	98.1659	0.0001	98.1757	98.1755	98.1754	98.1755	0.0002
V4	103.1119	103.1116	103.1115	103.1117	0.0002	103.1222	103.1222	103.1222	103.1222	0.0000
V5	99.7796	99.7796	99.7795	99.7796	0.0001	99.7869	99.7867	99.7866	99.7867	0.0002

	Matraz del suelo Antes, (g)	Matraz del suelo Después, (g)	Diferencia (Después-Antes) Suelo retenido en matraces, (g)	Cantidad de suelo Pesado, (g)	Cantidad corregida de suelo (g)	Diesel agregado (g)	Concentración corregida (mg/kg)
V1	83.0481	83.0564	0.0083	100.0002	99.9919	0.1018	1,018
V2	92.0268	92.0344	0.0076	100.0005	99.9929	0.2135	2,135
V3	85.0224	85.0306	0.0082	100.0009	99.9927	2.0101	20,102
V4	92.1962	92.2032	0.0070	100.0001	99.9931	10.0100	100,107
V5	95.8945	95.9006	0.0062	100.0000	99.9938	0	0

Tabla 20b. Extracción de estándares

Suelo problema: A1

Matraz final	1	2	3	Matraz vacío (g)	Desviación Estándar	1	2	3	Matraz + P (g)	Desviación Estándar
XVII A1 - A	44.7909	44.7908	44.7907	44.7908	0.0001	44.7982	44.7981	44.7981	44.7981	0.0001
XVII A1 - B	49.2299	49.2298	49.2297	49.2298	0.0001	49.2373	49.2371	49.2371	49.2372	0.0001
XVII A1 - C	48.9468	48.9467	48.9465	48.9467	0.0002	48.9541	48.9540	48.9539	48.9540	0.0001

Concentración real: 1, 018 mg/kg

Concentración real corregida: 1, 018 mg/kg

Matraz final	Suelo (g)	Matraz vacío (g)	Matraz + P (g)	TPH's (g)	TPH's (mg/kg)	% Recuperación (sobre conc. corregida)	% Recup. promedio	Desv. Est. (%)	TPH's, prom (mg/kg)	Desv. Est. (mg/kg)
XVII A1 - A	10.0002	44.7908	44.7981	0.0073	733	72.04	72.14	0.19	734	2
XVII A1 - B	10.0001	49.2298	49.2372	0.0074	737	72.36				
XVII A1 - C	10.0003	48.9467	48.9540	0.0073	733	72.03				

Suelo problema: A2

Matraz final	1	2	3	Matraz vacío (g)	Desviación Estándar	1	2	3	Matraz + P (g)	Desviación Estándar
XVII A2 - A	49.2861	49.2860	49.2858	49.2860	0.0002	49.3003	49.3003	49.3002	49.3003	0.0001
XVII A2 - B	49.7354	49.7352	49.7352	49.7353	0.0001	49.7503	49.7500	49.7499	49.7501	0.0002
XVII A2 - C	44.7719	44.7716	44.7715	44.7717	0.0002	44.7864	44.7862	44.7861	44.7862	0.0002

Tabla 20b. Extracción de estándares (continuación)

Concentración real: 2, 135 mg/kg
 Concentración real corregida: 2, 135 mg/kg

Matraz final	Suelo (g)	Matraz vacío (g)	Matraz + P (g)	TPH's (g)	TPH's (mg/kg)	% Recuperación (sobre conc. corregida)	% Recup. promedio	Desv. Est. (%)	TPH's, prom (mg/kg)	Desv. Est. (mg/kg)
XVII A2 - A	10.0001	49.2860	49.3003	0.0143	1,430	66.98	68.18	1.17	1,456	25
XVII A2 - B	10.0001	49.7353	49.7501	0.0148	1,480	69.32				
XVII A2 - C	10.0001	44.7717	44.7862	0.0146	1,457	68.23				

Suelo problema: A3

Matraz final	1	2	3	Matraz vacío (g)	Desviación Estándar	1	2	3	Matraz + P (g)	Desviación Estándar
XVII A3 - A	47.6031	47.6031	47.6029	47.6030	0.0001	47.7752	47.7750	47.7749	47.7750	0.0002
XVII A3 - B	48.3332	48.3330	48.3329	48.3330	0.0002	48.5062	48.5060	48.5059	48.5060	0.0002
XVII A3 - C	44.7631	44.7630	44.7628	44.7630	0.0002	44.9349	44.9348	44.9347	44.9348	0.0001

Concentración real: 20, 101 mg/kg
 Concentración real corregida: 20, 103 mg/kg

Matraz final	Suelo (g)	Matraz vacío (g)	Matraz + P (g)	TPH's (g)	TPH's (mg/kg)	% Recuperación (sobre conc. corregida)	% Recup. promedio	Desv. Est. (%)	TPH's, prom (mg/kg)	Desv. Est. (mg/kg)
XVII A3 - A	10.0000	47.6030	47.7750	0.1720	17,200	85.56	85.70	0.31	17,228	63
XVII A3 - B	10.0000	48.3330	48.5060	0.1730	17,300	86.06				
XVII A3 - C	10.0000	44.7630	44.9348	0.1718	17,183	85.48				

Tabla 20b. Extracción de estándares (continuación)

Suelo problema: A4

Matraz final	1	2	3	Matraz vacío (g)	Desviación Estándar	1	2	3	Matraz + P (g)	Desviación Estándar
XVII A4 - A	45.7055	45.7055	45.7053	45.7054	0.0001	46.6239	46.6234	46.6230	46.6234	0.0005
XVII A4 - B	50.0121	50.0119	50.0119	50.0120	0.0001	50.8852	50.8849	50.8846	50.8849	0.0003
XVII A4 - C	48.555	48.5549	48.5548	48.5549	0.0001	49.4700	49.4696	49.4693	49.4696	0.0004

Concentración real: 100, 100 mg/kg

Concentración real corregida: 100, 112 mg/kg

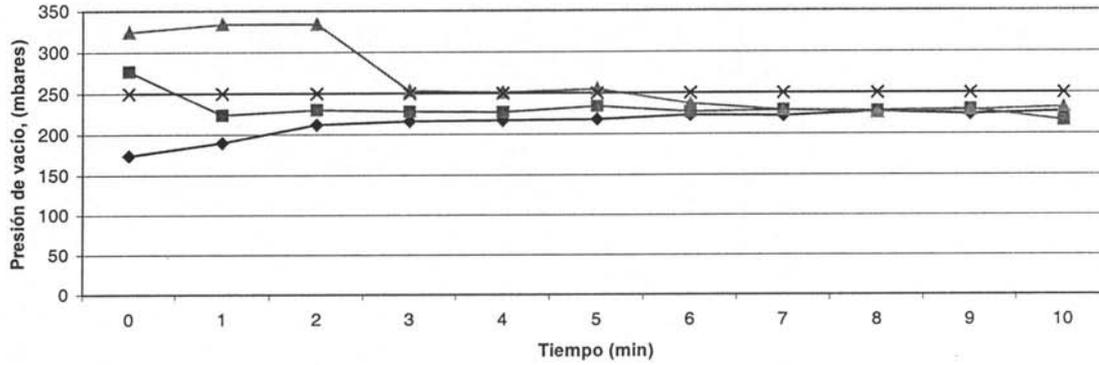
Matraz final	Suelo (g)	Matraz vacío (g)	Matraz + P (g)	TPH's (g)	TPH's (mg/kg)	% Recuperación (sobre conc. corregida)	% Recup. promedio	Desv. Est. (%)	TPH's, prom (mg/kg)	Desv. Est. (mg/kg)
XVII A4 - A	10.0001	45.7054	46.6234	0.9180	91,799	91,696	90,088	2.51	90,189	2513
XVII A4 - B	10.0000	50.0120	50.8849	0.8729	87,293	87,196				
XVII A4 - C	10.0000	48.5549	49.4696	0.9147	91,473	91,371				

Tabla 21 b. Extracción de estándar A1, con Sonificación a 260 Watts

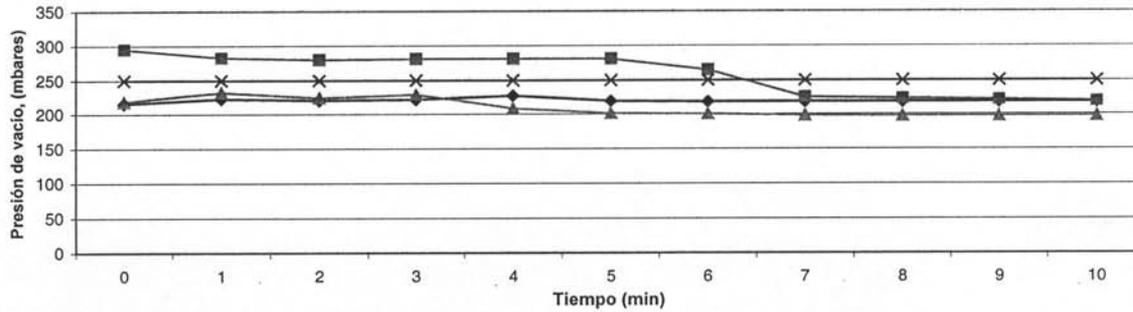
Matraz final	1	2	3	Matraz vacío (g)	Desviación Estándar	1	2	3	Matraz + P (g)	Desviación Estándar
XIX A	49.3623	49.3623	49.3623	49.3623	0.0000	49.3701	49.3698	49.3698	49.3699	0.0002
XIX B	47.7232	47.7230	47.7230	47.7231	0.0001	47.7314	47.7311	47.7310	47.7312	0.0002
XIX C	49.8265	49.8265	49.8264	49.8265	0.0001	49.8349	49.8347	49.8346	49.8347	0.0002
XIX D	44.7904	44.7903	44.7902	44.7903	0.0001	44.7980	44.7978	44.7977	44.7978	0.0002

“Desempeño de rotavapor a P. prog 250 mbares”

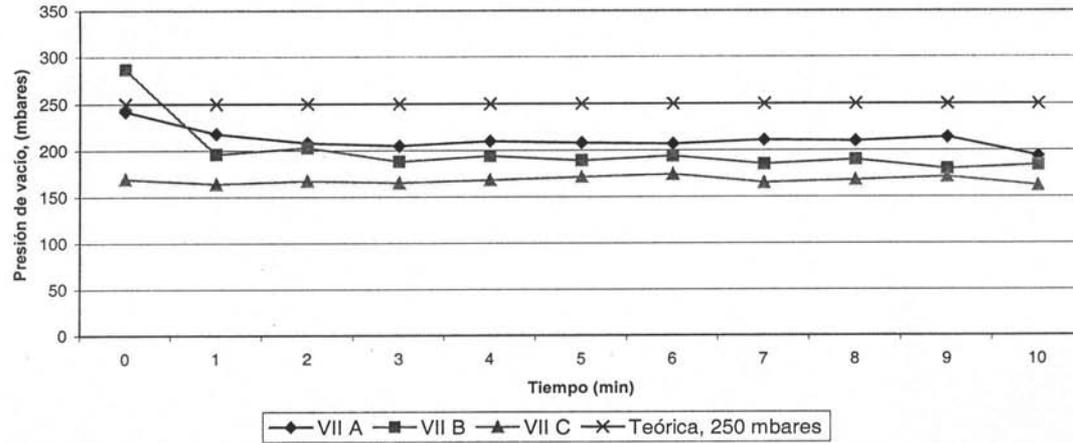
Gráfica 1a. Primer Tiempo



Gráfica 1b. Segundo Tiempo

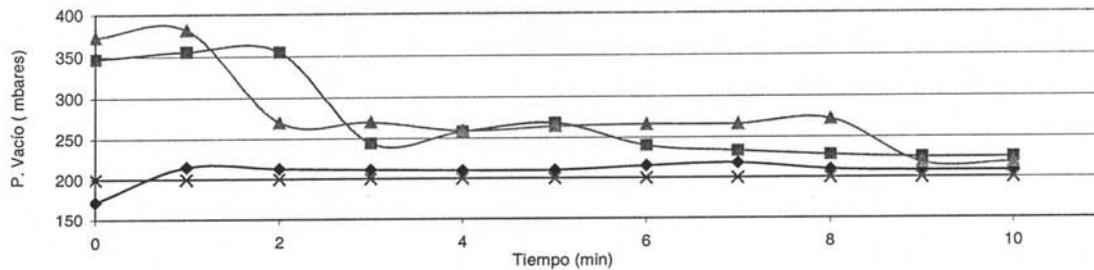


Gráfica 1c. Tercer Tiempo

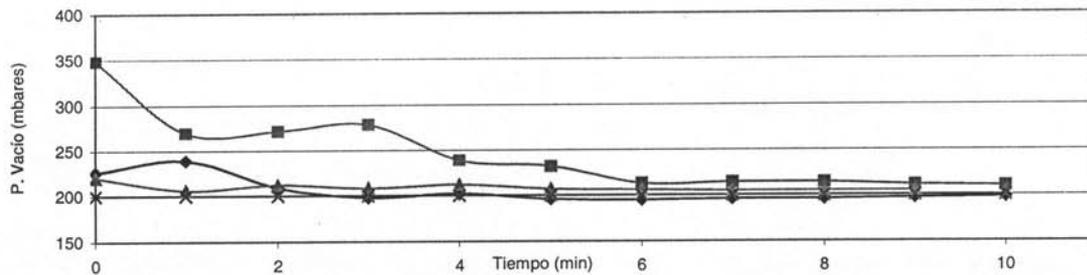


“Desempeño de rotavapor a P. prog 200 mbares”

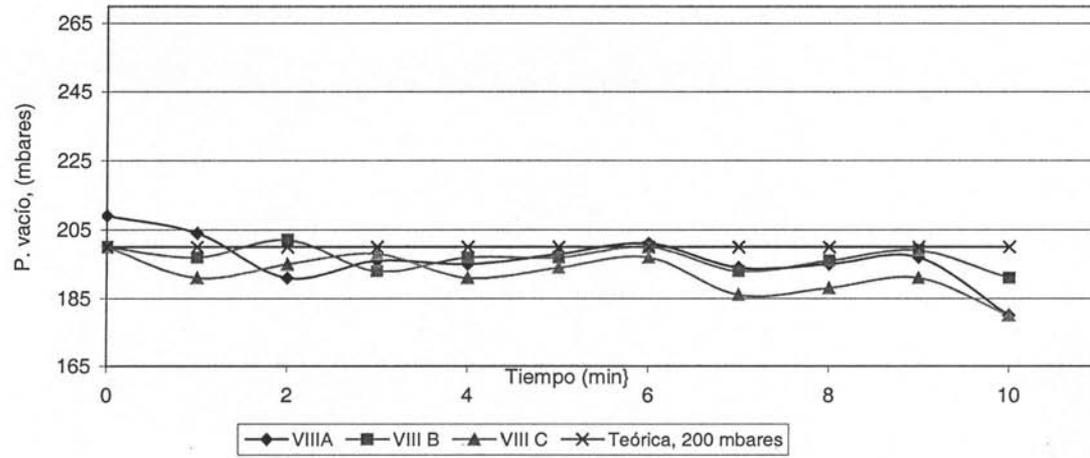
Gráfica 2a. Primer Tiempo



Gráfica 2b. Segundo Tiempo

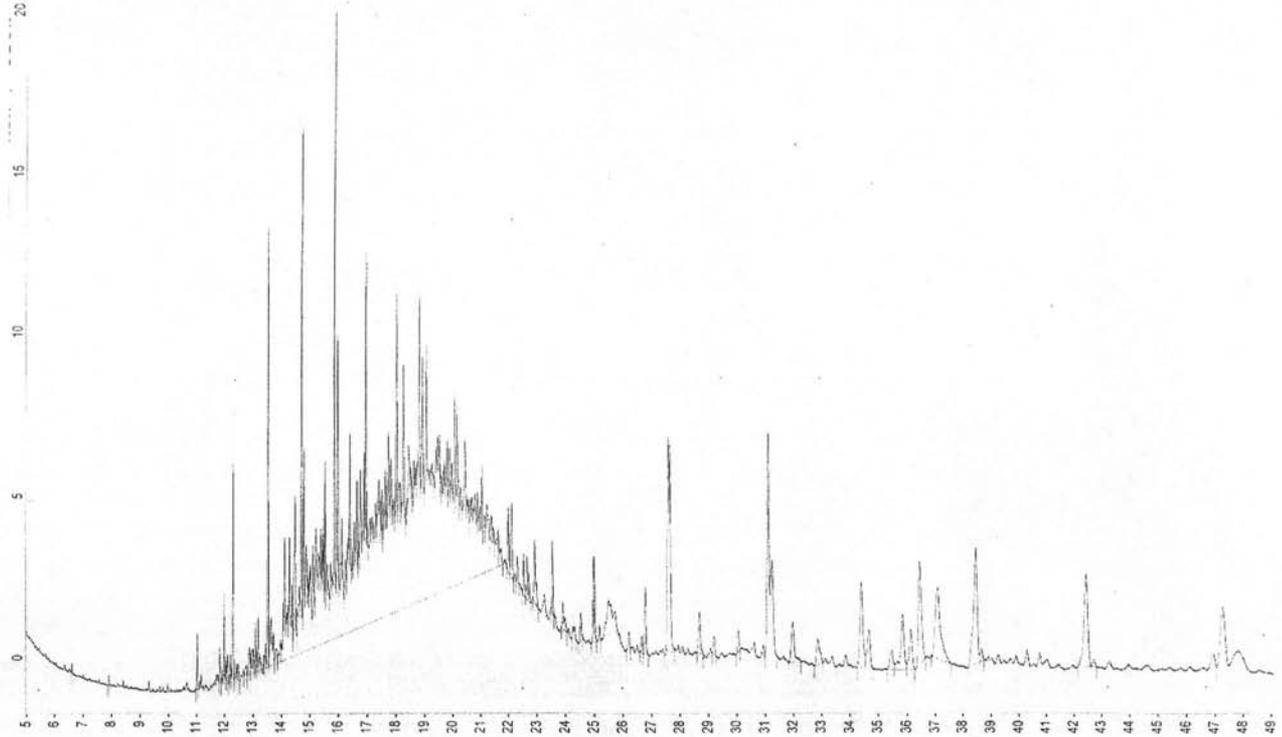


Gráfica 2c. Tercer Tiempo



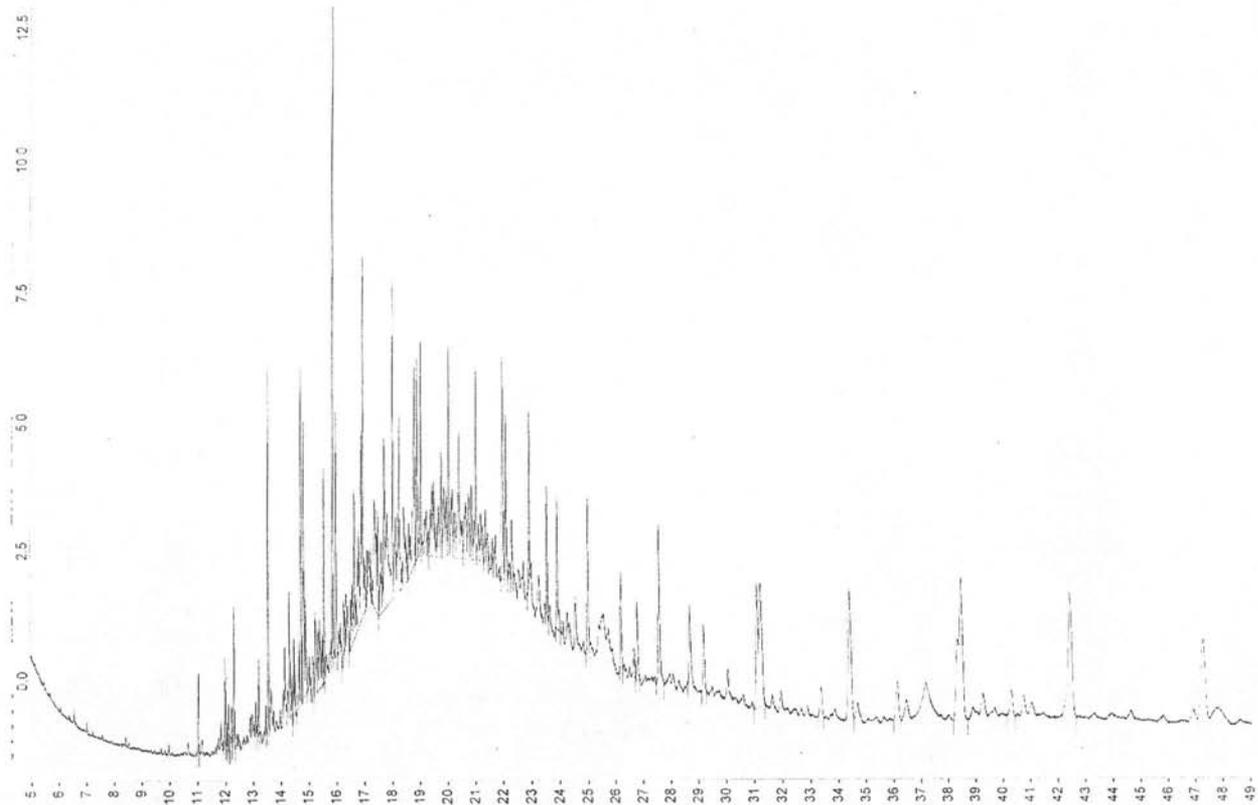
Cromatogramas

Suelo Abonado (A)



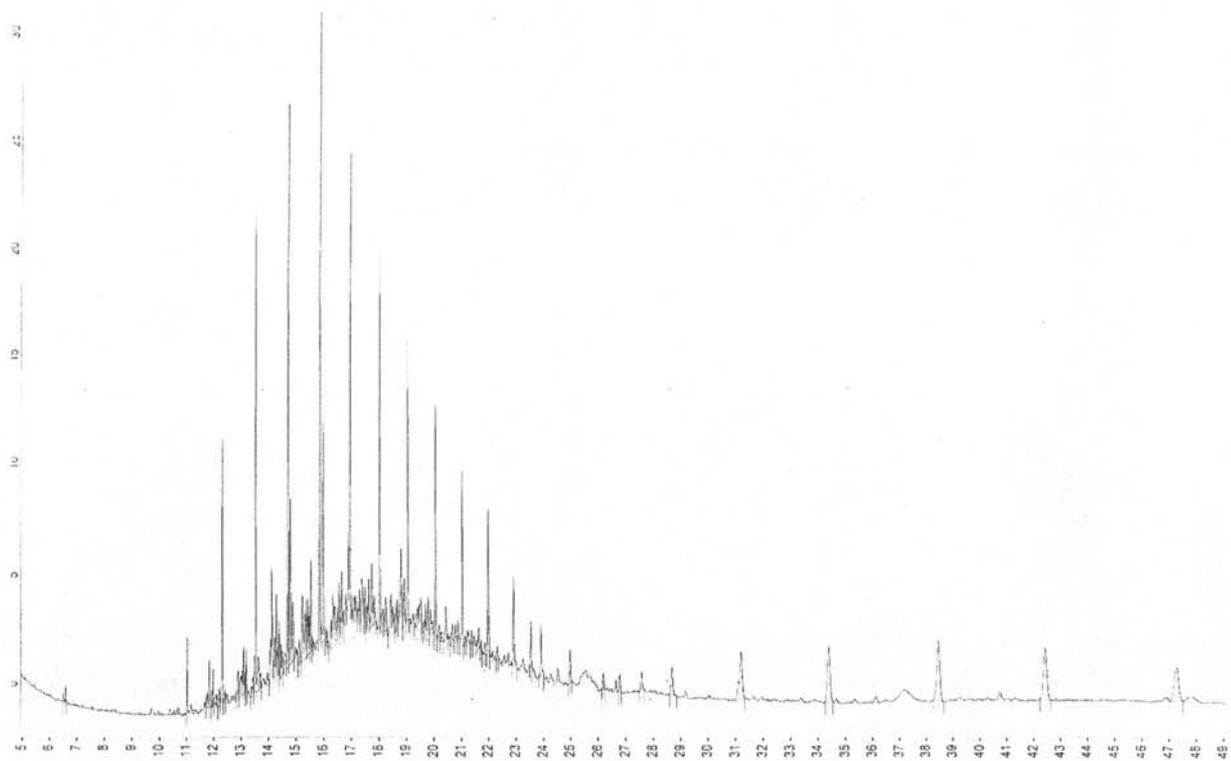
Cromatogramas (Continuación)

Suelo Rojizo (R)



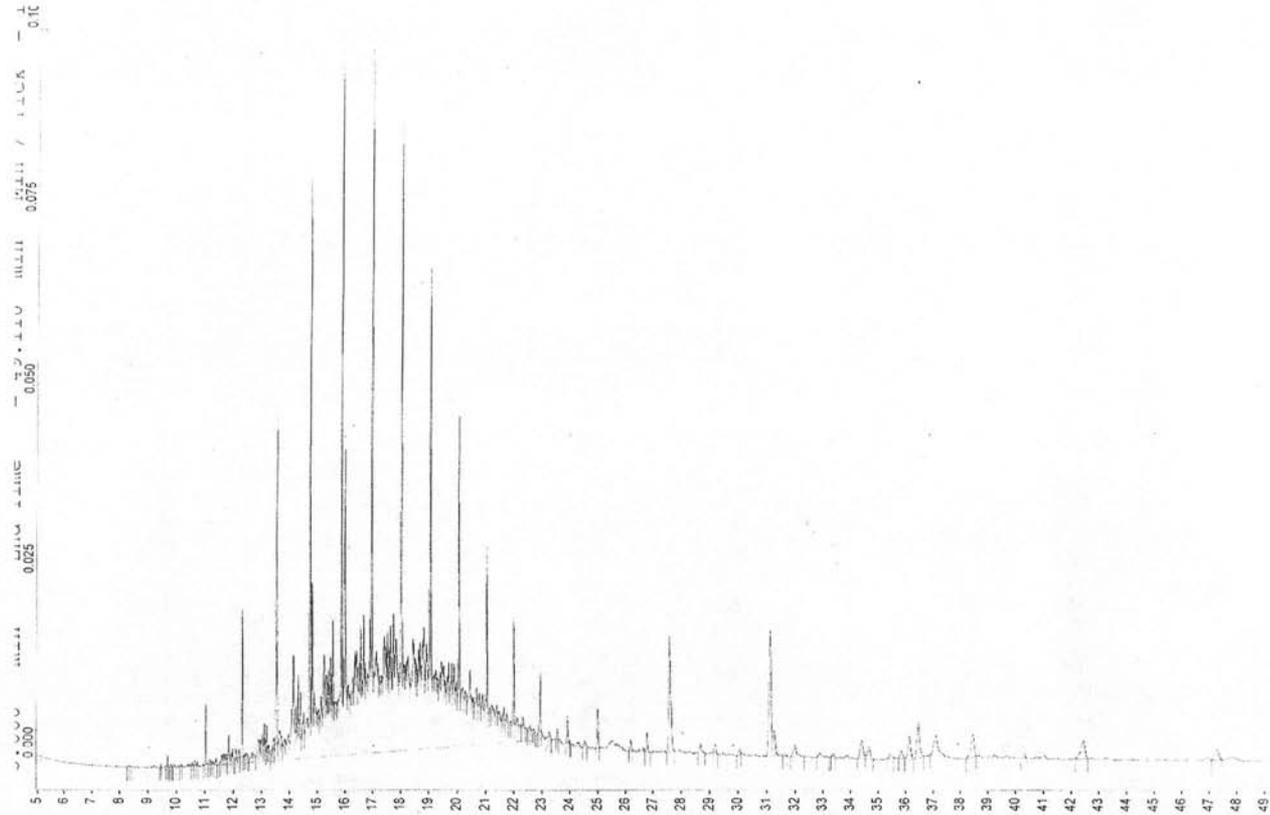
Cromatogramas (Continuación)

Suelo Salino Sódico (S)



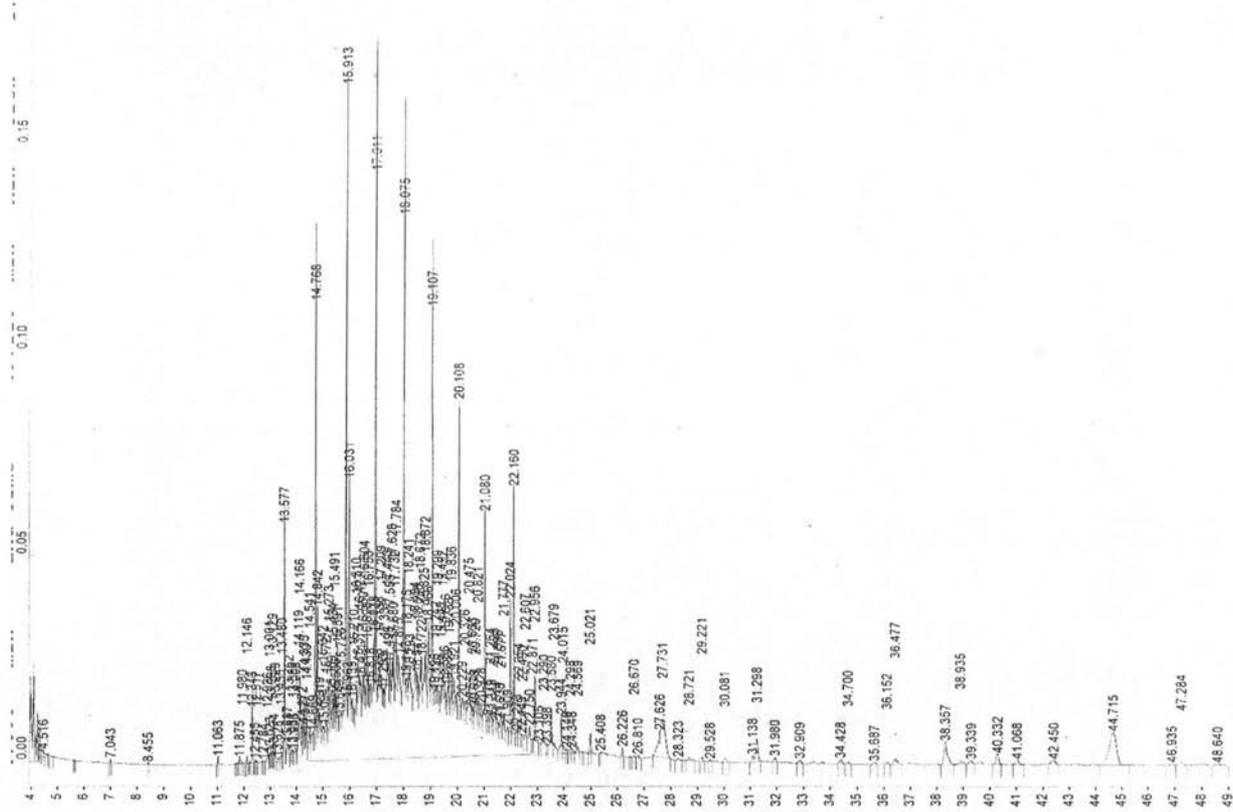
Cromatogramas (Continuación)

Suelo Vertisol (V)



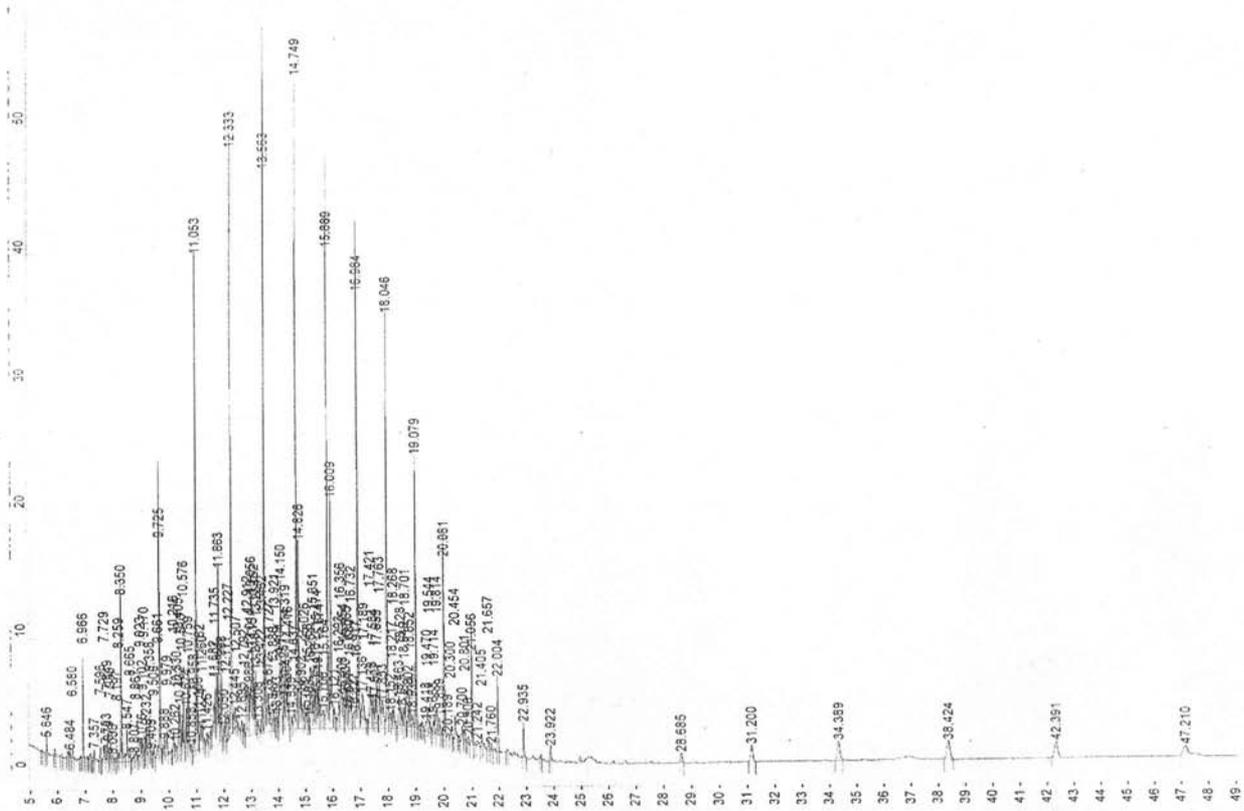
Cromatogramas (Continuación)

Suelo Peletizado no contaminado (P)



Estándar Diesel PEMEX

Cromatogramas (Continuación)



Cromatogramas (Continuación)

Estándar BAM Diesel/Aceite Lubricante

