

AUTORIZACIÓN DE USO DE DERECHOS DE AUTOR OTORGADO POR

Ulises de Jesús Orozco Cuervo, mayor de edad, con domicilio ubicado en Calle Juárez 412, Col. Primero de Mayo, Cd. Madero Tamaulipas, en mi calidad de titular y autor de la tesis denominada **Caracterización y delimitación de áreas contaminadas en superficie y subsuelo del campo Pitepec**, quien para todos los fines del presente documento se denominará **EL AUTOR Y/O TITULAR**, suscribo el presente documento de autorización de uso de derechos patrimoniales de autor a favor del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero el cual se registrará por cláusulas siguientes:

PRIMERA – AUTORIZACIÓN: **EL AUTOR Y/O TITULAR**, mediante el presente documento autoriza la utilización de los derechos patrimoniales de autor al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, de la tesis denominada **Caracterización y delimitación de áreas contaminadas en superficie y subsuelo del campo Pitepec**, a través del Repositorio Institucional del Tecnológico Nacional de México (en lo sucesivo TecNM) y en el Repositorio Nacional, que puede ser consultado en la liga electrónica: (<https://www.repositorionacionalcti.mx/>).

SEGUNDA - OBJETO: Por medio del presente escrito, **EL AUTOR Y/O TITULAR** Autoriza al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, a través del Repositorio Institucional del Tecnológico Nacional de México (en lo sucesivo TecNM) y en el Repositorio Nacional para que de conformidad con la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, use los derechos del documento antes referido, con fines exclusivamente académicos.

TERCERA - TERRITORIO: Los derechos aquí Autorizados se dan sin limitación geográfica o territorial alguna.

CUARTA – ALCANCE: La presente autorización se da tanto para formato o soporte material, y se extiende a la utilización en medio óptico, magnético, electrónico, en red, mensajes de datos o similar conocido o por conocer, del ejemplar o número respectivo de la publicación.

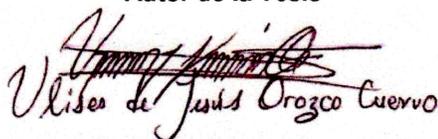
QUINTA – EXCLUSIVIDAD: La autorización de uso aquí establecida no implica exclusividad en favor del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Por lo tanto **EL AUTOR Y/O TITULAR** en su carácter de autor de la obra objeto del presente documento se reserva el derecho de publicar directamente, u otorgar a cualquier tercero, autorizaciones de uso similares o en los mismos términos aquí acordados.

SEXTA - DERECHOS MORALES (Créditos y mención): La Autorización de los derechos antes mencionados no implica la cesión de los derechos morales sobre los mismos por cuanto en conformidad con lo establecido en los artículos 18, 19, 20, 21, 22 y 23 de la Ley Federal de Derechos de Autor, dada la cuenta que estos derechos son inalienables, imprescriptibles, irrenunciables e inembargables. Por lo tanto, los mencionados derechos seguirán radicados en cabeza de **EL AUTOR Y/O TITULAR**, y siempre deberá mencionarse su nombre cuando se utilice la obra.

SÉPTIMA - AUTORIA: **EL AUTOR Y/O TITULAR**, declara y ratifica que el material objeto de la presente y fue realizada por él (o ella) sin violar o usurpar derechos de Propiedad Intelectual de terceros.

Ciudad Madero, Tamps. a Martes del 10 días del mes de Noviembre de 2020.

Autor de la Tesis



Indicar Nombre
CVU: 936320

Asesor de la Tesis



Indicar Nombre
CVU: 46724

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRIA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



TESIS
**CARACTERIZACIÓN Y DELIMITACIÓN DE ÁREAS CONTAMINADAS EN
SUPERFICIE Y SUBSUELO DEL CAMPO PITEPEC.**

Que para obtener el grado de
Maestro en Ciencias de la Ingeniería

Presenta

Ing. Ulises de Jesús Orozco Cuervo

G12071743

Director de tesis

Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas

Co-Director

Dr. Reinaldo David Martínez Orozco



"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"

Cd. Madero, Tam. **05 de noviembre de 2020**

OFICIO No. : U.053/20
ÁREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

ING. ULISES DE JESÚS OROZCO CUERVO
No. DE CONTROL G12071743
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestra en Ciencias de la Ingeniería, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"CARACTERIZACIÓN Y DELIMITACIÓN DE ÁREAS CONTAMINADAS EN SUPERFICIE Y SUBSUELO DEL CAMPO PITEPEC"

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DRA. NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
SECRETARIO:	DR. REINALDO DAVID MARTÍNEZ OROZCO
VOCAL:	DR. PEDRO MARTÍN GARCÍA VITE
SUPLENTE:	DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA

DIRECTOR DE TESIS:	DRA. NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DR. REINALDO DAVID MARTÍNEZ OROZCO

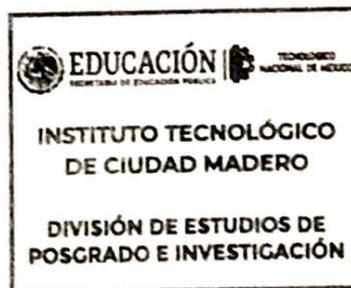
Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica.
"Por mi patria y por mi bien".

JOSÉ AARÓN MELO BANDA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo



JAMB MCI 'ALMS"



Agradecimientos institucionales

Agradezco el apoyo al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), que mediante el proyecto “Recuperación de suelos y aguas contaminadas con hidrocarburos mediante técnicas electroquímicas” y con clave 3676, se pudo desarrollar esta investigación, también por las dos becas que se otorgaron, la primera de manutención y la segunda de movilidad, con la cual se me permitió trabajar en otro centro de investigación para que fuera un trabajo con más aportación y mejor calidad.

Mi agradecimiento al Tecnológico Nacional de México/ Instituto Tecnológico de Ciudad Madero así como al Centro de Investigación Petroquímica por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto.

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICyT), al Dr. Omar Delgado Rodríguez y a su equipo de investigación por las facilidades otorgadas para desarrollar este proyecto.

Agradeciendo por ultimo a mi comité tutorial conformado por la Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas, Dr. Reinaldo David Martínez Orozco, Dr. Ulises Paramo Garcia, Dr. Pedro Martin Garcia Vite y Dr. Juan José Gonzales Barbosa que con sus opiniones, consejos y correcciones se concluyó satisfactoriamente este proyecto.

Agradecimientos

Agradezco a las ciudades de Naranjos y Chinampa Veracruz que fue donde se realizó este trabajo de investigación. A la familia Mar Torres por darme alojamiento cada que se necesitaba ir a realizar estudios de campo. A mi amigo Jovanni Mar Torres por todo el apoyo en campo y muestreo.

Agradeciendo a mí equipo de brigada Geofísica y transporte conformado por el Ing. Omar Castillo Castillo, Ing. Emilio Jair Castán Morales, Dr. Reinaldo David Martínez Orozco y los y tres practicantes del área de Geociencias Ahtziri, Cesar, Miguel.

Agradeciendo totalmente y dedicando este libro a mis Padres José De Jesús Orozco Zarate y Matilde Zarate Saldaña y a mis amigos por el apoyo en especial a mis amigos Roberto Martínez Robles, Rubén Mar Garcia, José Luis Purata Aldaz y Deneb Zamora.

Caracterización y delimitación de áreas contaminadas en superficie y subsuelo del campo Pitepec.

Ing. Ulises de Jesús Orozco Cuervo

Resumen

La contaminación en sus diferentes clasificaciones ha aumentado y continúa en ascenso, esto debido al crecimiento poblacional y a la demanda de diversos productos de uso común. Durante los últimos años, la contaminación ha sido tema de debate y discusión, desde prohibir los plásticos de un sólo uso, gestionar los desechos residuales y prevenir los derrames de hidrocarburo.

La contaminación del suelo y subsuelo por hidrocarburos es un problema que se ha extendido por factores diversos como la sobreexplotación, el manejo inadecuado de los pozos petroleros, de los equipos y tuberías en mal estado. Por tanto, es necesario proponer un estudio de remediación de suelos para la recuperación y mantenimiento del sector agrícola, que es la parte más afectada, preserve su producción, así como la mitigación del impacto ambiental de la flora y fauna y la restauración de los acuíferos que proporcionan el agua potable. Para que un suelo y subsuelo se remedien, es necesario realizar una investigación multidisciplinaria, en la cual la geología tiene un papel importante en el sector ambiental. Una de las finalidades de la geología es explicar los fenómenos internos, externos y los cambios que ha experimentado la tierra hasta la actualidad, además de cómo el suelo se ve afectado por el proceso de contaminación y/o remediación.

En la presente investigación se analiza el área contaminada de una zona petrolera conocida como campo Pitepec, ubicada en la parte noroeste del estado de Veracruz. A partir de datos geológicos obtenidos en campo, de análisis microscópicos de los suelos de la zona y de la caracterización físico-química del hidrocarburo, complementado con métodos indirectos de prospección geofísica, se propone un modelo de la pluma de contaminación del subsuelo y del fenómeno de migración del petróleo.

Caracterización y delimitación de áreas contaminadas en superficie y subsuelo del campo Pitepec.

Ing. Ulises de Jesús Orozco Cuervo

Abstract

Pollution in its different classifications has increased and continues to raise, this due to population growth and the demand for various products of common use. For the past several years, pollution has been the subject of debate and discussion, from banning single-use plastics, managing residual waste, and preventing oil spills.

Soil and subsoil contamination by hydrocarbons is a problem that has spread, due to various factors such as overexploitation, improper management of oil wells, equipment and pipes in poor condition, etc. Therefore, it is necessary to propose a soil remediation study for the recovery and maintenance of the agricultural sector, which is the most affected part, preserve its production, as well as mitigate the environmental impact of flora and fauna and the restoration of the aquifers that provide drinking water. For a soil and subsoil to be remedied, it is necessary to carry out a multidisciplinary investigation, in which geology plays an important role in the environmental sector. One of the purposes of geology is to explain the internal and external phenomena and the changes that the earth undergoes to date, as well as how the soil is affected by the contamination and / or remediation process.

This investigation analyzes the contaminated area of an oil zone known as the Pitepec field, located in the northwestern part of the state of Veracruz. From geological data obtained in the field, from microscopic analysis of the soils in the area and from the physical-chemical characterization of the hydrocarbon, complemented with indirect geophysical prospecting methods, a model of the subsoil contamination plume and the phenomenon of oil migration.

Índice General.

Resumen	VI
Abstract	VII
Índice general	VIII
Índice de Figuras	XI
Índice de Tablas	XIII
Capítulo I	
1. Introducción	1
1.1. Planteamiento de problema	3
1.2. Justificación	3
1.3. Hipótesis	4
1.4. Objetivos	
1.4.1. Objetivo General	4
1.4.2. Objetivos Específicos	4
1.5. Antecedentes	5
Capítulo 2. Marco teórico	16
2.1. Generalidades del suelo	16
2.2. Agentes generadores del suelo	16
2.3. Componentes mineralógicos del suelo	17
2.4. Tipos de suelos	18
2.5. Propiedades físicas de los suelos	19
2.5.1. Porosidad	20
2.5.2. Permeabilidad	21
2.5.3. Conductividad	22
2.5.4. Resistividad	23
2.6. Contaminación	25
2.6.1. Contaminación del suelo	24
2.6.2. Contaminación puntal del suelo	25
2.6.3. Contaminación difusa del suelo	26
2.6.4. Peligros toxicológicos para la salud humana	26

2.7.	Tipos de contaminación	26
2.7.1.	Natural o endógena	27
2.7.2.	Sustancias químicas o metales pesados	27
2.7.3.	Infiltración	27
2.7.4.	Eliminación de residuos	27
2.7.5.	Por escorrentía	27
2.7.6.	Instalaciones comerciales e industriales abandonadas	27
2.7.7.	Por hidrocarburo	28
2.8.	Petróleo	28
2.8.1.	Composición del petróleo	29
2.9.	Prospección de sitios contaminados	29
2.9.1.	Método Geoeléctrico	30
2.9.2.	Geoeléctrica	30
2.9.3.	Objetivo de la prospección geoeléctrica-SEV	30
2.9.4.	Ecuaciones que representan el método geoeléctrico	31
2.9.5.	Arreglos geoeléctricos-SEV	32
2.9.6.	Arreglo electródico Dipolo-Dipolo	33
2.9.7.	Arreglo electródico Schlumberguer	34
2.9.8.	Arreglo electródico Wenner	35
2.9.9.	Arreglo electródico Wenner-Schlumberguer	36
2.10.	Interpretación	37
2.10.1.	Software Resixp	37
2.10.2.	Software Res2Dinv	37
	Capítulo 3. Metodología	39
3.1.	Selección del área de estudio	40
3.2.	Toma de muestras de la zona a estudiar	40
3.3.	Reactivos utilizados en el proyecto	40
3.4.	Caracterización y delimitación de áreas contaminadas en superficie y subsuelo del campo Pitepec.	41
3.4.1.	Fraccionamiento por columna de cromatografía líquida por columna abierta empacada (SARA)	42

3.4.2.	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	43
3.4.3.	Microscopia electrónica de barrido con espectroscopía de dispersión por rayos X (SEM-EDX)	45
3.4.4.	Análisis granulométrico por tamizado	47
3.4.5.	Análisis petrológico	48
3.4.6.	Hidrocarburos totales de petróleo en agua (TPH)	50
3.5.	Geoeléctrica óptima (OGEOMET)	52
3.5.1.	Medición de la resistividad del agua (WRM)	52
3.5.2.	Salinidad del suelo	54
3.5.3.	Tomografía eléctrica resistiva	56
Capítulo 4. Resultados		58
4.1.	Área de estudio	58
4.1.1.	Campo Pitepec	60
4.2.	Área de muestreo	62
4.2.1.	Fraccionamiento de crudo por cromatografía líquida por columna abierta empacada.	64
4.2.2.	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).	67
4.2.3.	Microscopia Electrónica de Barrido con Espectroscopia de Dispersión de rayos X (SEM-EDX).	72
4.2.4.	Análisis granulométrico por tamizado.	79
4.2.5.	Análisis petrológico.	85
4.2.6.	Hidrocarburos Totales de Petróleo en Agua (TPH).	88
4.2.7.	Medición de resistividad y salinidad de agua.	93
4.2.8.	Medición de la salinidad del suelo.	95
4.2.9.	Tomografía Eléctrica Resistiva (TER).	99
Capítulo 5. Conclusiones		104
Bibliografía		106
Anexos		120

Índice de figuras.

2.1	Mapa edafológico de la República Mexicana-INEGI	18
2.2	Representación de la porosidad de un material	20
2.3	Representación de la permeabilidad	21
2.4	Representación de la conductividad	22
2.5	Comportamiento de la corriente inyectada al subsuelo	30
2.6	Aplicación de la corriente eléctrica al terreno	30
2.7	Disposición de los electrodos en el arreglo Dipolo-Dipolo	32
2.8	Disposición de los electrodos en el arreglo Schlumberguer	33
2.9	Disposición de los electrodos en el arreglo Wenner	34
2.10	Disposición de los electrodos el en arreglo Wenner-Schlumberguer	35
2.11	Portada del Software Res2Dinv	37
3.1	Diagrama de la metodología desarrollada	38
3.2	Diagrama del método de fraccionamiento por columna de cromatografía líquida (SARA)	41
3.3	Diagrama del funcionamiento de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	43
3.4	Diagrama del funcionamiento SEM-EDX	45
3.5	Diagrama de la técnica de análisis granulométrico por tamizado	47
3.6	Diagrama de la técnica petrológica	48
3.7	Diagrama de la técnica de espectroscopia infrarroja electromagnética	49
3.8	Diagrama del sistema cerrado con arreglo eléctrico Wenner	53
3.9	Diagrama de la metodología del método de Mohr	54
3.10	Diagrama de la obtención de una tomografía eléctrica resistiva	57
4.1	República Mexicana delimitando el área de la cuenca Tampico-Misantla	58
4.2	Ubicación del área de estudio en el campo Pitepec.	59
4.3	Delimitación del área de estudio dentro del campo Pitepec.	61
4.4	Área de estudio con referencia la presa Chinampal.	61
4.5	Algunas zonas donde se obtuvieron las muestras de suelo.	62

4.6	Muestras de suelo obtenidas.	63
4.7	Sedimentos de la presa Chinampal.	63
4.8	Muestreo de agua de la presa Chinampal.	64
4.9	Espectros de infrarrojo obtenidos de C1, M1 y M1+C1.	66
4.10	Espectros de infrarrojo obtenidos de C1, M2 y M2+C1.	69
4.11	Ubicación de las muestras analizadas.	70
4.12	Muestra M1 en microscopia electrónica.	71
4.13	Muestra M2 en microscopia electrónica	71
4.14	Muestra M3 en microscopia electrónica.	72
4.15	Resultados Cualitativos de M1.	73
4.16	Resultados Cualitativos de M2.	73
4.17	Resultados Cualitativos de M3.	74
4.18	Resultados Cuantitativos M1	75
4.19	Resultados Cuantitativos M2	75
4.20	Resultados Cuantitativos M3	76
4.21	Distribución de las partículas M1, 0cm.	80
4.22	Distribución de las partículas M2, 30 cm.	81
4.23	Distribución de las partículas M3, 60 cm.	81
4.24	Resultado petrológico de M1. 0 cm.	83
4.25	Resultado petrológico de M2, 30 cm.	83
4.26	Resultado petrológico de M3, 60 cm.	84
4.27	Ubicación de pozos muestreados	86
4.28	Chapopoterías encontradas en los municipios de Naranjos y Chinampa Ver,	89
4.29	Presa Chinampal con emanaciones de gases y con una fase oleosa del crudo,	89
4.30	Ubicación de las zonas muestreadas, M1, M2, y M3.	93
4.31	Zona donde se realizó la TER	96
4.32	Perfil topográfico de la tomografía eléctrica resistiva.	97
4.33	Tomografía eléctrica resistiva.	97
4.34	Perfil donde se realizó la tomografía eléctrica resistiva.	98

Índice de tablas.

2.1	Escala granulométrica	19
2.2	Resistividades de los materiales geológicos y residuos	23
3.1	Reactivos utilizados en el proyecto	40
3.2	Muestras de suelo analizadas por FTIR	44
3.3	Muestras de suelo analizadas en SEM-EDX	46
3.4	Muestras a analizar por tamizado con nomenclatura	47
3.5	Muestras a analizar con técnica petrológica	49
3.6	Muestras de agua que se analizaron por TPH	51
3.7	Muestras de suelo analizadas por la técnica analítica de Mohr	56
3.8	Ejemplo de una bitácora que se utiliza para capturar los datos de campo	57
4.1	Porcentaje de fracciones obtenidas en técnica SARA	65
4.2	Análisis granulométrico M1, 0 cm	78
4.3	Análisis granulométrico M2, 30 cm	78
4.4	Análisis granulométrico M3, 60 cm.	79
4.5	Nombre de los pozos y presas muestreadas con coordenadas UTM	86
4.6	Hidrocarburos totales de petróleo en agua	87
4.7	Resultados de resistividad y salinidad	90
4.8	Resultados de salinidad de 3 suelos muestreados	93

Capítulo I

1. Introducción.

El petróleo es la fuente principal de energía a nivel mundial, a partir de este recurso los seres humanos satisfacen diversas necesidades. Las investigaciones estiman que se dependerá del petróleo por alrededor de 50 a 70 años más y países como los Emiratos Árabes, México y países de Sudamérica tienen grandes reservas [1].

En la actualidad, las empresas petroleras se han dedicado a explotar este recurso sin considerar el efecto secundario que esto conlleva. Contaminando al suelo y los acuíferos, derivado de la operación inadecuada de los pozos, equipos y/o derrames al transportar el crudo y por la extracción clandestina.

Debido a la contaminación que se tiene hacia el suelo, el sector agrícola es el principal afectado con el consecuente riesgo de migración del petróleo hacia los acuíferos o mantos freáticos; además de la alteración de los factores biológicos que impiden su desarrollo. Por ello, es necesario buscar soluciones que permitan la recuperación de estos sitios, lo que implica un trabajo multidisciplinario, donde participen diferentes disciplinas, como la geología, con la cual se pretende realizar análisis geológicos y geofísicos al subsuelo para caracterizarlos y delimitar las zonas de contaminación, al igual que determinar las posibles migraciones y evaluar el grado de contaminación existente.

La presente investigación está encaminada en estudiar los fenómenos físicos, químicos y geológicos del subsuelo del campo Pitepec que está dentro de la cuenca petrolera Tampico-Misantla y ubicada en la parte norte del estado de Veracruz, entre los límites de Naranjos y Chinampa de Gorostiza, evaluando tanto la superficie como el subsuelo, estimando el grado de contaminación. Para ello fue necesario realizar un reconocimiento geológico de la zona de interés y elaborar un análisis microscópico de las muestras de suelo recolectadas en el reconocimiento, considerando los trabajos previos del origen del hidrocarburo en la zona, para posteriormente aplicar métodos de prospección geofísica.

Existen investigaciones y trabajos previos referentes a la delimitación de suelos contaminados con hidrocarburo, ya sea a partir de métodos directos, que corresponden a los métodos químicos y de análisis geológicos, o de métodos indirectos, aplicando las técnicas de prospección geofísica como son las tomografías eléctricas resistivas mediante diferentes tipos de arreglos de electrodos.

Por otro parte, es importante también conocer las características principales que describen al suelo para poder interpretar su comportamiento al momento de efectuar el análisis.

Desde el punto de vista geológico, el suelo es todo material intemperizado en el lugar en que ahora se encuentra y con contenido de materia orgánica cerca de la superficie. Representa todo tipo de material terroso, desde un relleno de desperdicio hasta una arenisca parcialmente cementada o lutitas suaves [2]. El intemperismo es generado por la desintegración y/o alteración física y/o química de una roca preexistente y los materiales que se presentan, generalmente arcillas, limos, materia orgánica, arenas y gravas [3].

Los suelos pueden ser de dos tipos: residuales y sedimentarios. Los primeros se forman *in situ* por la intemperización química de las rocas y los segundos, son transportados y depositados por la acción de ríos, mares, glaciares y vientos [4]. Los suelos poseen propiedades físicas como la porosidad, que es el volumen de huecos, y ésta define la capacidad para almacenar fluidos. Además de la permeabilidad, que es la capacidad que tiene un material para permitir que un flujo lo atraviese sin alterar su estructura interna, y finalmente la conductividad, que es la capacidad que tiene el medio de conducir la electricidad junto con la resistividad que es la oposición al paso de la electricidad [5].

Un suelo contaminado es aquel que ha experimentado una alteración en sus características físicas, químicas o biológicas y supone una amenaza grave para el medio ambiente y la salud pública. Por ello es necesario un suelo limpio, ya que el principal objetivo de un suelo limpio o remediado, es que funcione como filtro natural de los acuíferos, en donde se llevan a cabo los ciclos biológicos, base física para la producción de alimentos.

La presente investigación es importante para los campos de la recuperación y remediación de sitios contaminados, debido a que tiene la finalidad de ubicar las zonas contaminadas por hidrocarburo por métodos directos e indirectos, tanto a nivel superficial como en subsuelo y su posible ruta de migración a los mantos freáticos.

1.1. Planteamiento del problema.

La fuente más importante de energía a nivel mundial es el petróleo. Diversos derivados del petróleo son actualmente utilizados desde la manufactura de un automóvil y su funcionamiento, en las operaciones de una fábrica y hasta en la manufactura de mayoría de las herramientas y utensilios que se tienen en casa.

Las investigaciones sobre el tema señalan que se dependerá de este recurso no renovable por lo menos otros 50 a 70 años. A nivel mundial varios países aún se cuentan con grandes reservas, sobre todo en los Emiratos Árabes, Siria e Irak [1].

México también cuenta con grandes reservas, tanto en tierra como en aguas someras y profundas. Sobre todo, en las cuencas de Macuspana y Comalcalco en el bloque del estado de Tabasco y, Tampico-Misantla en el bloque del sur de Tamaulipas, norte y centro del estado de Veracruz.

En la actualidad las empresas petroleras sólo se han dedicado a explotar este recurso sin considerar los efectos secundarios que impactan al medio ambiente y sobre todo al subsuelo. El mal manejo de los pozos, el estado inadecuado de los ductos de transporte del hidrocarburo, el robo de combustible y los fenómenos geológicos que pueden causar derrames, como lo son las chapopoterías, terminan contaminando el suelo, subsuelo, acuíferos confinados y no confinados. Lo que resulta perjudicial para el sector agrícola al dejar de ser productivos estos suelos contaminados. Por ello es muy importante el estudio del suelo y el planteamiento de la remediación por distintos métodos.

1.2. Justificación.

En los últimos años se ha incrementado la contaminación al suelo y subsuelo afectando al sector agrícola y los acuíferos, debido a las malas prácticas de las empresas petroleras, el mal estado de las tuberías y el robo de combustible. Por eso es necesario proponer soluciones que permitan su remediación a partir de los análisis químicos, geológicos y geofísicos del suelo y subsuelo y su posterior caracterización y delimitación de las zonas con contaminación por hidrocarburo.

1.3. Hipótesis.

A partir de la evaluación, mediante estudios geológicos, geoquímicos, microscópicos y prospección geoelectrica del campo Pitepec, se podrán proponer técnicas que permitan la remediación y recuperación de sitios contaminados por hidrocarburos.

1.4. Objetivos.

1.4.1. Objetivo General:

Estudiar los fenómenos físico-químicos y geológicos del campo Pitepec para la caracterización de sus zonas contaminadas.

1.4.2. Objetivos Específicos:

- Realizar el reconocimiento geológico para ubicar las zonas contaminadas en el campo Pitepec y en las zonas aledañas en un área de 50 km².
- Realizar el análisis petrológico, petrográfico, de microscopia electrónica de barrido y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de las muestras tomadas en campo para determinar su composición y el grado de contaminación.
- Explicar los fenómenos geológicos que originaron la formación del hidrocarburo en el lugar objetivo.
- Efectuar estudios geoelectricos (SEV) para realizar tomografías de resistividad eléctricas que permitan delimitar las zonas contaminadas.

1.5. Antecedentes.

En los últimos años, investigadores a nivel mundial se han dedicado a estudiar sitios contaminados en suelos, acuíferos y campos petroleros y/o emergencias ambientales derivados de derrames de hidrocarburos y de otras sustancias nocivas para la salud, mediante diferentes técnicas como es la espectroscopia, que permite identificar los grupos funcionales de los suelos y los tipos de contaminantes involucrados. Así como de estudios geológicos para entender los procesos evolutivos de la tierra y la evaluación del impacto ambiental a partir de técnicas geofísicas, para ubicar las plumas de contaminación en el subsuelo y su migración a través de estos sustratos. En esta sección se presenta un estudio bibliográfico sobre estas investigaciones.

En 2011, Mendoza y colaboradores realizaron un estudio para clasificar el geosistema de la cuenca baja de los ríos Coatzacoalcos y Tonalá en términos de vulnerabilidad a los derrames de petróleo crudo en tuberías, obteniendo que el derrame de hidrocarburo en la zona es una dispersión rápida y amplia que afecta no sólo a los ríos y lagos ubicados, sino también a geosistemas asociados, en particular los humedales y manglares, concluyendo que la gran infraestructura de la industria petrolera en esa zona, junto al clima y los procesos hidráulicos le dan una vulnerabilidad particular a derrames de hidrocarburo, clasificando la zona de estudio como altamente vulnerable [6].

En 2011, Langford y colaboradores investigaron la diversidad mineralógica y geoquímica de crioconita del glaciar Aldegondra been utilizado la espectroscopia FTIR, encontrando picos de absorbancia correspondientes a minerales de suelos arcillosos, picos asociados a cuarzos, feldespatos, micas y una gama de arcillas y materia orgánica. Estos resultados muestran que la espectroscopia FTIR es una herramienta efectiva para dilucidar la mineralogía, materia orgánica de la zona estudiada que presentó variaciones mineralógicas con una concentración predominante de materia orgánica [7].

En 2013, Pinedo y colegas evaluaron la calidad de 62 muestras de suelo en diferentes sitios de los Países Bajos afectados por diferentes sustancias oleosas derivadas de productos de petróleo. La evaluación fue a partir de las mediciones de las concentraciones de hidrocarburos totales de petróleo (TPH), hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP),

hidrocarburos volátiles aromáticos como el benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX). Indicando que 18 de las 62 muestras presentan concentraciones inaceptables de Hidrocarburos Totales de Petróleo (TPH) sobre concentraciones de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP), otras 25 muestras están gravemente contaminadas solo por HAP, 17 muestras más presentan concentraciones inaceptables tanto de TPH como HAP y solo existiendo 2 muestras por debajo de los parámetros normales de concentración. En los resultados BTEX, se encontraron xilenos en todas las muestras excepto en una, que solo fue afectada por benceno, 3 muestras más contaminadas con benceno y xileno, cuatro con xileno y tolueno, una muestra con etilbenceno junto con tolueno y xilenos, otras 9 muestras afectadas por 2 o 3 compuestos aromáticos volátiles con xilenos siempre presentes y 7 muestras más contaminadas por un solo compuesto aromático volátil. Obteniendo que los derivados involucrados son el keroseno, la gasolina y diésel, así mismo sugiriendo que la técnica de TPH no es para llevar a cabo una evaluación del suelo en función de petróleo ligero ya que no representara altas concentraciones [8].

En 2013, Hélène y colaboradores analizaron 4 muestras de suelo con espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, para evaluar los posibles cambios en la composición de la materia orgánica (SOM) a partir de la irrigación con aguas residuales tratadas (TWW) y agua dulce (FW) en un periodo de 5 a 12 años, teniendo como resultado que el riego por TWW a corto plazo (5 años), en comparación con el riego FW, no tuvo estadísticamente significativo efecto sobre la presencia de CH alifático y componentes hidrofílicos en tres de los cuatro suelos estudiados. Los suelos franco arenosos irrigados con TWW a corto y largo plazo (10 años) se enriqueció con componentes hidrofílicos en comparación con suelos franco arenosos irrigados con FW, para muestras de suelo arcillo arenosas irrigadas con TWW a largo plazo (12 años) resultaron en el agotamiento de SOM, alifáticos y componentes hidrofílicos. Mientras que irrigados con FW no hubo cambios significativos. A corto plazo (5 años) irrigados con TWW no hubo cambios significativos en SOM, irrigados con FW hubo un aumento en hidrosilicatos, SOM y grupos funcionales correspondientes a los alifáticos aumentando el enriquecimiento de componentes hidrofílicos afectando a la matriz mineral del suelo que son los filosilicatos (cuarzo). El análisis de FTIR para evaluación de aguas de

riego tiene un alcance efectivo después del riego a corto plazo de 5 años y a largo plazo de 10 a 12 años tomando como referencia natural los grupos funcionales de alifáticos y el cuarzo, proporcionando así los índices para monitorear los cambios [9].

En 2013, Oumabady y colaboradores analizaron por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier la composición química de muestras de suelo de la zona-industrial del sur de la India. Sus resultados mostraron una composición mineralógica predominante de cuarzo, montomorillonita, aragonita, hematita, feldespatos, calcita, caolinita y con muy poco contenido de materia orgánica, debido a la lixiviación del suelo de la zona. [10].

En 2016, Rocco y colaboradores evaluaron el grado y la variabilidad espacial de la contaminación del suelo por elementos potencialmente tóxicos (PTEs), en 3 sitios agrícolas (sitio A- sitio B- sitio IG) destinados a desechos aplicando un esquema de muestreo basado en una de cuadrícula de dos niveles. Obteniendo que algunos metales como Sb, Cr, Ni, Pb, Cu, Zn fueron significativamente más altos en A que en B y en el sitio IG tuvo presencia de Cu, Zn, Ni, Pb, y dado las concentraciones obtenidas de estos elementos, no encontraron una contaminación alta y ni difusa del suelo ya que estaban muy por encima de los límites legales y los entornos naturales locales [11].

En 2016, Haghollahi y colaboradores realizaron la biorremediación de 4 tipos diferentes de suelo contaminados con microorganismos degradantes de petróleo, monitoreados en función del tiempo (90, 180 y 270 días), de hidrocarburo total residual y contenido de humedad, obteniendo que la biorremediación en el día 270, fue más exitosa para suelos arenosos con más del 70% de degradación de TPH, en arcillas fue relativamente bajo, la variación de contenido de humedad no afectó significativamente la eliminación de TPH, concluyendo que la eficiencia de la biorremediación se vio afectada por el tipo de suelo [12].

En 2017, Wartini y colaboradores utilizaron la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier como alternativa en el análisis de suelo para detectar contaminación por petróleo, obteniendo lo que los picos de absorción corresponden a los grupos funcionales de las arenas y las arcillas, filosilicatos para arenas, caolinita para las arcillas, grupos funcionales de materia orgánica, bióxido de carbono y agua, con presencia de alquenos que

son característicos del diésel utilizado. Demostrando que esto puede afectar en la absorbancia infrarroja y que influyen características físicas del suelo como textura y cantidad de materia orgánica [13].

En 2018, Shen y colaboradores realizaron un mapeo de alta resolución de pH, para proporcionar un punto de referencia de los impactos de los cambios en el uso de tierra en China. Obteniendo que el pH varía de 10.5 en el noreste donde la mayor parte del suelo es alcalina y en el sureste de 3.3 donde la mayor parte es del suelo es ácido. Concluyendo que la acidez del sureste se ve reforzada por la disposición de la industria y estación generadora de electricidad [14].

En 2018, Errington y colaboradores identificaron los principales factores abióticos que afectan los suelos contaminados con petróleo en el medio sub-ártico y los principales efectos que tiene dicha contaminación, teniendo que la contaminación de petróleo es más persistente en suelos fríos (temperaturas bajas), una función tanto de volatilidad disminuida como actividad microbiana disminuida y las fracciones más ligeras pueden persistir en el suelo por mucho tiempo, concluyendo que las técnicas de remediación existentes no son apropiadas para esta zona debido a que existe un proceso biológico único y los entornos geológicos de la isla dan lugar a altos valores de conservación, limitando los procesos de biodegradación natural [15].

En 2018, Romero y colaboradores describieron los principales procesos que ocurren en el suelo y los factores que participan en la migración y la distribución de los hidrocarburos de petróleo, teniendo como resultado que los procesos son: volatilización, transporte de vapor, sorción, advección, dispersión, difusión, compactación biodegradación, metabolismo de plantas, degradación abiótica, erosión y otros detritos depositados, concluyendo que el destino final del hidrocarburo depende de una combinación compleja de procesos multifásicos, procesos de atenuación natural así como condiciones ambientales específicas [16].

En 2018, Khan y colaboradores estudiaron las concentraciones de los hidrocarburos totales de petróleo (TPH), el destino potencial en el suelo y los indicadores para la evolución de la

ecotoxicidad, obteniendo que el hidrocarburo al integrarse al suelo alteran el ambiente natural causando cambios en la biótica, donde agregaron un 0.64% de diésel al suelo indujo una fase de retraso de 2141 días de los procesos de degradación microbiana, concluyendo que los suelos que contienen hidrocarburos meteorizados, son menos tóxicos para el ambiente que suelos recién contaminados [17].

En 2019, Xing y colaboradores caracterizaron 150 muestras de suelos de tres áreas agrícolas obteniendo sus propiedades físicas y su componentes mediante espectroscopia por infrarrojo de transformada de Fourier a escalas micrométricas. Los resultados obtenidos indicaron que los suelos un pH de 8.07-8.65, materia orgánica 6.15-24.21 gr/kg, nitrógeno total 0.16-1.42 g/kg, capacidad de intercambio catiónico 4.55-21.20 cmol/kg y grupos funcionales de minerales de arcilla, carbonilos, alcoholes, aminas, carbonatos, cuarzo y caolinita. Demostrando que la técnica FTIR es eficiente para los suelos agrícolas, así como los métodos de las propiedades físicas del suelo propuestas por Pansu and Gautheyrou [18].

En 2019, Zhang y colaboradores realizaron una evaluación crítica de los múltiples procesos de oxidación avanzada (AOP) disponibles en la actualidad, métodos basados en la remediación de suelos por hidrocarburo, se discutieron estudios de laboratorio y de campo, así como impactos ambientales y perspectivas de los tratamientos de los suelos basados en AOP, concluyendo que las AOP han demostrado en laboratorio y a gran escala ser un método factible para la remediación de suelos contaminados por hidrocarburos [19].

En 2019, Ossai y colaboradores proporcionaron una visión general de las diversas tecnologías de remediación y tratamiento, enfocándose en tratamientos biorremediación, bioatenuación, biugmentación, biotransformación, cultivo de tierra, barreras físicas, tapado de superficie, extracción de vapor del suelo, tratamientos químicos como solidificación. Concluyendo que hay una variedad de remediación, pero no existe un método único que sea el más apropiado para todos los contaminantes ya que depende del tipo y de la variedad de condiciones específicas del sitio [20].

En 2019, Marsh y colaboradores investigaron la influencia relativa de minerales de arcilla y minerales asociados a partir de XRD, SEM, TGA y FTIR para la activación alcalina (cemento

orgánico) , obteniendo que los minerales asociados a la arcilla determinan la fase, mientras que la mayoría de los minerales asociados tuvieron una influencia insignificante , la compensación entre Na, Al y la concentración de NaOH, en el diseño de la mezcla , significa que los suelos de menor plasticidad, son más adecuados, destacando que los minerales arcillosos son los determinantes principales y óptimos para cementos orgánicos [21].

En 2013, Pinedo y colaboradores evaluaron la Calidad del suelo (62 muestras), mediante las concentraciones de Hidrocarburos totales de petróleo (TPH), Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP),Hidrocarburos volátiles aromáticos como el benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX), indicando que 18 de las 62 muestras tienen concentraciones inaceptables de TPH sobre concentraciones de HAP, 25 muestras gravemente contaminadas, centrándose en la correlación, entre concentraciones de TPH-HAP, 17 muestras presentan inaceptables de TPH-HAP, 36 muestras por debajo de su valor de intervención (IV), una muestra tenía una concentración de TPH por encima 5000 mg / kg pero concentración de HAP por debajo de 40 mg / kg, mientras que 8 las muestras presentan concentraciones de PAH por encima de IVPAH pero concentraciones de TPH y 16 muestras se ven afectadas individualmente por al menos una de los compuestos BTEX. Y obteniendo que los derivados involucrados son el keroseno y la gasolina, sugiriendo que TPH no es para llevar a cabo una evaluación del suelo en función de petróleo ligero [22].

En 2016, Bissada y colaboradores realizaron un análisis que consistió en separar el petróleo crudo en fracciones de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA), por columnas y obteniendo que el crudo analizado las resinas y asfaltenos eran inferiores al 1% y saturados mayores al 50% y aun así obtenidos estos resultados se revelo que tiene problemas significativos con la inconsistencia entre laboratorios, separación fraccional incompleta y mala precisión, sugiriendo la tecnología de separación AMD-HPLC-SARA que se caracteriza por su alta eficiencia, eliminación de la contaminación cruzada y alta reproducibilidad en comparación con los métodos tradicionales [23].

En 2016, Ashorri y colaboradores realizaron la técnica SARA de 7 tipos de crudos con diferentes componentes de acuerdo a IP-43 y ASTM-D893-69 y calculando el índice de inestabilidad coloidal, teniendo como resultado que cada una de las fracciones obtenidas

influye en la estabilidad del petróleo crudo, el aceite estable tuvo valores más altos de fracciones polares, es decir para asfaltenos, resinas y aromáticos, la fracción no polar causa saturación de crudo teniendo también un rol importante en la estabilidad, concluyendo que la estabilidad de los asfaltenos en los crudos analizados es un fenómeno relacionado con todos los componentes del mismo y no se puede asociar a uno solo o tratar individualmente [24].

En 2018, Wei y colaboradores presentaron la determinación integradora de fracciones SARA de un crudo extra pesado durante su combustión y se reveló que las fracciones de asfaltenos y resinas desempeñan un papel clave para determinar la vía de combustión de este petróleo, observando que las fracciones estaban en orden de asfaltenos>resinas> aromáticos> saturados y que esta última era sensible a temperatura elevada. Estableciendo que las fracciones de asfaltenos jugaron el papel predominante en la determinación de la cinética de la combustión del aceite, también contribuyendo en gran medida a la formación de coque [25].

En 2018, Rudyk realizó varios índices de estabilidad coloidal e índices de asfaltenos, a partir de petróleo convencional, pesado, arena de petróleo, asfalto natural y residuos obtenidos en procesos de refinación. Esto a partir de análisis SARA para caracterizar mezclas de petróleo obteniendo que el aceite convencional presenta mayor contenido de saturados, los aceites pesados tienen rangos de 50 % de saturados y 50 % resinas y aromáticos < 50 %, arena de petróleo tienen un 44 % de resinas y 58% de saturados, residuos de refinería presentan saturados < 55 %, resinas < 65 % . Concluyendo que la asociación entre resinas y aromáticos es positiva para aceites convencionales y negativa entre la arena de petróleo y residuos [26].

En 2019, Osorio y colaboradores desarrollaron un método para determinar los grados API a partir de la abundancia de grupos funcionales polares y grupos de alifáticos de 22 muestras de la región sur de México donde se obtuvieron 8 bandas diferentes 4 correspondientes a saturados y 4 a grupos funcionales polares (Carbonil-aromáticos), aromáticos-alquenos (C-C), sulfunilo y éter. Y haciendo correlaciones de grupos funcionales, tomando grados API de referencia realizaron un modelo de regresión, obtuvieron con precisión los grados API [27].

En 2019, Versan y colaboradores a partir de la técnica RMN y ecuaciones realizaron la predicción de fracciones SARA de petróleo crudo de gravedades API que oscilan entre 16 y 32. Obteniendo que los factores de aromaticidad del carbono aumentan con el aumento de la gravedad del petróleo, por lo tanto los crudos ligeros tienen factores de baja aromaticidad, desde las fracciones que contienen estructuras altamente aromáticas como resinas y los asfaltenos están en porcentajes bajos en aceites ligeros, concluyendo que para la predicción de fracciones SARA se correlacione en factores de aromaticidad [28].

2006, Delgado y colaboradores realizaron un estudio geoelectrico con el método de sondeo eléctrico vertical en la variante de tomografía, de un sitio contaminado por hidrocarburo relacionado con una fuga en la línea de un ducto, obteniendo modelos 2D en secciones y mapas del subsuelo, localizando dos zonas contaminadas dentro de un acuífero, concluyendo que en zonas no contaminadas los parámetros de resistividad presentan valores cercanos a los reales, mientras que en zonas contaminadas se obtienen valores anómalos [29].

En 2006, Delgado y colaboradores realizaron una campaña geoelectrica aplicando sondeo eléctrico vertical, para caracterizar una zona contaminada por hidrocarburo, ayudando a definir la pluma contaminadora y delimitar la frontera geoelectrica de un suelo limpio de suelo contaminado, a partir de inversiones petrofísicas, obteniendo resultados de inversión 2D de resistividad y un modelo petrofísico, interpretando que las zonas de máxima contaminación están asociadas con la presencia de hidrocarburos en fase libre en el subsuelo y valores resistivos altos debido a una contaminación reciente [30].

En 2012, Delgado y colaboradores realizaron dos técnicas para la estimación de contenido de arcilla, porosidad y capacidad de intercambio catiónico a partir de mediciones eléctricas, la primera basada en mediciones de resistividad del suelo en laboratorio y la segunda aplicando tomografías eléctricas resistivas y mediciones de resistividad de muestras de agua subterránea, obteniendo resistividad del agua de 3.2 Ohm.m con salinidad de 1.9 g/L, con niveles freáticos de 10m con textura arenosa del suelo con alta permeabilidad, demostrando tanto que la tomografía eléctrica resistiva como la medición de la resistividad del agua y la medición de resistividad del suelo, son eficientes para obtener parámetros petrofísicos [31].

En 2013, Castro y colaboradores utilizaron dos métodos para caracterizar un sitio contaminado por hidrocarburo, muestreo de suelo (42 muestras) y análisis químico como método directo basado en la NOM-138-SEMARNAT/SS-2003 y tomografía eléctrica resistiva como método indirecto, detectando que el contaminante principal en el subsuelo es diésel siendo el volumen de suelo afectado aproximadamente de 1301 metros cúbicos, concluyendo que de las 42 muestras analizadas, nueve sobrepasan los límites permisibles de hidrocarburo fracción media y se observando en las tomografías que la contaminación es puntual y no se aprecia la migración del contaminante a mayores profundidades y extensiones de área [32].

En 2014, Delgado y colaboradores utilizaron la técnica de tomografía eléctrica resistiva, Perfilaje electromagnético y de medición de compuesto orgánicos volátiles para definir la pluma de contaminación, las anomalías de compuestos orgánicos volátiles con derrame reciente indicaron que una gasolinera localizada en el área de estudio es una fuente de contaminación activa, encontraron también zonas con contaminación madura definidas con Perfilaje electromagnético y tomografía correspondiendo con anomalías de baja resistividad debido a los procesos de degradación del hidrocarburo, concluyendo que los métodos indirectos son herramientas eficientes para sitios contaminados con hidrocarburos y con los resultados de los altos valores de COV se identificó la presencia de gasolina fresca y su migración [33].

En 2014, Blondel y colaboradores realizaron una campaña geoelectrica para delimitar un derrame masivo por hidrocarburo debido a un colapso de una tubería de petróleo en 2009, obteniendo tomografías 2D en las cuales se observaron anomalías de baja resistividad y resistividades cercanas a los parámetros reales que componen el suelo, encontrando límites de suelos contaminados y no contaminados, concluyendo que entre más antiguo sea el derrame, los valores resistivos bajan debido a la biodegradación del petróleo y por lo tanto los parámetros de resistividad son un buen indicador de la presencia de petróleo parcialmente degradado [34].

En 2015, Wang y colaboradores aplicaron la combinación de tres métodos: frecuencia de dominio electromagnético (FDEM), tomografía eléctrica (ETR) y radar de penetración

terrestre (GPR) para evaluar un sitio contaminado con metales pesados, y observando que aplicando el GPR que a los 1.2m de profundidad había concreto y que los reflejos de la señal a metros más abajo tuvo difracciones del metal sospechoso (acero), mientras que ETR mostro en el modelo 2D una lata resistividad continua en el estrato infiriendo que se encontraba los fondos del tanque almacenador del metal y ratificando con la baja resistividad en la zona de descanso del fondo del tanque metros más abajo, y el FDEM mostro que la conductividad de la superficie fue superior a las 100 mS/m en áreas donde se encontró lodo y en áreas sin lodo conductividad de 60 mS/m por lo tanto los valores altos determinan el área y la integridad de los suelos [35].

En 2016, Liu y colaboradores realizaron la evaluación ambiental de un sitio contaminado por cromo en laboratorio mediante pruebas resistivas, demostrando como la resistividad de la muestra de suelo cambia con la concentración de cromo en tres niveles diferentes de agua, cuando la concentración de cromo es baja de 0 a 750 mg a resistividad disminuye rápidamente en comparación con una muestra no contaminada y cuando los valores de cromo en agua son superiores a 4000mg tiene aumentos de alta resistividad lentos pero uniformes, analizando que a mayores concentraciones de cromo y agua los valores de resistividad cambian significativamente y para la detección de contaminación por cromo proponen el rango de 500 mg por kg [36].

En 2017, Steelman y colaboradores examinaron las respuestas geofísicas desde la superficie durante 72 días de la migración de metano asociado con el desarrollo de petróleo convencional y no convencional (gas *Shale*), aplicando Radar de penetración electromagnética (GPR) y tomografía eléctrica (ERT) , obteniendo en las tomografías 2D que toda la parte superficial está contaminada, la presencia del gas en un acuífero somero, también observando la emanación del gas viene de una profundidad de más de 10m y que los resultados obtenidos con GPR coinciden ya que se presentan reflexiones anómalas en las mismas zonas. Concluyendo que desde el primer día encontraron anomalías de alta resistividad y que está asociado en la saturación del gas en los poros [37].

En 2018, Delgado y colaboradores implementaron la metodología de geoelectrical óptima para caracterizar sitios contaminados con petróleo, que consistió en Perfilaje electromagnético,

tomografía resistiva, modelado de inversión petrofísica ,así definiendo la geometría del penacho y poder diseñar un proceso de recuperación, Teniendo como resultado, porcentajes de arena, limos y arcillas prediciendo valores de resistividad que se iban a obtener en campo, un mapeo electromagnético, que ubico zonas someras contaminadas en extensión, en la tomografía obtuvieron, resistividades bajas, someras de aproximadamente 4m, lo que indico que era un derrame antiguo, siendo factible que estos métodos son herramientas eficientes para una evaluación en diferentes entornos geológicos-geográficos [38].

2. Marco teórico

En los últimos años, la contaminación en general ha incrementado por acciones antropogénicas y se ve reflejado en los cambios que ha tenido el planeta, como el calentamiento global. Los suelos han sido afectados de una manera directa por las plantas petroquímicas, mineras, petroleras, entre otras. En este capítulo se muestran los fundamentos teóricos de las técnicas y metodologías utilizadas en el desarrollo del trabajo de investigación.

2.1. Generalidades del suelo.

El suelo es un agregado de partículas orgánicas e inorgánicas con organización definida y propiedades que varían “vectorialmente”. Generalmente, en la dirección vertical sus propiedades cambian mucho más rápido que en la dirección horizontal, como lo son textura, estructura, color, permeabilidad, porosidad, drenaje, etc. La interpretación del suelo varía de acuerdo con los intereses respectivos. Para el agrónomo, el suelo es la parte superficial de la corteza terrestre capaz de sustentar vida vegetal; para el geólogo, el suelo es todo material intemperizado en el lugar en que ahora se encuentra y con contenido de materia orgánica cerca de la superficie, que puede ser desde un relleno de desperdicio hasta una arenisca parcialmente cementada o de lutitas suaves [39].

2.2. Agentes generadores del suelo.

Los suelos provienen de la desintegración y/o alteración fisicoquímica de una roca preexistente y presentan características diferentes si la alteración es física o química. Cuando el efecto alterativo de las rocas se lleva a cabo por medios físicos, se produce un suelo con la misma composición de ellas. Cuando el proceso por medio del cual se produce el suelo es un efecto químico, la constitución mineralógica resultante es diferente a los que poseía la roca madre. Entre los agentes físicos que producen los cambios en las rocas figuran el sol, el agua, el viento y los glaciares.

Cuando el sol actúa sobre el suelo, calienta más su capa exterior que su interior provocando diferencias de expansión que generan esfuerzos muy fuertes, esto da como resultado una ruptura de la capa superficial y el desprendimiento de la misma. El agua en movimiento es un importante elemento de erosión, al arrastrar los fragmentos angulosos y provocar la fricción de unos contra otros, los desgasta redondeándolos como los cantos rodados de los ríos. El efecto del agua como agente físico es en forma de lluvia, al caer sobre las superficies pétreas llena sus cavidades, abre grietas y tiende a llenar los espacios de las rocas; si entonces se congela, ejerce fuerte poder de fracturación en la roca que la encierra y se produce la desintegración en un corto periodo de tiempo. El viento también contribuye a la erosión del suelo, cuando arrastra arenas, como el caso de los médanos y los loess [40].

Los agentes químicos principalmente son la oxidación, la carbonatación y la hidratación. La oxidación es la reacción química que puede ocurrir en las rocas al recibir el agua de lluvia, ya que el oxígeno del aire en presencia de humedad, reacciona químicamente produciendo el fenómeno de oxidación. La carbonatación es el ataque que produce el ácido carbónico y el agua sobre las rocas que contienen fierro, calcio, magnesio, sodio y potasio. La hidratación es la adición del agua a la estructura de un mineral para formar compuestos químicos que contienen nuevos minerales [40].

2.3. Componentes mineralógicos del suelo.

Los suelos están constituidos por diferentes tipos de minerales de acuerdo a las rocas preexistentes de donde provienen, estos pueden ser [41]:

- Filosilicatos.
Son la clase más común de los minerales del suelo, también conocidos como capas de silicatos. Estos minerales consisten en:
Aluminio en coordinación octaédrica con Oxígeno (H) que están vinculados a (ii) una (1:1) o dos (2:1) láminas de Silicio en coordenadas tetraédricas con Oxígeno.
- Alófano e Imogolito.

Son minerales de aluminosilicato hidratados. Estos minerales pueden influir fuertemente en los procesos químicos del suelo debido a su alta área superficial y reactividad. Son comunes en los horizontes de suelo de Andisoles y Spodosoles.

- Óxidos metálicos, hidróxidos y oxihidróxidos.

Es una clase común de minerales en los suelos, que incluye óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de metales como el hierro, aluminio y manganeso.

2.4. Tipos de suelos:

Los suelos residuales se forman *in situ* por la intemperización química de las rocas, y puesto que jamás han sido perturbados físicamente, conservan las características geológicas menores del material rocoso de origen [42].

Los suelos sedimentarios son transportados y depositados por la acción de ríos, mares, glaciares y vientos. En general, el mecanismo de sedimentación regula la granulometría (tamaño de las partículas), sus variaciones, estratigrafía y uniformidad de las capas edafológicas [43]. En la Figura 2.1, se muestra el mapa de la Republica Mexicana clasificada por el tipo de suelo que prodomina según la edafología.



Figura 2.1. Mapa edafológico de la República Mexicana INEGI (2009). Se observa la clasificación de los diferentes tipos de suelo a lo largo del país, esta clasificación se hace de acuerdo a la composición de la materia orgánica y clima predominante.

2.5. Propiedades físicas de los suelos.

Los materiales que están presentes en los suelos naturales se clasifican en cuatro tipos, según a la escala granulométrica propuesta por Udeem-Wentworth 1922 (Tabla 2.1).

- Arenas y gravas, materiales granulares no plásticos.
- Arcillas, se componen de partículas mucho más pequeñas, exhiben propiedades de plasticidad y son muy cohesivas.
- Limos, materiales intermedios en el tamaño de sus partículas, se comportan de modo típico, como materiales granulares.
- Materia orgánica, consta principalmente de desechos vegetales. El origen de las capas de suelo o terreno (edafológicas) y la forma como se depositan, arroja mucha luz sobre su naturaleza y variabilidad en el campo [44].

Tabla 2.1 Escala granulométrica Udeem-Wentworth (1922).

mm	Elemento		Sedimento		Roca Sedimentaria		
	Bloque		Grava	gruesa	Rudita Conglomerado Brecha		
256	Canto			media			
128							
64							
322	Guijarro			Gravilla			fina
16							
8							
4							
2	Gránulo						
1	Arena	muy gruesa	Arena	muy gruesa	Arenisca		
0.5		gruesa		gruesa			
0.25		media		media			
0.125		fina		fina			
0.062		muy fina		muy fina			
0.031	Limo	grueso	Limo	grueso	Lutita	Limonita	
0.016		medio		medio			
0.008		fino		Fino			
0.004		muy fino		muy fino			
0.002	Arcilla		Arcilla			Arcillita	
0.001							

El suelo como las rocas presentan las mismas propiedades físicas, sólo que las rocas son un material consolidado y el suelo no. Estas propiedades son:

2.5.1. Porosidad.

Es el volumen de huecos y define la capacidad de ésta para almacenar fluidos, Figura 2.3. Se expresa por el porcentaje de volumen de poros respecto al volumen total del suelo, y matemáticamente se representa [45]:

$$P = \frac{V_t - V_s}{V_t} \quad \text{Ec.1}$$

Donde:

Vt: Volumen Total del suelo (m^3)

Vs: Volumen de las partículas solidad (m^3)

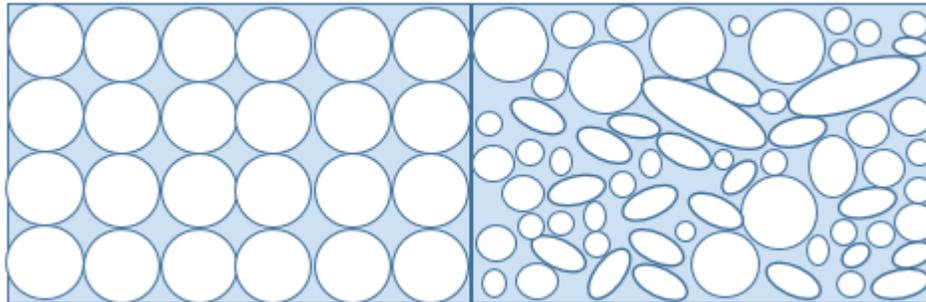


Figura 2.3. Representación de la porosidad de un material.

2.5.2. Permeabilidad.

Es la capacidad que tiene un material de permitirle a un flujo que lo atraviese sin alterar su estructura interna. Se afirma que un material es permeable si deja pasar a través de él una cantidad apreciable de fluido en un tiempo dado (Figura 2.4), e impermeable si la cantidad de fluido es despreciable [45].

$$Q = \frac{KA}{\mu} \frac{dP}{dt} \quad \text{Ec.2}$$

$$K = \frac{Q\mu}{A} \frac{dl}{dP} \quad \text{Ec.3}$$

Donde:

A: Área de flujo (cm^2)

Q: Gasto o caudal volumétrico ($cm^3 S$)

dP: Diferencia de presiones a la entrada y salida del permeámetro (kPa).

dl: Longitud del medio poroso (cm).

μ : Viscosidad del fluido (cP).

K: Velocidad de filtración.

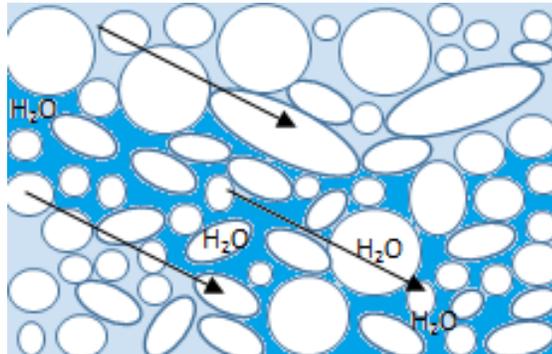


Figura 2.4. Representación de la permeabilidad.

2.5.3. Conductividad.

La conductividad en el suelo y rocas es la capacidad que tienen de permitir el paso de la corriente eléctrica a través de sí (Figura 2.5). También es definida como la propiedad natural característica de cada cuerpo que representa la facilidad con la que los electrones (y huecos en el caso de los semiconductores) pueden pasar por él [46].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Ec.4}$$

Donde:

σ : Conductividad (Sm^{-1})

ρ : Resistividad ($\Omega\cdot\text{m}$)

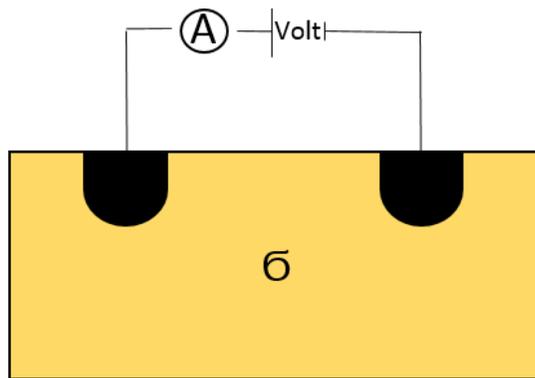


Figura 2.5. Representación de la conductividad.

2.5.4. Resistividad.

La resistividad eléctrica de las rocas puede variar, está en función de diversos factores como la porosidad, la permeabilidad, temperatura, saturación de fluidos, la química de los fluidos, además del grado de fracturamiento y los minerales que componen las rocas [46].

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde:

σ : Conductividad (Sm^{-1})

ρ : Resistividad ($\Omega \cdot \text{m}$)

La resistividad ρ es un parámetro característico de los medios conductores su unidad en el sistema internacional es el $\Omega \cdot \text{m}$ (Ohm-metro). El parámetro inverso la conductividad σ se expresa en Siemens/metros [47].

En un medio conductor homogéneo e isotrópico, el valor de la resistividad es igual en cualquier punto y dirección del medio [47]. En términos reales es muy difícil, si no imposible, considerar un terreno homogéneo. La naturaleza propia de su constitución y por estar sometido a los efectos climáticos hace que, aún en el caso de tener un terreno constituido por un sólo material, existan variaciones en la resistividad con respecto a la profundidad,

principalmente por la variación del nivel freático y el grado de compactación del material. Algunos otros factores que influyen en la resistividad del suelo son:

- Tipo de suelo
- Porcentaje de humedad
- Composición química
- Temperatura
- Estratificación del suelo
- Mezcla de diferentes tipos de materiales
- Concentración de las sales disueltas en la humedad del suelo.

En la Tabla 2.2, se muestran las resistividades que presentan los diferentes materiales de los que está compuesto el suelo y las rocas. Los rangos de resistividades o las variaciones que se muestran para cada material, son debidos a perturbaciones secundarias, como el grado de humedad, tipo de clima, acciones antropogénicas, etc.

Tabla 2.2. Resistividades de materiales geológicos y residuos. J. L. Astier (1996)

Aguas y rocas	Resistividad (Ωm)
Agua de mar	0.2
Agua de acuíferos aluviales	10-30
Agua de fuentes	50-100
Arenas y gravas secas	1000-10000
Arenas y gravas con agua dulce	50-500
Arcillas	0.5-5
Margas	2-20
Calizas	20-100
Areniscas arcillosas	300-10000
Areniscas cuarcíticas	50-300
Tobas volcánicas	20-100
Lavas	300-10000
Esquistos grafiticos	0.5-5
Esquistos arcillosos	100-300
Esquistos sanos	300-3000
Gneis, granito alterado	100-1000
Gneis, granitos sanos	1000-10000

2.6. Contaminación.

El Antropoceno denota un comportamiento reciente distinguido por la alteración transversal y desproporcionada en todos los ecosistemas de la Tierra, particularmente por el uso de energía proveniente de la extracción y utilización de combustibles fósiles [48].

Por tanto, la contaminación es la presencia de sustancias o formas de energía no deseables en concentraciones tales que puedan afectar la comodidad, la salud y el bienestar de las personas [49]. La contaminación del agua, aire y suelo están muy relacionadas entre sí y no se pueden separar. Los contaminantes pasan fácilmente de un medio a otro, lo que complica la solución a estos problemas.

2.6.1. Contaminación del suelo.

Son todos los cambios en sus características físicas, químicas o biológicas, que por su naturaleza, dimensión o duración en el tiempo resulte incompatible con sus propiedades funcionales de uso [50]: Un suelo contaminado perjudica el medio ambiente, la salud y el valor monetario. Algunas de las principales funciones del suelo son [51]:

- Actuar como filtro regulador durante la recarga de acuíferos y protección de éstos.
- Llevar a cabo ciclos biológicos, biogeoquímicos y de red trófica.
- Constituir un hábitat biológico y de reserva para la preservación de especies y diversidad genética.
- Ser base física para producción de alimentos.
- Ser productor de recursos forestales.

2.6.2. Contaminación puntual del suelo.

Es causada por un evento específico o una serie de eventos dentro de un área determinada en la que los contaminantes son liberados al suelo y la fuente e identidad de la contaminación son fácilmente identificables [52].

2.6.3. Contaminación difusa del suelo.

Es una contaminación que se propaga por áreas muy extensas, se acumula en el suelo y no tiene una fuente única o fácilmente identificable. La contaminación difusa se presenta donde la emisión, transformación y dilución de contaminantes en otros medios ha ocurrido previamente a su transferencia al suelo [52].

2.6.4. Peligros toxicológicos para la salud humana.

Los suelos contaminados pueden tener efectos muy diversos, desde riesgo tóxico para la salud humana hasta pérdidas de recursos naturales y económicos. Los principales peligros que puede suponer un suelo contaminado son [53]:

- Peligro toxicológico para la salud humana: ·
 - Por inhalación: problemas alérgicos y respiratorios. ·
 - Por ingestión, por desconocimiento al cultivarse suelos contaminados. ·
 - Por contacto directo con la piel, alergias y problemas cutáneos en trabajadores que manipulan este tipo de suelos.
- Contaminación de aguas superficiales y subterráneas y, por tanto, también de los cultivos y animales de granja por utilización de dichas aguas para riego y en las granjas.
- Volatilización de determinados compuestos, con la consiguiente contaminación atmosférica y riesgos para la salud.
- Peligros físicos, como explosión o fuego, corrosión de estructuras o alteración en las propiedades mecánicas del suelo.
- Degradación paisajística: provocada por el vertido indiscriminado de residuos sólidos agrícolas.

2.7 Tipos de contaminación.

Existen una variedad de sustancias que afectan de una manera directa al suelo y subsuelo alterando sus propiedades.

2.7.1. Natural o endógena.

Es el proceso de concentración de toxicidad entre los que determinan algunos elementos metálicos presentes en los minerales originales de algunas rocas. Esta contaminación sucede por la presencia en el suelo de compuestos naturales causados por los desequilibrios que crean las deposiciones atmosféricas y las precipitaciones del agua [54].

2.7.2 Sustancias químicas o metales pesados.

Es generada por aquellas sustancias que son producidas por el hombre como son los pesticidas y solventes [55].

2.7.3. Infiltración.

Se desarrolla cuando el agua de la superficie se infiltra en el suelo, dónde el efecto que provoque va a depender directamente de la cantidad del agua en superficie y del tipo de suelo (porosidad) [56].

2.7.4. Eliminación de residuos.

La acumulación de residuos en un lugar determinado genera la contaminación directa del suelo tras su degradación, exposición al ambiente y lixiviación [57].

2.7.5. Por escorrentía.

Por arrastre de contaminantes como los fertilizantes, el petróleo y los plaguicidas, debido a la presencia de nieve o lluvias que erosionan y se filtran en el suelo [58].

2.7.6. Instalaciones comerciales e industriales abandonadas.

Llamado como la contaminación de un terreno baldío que determinadas industrias y comercios dejan abandonados. Estos mayormente poseen concentraciones de elementos, contenedores y tambores que tienen contaminantes ambientales y residuos peligrosos [58].

2.7.7. Por Hidrocarburos.

La industria del petróleo en su conjunto ha tenido un impacto negativo en materia ambiental. Debido a la amplia gama de productos derivados del petróleo, no ha sido posible evaluar cuantitativamente la contaminación involucrada desde la fase de explotación hasta la obtención de los productos petroquímicos básicos.

El suelo es afectado debido a descargas de aguas residuales generadas durante la perforación de pozos petroleros, en la extracción de líquidos, por la refinación y en la producción de petroquímicos. Las instalaciones poseen riesgos inherentes de fugas de petróleo, diésel y gasolina por roturas de los ductos, en la filtración de aguas aceitosas desde las presas y los derrames por inundaciones durante el periodo de lluvias. Además, la transportación de petróleo crudo y productos refinados en buques tanques y tuberías tienen implícita la posibilidad de derrames que pueden contaminar suelo [59].

2.8. Petróleo.

El petróleo es una mezcla heterogénea de compuestos orgánicos de estructura variada, principalmente hidrocarburos insolubles en agua. En general, es posible agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro grupos orgánicos bien definidos: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos. Este conjunto es conocido como SARA [60]. El petróleo es un líquido viscoso cuyo color varía entre amarillo y pardo oscuro hasta negro, con reflejos verdes. Además, tiene un olor característico y flota en el agua. También es conocido como petróleo crudo o simplemente crudo. Se produce en el interior de la tierra, por transformación de la materia orgánica acumulada en sedimentos del pasado geológico y puede acumularse en trampas geológicas naturales, de donde se extrae mediante la perforación de pozos.

El número de átomos de carbono y la forma en que están colocados dentro de las moléculas de los diferentes compuestos proporciona al petróleo diferentes propiedades físicas y químicas.

Mientras mayor sea el contenido de carbono en relación al del hidrógeno, mayor es la cantidad de productos pesados que tiene el crudo. Esto depende de la edad y características

de los yacimientos. No obstante, se ha comprobado que entre más maduros son los yacimientos, tienen mayor cantidad de hidrocarburos gaseosos y sólidos, y menos proporción de líquidos en su composición.

El petróleo es un recurso natural no renovable y es actualmente es la principal fuente de energía en los países desarrollados. El petróleo líquido puede presentarse asociado a capas de gas natural en yacimientos que han estado enterrados durante millones de años, cubiertos por los estratos superiores de la corteza terrestre.

Debido a la importancia fundamental para la industria manufacturera y el transporte, el incremento del precio del petróleo es responsable de grandes variaciones en las economías locales y provoca un fuerte impacto en la economía global [61].

2.8.1. Composición de petróleo.

El petróleo está formado principalmente por compuestos de hidrógeno y carbono. La variación en su composición depende del tipo de yacimiento de procedencia, pero en promedio se considera que contiene entre el 83-86% de carbono y de 11-13% de hidrógeno. El petróleo contiene además otros compuestos que se encuentran dentro del grupo de orgánicos, entre los que destacan los sulfuros orgánicos, que son compuestos de nitrógeno y oxígeno. También hay cantidades de metales como el Hierro (Fe), Níquel (Ni), Cromo (Cr), Vanadio (V) y Cobalto (Co), en el orden de partes por millón, ppm, [61].

2.9. Prospección de sitios contaminados.

En los estudios de caracterización de suelos contaminados, normalmente, se sigue una aproximación por fases, que, partiendo de la recopilación de datos generales e históricos sobre el emplazamiento y su evolución con el paso del tiempo, y siguiendo con un reconocimiento detallado del terreno y estudio del medio físico, y sucesivas campañas de muestreo y análisis, permiten establecer una clasificación por sectores y grado de contaminación. Para la caracterización y cuantificación de la contaminación, es de gran interés, como paso previo, la utilización de instrumentos analíticos de campo, que permiten la realización del análisis “in-situ”, con equipos portátiles, que permitan definir, de una forma

rápida, fiable y económica, la presencia de anomalías geoquímicas en los suelos y su delimitación, por ejemplo un analizador de espectrometría por fluorescencia de rayos X que permite la identificación de metales tóxicos en el suelo [62].

2.9.1. Método Geoelectrico.

El método Sondeo Eléctrico Vertical (SEV) es ampliamente utilizado en estudios de impacto ambiental incluyendo el caso de contaminación por hidrocarburos. El método ha demostrado ser útil para la caracterización del petróleo en suelos durante las últimas dos décadas, y se ha modificado mediante la aplicación de una nueva técnica de campo denominada tomografía de resistividad eléctrica e interpretación de datos 2D [30].

2.9.2. Geoelectrica.

Se define como el procedimiento de medición y cálculo matemático que permite obtener una imagen, en dos o tres dimensiones, de la distribución de la resistividad eléctrica del subsuelo. En geofísica esta distribución de resistividades eléctricas está asociada a distintos tipos de suelos, inclusiones o deshecho presentes [63].

2.9.3. Objetivo de la prospección geoelectrica-SEV.

Como se observa en la Figura 2.6, la prospección geoelectrica-SEV consiste en la inyección de corriente al terreno mediante electrodos de cobre o acero. A partir de estas mediciones se puede determinar la resistividad del subsuelo. Para ello, los datos recabados son sometidos a un proceso de inversión con el software Res2Dinv para realizar un análisis que permita interpretar y conocer las características de los materiales constituyentes. A partir de las resistividades aparentes, se obtienen imágenes uni, bi y tridimensionales de la distribución de la resistividad eléctrica del subsuelo, tanto en secciones horizontales o verticales [64].

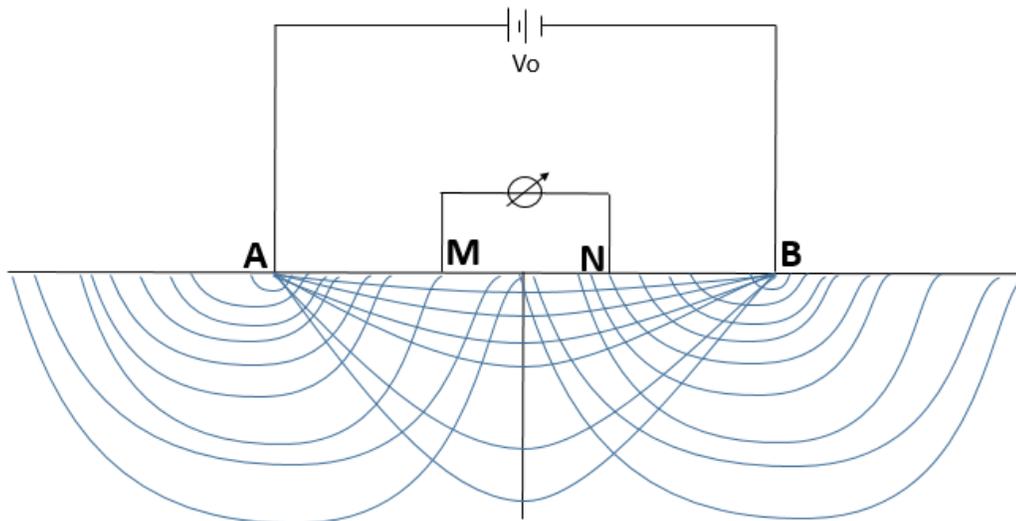


Figura 2.6. Esquema de las líneas de corriente inyectada en el subsuelo, en donde A y B son los electrodos de inyección de corriente y M y N son los electrodos de potencial.

2.9.4. Ecuaciones que representan al método geoelectrico.

En la **Figura 2.7** se observan las partes que componen un arreglo geoelectrico con sus respectivos prefijos de electricidad y el comportamiento cuando se inyecta una corriente [64].

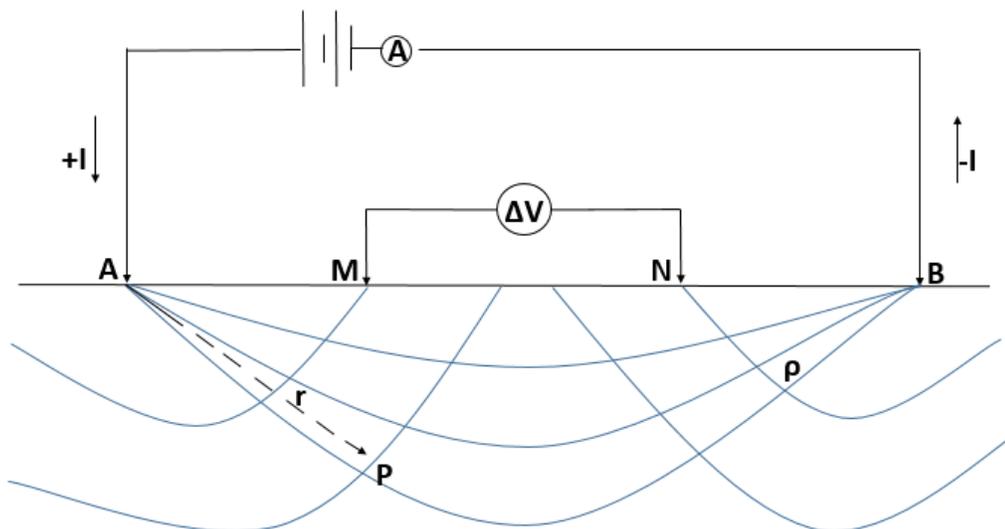


Figura 2.7. Aplicación de la corriente eléctrica al terreno, se muestra la inyección de la corriente I entre los electrodos A y B y se mide el potencial ΔV entre el par MN.

La corriente ingresa hacia el subsuelo por electrodo A con una intensidad inicial I_A y emerge por el electrodo B con una intensidad I_B retornando al generador para cerrar el circuito.

Lo que da como resultado:

$$I_A + I_B = 0 \quad \text{Ec. 6}$$

La ley de Ohm se utiliza para explicar el comportamiento de la inyección de la corriente (Ec. 7), así como el flujo de esta (Ec. 8).

$$I = \frac{V}{R} \quad \text{Ec.7}$$

Donde:

I: intensidad de la corriente (A)

V: Voltaje (V)

R: Resistencia (Ω)

$$J = \sigma E \quad \text{Ec.8}$$

Donde:

J: Densidad de corriente (Am^{-2}).

σ : Conductividad (S/m).

E: Campo eléctrico (N/C).

2.9.5. Arreglos Geoeléctricos-SEV.

Existen diferentes configuraciones electródicas, cada una con ventajas y desventajas. Estos arreglos utilizan 4 electrodos; dos de inducción de campo eléctrico, y dos de potencial. Los de inducción producen la circulación de corriente por medio del transmisor, y los de potencial miden la diferencia de potencial entre ambos. Los cuatro electrodos se encuentran en una misma línea. El procedimiento consiste en introducir los electrodos en el suelo distribuyéndolos en función del arreglo a utilizar [65].

2.9.6. Arreglo electródico Dipolo-Dipolo.

Este arreglo consiste en cuatro electrodos dispuestos en forma lineal –ABMN– sobre un perfil lineal como se muestra en la Figura 2.8. El espaciado entre los electrodos de corriente es determinado por el factor “a” que es la misma distancia entre los electrodos de potencial. Además, este arreglo tiene otro factor denominado “n”. Para los estudios con este arreglo, el factor “a” se mantiene fijo y el factor “n” (el espacio que existe entre el punto de atribución o inicial y AB) se va incrementando y con esto se busca aumentar la profundidad de exploración. El arreglo Dipolo-Dipolo presenta una alta resolución en los contrastes laterales de resistividad, tiene una resolución mayor en niveles cercanos a la superficie y es el arreglo que presenta un mayor número de mediciones, por lo tanto, es eficiente para encontrar estructuras verticales tales como cavidades, pero poco efectivo para encontrar estructuras horizontales tales como diques o capas sedimentarias [66].

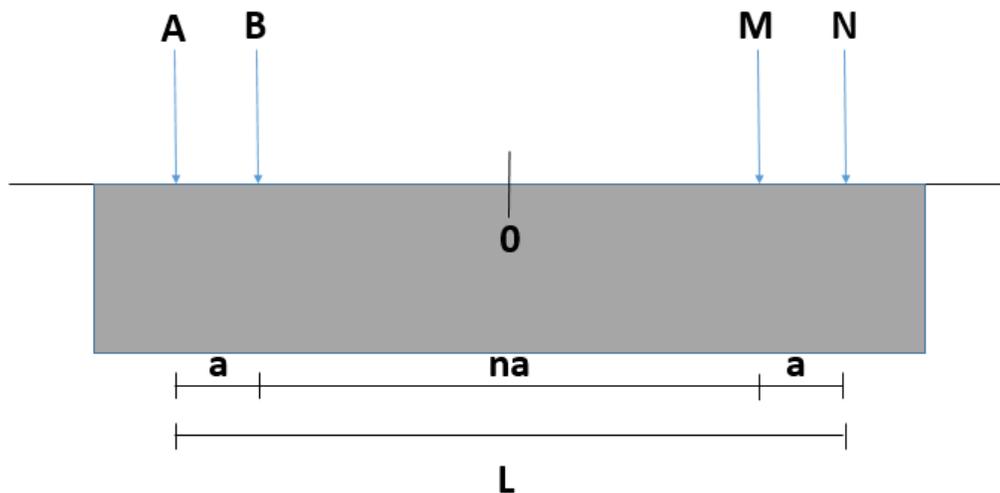


Figura 2.8. Disposición de los electrodos en el arreglo Dipolo-Dipolo.

La ecuación que calcula la resistividad aparente es:

$$\rho = \pi n(n + 1)(n + 2)a \left(\frac{\Delta V}{I} \right) \quad \text{Ec.9}$$

Donde:

π : 3.1416

n : Espacio entre el punto Inicia 0 a B, Punto Inicial 0 a M (m)

ΔV : Diferencia de potencial medido (V)

I : Corriente Inyectada (A)

a : espacio entre electrodos AB y MN

2.9.7. Arreglo electródico Schlumberguer

Los electrodos de potencial denominados M y N (Figura 2.9) guardan una distancia “a” entre sí, la distancia entre los electrodos de corriente denominados A y B se va multiplicando en función de la distancia “a”, aumentando una cantidad “b” de veces se vaya requiriendo.

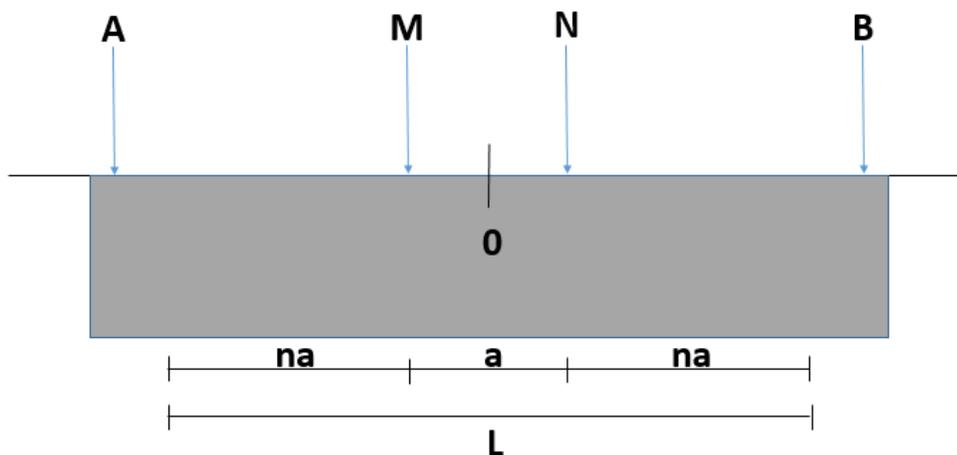


Figura 2.9. Disposición de los electrodos en el arreglo Schlumberguer.

Al no ser equidistantes los electrodos de potencial y de corriente, en la práctica “a” debe ser menor que $2/5$ “b”, y que tal como los electrodos de corriente se desplazan hacia afuera, la diferencia de potencial llega a ser tan pequeña que el voltímetro no la puede leer, y será

necesario incrementar la distancia de “a” para incrementar la diferencia de potencial que se intenta medir.

Una vez que se han establecido las distancias apropiadas según el objetivo del trabajo, se toman las mediciones del potencial natural y del potencial inducido que existen entre los puntos M y N, y la corriente que se suministra al suelo entre electrodos A y B, ofrece avances importantes en lo que a logística se refiere, ya que solo dos electrodos, se mueven. Además de ser resolutivo en profundidad [66].

La ecuación para calcular la resistividad:

$$\rho = K \frac{\Delta V}{I} \quad \text{Ec.10}$$

Donde:

K: Constante Geoeléctrica

ΔV : Diferencia de potencial medido (V)

I: Corriente Inyectada (A)

2.9.8. Arreglo eléctrico Wenner.

En este arreglo los electrodos son equidistantes entre sí (Figura 2.10) a una distancia denominada “a” dependiendo de la profundidad que se quiera penetrar, además tiene contornos casi horizontales en el centro del arreglo por esto casi no es sensible a los cambios verticales en la resistividad del subsuelo. Sin embargo, es más sensible a cambios horizontales en la resistividad del subsuelo [66].

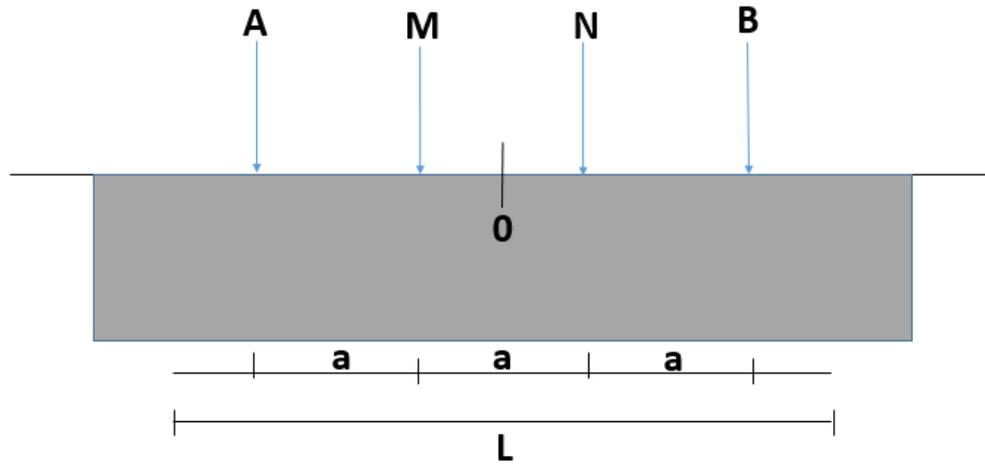


Figura 2.10. Disposición de los electrodos en el arreglo Wenner.

Ecuación que determina la resistividad:

$$\rho = 2\pi a \frac{\Delta V}{I} \quad \text{Ec.11}$$

Donde:

π : 3.1416

a: Espacio entre electrodos equidistantes (m)

ΔV : Diferencia de potencial medida (V)

I: Corriente inyectada (A)

2.9.9. Arreglo eléctrico Wenner-Schlumberguer.

Este arreglo es una combinación de los arreglos Wenner y Schlumberguer, es decir, un arreglo híbrido (Figura 2.11). Es llamado así por el movimiento lateral que se aplica al arreglo Schlumberguer, los electrodos AMNB se ponen simétricamente en línea, donde la distancia de los electrodos de potencial MN es mucho menor que la de los electrodos de corriente AB. Por lo tanto, este arreglo es sensible tanto a estructuras verticales (cambios en la resistividad horizontal) como a horizontales (cambios en la resistividad vertical) [66].

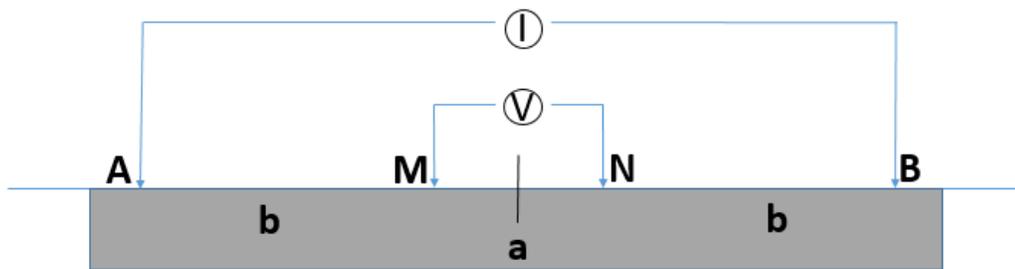


Figura 2.11 Disposición de los electrodos en el arreglo Wenner- Schlumberguer.

La ecuación para determinar la resistividad:

$$\rho = \pi n(n + 1)a \frac{\Delta V}{I} \quad \text{Ec.12}$$

Donde:

π : 3.1416

n: Espacio entre a y B (m)

a: Punto inicial

ΔV : Diferencia de potencial medido (V)

I: Corriente inyectada (A)

2.10. Interpretación.

Para la obtención de imágenes de la distribución de resistividades eléctricas del subsuelo en dos dimensiones (Tomografía Geoeléctrica), es necesario recolectar una gran cantidad de medidas de resistividad aparente en donde se contemple, por un lado, la distribución vertical en profundidad y, por otro lado, un perfil de las variaciones laterales fijada a una profundidad de exploración. Las prospecciones geoeléctricas se dividen en el sondeo eléctrico vertical (SEV) y la calicata eléctrica (C.E.), las cuales, realizando sus procesos de obtención de la resistividad eléctrica aparente de manera conjunta, se puede lograr u obtener un pseudo-perfil en dos dimensiones de la distribución de resistividades eléctricas aparentes del subsuelo. Para ello se implementan sistemas automáticos de prospección, en donde su automatización se

aplica principalmente en realizar la conmutación de electrodos y de registrar las medidas de resistividad eléctrica aparente [63].

2.10.1. Software Resixp.

Es un software que a partir de los datos de las intensidades de corriente medidas, diferencias de potencial en campo, distancias de medición de las lecturas y arreglo electródico, genera curvas de resistividades en una dimensión para poder interpretar el comportamiento del subsuelo.

2.10.2. Software Res2Dinv.

Software diseñado para interpolar e interpretar datos de campo de prospección geofísica eléctrica (sondeo 2D), de resistividad eléctrica (conductividad) y de polarización inducida (Figura 2.12). La inversión de la resistividad y los datos de corriente continua (IP) se realiza mediante el método de mínimos cuadrados, que involucra el análisis de elementos finitos y de diferencias finitas. El software puede manejar datos de cualquier conjunto de electrodos, incluyendo Wenner (a, b, g), dipolo-dipolo, polo-dipolo en línea, polo-polo, Wenner, Schlumberguer, Wenner-Schlumberguer polo-dipolo ecuatorial y arreglos no convencionales. Interpolar los datos de la tierra, debajo del agua y las encuestas de pozos cruzados. Permite la fácil conversión y exportación de datos a otro software de procesado como (Surfer) para atenuaciones y corrección en escalas de colores [67].



Figura 2.12. Portada del Software Res2Dinv.

3. Metodología

La metodología que fue empleada en este proyecto, se muestra en la Figura 3.1, la cual abarca desde la caracterización del crudo, suelo y agua, como la delimitación de la zona en el lugar objetivo.

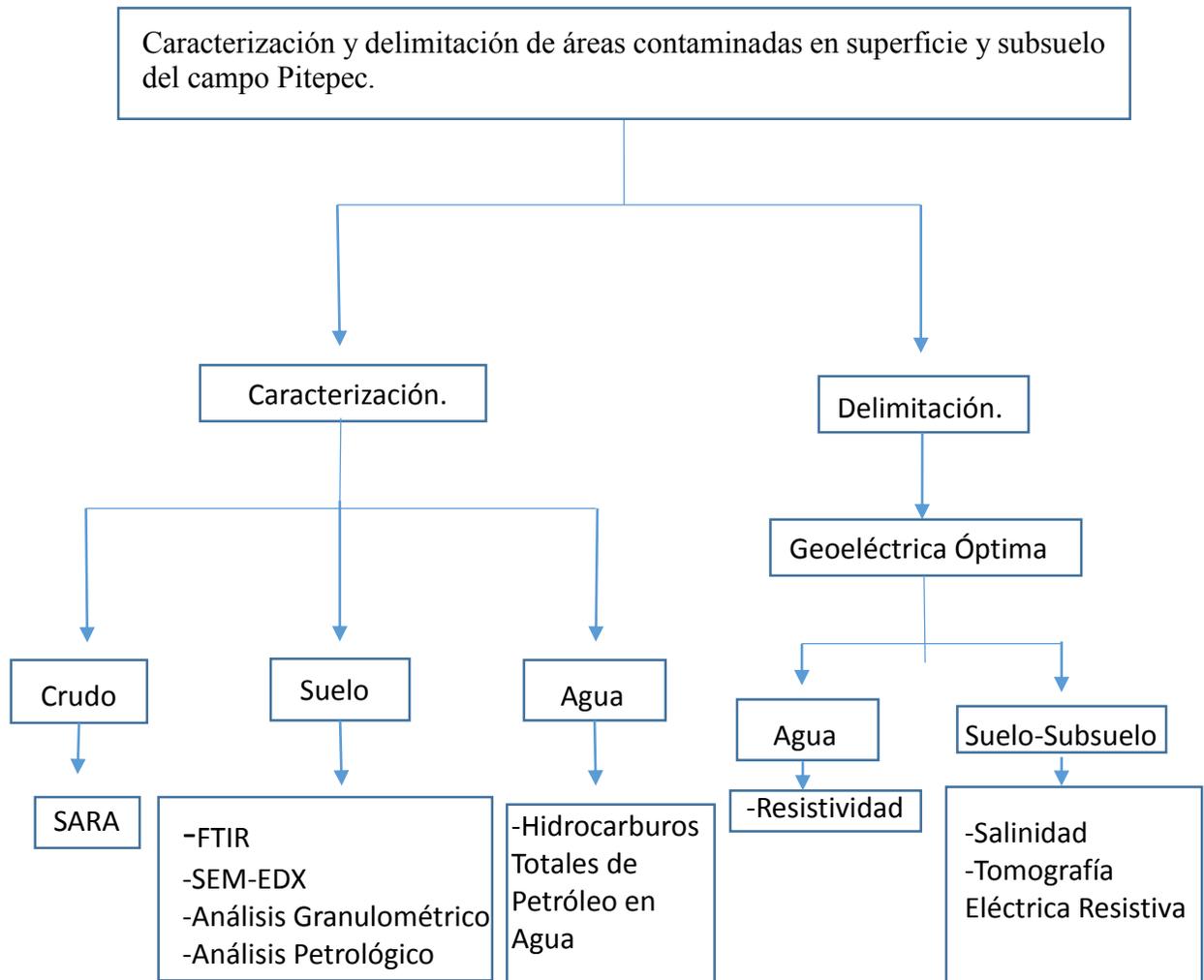


Figura. 3.1. Diagrama de la metodología desarrollada a lo largo del proyecto.

3.1. Selección del área de estudio.

El área de estudio elegida para esta investigación se encuentra en la parte norte del estado de Veracruz, entre los municipios de Naranjos Veracruz y Chinampa de Gorostiza. Se encuentra ubicada en las estribaciones de la sierra de Otontepec, en la cuenca petrolera Tampico-Misantla, dentro del Campo petrolero llamado Pitepec, delimitado por un área de 50 km². La elección de la zona se deriva de la existencia de una presa de origen natural que manifiesta emanación de gases derivados de azufre, que en tiempos de lluvia se desborda y cubre las zonas agrícolas, además de los pozos de agua cercanos, provocando contaminación del suelo y subsuelo.

3.2. Toma de muestras de la zona a estudiar.

Para esta actividad se llevó a cabo la recolección de diferentes tipos de muestras para sus posteriores caracterizaciones, con la finalidad de determinar contaminantes de origen orgánico (hidrocarburos). Las muestras recolectadas fueron:

- Crudo característico del Campo Pitepec.
- Muestras de suelo a diferentes profundidades (0, 30 y 60 cm).
- Sedimentos de la presa Chinampal.
- Muestras de agua de pozos, norias y presas.

3.3. Reactivos utilizados en el proyecto.

Para llevar a cabo las caracterizaciones mencionadas, se utilizaron los siguientes reactivos enlistados en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Reactivos utilizados en el proyecto.

No.	Reactivo	Formula Química	Pureza	Marca
1	Tolueno	$C_7 H_8$	99%	Sigma-Aldrich
2	Heptano	$C_7 H_{16}$	99%	Sigma-Aldrich
3	1-Hexeno	$C_6 H_{12}$	98%	Sigma-Aldrich
4	Sílica	SiO_2	99.8%	Sigma-Aldrich
5	Benceno	$C_6 H_6$	99%	Sigma-Aldrich
6	Diclorometano	$CH_2 Cl_2$	99.8%	Sigma-Aldrich
7	Ácido Clorhídrico	HCL	37%	Sigma-Aldrich
8	Clorobenceno	$C_6 H_5 Cl$	99.8%	Sigma-Aldrich
9	n-Hexadecadeno	$C_{16} H_{34}$	99%	Sigma-Aldrich
10	Isocetano	$C_8 H_{18}$	98%	Sigma-Aldrich
11	Sulfato de Sodio Anhidro	$Na_2 SO_4$	99%	Sigma-Aldrich
12	Tetracloruro de Carbón	CCl_4	99.9%	Sigma-Aldrich
13	Cloruro de Plata	$AgNO_3$	99.9%	Sigma-Aldrich
14	Cromato de Potasio	$K_2 CrO_4$	99%	Sigma-Aldrich

3.4. Caracterización y delimitación de áreas contaminadas en superficie y subsuelo del campo Pitepec.

En este apartado se citan las metodologías que se desarrollaron a lo largo del proyecto para la obtención de las propiedades del crudo de la zona de estudio, del suelo muestreado y del agua de los pozos circundantes al lugar de interés.

3.4.1. Fraccionamiento de crudo por cromatografía líquida en columna abierta y empacada (SARA).

Es un método de ensayo que cubre un procedimiento para separar cuantitativamente las muestras de hidrocarburos en cuatro clases de grupos químicos; Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos, llamadas fracciones SARA, lo que permite la comprensión del comportamiento que tendrá el fluido en las diferentes etapas de su procesamiento o estudio [68]. Se realizaron mediante las metodologías establecidas por la norma ASTM D-6560, para la precipitación de los inorgánicos y los asfaltenos. Para las fracciones restantes de saturados, aromáticos y resinas, se emplea la norma ASTM D4124-97, basándose en la solubilidad y polaridad de cada fracción respecto a un disolvente en la columna de cromatografía líquida (Figura 3.2).

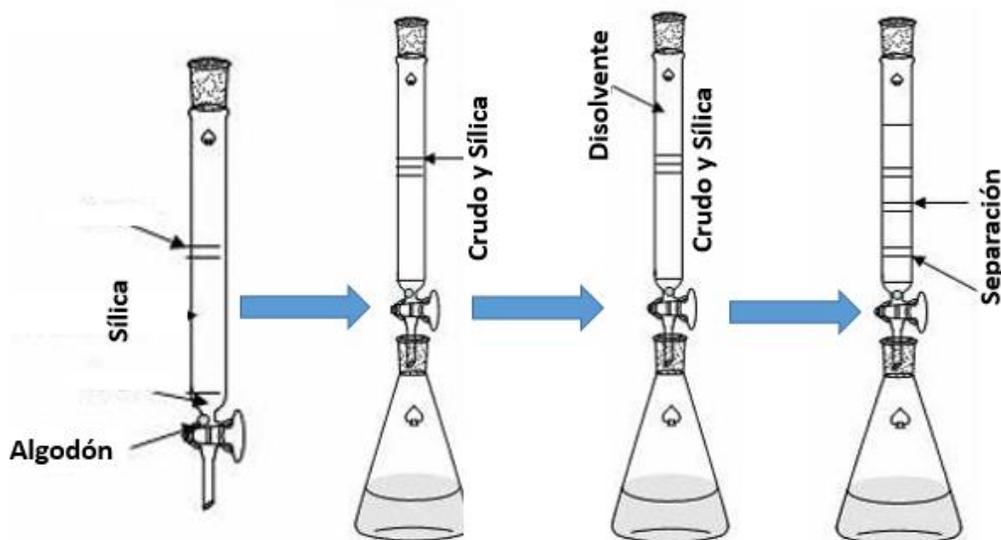


Figura 3.2. Diagrama del método de fraccionamiento por columna de cromatografía líquida (SARA).

Descripción experimental:

En este proyecto se caracterizó el crudo Aragón mediante las metodologías establecidas por las normas ASTM D-6560 (Anexo 1) y ASTM D4124-97 (Anexo 2). En este análisis, por cada gramo de crudo se adicionaron 100 mL de tolueno para la separación de los inorgánicos y posteriormente se agregó n-heptano para precipitar los asfaltenos de la muestra: El residuo de esta separación recibe el nombre de maltenos, los cuales contienen las fracciones polares de saturados, aromáticos y resinas, mismos que fueron separados mediante la técnica cromatografía (Figura 3.2) empleando los disolventes 1-hexeno, benceno- heptano y diclorometano, respectivamente. Mediante un proceso de normalización se obtiene el porcentaje en peso correspondiente a cada fracción, determinando así la composición del crudo.

3.4.2. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).

Las técnicas espectroscópicas se fundamentan en la interacción de la materia con la radiación. Esta interacción provoca procesos físicos como la absorción o la dispersión (scattering). Cuando una molécula absorbe o emite un fotón, su estado energético cambia. En general, este cambio se manifiesta como una variación en la energía traslacional de la molécula y como una modificación en su estado electrónico vibracional o rotacional. Dado que las energías asociadas a cada uno de estos cambios son diferentes, cada uno de estos procesos se puede tratar de manera independiente. Exceptuando los cambios traslacionales, los estados energéticos de las moléculas están cuantizados, consecuentemente, los procesos de absorción y emisión sólo pueden darse a determinadas frecuencias de los fotones. Para cada molécula dada, su espectro de absorción/emisión constituye una "huella" de la misma. Las absorciones que se producen en la región espectral del infrarrojo involucran energías menores comparadas con las energías de absorción relacionadas con la estructura electrónica de la molécula (ultravioleta y visible) [69].

Sin embargo, no todas las vibraciones y/o rotaciones producen una absorción de radiación incidente. Sólo los modos vibracionales y rotacionales de moléculas con momento bipolar diferente de cero, o bien aquellos modos que induzcan un momento diferente de cero en la

molécula son activos al infrarrojo. Para que exista un espectro rotacional activo en el infrarrojo, se requiere que la molécula sea polar, mientras que para tener un espectro vibracional activo en el infrarrojo basta que el movimiento vibracional de los átomos de la molécula induzca un momento bipolar no nulo. En un interferómetro Michelson el haz de radiación que procede de la fuente se divide mediante un espejo semipermeable (beamsplitter) en dos haces parciales que se reflejan en dos espejos, uno fijo y otro móvil, vuelven al beamsplitter y se recombinan en interferencia. Un desplazamiento del espejo móvil cambia el camino óptico en ese brazo del interferómetro, introduciendo una diferencia de fase entre los haces y, por tanto, un cambio en la amplitud de la interferencia. La intensidad de señal que llega al detector tras atravesar la muestra, representada como función de la diferencia en la trayectoria de ambos haces (retardo) es lo que se llama interferograma (Figura 3.3). Con una radiación monocromática se obtiene una señal coseno, que en el caso de caminos ópticos idénticos en ambos brazos proporciona una interferencia constructiva sin diferencia de fase entre los haces y por tanto una intensidad máxima. El resultado es un interferograma (intensidad en función del tiempo) la cual se convierte vía un algoritmo matemático (transformada de Fourier) en un diagrama de intensidad en función de la frecuencia (espectro) [70].

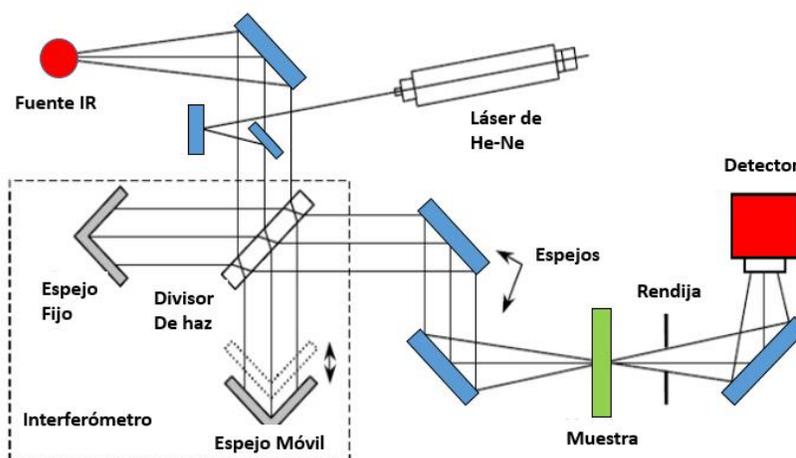


Figura 3.3. Diagrama del funcionamiento de la espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

Descripción experimental:

Este análisis se realizó en un espectrofotómetro Perkin Elmer, Spectrum 100 con el módulo ATR de punta de diamante, colocando una alícuota de muestra sobre la punta del periférico. Las muestras fueron secadas, molidas y se mezclaron con bromuro de potasio (KBr; 0.5-3%) para empastillarlas. Antes del análisis se volvieron a secar, ajustando para la medición el equipo en el rango de $900\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ [68]. Posteriormente se analizaron las muestras que incluyen, crudo Aragón, suelo (suelo limpio y suelos contaminados con el crudo de estudio), la nomenclatura de las muestras se puede observar en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Muestras de suelo analizadas por FTIR.

Nombre	Nomenclatura
Crudo Aragón	C1
Suelo con materia orgánica	M1+MO
Suelo con materia orgánica contaminado con hidrocarburo	M1C+MO
Suelo	M2
Suelo Contaminado	M2C

3.4.3. Microscopia Electrónica de Barrido con Espectroscopía de Dispersión por Rayos X (SEM-EDX).

El microscopio electrónico de barrido o SEM (por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*), es una técnica que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterizaciones superficiales de muestras inorgánicas y orgánicas. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite el enfoque de una gran parte de la muestra. Ésta técnica brinda información topográfica sobre la superficie de material analizado y el análisis EDX proporciona información sobre su composición química [71]. Esta técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo

de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, proporciona información acerca de la naturaleza de la muestra. La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. La señal de los electrones retrodispersados muestra una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio, y la señal de rayos X presenta los espectros e imágenes acerca de la composición de elementos químicos en la muestra, como se muestra en el diagrama de la Figura 3.4.

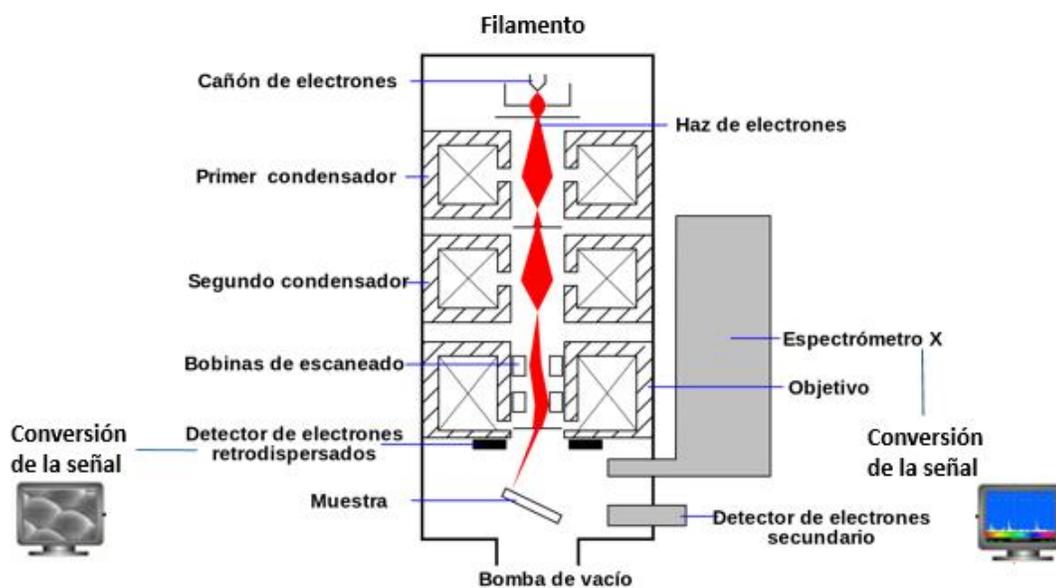


Figura 3.4. Diagrama del funcionamiento de SEM-EDX.

Desarrollo experimental:

En la Tabla 3.3 se indican las muestras analizadas que fueron recolectadas en el área de la presa Chinampal, a diferentes profundidades de separación de 10 m en dirección vertical. Previamente las muestras fueron secadas, colocándose en un porta muestras y recubiertas con dos tipos de material, el primero mediante una capa de oro, para obtener las mejores condiciones de imagen y el segundo con cinta de carbón para obtener el microanálisis de rayos X y finalmente fueron montadas.

Tabla 3.3. Muestras de suelo analizadas en SEM-EDX

Muestra	Nomenclatura
1	M1
2	M2
3	M3

3.4.4. Análisis de granulometría por tamizado.

El análisis granulométrico de un agregado se refiere a todo procedimiento manual o mecánico, por medio del cual se pueden separar las partículas constitutivas de dicho agregado según su tamaño de partícula, de tal manera que se pueden conocer y cuantificar las cantidades en peso de cada tamaño que aportan al peso total. Para separar por tamaños se utilizan las mallas de diferentes aberturas (75, 50, 19, 4.7, 2, 0.15 y 0.007 mm), las cuales proporcionan el tamaño máximo de agregado en cada una de ellas (Figura 3.5). En la práctica, los pesos de cada tamaño se expresan, como porcentajes retenidos en cada malla con respecto al total de la muestra. Estos porcentajes retenidos se calculan tanto parciales como acumulados, ya que con estos últimos se procede a describir la tabla de valores de los tamaños de partícula del agregado [72].

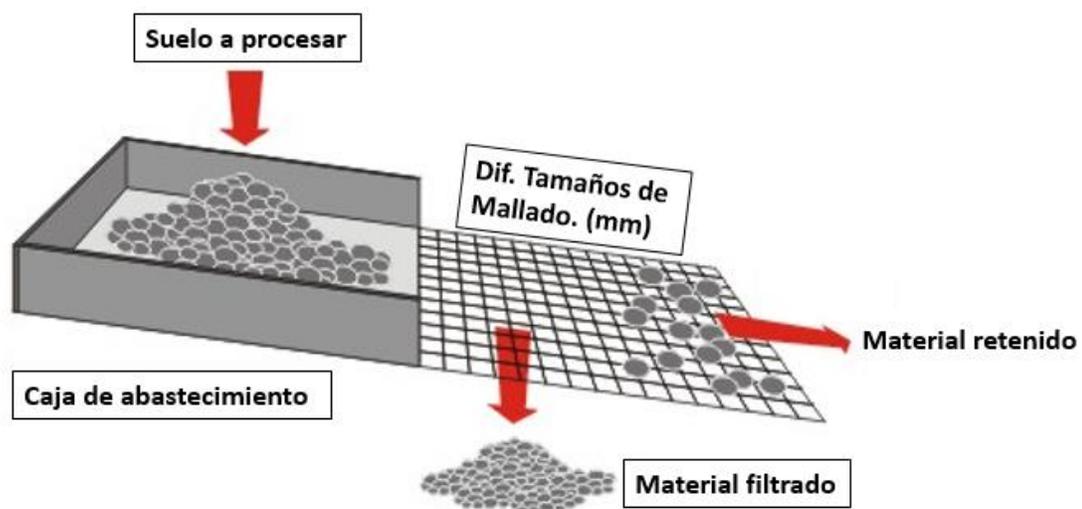


Figura 3.5. Esquema del proceso de análisis granulométrico por tamizado.

Desarrollo Experimental:

En este análisis se estudiaron muestras del suelo de la zona, de acuerdo a la norma ASTM D422-63 (Anexo 3). Se pesaron 5 kg de muestra, las cuales fueron secadas y degradadas en un mortero hasta que las aglomeraciones de suelo quedaran totalmente pulverizadas, se utilizaron 7 tamices de la marca FIIC, de tamaños (75, 50, 19, 4.7, 2, 0.15 y 0.007 mm), una vibradora de tamices de la misma marca, una balanza Just Home MKZ-BAS-ACS209. Se tomaron 2 kg de los 5 kg que fueron secados y pulverizados (Tabla 3.4), posteriormente se vertieron en los tamices y se procedió a montarse sobre la vibradora de tamices por un tiempo de 15 minutos a un periodo de 1400 rpm, después de este tiempo se desmontaron los tamices y se recolectaron los sedimentos retenidos de cada tamiz y finalmente pesando esos sedimentos y clasificándolos de acuerdo al porcentaje retenido en peso. Se realizaron 3 repeticiones, por cada muestra.

Tabla 3.4. Muestras de suelo analizadas por tamizado con nomenclatura.

Muestra	Nomenclatura
Suelo 1	M1
Suelo 2	M2
Suelo 3	M3

3.4.5. Análisis Petrológico.

Es una técnica de identificación de los constituyentes de un material, (suelo, roca, sedimentos, etc.) de forma visual con ayuda de un microscópico estereoscópico a diferentes magnificaciones, (Figura 3.6). Se pueden identificar, minerales, materia orgánica, inferir el tipo de textura y su porosidad a partir del tamaño de grano de los sedimentos [73].

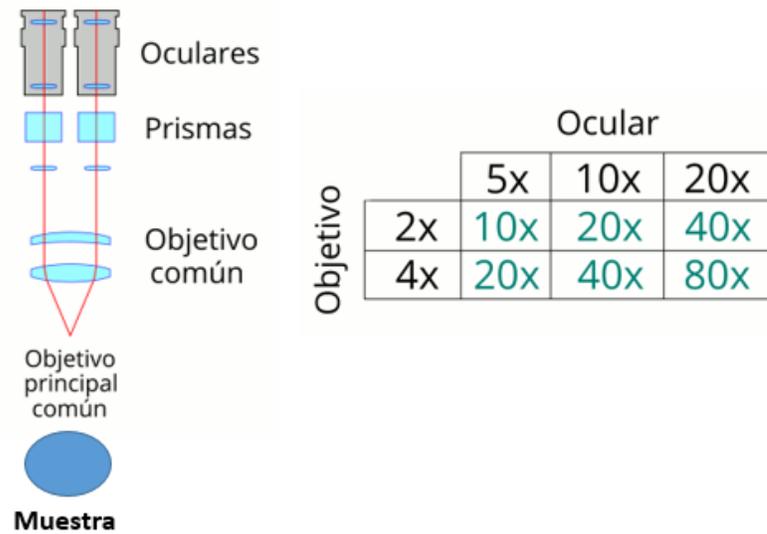


Figura 3.6. Diagrama de la técnica petrológica.

Desarrollo experimental:

Para esta técnica se utilizó un estereoscopio de la marca Carl Zeiss, una caja de Petri y una fracción de muestra de los suelos característicos de la zona de estudio, una muestra somera a 0 cm, intermedia a 30 cm y otra a 60 cm de profundidad (Tabla 3.5), secados y degradados de la misma forma como en la técnica de tamizado. Se vertió una porción en la caja Petri, se colocó en el microscopio y se procedió a describir las propiedades ópticas de los minerales y cristalografía, así como la identificación de materia orgánica y su tamaño.

Tabla 3.5. Muestras de suelos analizadas petrológicamente.

Muestra	Nomenclatura
1	M1- 0 cm
2	M2-30 cm
3	M2- 60 cm

3.4.6. Hidrocarburos totales de petróleo en agua (TPH).

Los hidrocarburos totales de petróleo describen un grupo extenso de sustancias químicas derivadas de petróleo crudo. Se les llama hidrocarburos porque casi todos los componentes están formados enteramente de hidrógeno y carbono. La cantidad de TPH que se encuentra en una muestra son un indicador general del tipo de contaminación que existe en el sitio [74] y su determinación se basa a partir de la extracción de compuestos orgánicos no polares de la muestra, por su afinidad al tetracloruro de carbono y se determina cuantitativamente por comparación de las absorbancias leídas a una longitud de onda de 2930 cm^{-1} (correspondiente a la región media infrarroja del espectro electromagnético) por la técnica FTIR como se puede observar en la Figura 3.7 El intervalo de concentración del método es de 0.1 mgL^{-1} a 40 mgL^{-1} .

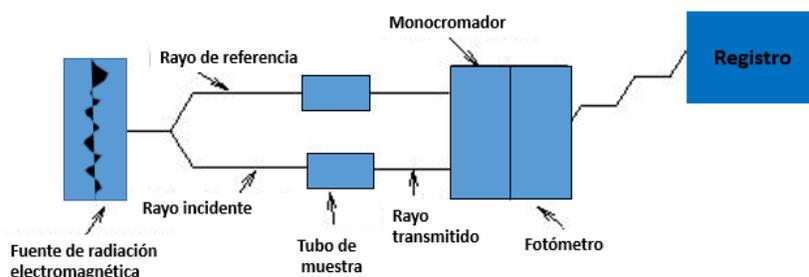


Figura 3.7. Diagrama de la técnica de espectroscopia infrarroja electromagnética

Desarrollo experimental.

Para su determinación se realizó el procedimiento descrito en la norma NMX-AA-117-SCFI-2001 (Anexo 4), se midió un volumen total de 1 L de la muestra en una probeta y se adicionaron 5 mL de ácido clorhídrico (HCL), se mezclaron y se midió el pH, asegurándose que fuera menor o igual a 2, se transfirió la muestra a un embudo de separación de 2 L y se adicionaron 30 mL de tetracloruro de carbono (CCl_4), agitándose durante 5 minutos y dejándose reposar para la separación de las fases. Posteriormente filtrando la fase orgánica a través del embudo de filtración, con papel filtro previamente humedecido en tetracloruro de carbono a un matraz volumétrico de 100 mL, se repitió dos veces más con porciones de 30 mL

de disolvente nuevo, combinando los tres extractos orgánicos dentro del mismo matraz volumétrico, después se enjuaga el papel filtro, el embudo y el extremo del embudo de separación con un total de 10 mL de tetracloruro de carbono. Se colectó el disolvente de lavado en el matraz volumétrico y aforo a 100 mL con tetracloruro de carbono, posteriormente se desecharon 10 mL de disolución del matraz volumétrico y se adicionaron 3 g de Sílica gel y una barra de agitación, tapando el matraz volumétrico y agitando la disolución por 5 minutos en el agitador magnético (parrilla), después que la Sílica se asentó en la muestra extraída, se filtró el extracto y se llenó una celda con el extracto. Posteriormente se seleccionaron los estándares de trabajo y las celdas apropiadas de acuerdo a los intervalos de concentración que se esperaron de las muestras, se leen las absorbancias directamente de cada disolución estándar en 2930 cm^{-1} , realizando una curva de calibración de absorbancia vs concentración mgL^{-1} de hidrocarburos totales de petróleo, usando tetracloruro de carbono como referencia y finalmente se realizaron los cálculos con la Ec.16.

$$\text{TPH (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{R * V * D}{M} \quad \text{Ec.16}$$

Donde:

R: es la concentración obtenida de la curva de calibración en mg L^{-1}

V: Volumen del tetracloruro de carbono usado para la extracción en mL

M: Volumen de muestra

D: Factor de dilución

Se analizaron las muestras de agua que se describen en la Tabla 3.6 leyéndose 3 veces cada una.

Tabla 3.6. Muestras de agua que se analizaron por TPH.

No. De Pozos	Nombre	Nomenclatura
1	Rio blanco	A1
2	Casa minga	A2
3	Tancochin	A3
4	María Luisa	A4
5	P. Gumaro	A5
6	P. Chinampal	A6
7	Prado	A7
8	Naranjal	A8
9	David	A9
10	Milo	A10

3.5. Geoeléctrica óptima (OGEOMET).

La metodología geoeléctrica óptima (OGEOMET) integra los métodos de campo y de laboratorio para medir la resistividad del suelo y el agua in situ y en muestras, respectivamente. OGEOMET también incluye una interpretación petrofísica avanzada de los datos geoeléctricos para definir el límite geoeléctrico entre el suelo limpio y contaminado, y estimar parámetros petrofísicos del suelo. Las operaciones de campo incluyen métodos de tomografía eléctrica resistiva para obtener la distribución espacial de la resistividad del suelo y ubicar anomalías contaminantes, mediciones de resistividad del agua subterránea (WRM), y a partir de esto se obtiene el grado de salinidad. Por último, la medición de la salinidad del suelo permite entender el comportamiento de la inyección de corriente en el subsuelo, al momento de realizar la tomografía eléctrica resistiva [38].

3.5.1. Medición de resistividad del agua (WRM).

La técnica de la medición de resistividad del agua está basada en el principio geoeléctrico del sondeo eléctrico vertical, considerando que tiene que existir un sistema cerrado dieléctrico (tubo de pvc) con un arreglo Wenner, con dos electrodos de corriente

denominados (A y B) por donde se inyectara una corriente determinada y dos electrodos de potencial denominados (M y N), donde se registrara la diferencia de potencial, para su conversión de resistividad como se muestra en la Figura 3.8, realizando correcciones de resistividad a una temperatura de 20°C, aplicando Ec. 13 para posteriormente obtener contenido de sal en el agua con la Ec. 14 [38].

$$\rho_{w20} = \rho_w(T)[1 + a(T - T_0)] \quad \text{Ec.13}$$

$$C = \frac{6}{\rho_{w20}} \quad \text{Ec.14}$$

Donde:

$\rho_w T$: resistividad con la temperatura del agua,

T_0 : temperatura a 20°C

a : coeficiente de temperatura de 0.0177.

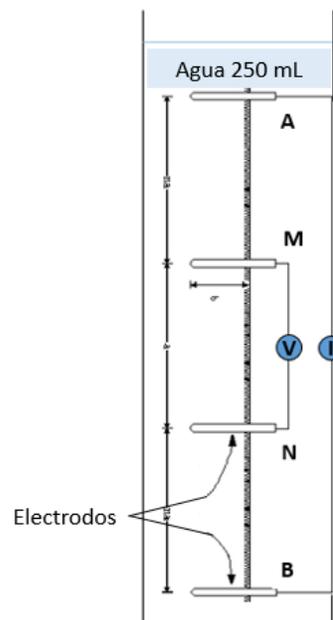


Figura 3.8. Diagrama del sistema cerrado con arreglo electrónico Wenner.

Desarrollo experimental.

El procedimiento para la medición de la resistividad del agua consistió en la recolección de muestras de agua de 250 mL de pozos, norias y presas ubicadas dentro de la zona de interés utilizando un recipiente de vidrio, libre de contaminantes. Se colocó un Conductivímetro portátil marca HI98130 en un contenedor, y se midió la conductividad del agua (mS cm^{-1}) y la temperatura ($^{\circ}\text{C}$). Posteriormente el agua se transfirió al sistema cerrado de pvc diseñado y con el equipo de resistividad marca Saturn Geo se obtuvo la resistividad (ρ_w), posteriormente se obtuvo una resistividad corregida a una temperatura de 20°C (Ec. 13) y la obtención del contenido de salinidad (Ec.14).

Las muestras analizadas se indican en la Tabla 3.6.

3.5.2. Salinidad del suelo.

Para la determinación de salinidad del suelo se empleó la técnica analítica de Mohr o determinación de cloruros por el método de Mohr la cual consiste en una precipitación fraccionada que involucra la titulación de cloruros y/o bromuros a temperatura ambiente con una solución valorada de nitrato de plata (AgNO_3), formando un precipitado blanco de cloruro de plata (AgCl) y empleando como indicador una disolución de cromato de potasio (K_2CrO_4) al 5% que, en su punto inicial posee una coloración amarilla y formando en el punto final un precipitado color rojo ladrillo de cromato de plata (Ag_2CrO_4) como se observa en la Figura 3.9. El método en general es utilizado para determinación de cloruros no solo en cantidades relativamente grandes, sino también en cantidades pequeñas, como las contenidas en el agua en el rango de 1.5 a 100 mg L^{-1} [75].

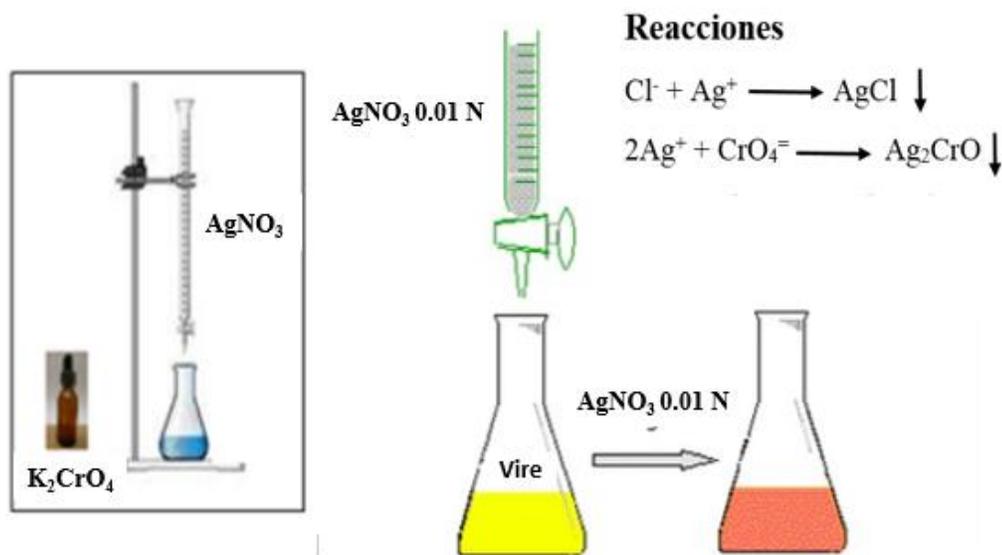


Figura 3.9. Diagrama de la metodología del método de Mohr.

Desarrollo experimental:

Para este análisis se prepararon dos soluciones, la primera fue una solución de cromato de potasio (K_2CrO_4) al 5%, donde se pesaron 5 g de K_2CrO_4 y se transfirieron a un matraz aforado de 100 mL, añadiendo agua desionizada para disolverlo, después se enrasó y se agitó. La segunda fue una solución de nitrato de plata (AgNO_3) a 0.01 N (PM=169.88), pesando 1.6988 g de AgNO_3 químicamente puro y transferido a un matraz aforado de 1000 mL, añadiendo agua desionizada para disolverlo, después se enrasó y agitó. Posteriormente se instaló una bureta con 25 mL con la solución de AgNO_3 .

Se procedió a realizar una pasta saturada donde se tomaron 15 gr de la muestra de suelo que se transfirió a un vaso de precipitado de 250 mL y añadiendo 40 mL de agua desionizada, posteriormente se pasó a la parrilla agitando por 20 min, una vez mezclado se tomaron 30 mL de la muestra, se centrifugó por 10 min a 3500 rpm, después con una pipeta se extrajo 5 mL del sobrenadante de la muestra y se transfirió a un matraz Erlenmeyer de 300 mL, agregando 25 mL de agua desionizada y agregando 1 mL de K_2CrO_4 y se procedió a hacer la titulación con la bureta de AgNO_3 gota a gota, hasta que tomó un color rojizo ladrillo que

indicó la formación de Ag_2CrO_4 y el fin de la valoración. Por último, se realizaron los cálculos con la Ec. 15.

$$\text{Cl (ppm)} = \frac{\text{Vol.AgNO}_3 \times \text{N de AgNO}_3 \times \text{meq.Cl}}{\text{Vol.muestra}} \times 10^6 \quad \text{Ec.15}$$

Se analizaron las muestras de suelos a diferentes profundidades, 0, 30 y 60 cm, como se observa en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Muestras de suelo analizadas por la técnica analítica de Mohr.

Muestra	Profundidad (cm)	Nomenclatura
1	0	M1-a
2	30	M1-b
3	60	M1-c
4	0	M2-a
5	30	M2-b
6	60	M2-c
7	0	M3-a
8	30	M3-b
9	60	M3-c

3.5.3 Tomografía eléctrica resistiva (TRE).

La tomografía resistiva utiliza espacios cortos para mediciones a lo largo de perfiles para el estudio bidimensional (2D) de medios no homogéneos, y una gran cantidad de electrodos que se conectan manual o automáticamente. Se realiza mediante un equipo de inyección de corriente (equipo de resistividad). En este método, se pueden utilizar diferentes arreglos de electrodos, por ejemplo: dipolo-dipolo, Schlumberguer, Wenner (apartado 2.9), manejando los electrodos de corriente y de potencial respectivamente. Para la obtención de la resistividad aparente, se puede realizar en forma de calicata o de interpolación de sondeos eléctricos verticales como se observa en la Figura 3.10. El trabajo de campo y los datos que se obtienen

son registrados en bitácoras o tablas en donde se anota el espaciado de electrodos de corriente (AB), de potencial (MN), la diferencia de potencial (DV), la intensidad inyectada (I) y la resistividad obtenida (ρ) como se observa en la Tabla 3.8. Las resistividades aparentes obtenidas en campo se procesan mediante el Software de inversión 2D, generando secciones transversales y longitudinales de alta calidad de la verdadera distribución de resistividad. Esto permite encontrar una profundidad del subsuelo que dependerá del espaciado de los electrodos de corriente y características del subsuelo como es el tipo de estrato, de suelo, acuíferos, socavones, tuberías o contaminación [38].

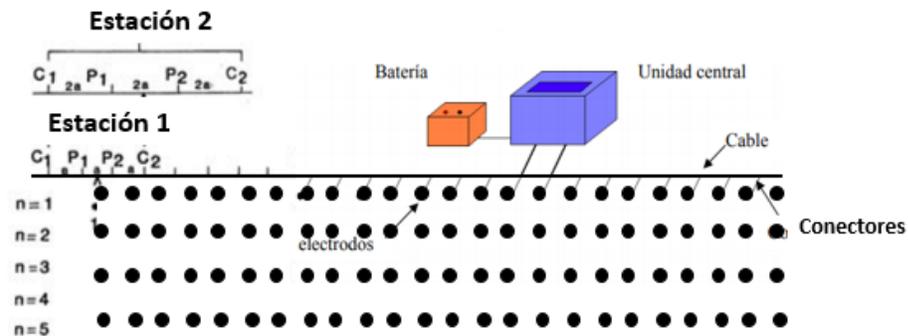


Figura 3.10. Diagrama de la obtención de una tomografía eléctrica resistiva.

Tabla 3.8. Ejemplo de una bitácora que se utiliza para capturar los datos en campo.

AB/2	MN/2	DV	I	ρ
15	5	31.04	79.58	24.5
25	15	7.85	51.3	28.8

Desarrollo experimental:

Para la realización de esta técnica se utilizó un equipo de resistividad de la marca WDA-1 Super Digital DC resistivityIP, con un arreglo electródico Schlumberguer, en la variante de interpolación de sondeos eléctricos verticales, con un $AB/2 = 2$ m y un $MN/2 = 1$ m, con puntos de atribución a cada 2 m, en una sección de 112 m longitudinales en una dirección NW-SW, y procesando las resistividades obtenidas en campo con el Software Res2Dinv para la obtención de las secciones bidimensionales. Se analizó una sección dentro de la zona de estudio.

4. Resultados.

En este apartado se presentan los resultados obtenidos de las muestras de crudo, suelo y agua recolectadas del campo Pitepec, por las diferentes técnicas mencionadas en el apartado 3.

4.1. Área de estudio.

El área que se seleccionó para trabajar se encuentra dentro del territorio nacional, específicamente en la cuenca petrolera Tampico-Misantla (Figura 4.1), en el municipio de Chinampa de Gorostiza localizado en la zona norte del estado de Veracruz (Figura 4.2).



Figura 4.1. Localización del área de la cuenca petrolera Tampico-Misantla en la República Mexicana.

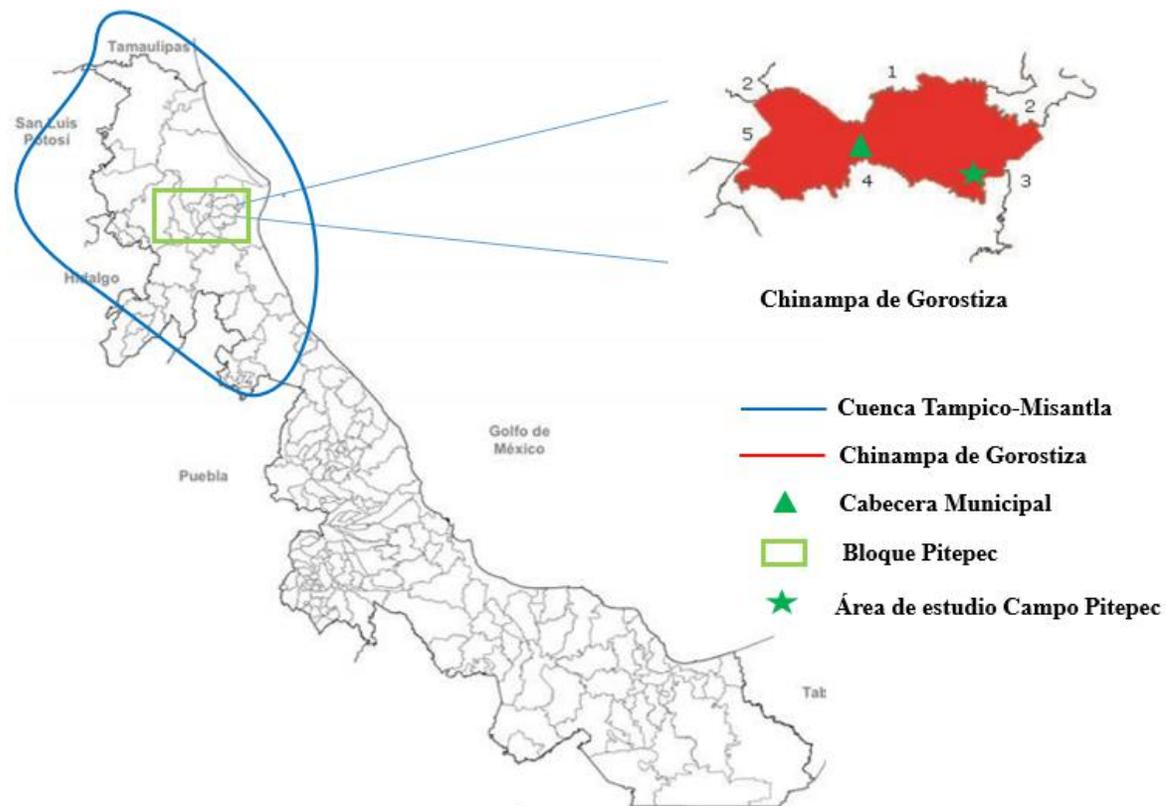


Figura 4.2. Ubicación del área de estudio en el campo Pitepec.

La zona en donde se encuentra el área de estudio, llamado campo Pitepec, es la denominada cuenca Tampico-Misantla (Figuras 4.1 y 4.2). Esta zona se localiza en la porción centro oriental de la República Mexicana. Comprende desde el extremo sur del estado de Tamaulipas hasta la parte central del estado de Veracruz, además de las porciones orientales de los estados de San Luis Potosí, Hidalgo, norte de Puebla y occidente del Golfo de México hasta la isóbata 200 m. Limita al norte con la porción central de la Cuenca de Burgos, al sur con la Cuenca de Veracruz, al oeste con el frente del Cinturón Plegado de la Sierra Madre Oriental y al este con aguas territoriales en la Provincia de Cordilleras Mexicanas. La Cuenca Tampico-Misantla cubre un área de 57,170 km². Cuenta con 215 campos y 10470 pozos: de éstos, 1320 son pozos exploratorios y 9150 pozos de desarrollo. Los campos convencionales de gas y aceite están localizados en los *plays* del Jurásico Superior Kimmeridgiano, Cretácico y Terciario. Los campos principales corresponden a calizas oolíticas del Jurásico Superior de la Formación San Andrés. Calizas facturadas del Cretácico Medio en la Formación Tamán

(Localizado en el extremo de la Plataforma de Tuxpan), y rocas carbonatadas de la Faja de Oro, la Formación El Abra (Albiano-Cenomaniano). La producción asociada a los *plays* del terciario proviene de canales y lóbulos turbidíticos de las trampas estratigráficas de la formación Chicontepec y depósitos de areniscas intercaladas con lutitas de los *plays* del Mioceno-Plioceno. Las principales rocas generadoras para la cuenca Tampico-Misantla han sido definidas como rocas arcillo-calcáreas de Jurásico Superior (Formaciones Pimienta, Tamán y Santiago), y *plays* del Turoniano-Cenomaniano (Formación Agua Nueva) [76].

4.1.1 Campo Pitepec.

El Campo Pitepec es uno de los 215 campos pertenecientes a la cuenca Tampico-Misantla. Geológicamente se encuentra en la porción sur-centro, el área principal de este bloque es el Aragón, dicha área fue descubierta en 1943, observándose manifestaciones de aceite y gas con la perforación del pozo Aragón-2. En esta área contractual se han perforado 22 pozos, de los cuales 11 están cerrados, 6 taponeados y 5 en operación. La presión de los pozos es de un promedio de 73.8 Kg cm^{-2} a una profundidad de 1400 m, teniendo un sistema de producción de bombeo mecánico y con una edad de los yacimientos del terciario [77].

El área que se seleccionó del campo Pitepec, se encuentra en la denominada Huasteca baja en el municipio de Chinampa de Gorostiza en las coordenadas $21^{\circ} 21' 22'' \text{ N}$; $97^{\circ} 42' 6'' \text{ W}$, con una altitud de 21 metros sobre el nivel del mar (snm) (Figuras 4.3 y 4.4) con una extensión de 50 km^2 . Dentro de la provincia costera del golfo, con los márgenes al noroeste del paleocanal de Chicontepec (faja de oro) y a 4 km noreste de la cabecera municipal de Chinampa de Gorostiza Ver. Lo observado en campo, geomorfológicamente se encuentra entre serranías poco pronunciadas debido a la erosión eólica que predomina, cubiertas con vegetación de tipo matorral y pastizal, estas serranías son derivadas de las estribaciones de la sierra de Otontepec, encontrando un suelo seco, con textura fina y con topografía plana.

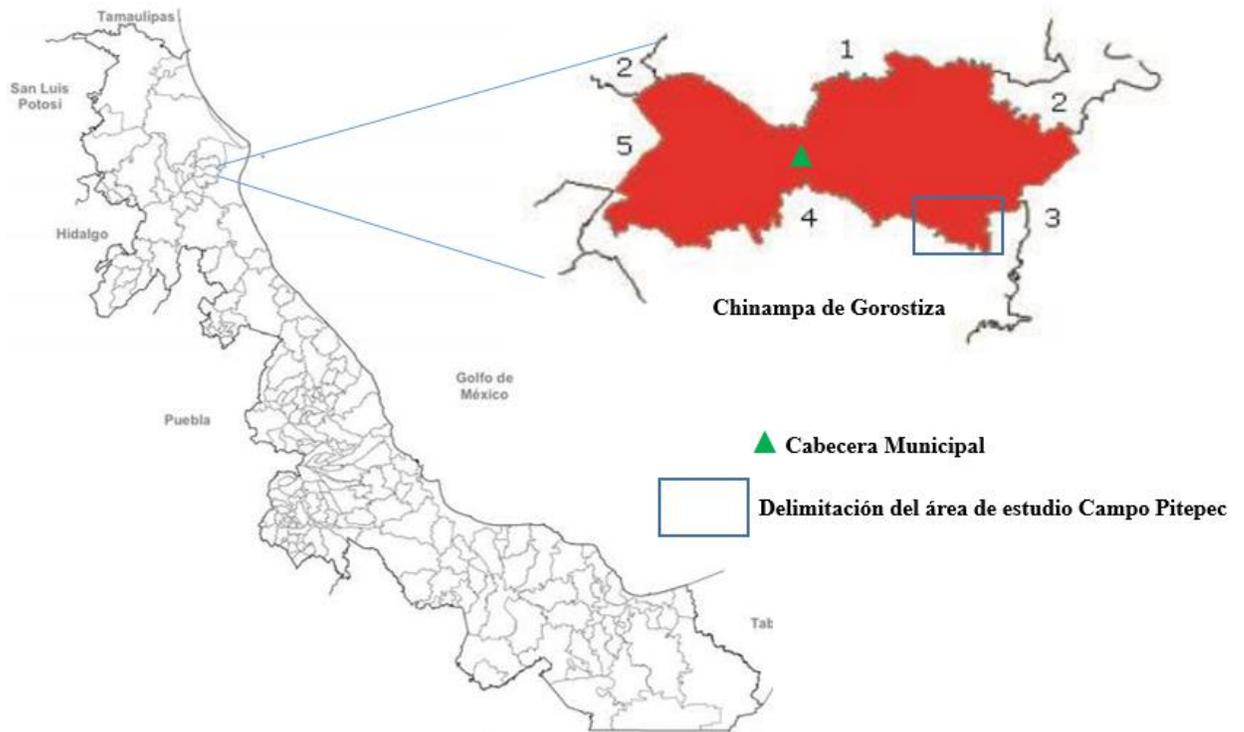


Figura 4.3. Delimitación del área de estudio dentro del campo Pitepec.

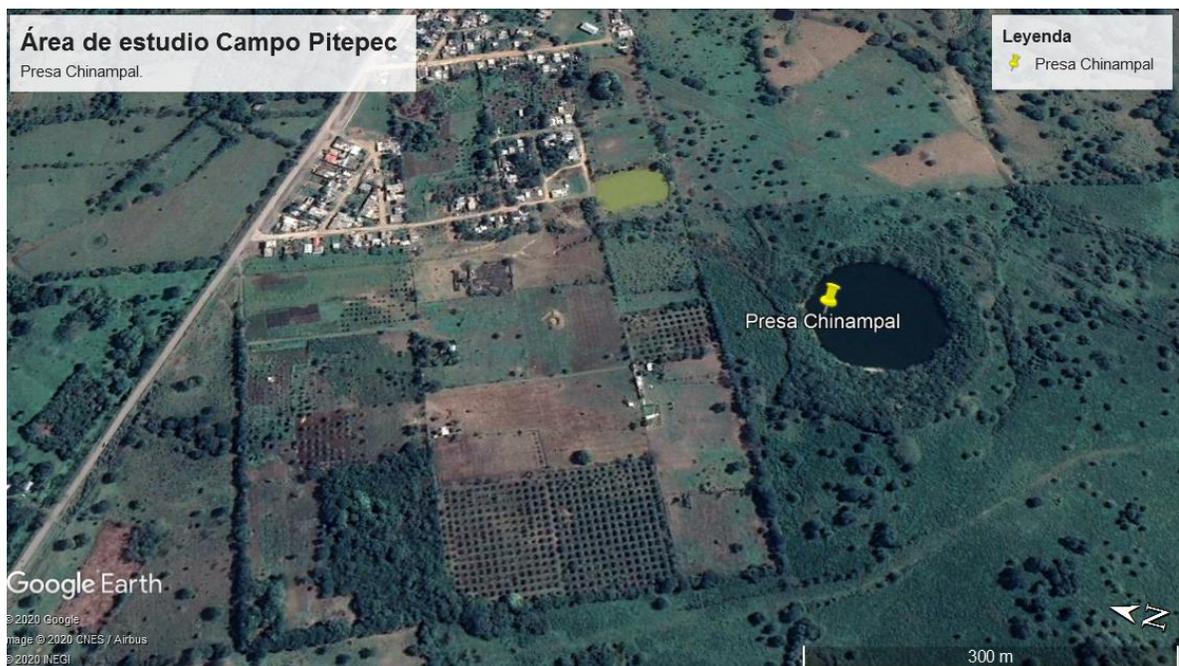


Figura 4.4. Área de estudio con referencia la presa Chinampal.

4.2. Área de muestreo.

Para llevar a cabo las técnicas mencionadas en el apartado 3, se escogieron diferentes lugares dentro del área de estudio para su muestreo (Figura 4.5). Cada zona muestreada tendrá la Georeferencia en la técnica que corresponda, estos muestreos se realizaron de acuerdo a las normas correspondientes de cada técnica. Esto se realizó en dos etapas, el muestreo de suelo y sedimento se realizaron del 24 al 27 de abril del 2019, mientras que el muestreo de agua se recolectó del 1 al 5 de octubre del 2019.

Las muestras obtenidas fueron: crudo Aragón que es el característico del campo Pitepec, muestras de suelo de 100 gr y 5 kg (Figura 4.6), muestras de sedimentos de la presa Chinampal de 100 gr. (Figura 4.7) y las muestras de agua de pozos, norias y presas de 2 L cada una (Figura. 4.8).



Figura 4.5. Imágenes de las zonas de donde se obtuvieron muestras de suelo.



Figura 4.6. Muestras de suelo recolectadas en el campo Pitepec.



Figura 4.7. Sedimentos muestreados de la presa Chinampal.



Figura 4.8. Muestreo de agua de la presa Chinampal.

4.2.1. Fraccionamiento de crudo por cromatografía líquida en columna abierta empacada (SARA).

El fraccionamiento por cromatografía líquida en columna abierta y empacada del crudo, es un método que permite cuantificar la composición de un crudo en las fracciones Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA), permitiendo conocer la estabilidad de los crudos. La estabilidad de los crudos es un fenómeno que se relaciona con todas las fracciones y no se puede asociarse solo a una de ellas [78]. Esta técnica se realizó con el propósito de conocer dichas fracciones que contienen el crudo Aragón (C1), siendo éste el característico de la zona del campo Pitepec, y de acuerdo a los porcentajes de cada fracción en peso y aplicando la ecuación del índice de estabilidad coloidal (Ec. 16), asociarlo a un tipo de crudo y su interacción posible al entrar contacto con el suelo de la zona.

$$CII = \frac{\text{Saturados} + \text{Asfaltenos}}{\text{Aromaticos} + \text{Resinas}}$$

Ec. 16

Donde:

CII= Índice de estabilidad Coloidal.

Sí el crudo tiene un valor CII por debajo de 0.7 se define como estable, teniendo valores de fracciones polares más altos, es decir resinas y aromáticos y existiendo pocas fracciones pesadas (Asfaltenos) relacionándose con los crudos del tipo mediano a ligeros. Por otro lado, sí el crudo tiene un CII superior a 0.9 se considera como inestable [79,80].

Los resultados del fraccionamiento SARA se muestran a continuación:

Tabla 4.1. Porcentaje de las fracciones obtenidas.

Fracciones	% en peso
Saturados	21.3
Aromáticos	37
Resinas	41.2
Asfaltenos	0.52

En la Tabla 4.1 se pueden observar las fracciones obtenidas del Crudo Aragón C1. Teniendo como fracciones polares mayoritarias (resina y aromáticos), poca presencia o casi nula de asfaltenos 0.5 % y un 21 % de parafinas (saturados). Aplicando la Ec. 16, se obtuvo un valor de índice de estabilidad coloidal (CII) de 0.2 y que de acuerdo a la literatura especificada anteriormente, el crudo Aragón C1, se clasifica como estable asociándose a crudos del tipo mediano. De acuerdo al resumen ejecutivo Pitepec del 2013, elaborado por Pemex exploración y producción [81], en las características generales del crudo establecieron que existen diferentes tipos, esto con respecto a la gravedad °API y que oscilan de 23 a 35 °API lo cual permite clasificarlos en crudos de tipo medianos a ligeros. Rincón J y Prieto A [82]

demonstraron que crudos pesados se caracterizan por poseer altos contenidos de resinas y asfaltenos con respecto a las otras dos fracciones (saturados y aromáticos); teniendo concentraciones regulares de N, S, O y metales pesados (vanadio, níquel, magnesio, hierro y cromo). Para este estudio solo se presentan altas concentraciones de resinas y muy pocos asfaltenos con un 0.5 %. Así mismo Mullins O y Morales Y [83], realizaron un estudio de procesos de refinación y recuperación encontrando que crudos pesados en su mayoría con altos contenidos de asfaltenos son difíciles de biodegradar y son los compuestos más inestables. Lo cual y de acuerdo a los % de fracciones de asfaltenos obtenidos, al momento de remediar crudos de este tipo será más sencillo. Existen dos investigaciones una por parte de Figuerulo J y Marino M y la otra por Montes R [84, 85], estableciendo que compuestos con mayor potencial tóxico son los saturados y aromáticos. Lin Q [86] describió que la intensidad del daño de un derrame por hidrocarburo dependerá de varios factores bióticos y abióticos, incluyendo el tipo y la cantidad de crudo, la especie, su cobertura, las condiciones climáticas imperantes y la composición del suelo, incluyendo las comunidades microbianas que en él se encuentren. Así mismo Hernández V y García V [87] encontraron que a medida que la gravedad API y la concentración de crudo aumenta, afecta considerablemente el suelo, disminuyendo la germinación y el crecimiento; obteniendo un efecto más tóxico según la secuencia creciente, crudo extra pesado < pesado < mediano < liviano, hecho que está relacionado con la mayor contenido de aromáticos y saturados. En contraste según lo propuesto por Adam G y Duncan G [88] que hidrocarburos con menor gravedad API, contienen en mayor proporción compuesto de alto peso molecular como las resinas y asfaltenos que resultan menos tóxicos.

De acuerdo con los resultados obtenidos en este análisis y las investigaciones descritas anteriormente, se establece que el crudo característico de la zona es del Tipo mediano, con una estabilidad coloidal estable; y que estos tipos de crudos son muy tóxicos debido a los % de fracciones saturadas y aromáticas. Son más sencillas de remediar pero son las que generan más toxicidad al suelo al momento de que este sea utilizado para el sector agrícola, así mismo se espera que en los resultados de FTIR y EDX, se encuentren pocos grupos funcionales así

como bajos % en peso de metales pesados, debido a que se tienen muy pocos porcentajes de asfaltenos, que son las fracciones más pesadas de los crudos.

4.2.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

La técnica de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier se realizó para identificar los grupos funcionales presentes en el crudo Aragón (C1) y su posible correlación con las fracciones obtenidas en el análisis SARA. También se analizó por FTIR las muestras de suelo M1 y M2 de la zona de interés para conocer los grupos funcionales y relacionarlos con la composición de la materia orgánica, como también asociarlo a los minerales constituyentes que éstos contienen y finalmente, inferir la interacción del crudo en contacto con las muestras de suelo.

Los resultados que se obtuvieron fueron los siguientes:

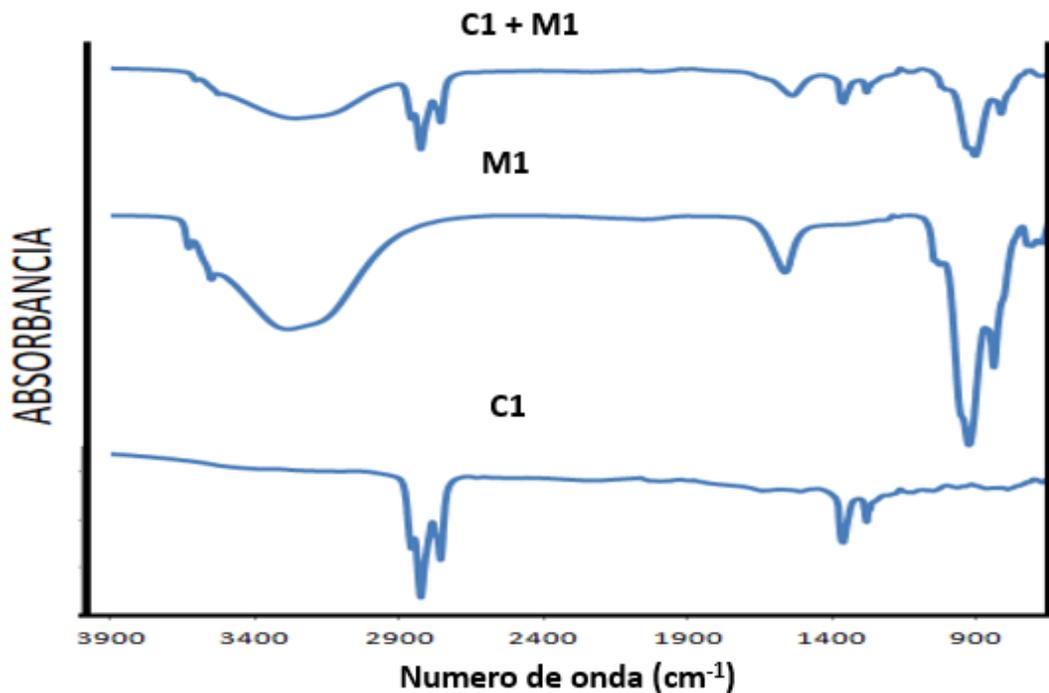


Figura 4.9. Espectros de infrarrojo obtenidos de las muestras C1, M1 y C1+M1.

En la Figura 4.9 se presentan los espectros infrarrojos de las muestras representativas de crudo y suelo. Para el caso del crudo (C1), se observan señales de compuestos alifáticos entre 1500-1300 cm^{-1} (vibraciones) y corroboran las señales de compuestos alifáticos (estiramientos) de 3000 a 2800 cm^{-1} son alcanos de agrupaciones hidrocarbonadas lineales (CH_{2-n} - CH_3 .) (Pretsh E y Simon W) [89]. De acuerdo a Hannisdal A y Sjöblom J [90] las bandas de estiramiento alrededor de 2900 cm^{-1} y bandas de intensidad media localizadas entre 1370 a 1450 cm^{-1} están relacionados con los grupos funcionales de los alifáticos (CH_2 y CH_3) y que se encontraron para C1. Para fracciones de las resinas, su absorción se atribuye en 1020 a 1030 cm^{-1} con bandas de intensidad media, los estiramientos a 1605 cm^{-1} están asociados a grupos funcionales de grupos aromáticos ($\text{C}=\text{C}$) y bandas débiles en la región de 700 a 900 cm^{-1} asignados a grupos aromáticos del tipo ($\text{C}-\text{H}$). Además que en aceites de alta viscosidad hay un aumento en la intensidad de las bandas de absorción características de estructuras aromáticas y poliaromáticos (1600, 700 y 900 cm^{-1}) (Rakhmatallin I y Klochov) [91]. Por otro parte, hidrocarburos con una gravedad de 8° API están asociados a una absorción alrededor de 700 a 1400 cm^{-1} con bandas débiles que están dentro de los grupos funcionales de los alifáticos y aromáticos (Macías M y Landero O) [92].

Para el caso de los espectros de suelo M1 se observan las señales características de los alquénulos, ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$) 1000 cm^{-1} ; picos intensos de 1100-1200 cm^{-1} se asocian a silicatos o minerales de cuarzo, siendo este la matriz del suelo, de igual modo están presentes señales para S-H 915-800 cm^{-1} (señales débiles), en 1635 cm^{-1} señales de $\text{N}=\text{O}$ y NH -, por último la señal característica de $-\text{OH}$ en 3348 cm^{-1} y señales débiles de NH - (débiles por apantallamiento) en 3709-3618 cm^{-1} . Calderón F y Paul E [93] afirman que existen bandas principales de suelos típicos que son las vibraciones de flexión de CH , que incluyen CH aromático y alifático 1300-1500 cm^{-1} estas se pueden observar en la parte derecha del espectro y vibraciones de estiramiento de CO de carbonatos 1400-1500 cm^{-1} claramente en M1 con un pico de intensidad media y también bandas de absorbancia de IR media están asociadas con los atributos característicos del suelo, dividiéndose en tres regiones: 4000–2000, 2000–1400 y 1200–500 cm^{-1} Correspondientes a la región de enlace de hidrógeno, materia orgánica región y matriz inorgánica del suelo, respectivamente (Ma F y Zhou J) [94],

en los rangos de 2930 cm^{-1} (asimétricos) a 2840 cm^{-1} (simétricos), corresponden a grupos funcionales de CH, que generalmente se atribuyen a materia orgánica, considerando que en ese rango existen vibraciones complejas de alto nivel de SiO_2 amorfo y especies de cuarzo (Hofmeister A y Bowey J) [95] para este caso no se observan, en el rango de $3700\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ se asocia a OH que se observa en la parte izquierda del espectro con gran estiramiento, esto se atribuyen al agua absorbida (Max J y Chapados C) [96], las regiones de 2500 a 2000 con picos débiles, está asociada a CO_2 ; una pequeña serie o picos en los rangos de 1200 y 1190 cm^{-1} está asociada a hidrosilicatos (Hofmeister M y Bowey J) [97] aunque si estos picos residen en picos intensos a 1170 y 1153 cm^{-1} corresponden a las principales bandas de absorción de cuarzo; para el caso de las de 950 a 600 cm^{-1} es asociado a minerales de arcilla (Krivoshen K y Proskurnin A) [98], en $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ corresponden a óxidos de hierro y picos de baja intensidad pero muy estables a 830 cm^{-1} puede atribuirse a minerales illita y esmagtita.

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, los espectros del suelo M1 están asociados a que el suelo tiene una matriz de cuarzo por los picos de intensidad fuerte 1100 a 1200 cm^{-1} , señales características de materia orgánica en $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ con picos de intensidad fuerte, la serie de vibraciones con intensidad débil de 800 a 900 cm^{-1} está relacionado con minerales de las arcillas.

Para el caso C1+M1 (interacción suelo-crudo) se observa como los espectros del crudo superponen al del suelo, con una disminución aparente de la intensidad de las bandas de absorción. Este resultado sugiere una especie de recubrimiento del crudo sobre los componentes del suelo. Esto indicaría que cuando exista un derrame de hidrocarburo reciente las bandas de absorción del suelo tendrán una atenuación o sus niveles de intensidad disminuirán, esto debido al recubrimiento que hace el crudo sobre los componentes característicos del suelo.

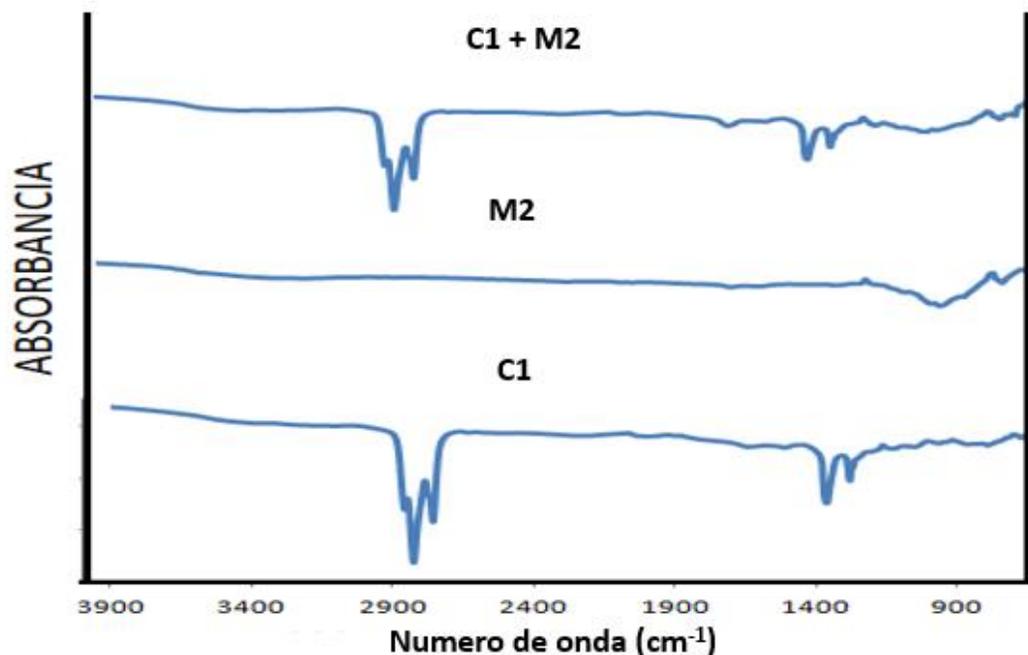


Figura 4.10. Espectros de infrarrojo obtenidos de C1, M2 y C1+M2.

En la Figura 4.10. Se observan los espectros obtenidos del C1, M2 y la interacción suelo-crudo (C1+M2). Para el caso de C1 es el mismo crudo característico de la zona objetivo, descrito.

Para el caso de M2 se observan vibraciones de 800 a 900 cm^{-1} , de intensidad débil, que está relacionado con minerales de las arcillas (Inove A y Watanabe) [99]; de 1000 a 1200 cm^{-1} se presentan señales de los hidrosilicatos, estos tienen como característica ser una pequeña serie o picos en los rangos de 1200 y 1190 cm^{-1} (Changwen D y Goyne K)[100]; de 1600 a 1800 cm^{-1} se observan bandas con picos de una intensidad muy débil asociada al dióxido de silicio; bandas a 1650–1580 cm^{-1} se asocian principalmente con el agua del suelo y el dióxido de silicio (Huang P y Chiu V)[101], confirmando así que las bandas de absorción encontradas en M2 pertenecen a los grupos funcionales de SiO_2 y considerando que la muestra al hacer el análisis estaba completamente seca y colectada a una profundidad de 60 cm, no se encontraron longitudes de onda de OH que indicaran la presencia humedad y asociándose también que es la razón por la cual no se observaron señales características de materia

orgánica. El suelo prácticamente está compuesto por fracciones de dióxido de silicio (cuarzo) siendo esta su matriz, encontrándose en estado puro.

En M2+C1 de igual forma como en M1+C1 se observa el acoplamiento de las bandas de absorción del crudo con las del suelo, teniendo así que las bandas características de M2 y que solo fueron los grupos funcionales de la matriz cuarcítica SiO_2 se vieron disminuidas y asociadas al recubrimiento que hace el crudo sobre los componentes característicos.

Dado que la muestra M2 fue colectada a una profundidad a 60 cm y C1 sea un derrame reciente y emigre a esa profundidad, se espera que los espectros se observen como aquí se muestran. Por lo contrario si fuera una contaminación antigua o una evolución temporal de un derrame de crudo, se espera que haya una atenuación de las bandas de absorción de los compuestos alifáticos, debido a que las fracciones de hidrocarburos alifáticos es degradada más fácilmente que las fracciones de hidrocarburos aromáticos y polares extraídos desde el suelo; esto es debido a que las fracción alifática está formada principalmente por n-alcenos, hidrocarburos que son fácilmente metabolizados por microorganismos (Ronald M) [102].

Parolo M y Lowey R [103] establecen que para el estudio de suelos contaminados la química de la materia orgánica juega un papel importante enfocados en el estudio de los componentes polares y alifáticos derivado a que juegan un papel muy importante en el comportamiento de la absorción, que según a lo estudiado por Ahmad R y Skjemstad J [104] se produce una mayor absorción para suelos bajos en pH y con mayor aporte de alifáticos y fracciones polares. De acuerdo con las fracciones del Crudo C1 se reportó un porcentaje de saturados de un 21% siendo estos los que más concentraciones de alifáticos aportan. Determinando así que el suelo más afectado es el M1 (0 a 30 cm) debido a que es el que presenta contenido de materia orgánica teniendo concentraciones alifáticas que se asociarían a los componentes alifáticos y polares de C1; M2 al no presentar materia orgánica no existen impactos perjudiciales, pero si una lixiviación en sus minerales, que puede afectar a la resistividad en las tomografías de resistividad eléctrica. El impacto de la contaminación estará en función de las concentraciones espaciales y temporales de la materia orgánica así como a las del derrame del crudo.

4.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopía de Dispersión por Rayos X (SEM-EDX).

Estas técnicas se llevaron a cabo con el propósito de observar la morfología de los sedimentos que componen las muestras de suelo (M1, M2, M3), en las coordenadas M1= 21°21'22.67"N 97°42'8.82"O; M2=21°21'22.47"N 97°42'9.48"O; M3=21°21'22.05"N 97°42'7.12"O (Figura. 4.11), obtener la composición de forma cualitativa y cuantitativa, para validar lo obtenido en los espectros de infrarrojo (FTIR) y encontrar los componentes característicos que tiene el crudo dada su clasificación a crudo mediano.

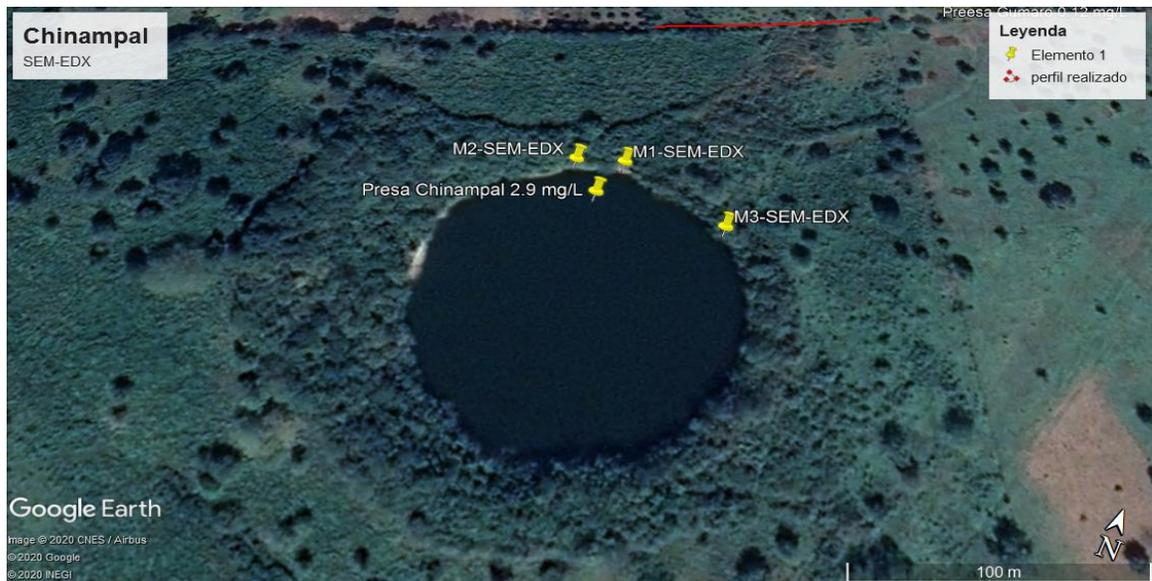


Figura 4.11. Ubicación de las muestras analizadas.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Imágenes de microscopía electrónica.

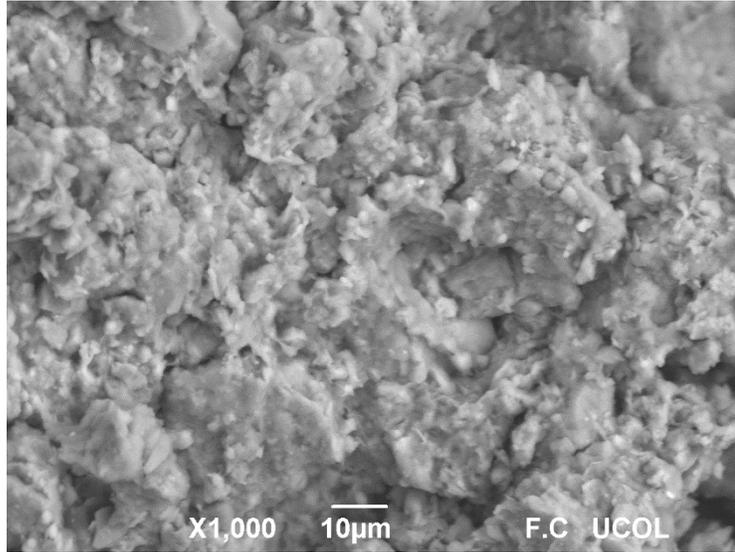


Figura 4.12. Imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra de suelo M1.

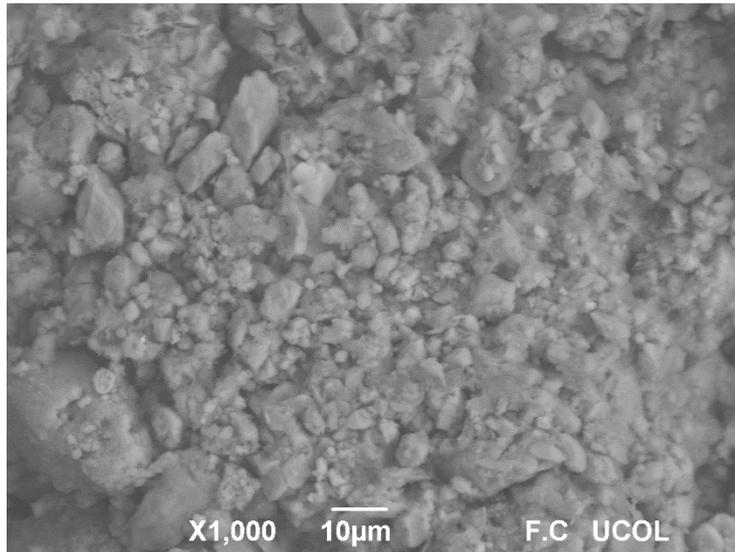


Figura 4.13. Imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra de suelo M2.

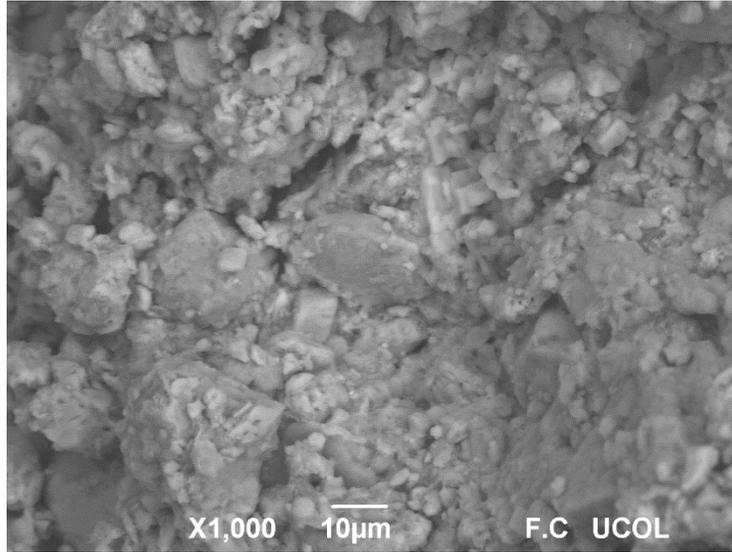


Figura 4.14. Imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra de suelo M3.

Las muestras M1, M2 y M3 son muestras que se obtuvieron a los bordes de la presa Chinampal teniendo una separación de M1 con respecto a M2 de 10 m y M1 con respecto a M3 de 40 m. en las tres Figuras 4.12, 4.13 y 4.14, se observa que son agregados de diferentes tamaños, que van desde las 5 a 30 µm, no existiendo una morfología definida, lo que se puede asociar que exista una buena compactación entre los sedimentos, y sean suelos con poca porosidad.

Composición cualitativa.

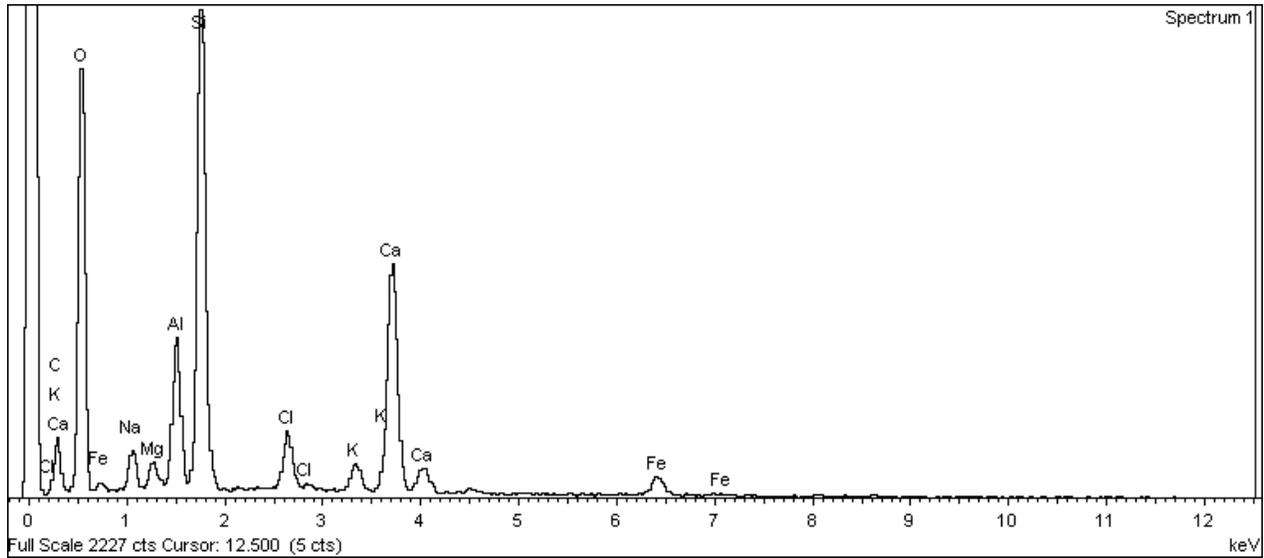


Figura 4.15. Resultados del análisis EDX de la muestra de suelo M1.

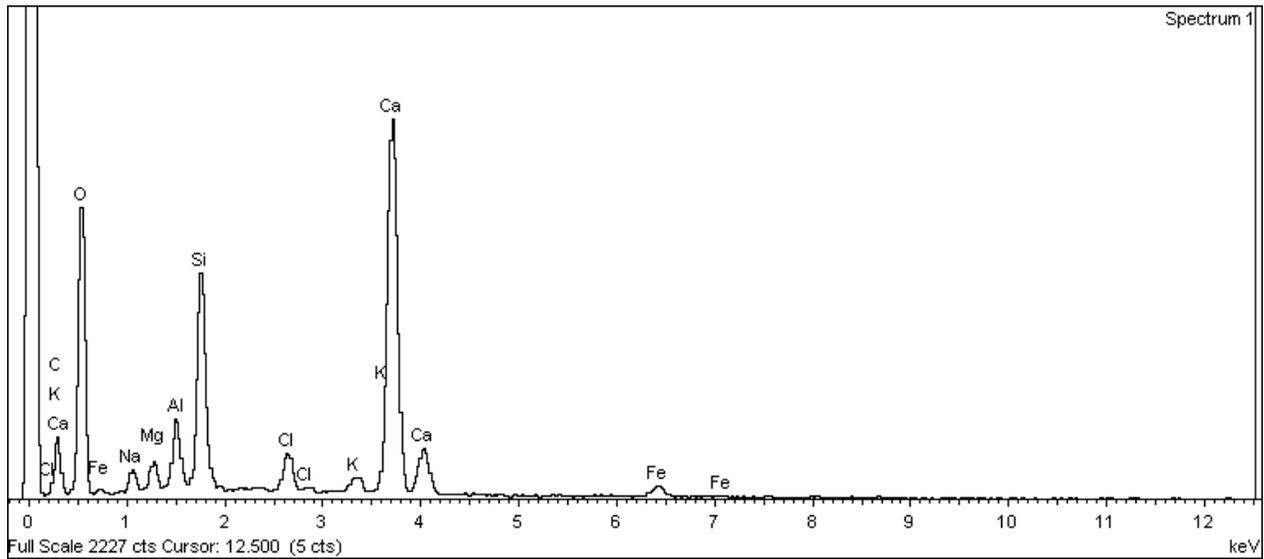


Figura 4.16. Resultados del análisis EDX de la muestra de suelo M2.

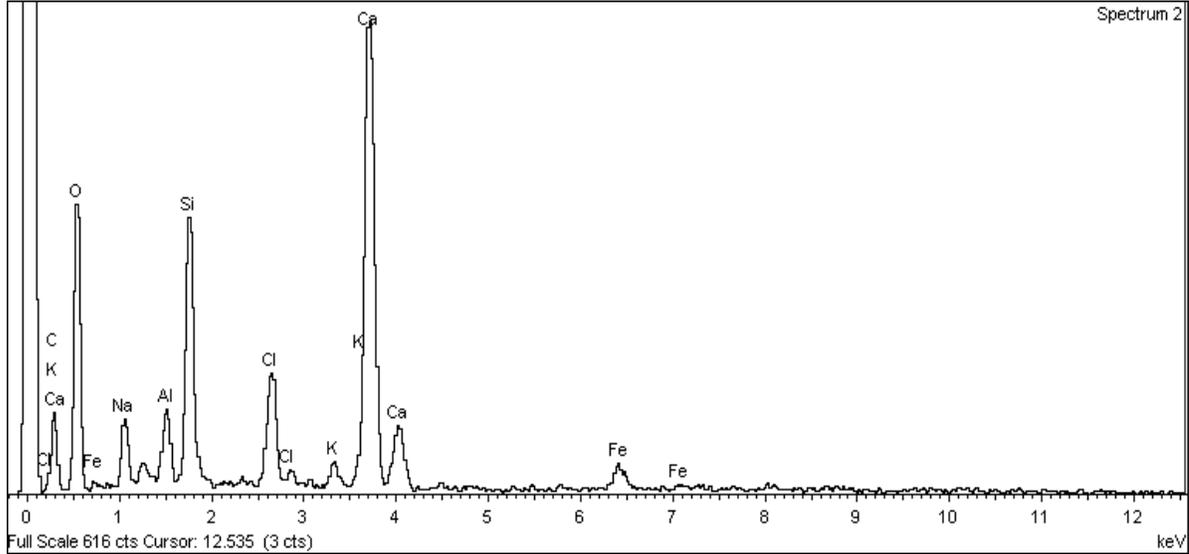


Figura 4.17. Resultados del análisis EDX de la muestra de suelo M3.

En los espectros de EDX se puede observar la composición elemental de las muestras de suelo M1, M2 y M3. En la Figura 4.15 se observa que el suelo M1 contiene concentraciones mayores de Si, O, Al, con respecto a M2 y a M3 (Figuras 4.16 y 4.17) pero concentraciones menores de Ca, en K y valores similares de C. Du C y Zu A [105] describieron que los suelos en su mayoría están compuestos por Si, Al C, O, Cl, Na, Ca, K, lo que afirma que las tres muestras analizadas contienen estos mismos elementos. Tuhý M y Ettler V así como Contessi S y Artuli G [106-107-108] reportaron que cuando un suelo está contaminado por metales, los análisis cualitativos muestran que se tiene una alta concentración de Fe, Ti, As, Pb, Cu, Zn, Ca, Mg, K, en los resultados que se obtuvieron para M1, M2 y M3 se observa que solo existe una alta concentración de Ca, si existe la presencia de Mg, K, Fe. Lo que indica la presencia de metales pesado y/o composición mineralógica del suelo, no se observan concentraciones de Pb, Zn Ni, Ti. González I y Galán E [109] reportaron un análisis de suelo con contaminación por metales pesados, cercanos a minas abandonadas, encontrando trazas de Fe, Cu, Pb, Al, K, Si.

Composición cuantitativa.

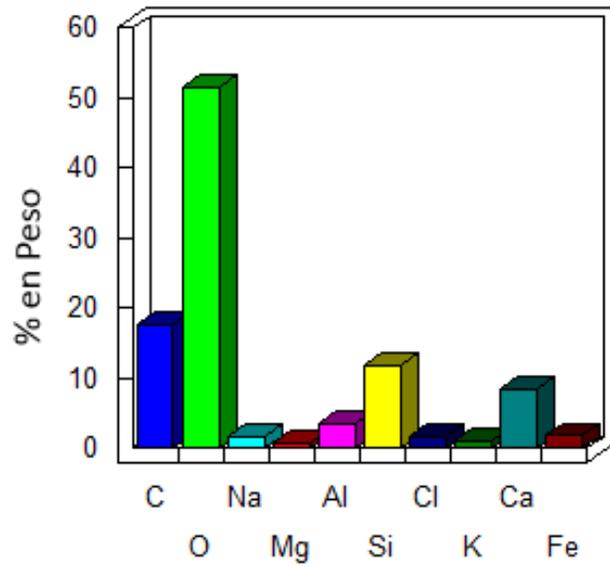


Figura. 4.18. Resultados cuantitativos de M1

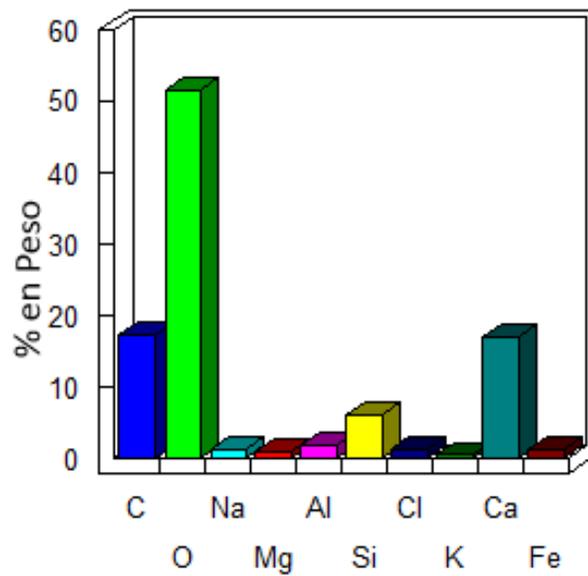


Figura 4.19. Resultados cuantitativos de M2

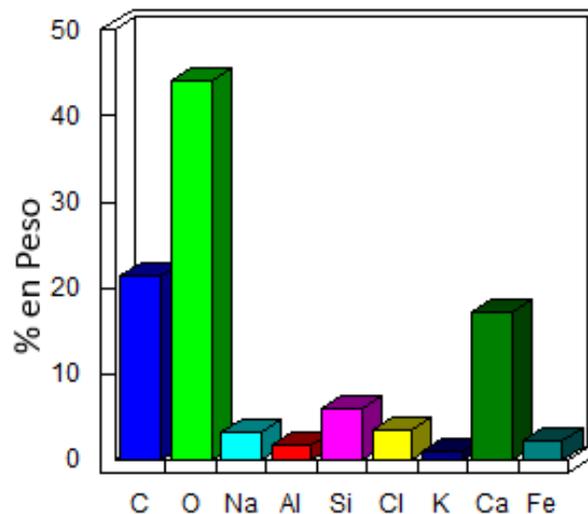


Figura 4.20. Resultados cuantitativos de M3.

En las Figura 4.18, 4.19 y 4.20, se observan los resultados cuantitativos que se encontraron en las muestras de suelo, para las tres muestras se encontraron concentraciones de 40 a 50 % de Oxígeno y Carbono en un 20 %, estas concentraciones estarían asociadas a carbono del tipo aromático, materia orgánica y fracciones de crudo, esto es derivado a que Batista A y Gilkes R [110] han reportado que cuando existen porcentajes mayores del 25.5 % de O y del 20 a 50 % de carbono y en ausencia de vegetación es asociado a carbono del tipo aromático, teniendo relación con la fracción de aromáticos encontrados en análisis SARA que fue de un 37%, corroborando así la presencia de crudo en las muestras. Las concentraciones de Si, están relacionadas con la composición mineralógica del suelo que se determinó que su matriz es de cuarzo por lo mostrado en el FTIR; también se encuentran elementos en baja concentración de K, Mg, que solo aparece para M1 y M2, Al, y Ca que de acuerdo a Woods B y Robertson [111] estarían asociado a los demás componentes característicos de los suelos, que son Si, Al, Ca, Mg, Na y Fe. Lou A y Sun Y [112] realizaron un estudio de suelos contaminados con hidrocarburo del tipo pesado de Shanghái, China, encontrando concentraciones de K en un 31.39 %, Ca en un 25 %, Mg 12.49 %, Fe en un 24.8%, Cl en 0.79%, Zn en 0.71 %, y Mg en 0.26 % en peso y Zhang H y Zhan Y [113] reportaron que

suelos contaminados por metales se han encontrado concentraciones de S en 8.6 %, Pb en 14 %, O 40.6 %, Mg 0.4 %, Al 7.7 %, Si en 0.4 %, Ca en 21.6 % y Fe en 0.16 % .

Considerando que el crudo C1 analizado es del tipo mediano los resultados están por debajo del estudio descrito, esto es debido a la clasificación en la que se encuentra, no existiendo fracciones pesadas como los asfaltenos; solo se tiene una similitud con los porcentajes de Cl, Ca y Mg, no se observan porcentajes de Pb ni S pero este último si fue encontrado en los análisis por FTIR.

Determinado esto, las concentraciones de los componentes encontrados en las muestras aparte de ser los característicos de los suelos se encontraron elementos de los hidrocarburos, lo que se establece que el suelo está contaminado y asociado al crudo característico de la zona.

4.2.4. Análisis granulométrico por tamizado.

Conociendo que tipo de crudo es el que existe en la zona y confirmando la presencia de este en el suelo y de elementos característicos del crudo, se realizó el análisis granulométrico de las muestras de suelo, para determinar los tamaños de las partículas que lo componen y clasificarlo de acuerdo a los porcentajes de los tamaños de partícula retenidos y basado en la escala granulométrica de la Tabla 2.1.

Este procedimiento se realizó por el método mecánico de acuerdo a la norma ASTM D-422, considerando una porción de suelo recolectado a profundidades de 0, 30 y 60 cm. Los resultados se muestran en las Tabla 4.2 y 4.3, 4.4, considerando los parámetros de número de tamiz, apertura del tamiz en mm, pesos retenidos y porcentaje parcial retenido y por último se realizaron los histogramas de distribución de los tamaños para determinar al tipo de suelo. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 4.2. Resultado granulométrico M1, 0 cm.

Malla	Abertura en mm	Peso retenido (gr)	% Parcial retenido
1	75	0	0-
2	50	0	0
3	19	0	0
4	4.75	0	0
5	2	0	0
6	0.15	700	35
7	0.002	1300	65
	Suma	2000	100

Tabla 4.3. Resultado granulométrico M2, 30 cm.

Malla	Abertura en mm	Peso retenido (gr)	% Parcial retenido
1	75	0	0
2	50	0	0
3	19	0	0
4	4.75	0	0
5	2	0	0
6	0.15	300	15
7	0.002	1700	85
	Suma	2000	100

Tabla 4.4. Resultado granulométrico M3. 60

Malla	Abertura en mm	Peso retenido (gr)	% Parcial retenido
1	75	0	0
2	50	0	0
3	19	0	0
4	4.75	0	0
5	2	0	0
6	0.15	50	5
7	0.002	1950	95
	Suma	2000	100

En las Tablas 4.2, 4.3, 4.4 se muestran los resultados obtenidos de M1, M2 y M3. Se observa que en las tres muestras no existe presencia de partículas o sedimentos superiores a 2 mm, ya que no hubo material retenido para los tamices con ese diámetro de abertura, estos materiales corresponden a la clasificación de las gravillas finas, gravas medias, grandes o guijarros. Solo existe la presencia de dos distribuciones de tamaños de las partículas. La primera distribución tiene un tamaño promedio de partícula de 0.15 mm, en donde la muestra M1 presenta una abundancia de 35 %, mientras que la muestra M2 revela un contenido de 15 % y M3 de 5 %. La segunda distribución de partícula tiene un tamaño promedio de 0.002 mm, siendo las partículas mayoritarias M1 con una abundancia del 65 %, M2 de 85 % y M3 de 95 %. De acuerdo a estos tamaños el suelo se clasifica como arcillo-arenoso, esto de acuerdo a la Tabla 2.1, que especifica que las partículas equivalentes a 0.15 mm, pertenecen a las arenas y partículas equivalentes a 0.002 mm o menores pertenecen a las arcillas. Cuantificando el peso retenido, las partículas de arcilla son las que más peso retuvieron por lo tanto el nombre se le da por esta razón. De acuerdo a información del servicio Geológico

Mexicano (SGM) y Careaga J [114], existe una formación estratigráfica llamada mesón, que cubre en su mayor parte a la cuenca Tampico-Misantla, con sedimentos característicos de lutitas (partículas de arcilla), margas (50 % arcilla-50 % carbonatos), las areniscas se clasifican litoarenitas de grano fino compuestas por cuarzo, matriz de arcilla, toda esta información ratifica que las partículas encontradas en las muestras son en su mayoría arcillosas (suelos de grano fino) y corresponden a la zona. Leed D y Choi S [115] reportaron que suelos de grano fino absorben fuertemente los contaminantes esto es debido a las propiedades físicas que tienen las arcillas, Hollyday V [116]; establece que las arcillas tienen la capacidad de absorber cualquier fluido, poco porosas y conductivas. Por otro lado, en cuestión de remediación Gautam P y Jeong S [117] describieron que suelos con un tamaño de partículas que van desde 0.85-2.00; 0.15-0.85; 0.075-0.15 mm, existe una eficiencia de remediación del 90-96.8 %, 88.2-97.1 %, 90.1-96 %. Pero para el caso de las partículas de 0.002 mm existe una eficiencia del 73-79% de remediación. Leed D y Hoyle E [118] estudiaron suelos ricos en arcilla concluyendo que son medios menos porosos y su remediación basada en tensoactivos son difíciles, debido a los efectos de las soluciones tensoactivas en la conductividad hidráulica. Entonces la efectividad de la remediación basada en surfactantes puede estar limitado y dependerá de la concentración arcilla, limo (partículas finas) y contenido orgánico del suelo.

En las Figura 4.21, 4.22, 4.23 se muestran los histogramas de distribución de las muestras analizadas.

Histograma de la distribución de las partículas.

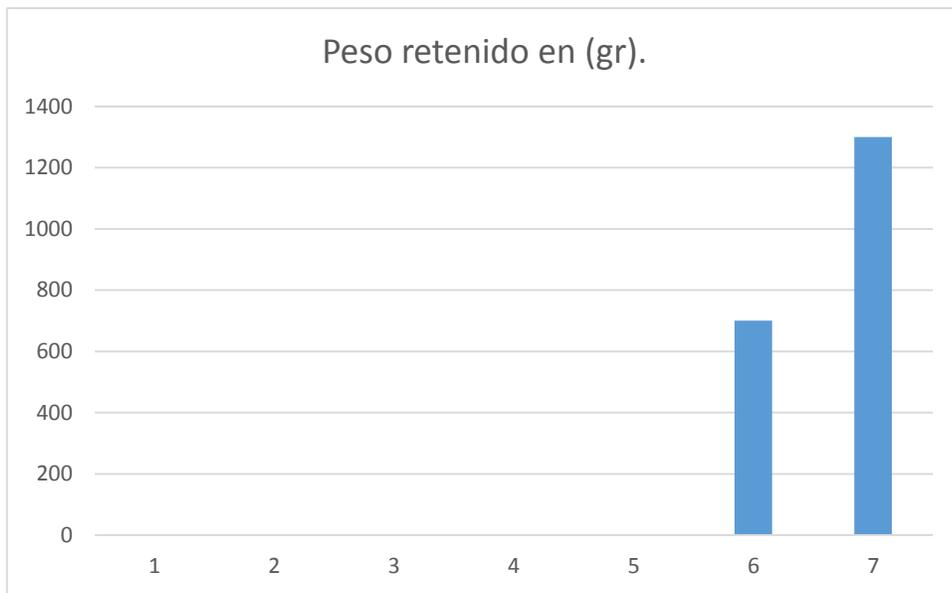


Figura 4.21. Distribución de tamaño de partículas de la muestra de suelo M1 colectada sobre la superficie, 0 cm de profundidad.



Figura 2.22. Distribución de tamaño de partículas de la muestra de suelo M2 colectada sobre la superficie, 0 cm de profundidad, 30 cm.



Figura 4.23. Distribución de tamaño de partículas de la muestra de suelo M1 colectada sobre la superficie, 0 cm de profundidad, 60 cm.

Los resultados de tamaño de partícula por tamizado muestran que las partículas mayoritarias corresponden a las arcillas. La muestra M1, colectada a 0 cm presenta un mayor contenido de arena, en M2 el contenido de arena es menor con respecto a M1 y para M3 en su totalidad está compuesto por partículas de arcilla. Este resultado revela la distribución vertical de las arcillas, a mayor profundidad el contenido de arcilla incrementa, con la consecuente compactación del suelo, hasta alcanzar un contenido de 100 % de arcilla. Bergaya F y Legaly G [119] describieron a la arcilla como un agregado natural, grano fino menor o igual a $2 \mu\text{m}$, muy compacta, los filosilicatos como mineral constituyente, plástico al entrar al contacto con agua, endurecido al secar, poca o nula porosidad y poco permeables.

Con todo esto se demuestra que el suelo del campo Pitepec, se encuentra dentro de la clasificación de suelos arcillosos, estos suelos de acuerdo a sus tamaños de partícula tienen como característica que son de origen sedimentario; es decir provenientes de la erosión de una roca preexistente, son muy compactos, poco porosos, poco permeables, y que también se relaciona con las imágenes obtenidas en espectroscopia de SEM, que se observa una nula porosidad o espacios entre partículas y debido a estas características y considerando que el hidrocarburo es mediano permanecerá en las partes someras del suelo y bajo estas

condiciones se espera en la tomografía eléctrica resultados de baja resistividad y delimitar la migración del contaminante en zonas no tan profundas.

4.2.5. Análisis petrológico.

Esta técnica se realizó con el propósito de observar mediante un microscopio estereoscópico la composición mineralógica que se detectó mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia de dispersión por rayos X (EDX) así como visualizar el acomodo de los minerales o sedimentos que componen al sustrato. Se estudiaron 3 muestras, las mismas que se les realizó análisis granulométrico por tamizado y que fueron muestreadas a diferentes niveles de profundidad (0, 30 y 60 cm).

Los resultados fueron los siguientes:

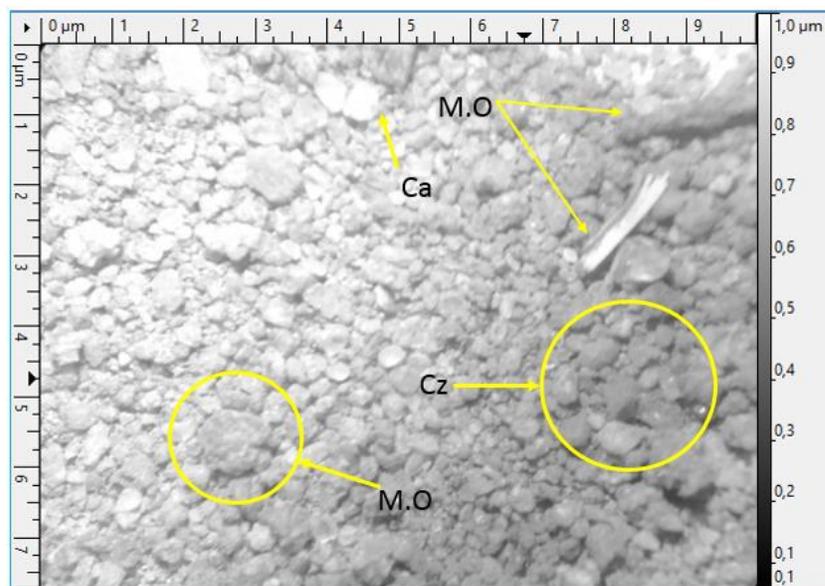


Figura 4.24. Resultado petrológico de M1, 0 cm.

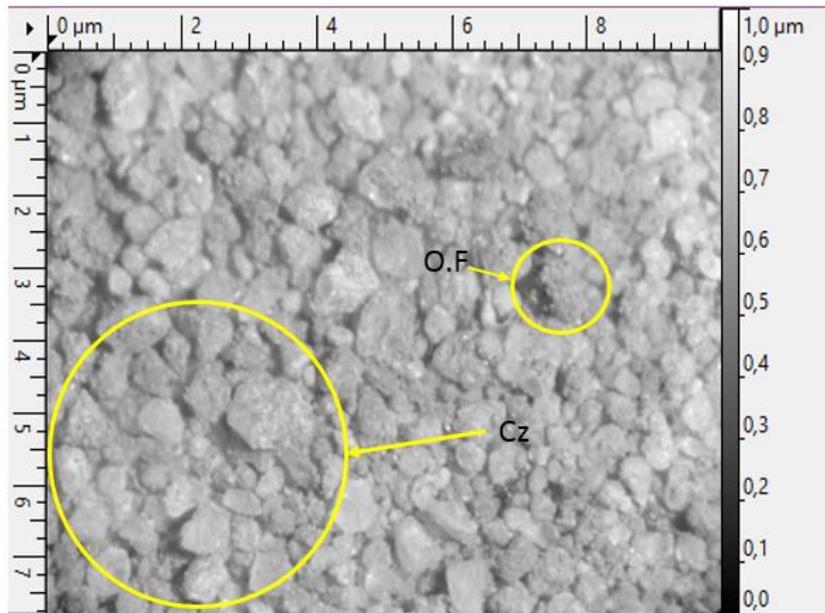


Figura 4.25. Resultado petrológico de M2, 30 cm.

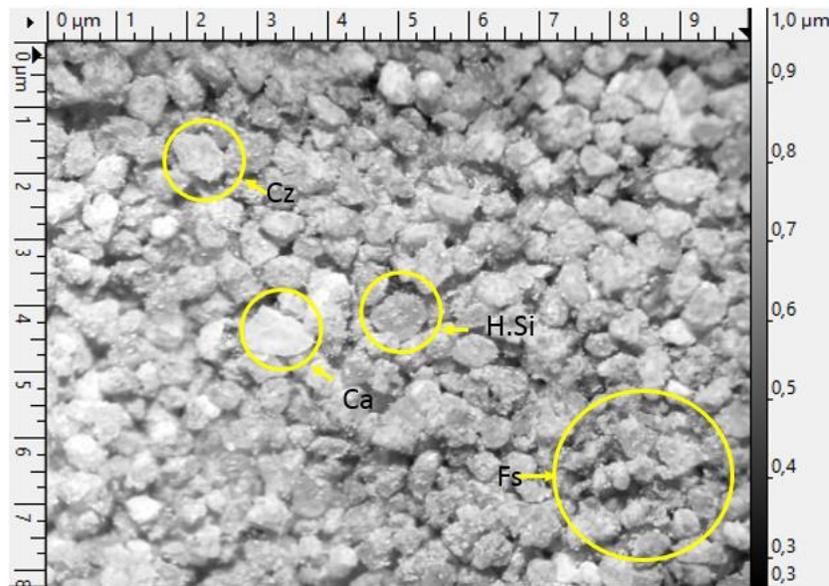


Figura 4.26. Resultado petrológico M3, 60 cm.

En la Figura 4.24 se observa que el sustrato M1 está compuesto por materia orgánica, minerales como el cuarzo, calcita, un grupo de los feldespatos, partículas con variabilidad de tamaños. Para el caso de M2 y M3 ya no existe la presencia de materia orgánica, pero si los mismos componentes mineralógicos que de acuerdo a los grupos funcionales que se encontraron en FTIR y la cuantificación de elementos encontrados en EDX, estos serían los minerales asociados, el cuarzo señalado como (Cz) en M1, M2 y M3 es de fórmula química SiO_2 , de la subclase de los tectosilicatos, del grupo de la sílice, con una cristalografía hexagonal con un color que va desde el transparente hasta el blanco opaco, con un brillo vítreo, la calcita composición química es de CaCO_3 señalado como (Ca) en M1 y M3, en la clase de los carbonatos, cristalografía romboédrica, con un color transparente a blanco, los feldespatos son los minerales más abundantes de la corteza después del cuarzo, con una composición química KAlSi_3O_8 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ y $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ señalados como (Fs) en M3 y hematitas que su composición química es de Fe_2O_3 , estos últimos fueron marcados como (O.F) en M2, pertenecen a la clase de los óxidos y grupo de la hematites, con un color de gris a marrón (Cornelis L y Hurbult)[120], todos estos elementos fueron encontrados por EDX algunos en menor cantidad que otros. Para M2 y M3 también se observa una variabilidad de tamaños y teniendo relación con lo obtenido en las imágenes de microscopia electrónica de barrido, que se observaban aglomeraciones sin una morfología definida y una variabilidad de tamaños, lo que conlleva a tener poca porosidad. Cabe mencionar que esta técnica no es usada para la descripción de suelos, si no para la descripción e interpretación de secuencias estratigráficas a partir de muestras de canal y de acuerdo al Centro Nacional de Información de los Hidrocarburos (CNIH) [121], tiene como objetivo conocer los paleo-ambientes que generaron yacimientos de petróleo a partir de manuales de muestras de canal; aquí se aplicó para visualizar las diferencias que se encontraron por la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), en donde la muestra M1 presenta diferentes vibraciones y longitudes de onda, esto debido a que es una muestra que se encuentra al intemperie, con materia orgánica, realizando los procesos, físicos, químicos y biológicos. En M2 solo se presentan las señales de los filosilicatos. En las Figura. 4.25 y 4.26 se observó que solo existe la presencia de los minerales, M2 es la zona de transición de suelo hasta donde llega la

materia orgánica que es hasta los 30 cm y M3 es la zona donde se encuentra el sustrato en estado puro, así teniendo una relación entre FTIR y esta técnica.

Ya que se estableció que el sustrato se clasificó como suelo arcilloso, Martínez V y López F [122] demostraron que suelos finos (arcillas) contaminados con hidrocarburo, provocan un cambio en la textura, los valores de la arena tienden a aumentar y de la arcilla a disminuir, en tanto que los limos permanecen sin variación importantes. Esto teniendo relación con el análisis por tamizado donde M1 presenta el mayor contenido de arena que es la parte superficial a 0 cm donde el hidrocarburo se ha derramado y a su vez teniendo relacionando con los metales que se encontraron en la técnica de espectroscopia de dispersión por rayos X (EDX).

4.2.6. Hidrocarburos totales de Petróleo en Agua (TPH).

La técnica de Hidrocarburos totales de petróleo en agua, se realizó con el propósito de conocer las concentraciones de hidrocarburos existentes en el agua y/o pozos localizados en la región del campo Pitepec, a fin de determinar el nivel de contaminación. Este análisis es importante en el estudio del subsuelo por la existencia de mantos freáticos o aguas subterráneas, estas aguas se extraen mediante pozos artesanales, norias o se acumulan en presas artificiales, reportándose que son de consumo humano, ganadero y agrícola.

Los estudios se realizaron a partir de muestras de agua de pozos y de presas dentro del campo Pitepec y la presa Chinampal, Tabla. 4.4 y Figura 4.27.

Tabla 4.5. Nombre de los pozos y presas muestreadas con coordenadas UTM.

Muestra del pozo	X	Y
P. María Luisa	635143.5	2361535.8
P. Milo	636477.3	2360501.4
P. Prado	634416.7	2362329.4
P. Naranjal	634503.6	2362268.6
P. Minga	635201.3	2361505.5
P. David	633241.7	2361581.7
P. Rio Blanco	635227.1	2361874.8
N. rio Tancochin	635229.9	2361536.5
Presa Gumaro	634676.2	2362310.7
Presa Chinampal	634533.7	2362115.1

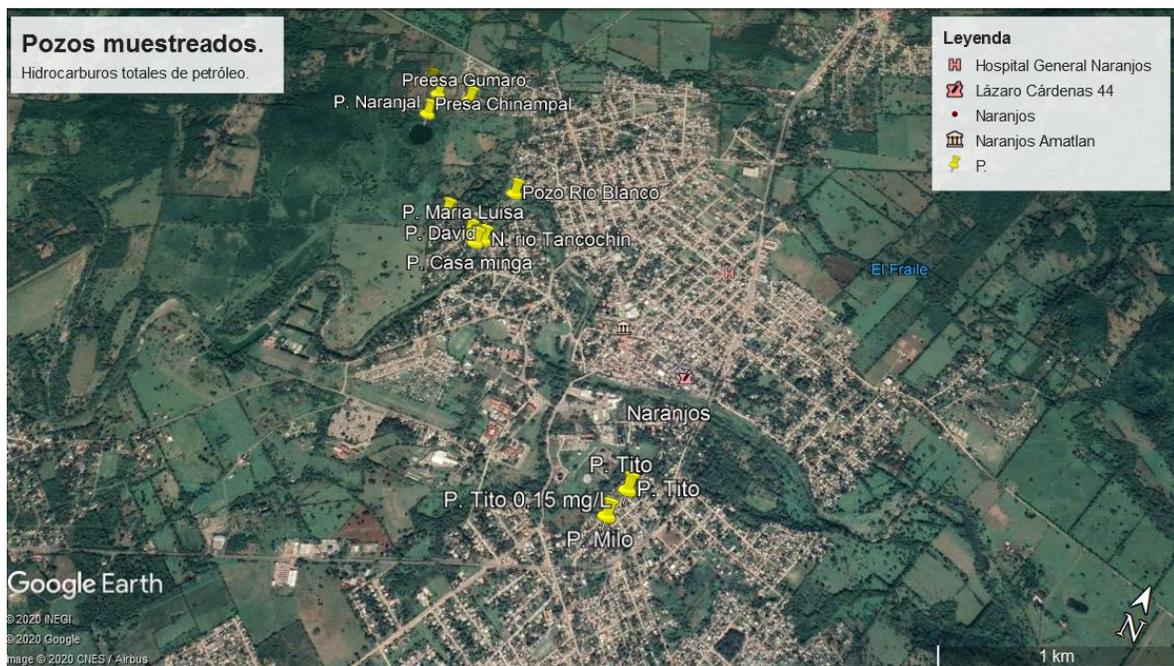


Figura 4.27. Ubicación de los pozos muestreados.

De acuerdo a lo aplicado en la norma NMX-AA-117-SCFI-2001, los resultados fueron los siguientes:

Tabla 4.6. Hidrocarburos Totales de petróleo en agua obtenidos.

No. Pozos	Nomenclatura	Nombre	TPH (mgL ⁻¹)
1	A1	P. María Luisa	0.08
2	A2	P. Milo	0.097
3	A3	P. Prado	0.09
4	A4	P. Naranjal	0.075
5	A5	P. Minga	0.082
6	A6	P. David	0.08
7	A7	P. Rio Blanco	0.09
8	A8	N. rio Tancochin	0.07
9	A9	Presa Gumaro	0.12
10	A10	Presa Chinampal	2.9

Como se puede observar en la Tabla 4.6, todos los pozos muestreados tienen hidrocarburos, 9 de ellos están en un rango que oscila de 0.07 a 0.1 mgL⁻¹, y la presa Chinampal es la que tienen mayor contenido, con un valor de 2.9 mgL⁻¹, de acuerdo a la norma las cantidad de hidrocarburos totales de petróleo debe de ser ausente, lo que indica que el agua de la zona está contaminada, ya que todos los pozos tienen presencia de hidrocarburos en mayor o menor proporción, esto afecta además a los mantos freáticos y aguas subterráneas que también manifiestan presencia de hidrocarburos. Kim M y Shim W [123] reportaron que en diciembre del 2007 la empresa petrolera *Hebei spirit* derramo aproximadamente 12, 547, 000 L de petróleo crudo frente a la costa oeste de corea, las concentraciones de TPH en el agua de mar inmediatamente después del derrame oscilaron entre 1.5 y 7310 mgL⁻¹, con un promedio de 732 mgL⁻¹ y monitorearon que las concentraciones disminuyeron drásticamente a 2.0- 224 mgL⁻¹ en un mes después del derrame, Bicego M y Weber R [124] evaluaron el agua de mar de 8 estaciones en Admiralty Bay, durante 4 veranos con el objetivo de encontrar cambios temporales y espaciales en términos de contaminación de petróleo, encontrando que

para los dos primeros veranos las concentraciones promedio fueron bajas y menores de 0.50 mgL^{-1} y para los otros dos veranos fueron un promedio relativamente alto de 1.57 mgL^{-1} esto porque estaban más cerca de una estación petrolera; Bicego M y Monte R [125] concluyeron que las mayores contaminaciones de petróleo y derivadas del petróleo sobre aguas en el subsuelo están alrededor de estaciones de investigación y refinerías. Determinado esto las concentraciones de TPH encontradas en los pozos y presas está ligado directamente con la explotación y transporte del crudo (C1); para los 9 pozos que tienen valores menores, y que de acuerdo a Gonzales J y Albaigés J [126] estaría asociado con una distribución espacial que tiene el crudo del subsuelo hasta la superficie debido a que las concentraciones de TPH dependerán de que tan rápido llegue el crudo y que tan cerca este de alguna estación (Gonzales J y Albaigés J)[126]; estos pozos no tienen cerca ningún pozo petrolero ni en exploración o producción, pero lo encontrado y observado en campo existe un fenómeno natural llamado chapopotera que es una manifestación natural que tienen el crudo derivado del ascenso desde el subsuelo hasta la superficie [127] concentrándolas por las calles del poblado (Figura 4.28), por lo que las concentraciones encontradas están asociadas a este fenómeno. Por otro lado las altas concentraciones de la presa Chinampal (A1) están relacionadas con una fuga de un ducto por lo observado en campo, que se muestra el agua con emanaciones de gases, con una tonalidad verdosa (Figura 4.29) y de acuerdo a lo descrito anteriormente, las máximas concentraciones de crudo estarían asociadas con la cercanía de alguna estación de extracción o sistemas de producción. No se encontraron zonas cercanas de extracción, pero si tuberías de la empresa PEMEX y derivado de esto se determina que las concentraciones de TPH encontradas en la presa Chinampal, provienen de un sistema de tuberías o ductos con transportación de hidrocarburos. También lo descrito en el capítulo 2 de la clasificación de la contaminación, existen dos tipos de contaminación en la zona. La puntual que es la que proviene directamente de la tubería a la presa y una difusa que es la proveniente del fenómeno natural de migración (chapopoteras) que es la que está ligada con los otros 7 pozos, 1 noria y una presa, están dentro del área del campo Pitepec, pero con separaciones considerables de un pozo con respecto a otro.



Figura 4.28. Chapopoteras encontradas en los municipios de Naranjos y Chinampa Ver.



Figura 4.29. Presa Chinampal con emanaciones de gases y una fase oleosa del crudo.

4.2.7. Medición de resistividad y salinidad del agua.

Con el propósito de validar la presencia de contaminantes en la zona de estudio (Figura 4.27) se determinaron las resistividades y las concentraciones de salinidad de las muestras de agua colectadas (Tabla 4.5), considerando que los parámetros de salinidad permisibles, de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana (NOM-250-SSA1-2014), que son de 0 a 0.25 gL⁻¹. También se obtuvieron los niveles estáticos de los pozos para conocer la profundidad de los niveles freáticos y temperatura. En la Tabla 4.7, se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 4.7. Resultados obtenidos de los niveles estáticos (NE), Temperatura (°C), Resistividad aparente (Pw), resistividad corregida a 20 °C (Pw20) y salinidad.

Muestras	NE (m)	Tem (°C)	Pw (Ω.m)	Pw20 (Ω.m)	Salinidad (gL ⁻¹)
P. María Luisa	5	23.3	12.8	13.55	0.44
P. Milo	5.2	23.4	10.45	11.08	0.54
P. Prado	3.2	23.4	10.8	11.45	0.52
P. Naranjal	3.8	23.4	9.12	9.67	0.62
P. Minga	2.8	23.3	21.86	23.14	0.25
P. David	3.6	23.2	10.33	10.92	0.55
P. Rio Blanco	2.65	23.1	9.35	9.87	0.60
N. rio Tancochin	4.5	23.2	4.86	5.14	1.16
Presa Gumaro	0.6	23.2	17.68	18.69	0.32
Presa Chinampal.	0.5	23.4	0.1672	0.17	33.84

En la Tabla 4.7 se observan los resultados de los niveles estáticos (NE) de los pozos y presas muestreadas que oscilan entre 1 y 5 m de profundidad, lo que se infiere que el nivel freático del agua subterránea esta entre 6 y 7 m de profundidad, esto de acuerdo a Chow V y Mays L[128] que establecen que los niveles freáticos están entre 1 y 2 m por debajo del nivel estático; la temperatura (°C) del agua para las muestras se registra como temperatura ambiente (20 a 25 °C).

Se observó que para la mayoría de los pozos y presas las resistividades ya corregidas a una temperatura de 20 °C (Pw20) son similares en un promedio de (9.5 a 23 Ω .m) y sólo N. Rio Tancochin y presa Chinampal presentan bajas resistividades. Corugedo A y Beltran Y [129] encontraron que aguas contaminadas con hidrocarburos y con dióxido de carbono hay un incremento en la concentración de cloruros y un decremento en la resistividad, Orellana E [130] describe que la resistividad del agua depende del grado de saturación, de la salinidad, de la movilidad electroquímica y de la capacidad conductiva que posea el metal pesado que ella contenga, caso contrario el agua pura tiene una conductividad eléctrica muy baja. El agua tiene iones en disolución y su conductividad es mayor y proporcional a la cantidad de esos electrolitos [131], analizando esta información, existe una asociación resistividad-salinidad y esto dependerá de las concentraciones de cloruros (capacidad de intercambio catiónico). Como se pudo ver en espectroscopia dispersa por rayos X (EDX), en las muestras analizadas se encontró una alta concentración de Na y Cl, que están asociados con la alta salinidad y recordando que las muestras son de los sedimentos a las orillas de la presa chinampal, por lo tanto, están en contacto con agua con concentraciones de salinidad muy altas. De acuerdo la norma NMX-AA-093-SCFI-2000 la resistividad del agua purificada es de 18 Ω .m.

Teniendo en cuenta los límites permisibles de salinidad de acuerdo a la norma ya especificada y conociendo la resistividad que debe tener el agua sin contaminantes. Se observa en los resultados tanto de resistividad como de salinidad que están fuera de los rangos. Por un lado, la resistividad de A5 y A9 está por arriba del límite permisible y las demás están por debajo de los 18 Ω .m. Pero con más bajas resistividades la N. Rio Tancochin y la presa Chinampal, que a su vez los valores de salinidad son muy elevados con respecto a los demás pozos. N. Rio Tancochin teniendo una concentración de 1.16 gL^{-1} y está asociado al arrastre de desechos provenientes de zonas donde se extrae petróleo teniendo una relación con la concentración de HTP que se encontraron. La presa Chinampal tiene una concentración de sal de 33.84 gL^{-1} siendo similar a la de del agua de mar que se conoce es de 35 gL^{-1} , esto está asociado a las concentraciones que se encontraron de TPH que fueron los más altos, lo que se reporta como una contaminación directa de un ducto por donde se transporta crudo, y/o la fuga de agua congénita de pozos petroleros entrando en contacto directo con la presa,

Villacrés D y Roman A [132] evaluaron un reservorio de agua para regadío, basándose en los parámetros de conductividad eléctrica. Encontrando que la media de la conductividad eléctrica es de 0.058 mS^{-1} que corresponde a un tipo de salinidad media, y llegando a la conclusión que se requiere de un lavado o tratamiento moderado o plantas tolerantes a esta salinidad. Transito J y Sáenz E [133] estudiaron la calidad del agua en cuestión de salinidad en el acuífero del Valle de Guadalupe, Baja California, México, encontrando que el acuífero del 2001 al 2009 tiene concentraciones de salinidad de 10.42 a 11.95 gL^{-1} y que fue derivado al manejo inadecuado del agua de riego y a la aplicación de fertilizante. En la zona del campo Pitepec si existen predios donde se trabaja la agricultura, pero no existen sistemas de riego y ni aplicación de fertilizantes. Determinando que todos los pozos están por arriba de la concentración de salinidad de acuerdo a la NOM, por lo tanto, se establece que ninguna muestra analizada está dentro de los parámetros permisibles, estando asociado directamente a la presencia de los hidrocarburos, por último, la contaminación de acuerdo a los niveles estáticos, esta de 0 a 8 m en el subsuelo que es por donde se ubica el nivel freático.

4.2.8. Medición de salinidad del suelo.

La medición de salinidad por la técnica analítica de Mohr, permitió determinar la concentración de sal en el subsuelo, con el objetivo de relacionar las concentraciones de salinidad y la respuesta geoelectrica en las tomografías eléctricas resistivas, este análisis permite descartar cualquier anomalía producto de los contenidos de sal en el subsuelo.

Se estudiaron 3 muestras de suelo en las coordenadas $21^{\circ}21'30.52''\text{N}$, $97^{\circ}42'11.09''\text{O}$; $21^{\circ}21'31.26''\text{N}$, $97^{\circ}42'8.85''\text{O}$; $21^{\circ}21'32.56''\text{N}$, $97^{\circ}42'9.09''\text{O}$ (Figura 4.30) de las cuales 2 son de un canal proveniente de la presa Chinampal, y la otra de una zona que se denominó como limpia, ya que se encuentra en zona alta, donde no llegan canales de la presa mencionada, estas muestras se tomaron a diferentes profundidades desde 0, 30 y 60 cm, para ver los cambios de concentración de sales (migración Tabla 4.8).



Figura 4.30. Ubicación de las zonas muestreadas, M1, M2 y M3.

Tabla.4.8. Salinidad de 3 suelos muestreados.

Muestra	Distancia [cm]	Salinidad [mgL⁻¹]
M1	0	3.55
M1	30	3.47
M1	60	3.12
M2	0	80.37
M2	30	17.75
M2	60	16.33
M3	0	75.24
M3	30	26.32
M3	60	19.12

En la Tabla 4.8 se observa que la muestra M1 contiene concentraciones bajas de sal no presentando variación significativa desde la superficie hasta los 60 cm con un promedio de concentración de 3.38 mgL^{-1} , la muestra M2 presenta altas concentraciones de sal de 80 mgL^{-1} en la superficie (M2, 0 cm) con una variación significativa para los 30 cm de 62.87 mgL^{-1} y finalmente a los 60 cm una disminución poco significativa del orden de 1.42 mgL^{-1} . Para el caso de M3, se tienen concentraciones altas de salinidad en la superficie con un valor de 75.24 mgL^{-1} , para los 30 cm se tiene una concentración de 26.32 mgL^{-1} con una variación de 48.92 mgL^{-1} y a los 60 cm con un valor de 19.12 mgL^{-1} , teniendo una variación de M2-30 cm respecto a M2-60 cm de 7.2 mgL^{-1} estas muestras presentan las mayores variaciones en función de la profundidad. De acuerdo a la norma oficial mexicana NOM-21-RECNAT-2000 establece que 0.6 mgL^{-1} es despreciable de salinidad, $0.66\text{-}1.2 \text{ mgL}^{-1}$ ligeramente salino, $1.26\text{-}2.4 \text{ mgL}^{-1}$ moderadamente salino, $2.5\text{-}4.8 \text{ mgL}^{-1}$ suelo salino, $7.4\text{-}9.6 \text{ mgL}^{-1}$ fuertemente salino y mayor a 9.6 mgL^{-1} muy fuertemente salino.

Mesa J y Garcia J así como Ramírez L y Arguello R [134-135] establecieron que en el suelo los hidrocarburos impiden los procesos físico-químicos y biológicos y dependiendo el tipo que sea y cantidad vertida tiene una moderada, alta o extrema salinidad. Altos gradientes de salinidad pueden destruir la estructura terciaria de las proteínas, desnaturalizar enzimas y deshidratar células. Zúñiga E y Ospina R [136] reportaron que en suelos contaminados con compuestos poliaromáticos provenientes de una refinería, son suelos normalmente salinos, es decir que las propiedades morfológicas y fisiológicas del suelo no están influenciadas por el carácter salino, Randy H y Fernando A [137] estudiaron en Colombia suelos irrigados con aguas tratadas y con fertilizantes, ubicados en zonas áridas estando saturados de sal, teniendo efectos negativos sobre el suelo, como la disminución de la actividad biológica, la reducción en la disponibilidad de nutrientes, genera cambios en la estructura provoca la degradación y la desertificación de las tierras, lo que es un limitante para el desarrollo de los cultivos.

Por lo tanto las muestras M2 y M3 como se observa presentan las concentraciones de salinidad más altas y de acuerdo a la NOM se clasifica como un suelo fuertemente salino, ya que sus concentraciones son de 80 y 76 mgL^{-1} saliendo de los rangos establecidos en la norma, esto debido a que son muestras colectadas en canales provenientes de la presa

chinampal, cuando la presa llega a su máxima capacidad de agua, desborda y tiende a caer a las zonas más bajas, esta agua se reportó con una concentración de 2.9 mgL^{-1} de TPH y salinidad de 34gL^{-1} , por lo tanto se determina que las concentraciones altas de salinidad de estos suelos es a consecuencia de la contaminación que hace el agua de la presa chinampal y de acuerdo a que es común que en los derrames de petróleo se encuentren asociados al agua de producción o formación (congénita) y que Guerrero C y Herrera J [138] la describen como agua que generalmente tiene alto contenido de sales proveniente de las formaciones geológicas (domos salinos) de los yacimientos petroleros y teniendo como consecuencia la alteración de la conductividad eléctrica, la relación de adsorción de Na y a veces el pH del suelo. M1 que es la que presenta bajas concentraciones de salinidad, se clasifica como un suelo moderadamente salino (suelo limpio), siendo apto para la agricultura, esto debido a que se encuentra en una zona alta, donde el agua de la presa no alcanza a cubrir. Gamal Z y Atekwana E [139] definen que la porción de suelo de importancia agrícola es la zona donde se acumulan las raíces (rizosfera); es decir los primeros 30 cm para la mayoría de los cultivos y hasta 1.5 para algunos árboles frutales.

Dentro de la zona de estudio no se encuentran sistemas de riego y ni aplicación de fertilizantes, por lo tanto las concentraciones de salinidad en el suelo están atribuidas al crudo C1 y a la existencia de agua congénita, que proviene de la presa Chinampal, la migración que tiene la sal en el suelo y que es una diferencia de concentración muy notoria, es atribuida a las propiedades físicas del suelo arcillosos que tiene muy poca porosidad y la capacidad de adsorción de los fluidos. Estas concentraciones de sal están afectando la capa agrícola, dado a que la capa que presenta la mayor concentración es de 0 a 30 cm de profundidad, quedando salinizada, árida e inservible para cultivos.

4.2.9. Tomografía Eléctrica Resistiva (TER).

La TER es una técnica geofísica no destructivo que analiza el comportamiento eléctrico subsuelo, a partir de la inyección de corriente y analizando la respuesta en resistividad del subsuelo. Esta técnica fue empleada para explorar la distribución de valores de resistividad que posee el campo Pitepec y determinar posibles anomalías asociadas a la contaminación. Para ello se realizó un arreglo electródico Schlumberguer con empalme, con relaciones $MN/=1$ y $AB/2= 2$, a una distancia longitudinal de 112 m.



Figura 4.31. Zona en dónde se realizó la TER (línea roja), con una distancia total de 112 m longitudinal lateral.

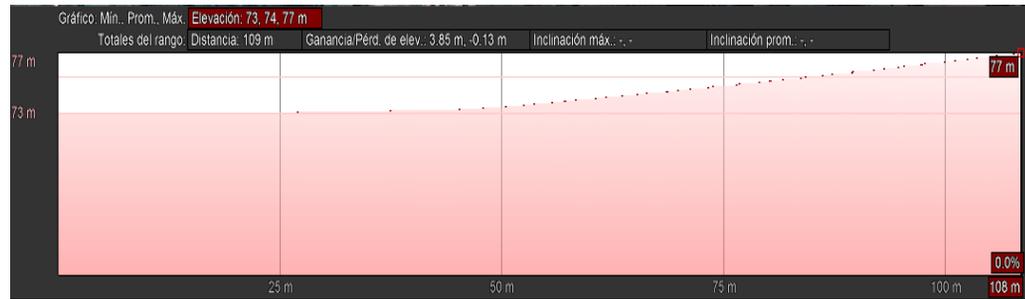


Figura 4.32. Perfil topográfico de la Tomografía eléctrica resistiva realizada.

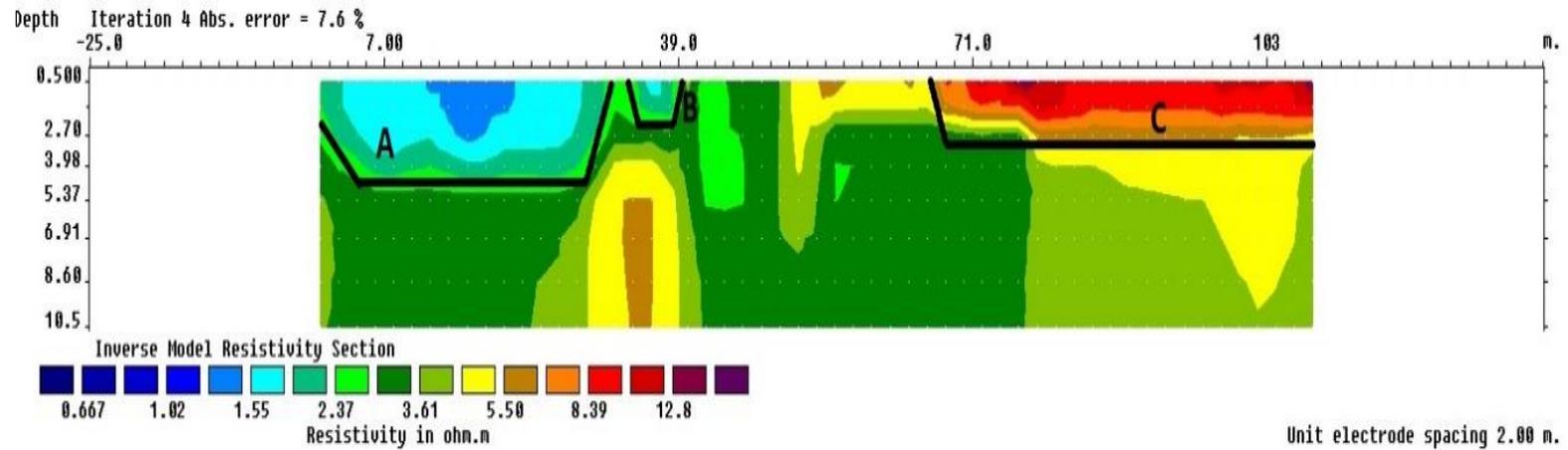


Figura. 4.33. Tomografía eléctrica resistiva.

En la Figura 4.32 se observa el perfil topográfico en donde se realizó la TER, comenzando con una elevación 73 m sobre el nivel del mar y conforme se avanza de izquierda a derecha, la elevación incrementa hasta alcanzar un máximo de 77 m sobre el nivel del mar. El perfil topográfico comienza en una zona con abundante vegetación, atraviesa un canal que proviene de la presa Chinampal y que se encontraba árido al realizar las mediciones, pasando de nuevo a otra zona con abundante vegetación no afectada ascendente hasta los 77 m de altitud Figura 4.34.



Figura 4.34. Imágenes de la zona del perfil topográfico en donde se realizó la tomografía eléctrica resistiva. A) Zona con abundante vegetación, B) y C) canal proveniente de la presa Chinampal y el paso a la zona con abundante vegetación y ascendente a los 77 m de altitud.

En la Figura 4.33 se muestran los resultados de la resistividad procesados con el software Res2Dinv de la tomografía eléctrica resistiva., El perfil tomográfico se realizó para una distancia lateral de 112 m longitudinales con una profundidad de 10.5 m. La escala de colores que indican los valores de resistividad con valores desde 0.66 hasta 15 Ω .m. La mayor parte de la tomografía presenta resistividades que oscilan de 3 a 5.5 Ω .m y de acuerdo a la Tabla 2.2 de la resistividad de materiales geológicos y residuos, se clasifica en suelos arcillosos, como previamente se reportó en los análisis granulométricos. En la tomografía se ubican dos anomalías de baja resistividad (etiquetados como A y B) de 0.66 a 1.55 Ω .m respectivamente, con una extensión de 40 m de ancho con 5 m de profundidad y ubicada en el canal de la presa Chinampal, reportada con valores de 2.9 mgL^{-1} de TPH. Por lo tanto, esta anomalía puede estar asociada a contaminación antigua de hidrocarburos y a las altas concentraciones de sal que se encontraron de 80 y 75 mgL^{-1} , Delgado O y Guevara M [38] han reportado que los

valores de resistividad de un suelo contaminado con hidrocarburos dependerán de la edad que el derrame tenga. Señalando que después de un periodo de 15-20 días las resistividades de un suelo sano disminuirán debido a la lixiviación de los materiales constituyentes del suelo (minerales), a las altas concentraciones de salinidad que presenta el hidrocarburo favoreciendo a una mejor conductividad eléctrica, así como la presencia de compuestos orgánicos volátiles y metales que alteran las propiedades eléctricas del subsuelo. En la misma tomografía, a la distancia de 67 m se observa otra anomalía de alta resistividad de 9 a 13 Ω .m (punto C), con una longitud de 47 m y una profundidad de 3 m. Esta anomalía se atribuye a un derrame de hidrocarburo reciente de manera indirecta, pero si por un sistema de riego que existe en esa zona anómala y siendo esta la zona máxima de altura con 77 m, es un predio agrícola para naranjas e irrigando con agua proveniente de la presa, Delgado M y Guevara M [38] establecieron que un derrame de hidrocarburo reciente las resistividades tienden a aumentar de sus parámetros originales debido al recubrimiento y saturación que hace el hidrocarburo sobre los poros, impidiendo una buena conductividad eléctrica.

Lin B y Enfield G [140] han reportado que los sedimentos contaminados por derrames de hidrocarburos recientes, producen un aumento de la resistividad aparente y de forma contraria se registra una mayor conductividad eléctrica en sedimentos no consolidados, cuando el derrame es posterior a varios meses, asociándose a lo propuesto por Atekwana E y Cassidy D [141] reportando que con el tiempo ocurre la biotransformación del hidrocarburo por los microorganismos, que induce cambios en las propiedades fisicoquímicas del ambiente contaminando afectando su respuesta eléctrica. Por otro lado, Atekwana A y Werkema D [142] concluyendo que el aumento de la conducción eléctrica en acuíferos contaminados con hidrocarburos, se debe al aumento de los sólidos disueltos totales en el agua de poro, como resultado de la interacción de los subproductos de la degradación de los hidrocarburos y los minerales del acuífero. Atekwana E y Legall F [143] establecieron que los procesos microbianos juegan un papel muy importante en la alteración de las propiedades geoelectricas, electrolíticas e interfaciales del suelo. Andrade A y González A [144] reportaron estudios geoelectricos de la distribución del benceno en el subsuelo cercano a estaciones petroleras. Sus resultados muestran que las tomografías realizadas fuera del rango

de influencia de los pozos presentan resistividades normales para el suelo característico de la zona, con valores de 20 Ω .m y que para los sitios cercanos a los pozos, las resistividades son de 10 Ω .m, que atribuyeron a la concentración del benceno en el subsuelo. Vladimir S y Ryjov A [145] realizaron un estudio por caracterización geoelectrica de un sitio contaminado por hidrocarburo con edad de 30 años reportando que las anomalías de baja resistividad ubicadas encima del nivel freático corresponden a zonas contaminadas, indicando que la existencia de contaminación madura puede correlacionarse a partir de la inversión de la resistividad eléctrica y la concentración del contaminante.

De acuerdo a los resultados obtenidos y los trabajos sobre el tema, se establece que la zona en donde se realizó la tomografía eléctrica resistiva, tiene dos tipos de contaminación, una antigua que presenta anomalías de baja resistividad clasificada como contaminación madura y que también está asociada a la biodegradación del suelo y las altas concentraciones de salinidad, teniendo una mayor migración hacia el subsuelo, pero sin alcanzar los niveles freáticos. Aunque por lo los análisis de TPH realizado a los pozos, los niveles freáticos están contaminados por fenómenos de migración de las chapopoterías. El segundo tipo de contaminación es reciente, registrados como anomalía de alta resistividad y que está asociada al riego por agua de la presa Chinampal, principalmente en las zonas altas del perfil geoelectrico realizado.

Conclusiones

La identificación de posibles contaminantes en suelos por diferentes tipos de residuos o materiales peligrosos se pueden evaluar por una variedad de técnicas y metodologías que dependen del tipo y nivel de contaminación. La contaminación por derrames hidrocarburos y sus derivados afectan gravemente al suelo y los niveles freáticos, perjudicando la salud humana, el sector agrícola y ganadero.

La zona estudiada dentro del campo Pitepec que se delimitó a 50 km² se concluye que:

El crudo característico de la zona derivado de lo obtenido por fraccionamiento de crudo por cromatografía líquida por columna abierta empacada (SARA), se clasifica como un crudo del tipo mediano con una estabilidad coloidal estable y encontrando que el tipo de suelo característico es de origen sedimentario arcilloso y por sus propiedades físicas de poca porosidad y facilidad de adsorción, en un derrame por este tipo de crudo la zona más afectada es la zona superficial (30 cm) que es donde se encuentran la mayoría de los nutrientes para el sector agrícola, alterando los procesos físicos, químicos y biológicos que el suelo realiza.

Los estudios directos de Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) indican la presencia de grupos funcionales de la matriz característica del suelo SiO₂ cuarzítica y la atribución del crudo en el suelo con compuestos alifáticos, grupos funcionales de los alquinos, presencia de carbono, azufre, la microscopía electrónica de Barrido (SEM), muestra las aglomeraciones de los sedimentos con poca porosidad, la espectroscopia Dispersa de rayos X (EDX) indica la presencia de los componentes del crudo en el suelo, como lo es las altas concentraciones de carbono, carbonato de calcio, fierro, magnesio potasio y concentraciones altas de cloro y sodio, la concentración de salinidad por la técnica analítica de Mohr indican una salinidad extrema lo que no es apto para funcionamiento agrícola. Por lo tanto, el suelo de la zona, se encuentra severamente dañado por contaminación de origen de los hidrocarburos. No existe pozos petroleros en funcionamiento dentro de la zona de estudio, pero si existe la presa denominada Chinampal que se registró con altas concentraciones de hidrocarburos totales de petróleo y con concentraciones de salinidad similares a las del mar que se atribuyen al agua de formación o congénita que es parte de un

yacimiento petrolero, la presa se encuentra en una zona alta y cuando llega a su máxima capacidad desborda a zonas bajas donde cubre el suelo y contamina. Esta contaminación se clasifica como una contaminación puntual, solo las zonas bajas y cercanas a la presa son las afectadas.

De acuerdo a los resultados de hidrocarburos totales de petróleo en pozos de agua muestreados existe una segunda contaminación que se clasifica como difusa, ya que todos los pozos de agua presentan concentraciones de petróleo crudo y no tienen relación con la presa Chinampal debido a que se encuentran fuera de su rango, esta contaminación es atribuida a fenómenos geológico-estructurales llamados chapopoterías, que es la migración que tiene el crudo del subsuelo a la superficie pasando por los niveles freáticos contaminándolos.

Los derrames del agua de la presa Chinampal se evaluaron con la técnica de tomografía eléctrica resistiva encontrando dos tipos de contaminación en el subsuelo, una contaminación antigua con anomalías de baja resistividad clasificándose como contaminación madura, proveniente de un canal de la presa en donde se encontraba seco y una contaminación reciente con anomalías de alta resistividad derivada del irrigado a los sembradíos con agua proveniente de la presa.

La zona se encuentra altamente contaminada, tanto el suelo que no es apto para el sector agrícola derivado de las concentraciones de petróleo y salinidad, como los niveles freáticos perjudicando la salud humana de quien consume esa agua y el sector ganadero dado a que los pobladores desarrollan estas actividades con el agua de esta zona.

Las técnicas directas para la caracterización de un sitio contaminado son importantes para conocer el tipo de contaminación que existe en el lugar y la cuantificación de este, las técnicas geofísicas en la variante de tomografía eléctrica resistiva, no son dañinas, rápidas y permiten delimitar la contaminación que no se pueden observar en la superficie, conocer las características estratigráficas del subsuelo y como el contaminante está migrando y así poder plantear una futura remediación.

Bibliografía.

1. Carpintero O., García E. “El final de la era del petróleo barato”. 1er. Edición. Ed.Icaria. S.A. 2007.
2. Tarbuck J., Lutgens F., Tasa D. “Ciencias de la tierra, una introducción a la geología física”. 8va Edición. Ed. Pearson. 2005.
3. Águeda J., Anguila F., López J. “Fundamentos de geología Física”. 2da. Edición. Ed. Ruedad. 1983.
4. Bogoda R., Francisca F. “Propiedades geotécnicas de los suelos residuales para su clasificación: estado actual del conocimiento” Conference Joreic. Vol. 1, pág. 1-7. 2014.
5. Serway R. “Fundamentos de Física” 9na Edición. Ed.Cennage Learnig. 2010..
6. Mendoza A., Heydrich, S., Cervantes I., Orozco O. “Identification of environmentally vulnerable areas with priority for prevention and management of pipeline crude oil spills”. Environmental Management. Vol. 92, No. 7, pág.1706-1713. 2011
7. Langford H., Hodson A., Banwart S. “Using FTIR spectroscopy to characterise the soil mineralogy and geochemistry of cryoconite from Aldegondabreen glacier, Svalbard”. Applied Geochemistry. Vol. 26, pág. 206-209. 2011.
8. Pinedo J., Ibañez R., Lijzen J., Irabien A. “Assessment of soil pollution based on total petroleum hydrocarbons and individual oil substances”. Journal of Environmental Management. Vol. 130, pág. 72-79. 2013.
9. Helene M., Levy G., Fine P., Borisover M. “Organic matter composition in soil irrigated with treated wastawater FT-IR spectroscopic analysis of bulk soil samples”. Geoderma. Vol. 209-210, pág. 233-240. 2013.
10. Oumabady N., Rajendran M., Selvaraju R. “FT-IR spectral studies on polluted soils from industrial área at Karaikal, Puducherry State South India”. Spectrochimica Acta, Vol. 110, No. 4, pág. 46-54. 2013.
11. Rocco C., Duro I., Di Rosa S., Fagnano M., Fiorentino N. “Composite vs. discrete soil sampling in assessing soil pollution of agricultural sites affected by solid waste disposal”. Journal of Geochemical Exploration. Vol. 170, pág. 30-38. 2016.

12. Haghollahi. A., Fazaelipoor M., Schaffie M. "The effect of soil type on the bioremediation of petroleum contaminated soils". *Journal of Environmental Management*. Vol. 180, pág. 197-201. 2016.
13. Wartini N., Malone B., Minasny B. "Rapid assessment of petroleum-contaminated soils with infrared spectroscopy". *Geoderma*. Vol. 289, pág. 150-160. 2017.
14. Shen S., Liang Z., Webster R., Zhang G. "A highresolution map of soil pH in China made by hybrid modelling of sparse soil data and environmental covariates and its implications for pollution. Stoten". *Science of the Total Environmental*. Vol.655, pág. 273- 283. 2018.
15. Errington I., King C., Wilkins D., Spidding T., Hose G., "Ecosystem effects and the management of petroleum-contaminated soils on subantarctic islands, *Chemosphere*". *Chemosphere*. Vol.194, pág. 200-210. 2018.
16. Romero M., Monterroso C., Casares J. "Environmental Fate of Petroleum Hydrocarbons in Soil: Review of Multiphase Transport, Mass Transfer, and Natural Attenuation Processes". *Pedosphere*. Vol.28, pág. 833-847. 2018.
17. Khan M., Biswas B., Smith E., Naiudo R. "Toxicity assessment of fresh and weathered petroleum hydrocarbons in contaminated soil- a review". *Chemosphere*. Vol.212, pág. 755-767. 2018.
18. Xing Z., Tian K., Du C., Li C., Zhou J "Agricultural soil characterization by FTIR spectroscopy at micrometer scales: Depth profiling by photoacoustic spectroscopy". *Geoderma*. Vol. 335, pág. 94-103. 2019.
19. Zhang T., Liu Y., Zhong. S., Shang L. "AOPs-based remediation of petroleum hydrocarbons-contaminated soils: efficiency, influencing factors and environmental impacts". *Chemosphere*. Vol. 246, pág. 1-49. 2019.
20. Ossai I., Ahmed A., Hassan A., Hamid F. "Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: A review". *Environmental Technology & Innovation*. Vol. 17, pág. 100-177. 2019.
21. Marsh A., Heath A., Patureau P., Everden V. "Influence of clay minerals and associated minerals in alkali activation of soils". *Construction and Building Materials*. Vol. 229, pág. 116-131. 2019.

22. Pinedo J., Ibañez R., Lijzen J., Irabien A. "Assessment of soil pollution based on total petroleum hydrocarbons and individual oil substances". *Journal of Environmental Management*. Vol. 130, pág. 72-79. 2013.
23. Bissada K., Tan J., Szymczyk E., Darnell M., Mai M. "Group-type characterization of crude oil and bitumen. Part I: Enhanced separation and quantification of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA)". *Organic Geochemistry*. Vol.95, pág. 21-28. 2016.
24. Ashoori S., Sharfi M., Masoumi M., Salehi M. "The relationship between SARA fractions and crude oil". *Journal of Applied Sciences*. Vol.12, No. 23, pág. 2479-2483. 2012.
25. Wei B., Zou P., Shang J., Gao K., Li Y. "Integrative determination of the interactions between SARA fractions of an extra-heavy crude oil during combustion". *Fuel*, Vol.234, pág. 850-857. 2018.
26. Rudyk S. "Relationships between SARA fractions of conventional oil, heavy oil, natural bitumen and residues". *Fuel*. Vol. 216, pág. 3330-3340. 2018.
27. Osorio F., Adams R., Rodríguez V., García C. "Alternative method for determining API degrees of petroleum in contaminated soil by FTIR". *Egyptian Journal of Petroleum*. Vol. 29, No. 1, pág. 34-39. 2019.
28. Versan M., Mikhail A., Nurgaliev D. "Determination of SARA fractions of crude oils by NMR technique". *Journal of Petroleum Science and Engineering*". Vol. 179, pág. 1-6. 2019.
29. Delgado O., Shevnin V., Ochoa J. Ryjov V. "Goelectrical characterization of a site with hydrocarbon contamination caused by pipeline leakage". *Geophysic International*. Vol. 45, No. 1, pág. 63-72. 2006.
30. Delgado O., Shevnin V., Ochoa J. Ryjov V., "Goelectrical characterization of a site with hydrocarbon contamination caused by pipeline leakage". *International Journal of Environmental Pollution*. Vol. 22, pág. 157-163. 2006.
31. Delgado O., Torres M., Shevnin V., Ryjov A. "Estimation of soil petrophysical parameters based on electrical resistivity values obtained from lab in field measurements". *Geofísica International*. Vol. 51, No. 1, pág. 5-15. 2012.

32. Castro A., Barruecos D., Urbietta J., Iturbide R., Delgado O. "Caracterización geoquímica y geoelectrica de un sitio contaminado por hidrocarburos en el estado de Puebla, México". *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*. Vol. 65, No. 2, pág. 405-418. 2013.
33. Delgado O., Hernandez D., Amezcua M., Shevin V. "Joint interpretation of geoelectrical and volatile organic compounds data: a case study in a hydrocarbons contaminated urban site". *Geofísica international*. Vol.53-2, pág.183-198. 2014.
34. Blondel A., Schmutz M., Franceschi M., Tichane F. "Temporal evolution of the geoelectrical response on a hydrocarbon contaminated site". *Journal of Applied Geophysics*. Vol. 103, pág. 161-171. 2014.
35. Wang T., Chen C., Tong L., Chang P., Yang Y. Ho C. "Applying FDEM, ERT and GPR at a site with soil contamination: A casa study". *Journal Applied Geophysics*. Vol. 121, pág. 21-30. 2015.
36. Liu H., Yang H., Yi F. "Experimental study of the complex resistivity and dielectric constant of chrome-contaminated soil", *Journal Applied Geophysics*, Vol. 131, págs. 109-116, 2016.
37. Steelman M., Klazinga D., Cahill A., Endres A., Parker B. "Monitoring the evolution and migration of a methane gas plume in an unconfined Sandy aquifer using time-lapse GPR and ERT". *Journal of Contaminant Hidrology*. Vol. 205, pág. 12-24. 2017.
38. Delgado O., Shevin V., Guevara H., Guevara M. "Characterization of Hydrocarbon-Contaminated Sites Based on Geoelectrical Methods of Geophysical Exploration". *Geophysic Book*. Cap. 5, pág. 85-99. 2018.
39. Badillo. J., Rodríguez R. "mecánica de suelos tomo 1". 1er. Edición. Ed. Limusa. 2002.
40. Boul S., Graham R., McDaniel A. "Soil genesis and classification". 6ta. Edición. Ed. Wiley-Blackwell. 1997.
41. Acevedo O., "Physical, chemical and mineralogical properties of forest soil in Acaxochitlan, state of Hidalgo, Mexico". *V ciencia*. Vol. 26, pág. 137-150. 2010.
42. Jaramillo D. "Introducción a la Ciencia del Suelo: Manual de Edafología". Universidad Nacional De Colombia, Facultad de Ciencias. 2008.
43. Yang F., "Introduction to environmental geotechnology". 3er. Edition. Ed. CRC-Press. 1997.

44. Bronger A., Winter R., Sedov S. "Weathering and clay mineral formation in two holoceno soils and in buried paleosol in Tadjikistan: towards a quaternary paleoclimatic record in central Asia". *Catena*. Vol. 34, pág. 19-34. 1998
45. Franco F., Angulo S "Petrofísica de reservorio", 1er. Edición. ISBN: 978-99954-0-149-8. 2008
46. Keith J., Meiser J. "Fisicoquímica". 2da. Edición. Ed. Continental, S.A DE C.V. 1997.
47. Grotch H., Mckelvey J. "Física para Ciencias e ingeniería". 1er. Edición. Ed. Harla. 1981.
48. Delgado G., "Apuesta incierta frente al cambio climático", alimentación contemporánea y desarrollo regional". Vol. 20, No. 40, pág. 211-236. 2012.
49. Contreras A., Menses M "introducción al estudio de la contaminación y su control". 2da. Edición. Ed. UNED. 1995.
50. SEMARNAT, (2010) Guía técnica para orientar la elaboración de estudios de caracterización de sitios contaminados". Secretaria del medio ambiente y recursos naturales.
51. A Lindell. "Revitalización urbana de sitios contaminados a través de ejemplos en México". SEMARNAT. 2009.
52. Rodríguez N, McLaughlin M, Pennock D "La contaminación del suelo: una realidad oculta" FAO, 2019.
53. Abrahams P., "Soil: their applications to human health". *Science of the total environment*. Vol. 291, pág. 1-32. 2002.
54. Aguilar, J; Dorronsoro, C.; Galán, E. & Gómez Ariza, J.L. "Los criterios y estándares para declarar un suelo como contaminado en Andalucía y la metodología y técnica de toma de muestras y análisis para su investigación". 1999.
55. Alein C, Bourg M, "Speciation of Heavy Metals in Soils and Groundwater and Implications for Their Natural and Provoked Mobility". *Heavy metals*. Vol.2, pág. 19-31. 1995.
56. Cheng H, Zheng C, Tu C, Zhou D. "Studies on loading capacity of agricultural soils for heavy metals and its applications in China". *Applied Geochemistry*. Vol. 16, pág.1397-1403. 2001.

57. Hang A., Burrige C., "Persistence of metal residues in sewage sludge treated soils over seventeen years". *International Journal of Environmental analysis Chemistry*. Vol. 39. Pág. 173-177. 1990.
58. Loredó J., Menéndez M., Ordóñez A., Pereira A. y Pendás F. "Ruinas industriales en Asturias: De la prospección de la contaminación a la descontaminación. En: *Desarrollo Sostenible en el siglo XXI*". XI Congreso Internacional de Industria, Minería y Metalurgia. Pág. 418- 420. 2002.
59. Brito O., Lema I., García A. "LA restauración de suelos contaminados con hidrocarburos en México". *Gaceta Ecológica*. Vol. 69, pág. 83-92. 2003.
60. Filho D.C., Ramalho J.B.V., Spinelli L.S., Lucas E.F., "Aging of in water in crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and stability". *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol. 396, No. 20, pág. 208-221. 2012.
61. Chow-Pangtay S., "Petroquímica y sociedad", Fondo de cultura económica, México, pág. 41-50. 1998.
62. Laredo J. "Instrumentación de campo para la detección y cuantificación de elementos del suelo". *operatividad de la instrumentación en aguas subterráneas suelos contaminados y riesgos geológicos*. ISBN: 84-7840-485-6, pág. 175-184. 2003.
63. Molina G., Rinaldi V., "tomografía geoelectrica: desarrollo y potenciales aplicaciones en geotecnia". XVII Congreso Argentino de Mecánica de Suelos e Ingeniería Geotécnica. SINERGIA. 2004
64. William J. "Physical Principles of Exploration Methods". *Advancing Earth and Space Science*. Vol. 63, No. 51. Pág. 1224-1225. 1982.
65. Howell B. "Introducción a la geofísica" 1er. Edición. Ed. Omega. 1962.
66. Orellana E. "Prospección Geoelectrica en Corriente Continua." 2ª. Edición. Ed. Paraninfo. 1982.
67. Manual RES2DINV ver. 3.56. For Windows 98/Me/2000/NT/XP. "Rapid 2-D Resistivity & IP inversion using the least-square method" *Geoelectrical Imaging 2D & 3D*, GEOTOMO SOFTWARE. Malaysia. www.geoelectrical.com. July 2007.

68. Lamus C., Guzman A., Murcia B., Cabanzo R., Mejía E “Uso de análisis multivariado en la determinación SARA de crudos por Espectroscopia NIR”. Revista colombiana de Física. Vol. 43, No. 3, pág. 635-642. 2011.
69. Margenot A., Mukome F., Parikh S., “IR spectroscopy, soil analysis applications”. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. Edition 3. Pág. 448-454. 2017.
70. Skoog D., Holler F.J., Crouch S. “Principios de análisis instrumental”. 6ta. Edición. Ed. Cenga. 2008.
71. Ayache J., Boumendil E., Laub B., “Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy: Techniques”. 1er. Edición. Ed. Springer. 2010.
72. Bowles J. E “Manual de laboratorio de suelos de ingeniería civil”. 1er. Edición. Ed. McGraw-Hill. 1981.
73. Bernal P. “Guía de técnicas utilizadas en el proceso de muestras de canal para el análisis bioestratigráfico con nanofósiles calcáreos” Petróleos mexicanos, subgerencia de operación geológica. 2000.
74. Randy H., Zavala C., Morales J., “concentración residual de hidrocarburos de suelos del trópico, II: afectando a la fertilidad y su recuperación”. Interciencia. Vol.33, No. 7, pág. 483-489. 2008.
75. Perez V., Naranjo J., Valdez M., Benites Y., Garcia T., “Manual de técnicas analíticas para análisis de suelo, foliar, abonos orgánicos y fertilizantes químicos”. Instituto Nacional de Ciencia Agrícolas. 2010.
76. E. López “Geología general y de México” 8ta edición. México. Ed. Trillas. 2018.
77. Pemex exploración y producción. Contratos integrales EP 2013: “Pitepec resumen ejecutivo”.
78. Ashoori S., Sharifi M., Masoumi M., Mohammad M. “The relationship between SARA fraction and crude oil stability”. Egyptian Journal of Petroleum. Vol. 26, pág. 209-213.2017.
79. Chori M., Hamouda A, in: SPE-141329-MSSPE International symposium on oilfield Chemistry, 11-13 April. 2017.
80. Higuerey I., Orea M., Pereira P. “Estimation of visbroken and selective catalitic steam craked product stability using iastracan TLC-FID”. Fuel Chem. Div. Prepr. Vol. 47. No.2, pág. 656-658. 2002.

81. Pemex Exploración y Producción. Contratos Integrales EP. 2013: Pitepec, resumen ejecutivo. <http://contratos.pemex.com/chicontepec/>.
82. Rincón J., Baquero C., Prieto A. "Fraccionamiento y análisis de bitúmenes por exstrografía" *Revista Colombiana de Química*, Vol. 20, No. 2, pág. 50-59. 1991.
83. Mullins O., Sabbah H., Eyssautier J., Pomerantz A., Morales Y., Mostowfi F., Goual L., Cooper T. "Advances in Asphaltene Science and the Yen–Mullins Model". *Energy & Fuels*. Vol. 26. No. 7, pág. 3986–4003. 2012.
84. Figueraulo J., Davila M. "Química Física del ambiente y de los procesos medio ambientales". 1era. Edición. Ed. Reverte. 2004.
85. Montes R. "Ecotoxicological effect of crude oil on the first stage of *Emerita Análoga Astipson*, 1857 (Decapoda: Anomura)". *Biologist (Lima)*. Vol. 6, No. 2, pág. 101-111. 2008.
86. Lin Q., Mendelsson I., Suidan M., Lee K., Venusa A. "The dose-response relationship between No. 2 fuel oil and the growth of the salt marsh grass, *sportina alterniflora*". *Marine Pollution Bulletin*. Vol.44, pág. 897-902. 2002.
87. Hernández V., Lárez M., García V. "Evaluación de la toxicidad de un suelo contaminado con diferentes tipos de crudos sobre la germinación de dos pastas tropicales". *Biogro*. Vol.29, No.2, pág. 73-82. 2017.
88. Adam G., Duncan G. "Influence of diésel fuel on seed germination". *Enviromental Pollution*. Vol. 120, pág. 363-370. 2002.
89. Pretsch E., Clerec T., Seibl J., Simon W. "Tablas para elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos". 1er. Edición. Ed. Alhambra, S.A. 1996.
90. Hannisdal A., Hemmingsen P., Sjöblom J. "Group-Type Analysis of Heavy Crude Oils Using Vibrational Spectroscopy in Combination with Multivariate Analysis". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 44, pág. 1349–1357. 2005.
91. Rakhmatullin I. Z., Efimov, S. V., Tyurin V. A., Al-Muntaser A. A., Klimovitskii A. E., Varfolomeev M. A., Klochkov V. "Application of high resolution NMR (^1H and ^{13}C) and FTIR spectroscopy for characterization of light and heavy crude oils". *Journal of Petroleum Science and Engineering*. Vol.168, pág. 256–262. 2018.

92. Macias M., Cueto J.A., Muñoz J., Landeros O. "Predicting soil traits of agronomic importance by of near infrared reflectance spectroscopy". *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*. Vol. 6, pág. 1317-1329. 2015.
93. Calderón F., Reeves J., Collins H., Paul E. "Diferencias químicas en las fracciones de materia orgánica del suelo determinadas por espectroscopía de infrarrojo medio de reflectancia difusa". *Ciencias del suelo*. Vol. 75, No. 2, pág. 568-579. 2013.
94. Ma F., Zeng Y., Du C., Shen Y., Ma H., Xu S., Zhou J. "Soil variability description using Fourier transform mid-infrared photoacoustic spectroscopy coupling with RGB method". *CATENA*. Vol.152, pág. 190–197. 2017.
95. Hofmeister A. M., Bowey J.E. "Quantitative Infrared Spectra of Hydrosilicates and Related Minerals". *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. Vol. 367, pág. 577–591. 2006.
96. Max J., Chapados C. "Isotope effects in liquid water by infrared spectroscopy. III. H₂O and D₂O spectra from 6000to0cm⁻¹". *The Journal of Chemical Physics*. Vol.131, No. 18, pág. 184-505. 2009.
97. Linker R. "Application of FTIR spectroscopy to agricultural soils analisis". *Intech*, pág. 385-404. 2011.
98. Krivoshen K., Volkov D., Rogova B., Proskurnin A. "FTIR photoacoustic spectroscopy for identification and assessment of soil components: Chernozems and their size fraction". *Photoacoustic*. Vol. 18, pág. 100-162. 2020.
99. Inoue A., Watanabe T. "Infrared spectra of interstratified illite/smectite from hydrothermally altered tuffs (Shinzan, Japan) and diagenetic bentonites (Kinnekulle, Sweden)". *Clay Science*. Vol. 7, pág. 1987-1990. 1989.
100. Changwen D., Jianmin Z., Goyne K. "Organic and inorganic carbon in paddy soil as evaluated by Mid-Infrared Photoacoustic Spectroscopy". Vol. 7, No. 8, pág. 33-68. 2012.
101. Huang P., Kuang M., Chiu C. "Soil mineral-organic matter-microbe interactions: Impacts on biogeochemical process and biodiversity in soils". *Pedology*. Vol. 49, No. 6, pág. 609-635. 2005.
102. Ronald M. "Bioremediations of petroleum pollutants". *International Biodeterioration Biodegradation*. Vol. 35, pág. 317-327. 1995.

103. Porolo M., Savini M., Loewey R. "Characterization of soil Organic matter by FT-IR Spectroscopy and its relationship with chlorpyrifos sorption". *Journal of Environmental Management*. Vol. 196, pág. 316-322. 2017.
104. Ahmad R., Kookana R., Alstone A., Skjemstad J. "The nature of soil Organic matter effects sorption of pesticides I. Relationship with carbon chemistry as determined by C CPDAS NMR Spectroscopy". *Environ. Sci. Technol.* Vol. 35, pág. 878-884. 2001.
105. Du C., Zhou J., Wang H., Chen X., Zu A. "Determination of soil properties using Fourier transform mid-infrared photoacoustic spectroscopy". *Vibrational Spectroscopy*. Vol. 49, No. 1, pág. 32-37. 2009.
106. Tuhý M., Hrska T., Ettler V. "Automated mineralogy for quantification and partitioning of metal (loid)s in particulates from mining/smelting polluted soils". *Environmental Pollution*. Vol. 266, No. 1, pág. 115-118. 2020.
107. Contessi S., Calgaro L., Dalconi M., Bonetto A., Bellotto M., Ferrari G., Marcomini A., Artoli G. "Stabilization of lead contaminated soil with traditional and alternative binders". *Journal of Hazardous Material*. Vol. 382, No. 15, pág. 120-990. 2020.
108. Buatier D., Sobanska S., Elsass F. "TEM-EDX investigation on Zn-and Pb-Contaminated soils". Vol. 16, No. 9, pág. 1165-1177. 2001.
109. Gonzalez I., Lopez M., Romero A., Caliani J., Aparicio P., Galan E. "Influence of the mineralogical composition on the mobility of the elements in agricultural soils affected by mining exploitation of the Iberian pyrite belt". *Geoderma*. Vol. 10, pág. 977-980. 2010.
110. Batista A., Melo F., Gilkes R. "Scanning and transmission analytical electron Microscopy (STEM-EDX) identifies minor minerals and the location of minor elements in the clay of soils". *Applied Clay Science*. Vol. 135, pág. 447-456. 2017.
111. Woods B., Kirkbride P., Lennard C., Robertson J. "Soil examination for a forensic trace evidence laboratory-part 2: Elemental analysis". *Forensic Science International*. Vol. 245, pág. 195-201. 2014.
112. Lou H., Wang H., Kong L., Li S., Sun Y. "Insight into oil recovery, soil rehabilitation and low temperature behaviors of microwave-assisted petroleum-contaminated soil remediation" *Journal of Hazardous Material*. Vol. 377, No. 5, pág. 341-348. 2009.

113. Zhang H., Zhan Y. "Effects of iron oxide nanoparticles on Fe and heavy metal accumulation in castor (*Ricinus communis* L.) plants and the soil aggregate". *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Vol. 200, Art. 110728. 2020.
114. Careaga J., Rosquet M., Flores V., Vega R., Rodríguez F., Calderón F., "Zonificación agroecológica de la sierra norte de Puebla". Benemérita Universidad Autónoma de Puebla: Instituto de suelos, Ministro de la agricultura de Cuba: secretaria de Desarrollo Social del Estado de Puebla, 2005.
115. Lee D., Cody R., Kim D., Choi S. "Effect of soil texture on surfactant-based remediation of hydrophobic organic-contaminated soil". *Environmental International*. Vol. 27, No. 8, pág. 681-688. 2002.
116. Holliday V. "Methods of soil analysis, part 1, physical and mineralogical methods" 2nd edition. Ed. Klute. 1990.
117. Gautam P., Bajagain R., Jeong S. "Combined effects of soil particle size with washing time and soil-tp-water ratio on removal of total petroleum hydrocarbon from fuel contaminated soil". *Chemosphere*. Vol. 250, pág. 126-206. 2020.
118. . Lee D., Cody R., Hoyle E. "Laboratory evaluation of the use of surfactants from ground water remediation and the potential for recycling them" *Groundwater Monitoring & remediation*. Vol. 21, No. 1, pág. 49-57. 2001.
119. Bergaya F., Lagaly G. "General introduction: Clays, clay mineral, and clay science". *Handbook of Clay Science*. Vol. 1. Cap. 1, pág. 1-18. 2006.
120. Cornelis L., Cornelius S., Hurlbut J. "Manual de mineralogía ". 4ta edición. Ed. Reverte, S.A. 2006.
121. Litoteca nacional de la industria de los hidrocarburos. "Manual de entrega de muestras físicas versión 1.5" Centro Nacional de Información de Hidrocarburos (CNIH), 2017.
122. Martinez V., Lopez F. "Effects of hydrocarbons pollutants on the physical and chemical properties of clay soil". *Tierra Latinoamericana*. Vol. 19, No. 1, pág. 9-17. 2001. 2001.
123. Kim M., Hong S., Won J., Yim U., Jung J., Ha S., An J., Joo C., Kim E., Han G., Baek S., Coi H., Shim W. "Petroleum hydrocarbon contaminations in the intertidal seawater after the Hebei Spirit oil spill-Effects of tidal cycle on the TPH concentration and the chromatographic characterization of seawater extracts". *Water Research*. Vol. 47, No. 2, pág. 758-768. 2013.

124. Bicego M., Lamardo E., Weber R. "Four-year survey of dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons on surface waters of Admiralty Bay, King George Island, Antarctic". *Rev. Bras. Oceanogr.* Vol. 51, pág. 33-38. 2003.
125. Bicego M., Lamardo E., Taniguchi S., Martins C., Silva D., Sasaki S., Barbosa A., Paolo F., Weber R., Monte R. "Result from a 15-year study on hidrocarbon concentration in water and sediment from Admiralty Bay, King George Island, Antartic". *Antartic Science.* Vol. 21, No. 3, pág. 209-220. 2009.
126. González J., Viñas L., Franco M., Fumega J., Soriano J., Grueiro G., Muniategui S., Mahía P., Prada D., Bayona J., Alzaga R., Albaigés J. "Spatial and temporal distribution of disolved/dispersed aromatic hydrocarbons in seawater in the area affected by the Prestige oil spill". *Marine Pollution Bulletin.* Vol. 53, pág. 250-259. 2006.
127. Miranda J., Chuken U., Kalfópulos X., Treviño J., Gámez E. "Identificación de bacterias aisladas de chapopoterías del Estado de Veracruz" *Revista de Ciencias Farmacéuticas y Biomedicina.* Vol. 2. Pág. 26-37. 2018.
128. Chow V., Maidment D., Mays L. "Hidrología aplicada" 1er. Edición. Ed. McGraw-Hill Interamericana, S.A. 1994.
129. Corugedo A., Montero Y., Harrit J., Beltran Y. "Efecto corrosivo del agua acompañante del petróleo contaminada con CO₂ sobre el acero de los ductos". *Revista Cubana de Ingeniería.* Vol. 4, No. 3, pág. 47-52. 2013.
130. Orellana E. "Prospección Geoeléctrica por Campos Variables" 1er. Edición. Ed. Paraninfo. 1974.
131. Fonseca K., Clairand M. "Preliminary characterization of water quality of the reservoir Salache Academic Experimental Center". *UTCiencia.* Vol. 5, No. 1, pág. 60-72. 2018.
132. Villacrés D., Escobar H., García J., Ayala C., López C., Román A. "Boron, phosphates, and salinity indexes from the Zahuapan-Atoyac hydrographic system, México". *Tecnología y ciencia del agua.* Vol. 2, No. 2, pág. 5-21. 2011.
133. Tránsito J., Velez O., Spinola A., Reyes F., Sáenz E. "Water quality effects on the Valle de Guadalupe aquifer in the agricultural soils salinity". *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas.* Vol. 3, No. 1, pág. 79-95. 2012.

134. 122. Mesa J., Quintero G., Vizcano A., Jaimes D., Riaño S., García J. “Biorremediación de suelos contaminados con hidrocarburo derivado de petróleo”. *Nova*. Vol. 4, No. 5, pág. 82-93. 2006.
135. Ramírez L., Arguelles R. “Atenuación natural en suelos contaminados con hidrocarburos”. *Ingeniería Investigación y Tecnología*. Vol. 6, No. 2, pág. 119-126. 2005.
136. Zúñiga E., Saravia O., Guependo C., Ospina R. “Evaluación de tecnologías para la recuperación de suelos degradados por salinidad”. *Revista Facultad Nacional de agronomía*. Vol. 64, No. 1, pág. 5769-5779. 2011.
137. Randy H., Cruz Z., García J., Fernando A. “Concentración residual de hidrocarburos en suelos del trópico II: afectación a la fertilidad y su recuperación”. *Interciencia*. Vol. 33, No. 7, pág. 483-489. 2008.
138. Guerrero C., Etcherves J., Ponce M., Govaerts B., González F., Herrera J. “Influencia de las raíces sobre la agregación del suelo”. *Tierra Latinoamericana*. Vol. 31, No. 1, pág. 71-84. 2013.
139. Gamal Z., Aal A., Atekwana A., Slater L., Atekwana E. “Effects of microbar processes on electrolytic and interfacial electrical properties of unconsolidated sediments” *Geophysic Research Letters*. Vol. 31, pág. 1-4. 2004.
140. Lien B., Enfield G. “Delineation of subsurface hydrocarbon contaminate distribution using a direct push resistivity method”. *Journal of Environmental and Engineering Geophysic*. Vol. 2, No. 3, pág. 173-180. 1998.
141. Atekwana E., Endres A., Sauck W., Cassidy D. “Investigating the geoelectrical response of hydrocarbon contamination undergoing biodegradation”. *Geophysic Research Letters*. Vol. 30, No. 12, pág. 49-54. 2003.
142. Atekwana A., Atekwana E., Rowe R., Werkema D. “The relationship of total dissolved solids measurements to bulk electrical conductivity in an aquifer contaminated with hydrocarbon”. *Journal of Applied Geophysic*. Vol. 56, No. 4, pág. 281-294. 2004.
143. Atekwana E., Werkema D., Duris J., Rossbach S., Atekwana A., Sauck W., Cassidy D., Means J., Legall F. “In-situ apparent conductivity measurements and microbial population distribution at a hydrocarbon-contaminated site”. *Journal Geophysic*. Vol. 69, No.1, pág. 56-63. 2004.

144. Andrade A., González A. “The induced polarization method applied to soils polluted by hydrocarbons”. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana. Vol. 65, No. 1, pág. 1-8. 2013.
145. Vladimir S., Delgado O., Linares L., Martínez H., Ryjov A. “Geoelectrical characterization of an oil contaminated site in Tabasco, México”. Geophysics International. Vol. 44, No. 3, pág. 251-263. 2005.

Anexos 1.



Designation: D 3279 – 97 (Reapproved 2001)

Standard Test Method for n-Heptane Insolubles¹

This standard is issued under the fixed designation D 3279; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method covers determination of the mass percent of asphaltenes as defined by insolubility in normal-heptane solvent. It is applicable to all solid and semi-solid petroleum asphalts containing little or no mineral matter, to gas oils, to heavy fuel oils, and to crude petroleum that has been topped to a cut-point of 343°C or higher.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.* See Section 7 for a specific hazard statement.

2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:*

C 670 Practice for Preparing Precision and Bias Statements for Test Methods for Construction Materials²

3. Summary of Test Method

3.1 The sample is dispersed in *n*-heptane and filtered through a glass-fiber pad. The insoluble material is washed, dried, and weighed.

4. Significance and Use

4.1 This test method is useful in quantifying the asphaltene content of petroleum asphalts, gas oils, heavy fuel oils, and crude petroleum. Asphaltene content is defined as those components not soluble in *n*-heptane.

5. Apparatus and Materials

5.1 The assembly of the dispersing apparatus is illustrated in Fig. 1 with details of the component parts as follows:

5.1.1 *Erlenmeyer Flask*, of 250-mL capacity adapted to an Allihn-type reflux condenser, each with a 35/25 ball joint.

5.1.2 *Magnetic Stirrer and Magnetic-Stirrer Hot Plate*, equipped with a voltage regulator.

5.1.3 *Gooch Crucible*, glazed inside and outside with the exception of the outside bottom surface. The approximate dimensions shall be a diameter of 44 mm at the top tapering to 36 mm at the bottom and a depth of 28 mm.

5.1.4 *Filter Pad*, glass-fiber 32 mm in diameter.³

5.1.5 *Filter Flask*, heavy-wall with side tube, 500-mL capacity.

5.1.6 *Filter Tube*, 40 to 42 mm in inside diameter.

5.1.7 *Rubber Tubing*, or adapter for holding Gooch crucible on the filter tube.

NOTE 1—Other suitable assemblies permitting vacuum filtration with a Gooch crucible may be used.

6. Solvent

6.1 *n-Heptane*, 99.0 minimum mol % (Pure Grade).

7. Hazards

7.1 *n*-Heptane has a boiling point of 98°C and a flash point of -1°C, which means that it should be handled with care. It is recommended that both the reflux dispersion and filtration steps be conducted in a ventilated hood and away from flames or other sources of heat.

8. Procedure

8.1 Into the 250-mL Erlenmeyer flask, weigh to the nearest 0.1 mg a quantity of the sample to be tested, using 0.5 to 0.6 g for airblown asphalts, 0.7 to 0.8 g for asphalt paving binders and crude residues, and 1.0 to 1.3 g for gas oils and heavy fuel oils (Note 2). Add *n*-heptane in the ratio 100 mL of solvent per 1 g of sample, using proportionally less or more solvent as dependent upon the sample size. Unless the asphalt is in a granular form, heat the flask gently and turn it to cause the sample to be distributed somewhat over the bottom or lower sides of the flask.

NOTE 2—Tests show a small amount of insolubles (60.3 mass %) remain on walls of the precipitation flask despite repeated washings. When expected level of *n*-C₇ insolubles is 6 % or less, use of a tared 250-mL Erlenmeyer flask is recommended. After all possible precipitate has been washed from the flask to the filtering crucible in 8.3, include the flask with the crucible for the drying, weighing, and calculation procedures in 8.3 and 9.1.

8.2 Place the Erlenmeyer flask, containing the sample plus solvent with magnetic stirrer added, on the magnetic-stirrer hot

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D04 on Road and Paving Materials and is the direct responsibility of Subcommittee D04.47 on Miscellaneous Asphalt Tests.

Current edition approved Aug. 10, 1997. Published April 1998. Originally published as D 3279 – 73 T. Last previous edition D 3279 – 90.

² *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 04.02.

³ Glass filter pads No. 934-AH (Huribut) may be purchased from Reeve Angel and Company, Clifton, NJ.

plate and secure under the reflux condenser. With the magnetic stirrer in operation, adjust for gentle refluxing for a period of 15 to 20 min when testing paving binders, fuel oils, gas oils, or crude residues. For airblown asphalts, a reflux period of 25 to 30 min is recommended. In all cases, allow the dispersed mixture to cool to room temperature for a period of 1 h.

8.3 Place the Gooch crucible plus one thickness of the glass-fiber filter pad in an oven at about 107°C for 15 min, allow to cool in a desiccator, and then weigh to the nearest 0.1 mg. Set up the filtering crucible plus filter pad in the suction flask and pre-wet with 5 mL of *n*-heptane (see Fig. 2). Warm the flask containing the sample plus solvent to 38 to 49°C on the hot plate and pour its contents (except for the magnetic stirrer) through the filter using a gentle vacuum. Filtration will proceed most rapidly if the supernatant liquid is filtered first with the insolubles transferred to the filter last. Police the beaker or flask while transferring the final precipitate, using either a rubber policeman or stainless steel spatula with a squared end. Wash the precipitate with three portions of *n*-heptane of about 10 mL each, first rinsing out the flask therewith. Place the crucible in the 107°C oven for a period of 15 min, cool in a desiccator, and weigh.

9. Calculation and Report

9.1 Calculate the mass percent of normal-heptane insolubles (NHI) as the percentage by weight of the original sample as follows:

$$\text{NHI, \%} = \frac{A}{B} \times 100 \quad (1)$$

where:

A = total mass of insolubles, and

B = total mass of sample.

For percentages of insolubles less than 1.0, report to the nearest 0.01 %; for percentages of insolubles of 1.0 or more, report to the nearest 0.1 %.

10. Precision and Bias

10.1 Precision of the method has been determined as follows:

	Standard Deviation ^A	Acceptable Range of Two Results ^A
Single-operator	0.53 % NHI	1.51 % NHI
Multilaboratory	0.93 % NHI	2.78 % NHI

^A These numbers represent, respectively, the (1S) and (D2S) limits as described in Practice C 670. The precision is for samples covering a range from 4.0 to 29.0 % HI.

11. Keywords

11.1 asphaltenes; heptane insolubles



FIG. 1 Dispersing Apparatus



FIG. 2 Filtration Apparatus

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).



Designation: D4124 – 01

Standard Test Methods for Separation of Asphalt into Four Fractions¹

This standard is issued under the fixed designation D 4124; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 These test methods cover the separation of four defined fractions from petroleum asphalts. The four fractions are defined as saturates, naphthene aromatics, polar aromatics, and nC_7 -asphaltenes. These methods can also be used to isolate saturates, naphthene aromatics, and polar aromatics from distillate products such as vacuum gas oils, lubricating oils, and cycle stocks. These distillate products usually do not contain asphaltenes.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.* Specific precautionary statements are given in Section 8 and 15.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

C 670 Practice for Preparing Precision and Bias Statements for Test Methods for Construction Materials²

C 802 Practice for Conducting an Interlaboratory Test Program to Determine the Precision of Test Methods for Construction Materials²

D 140 Practice for Sampling Bituminous Materials³

D 3279 Test Method for n -Heptane Insolubles³

2.2 Other Documents:

Manual on Hydrocarbon Analysis⁴

3. Terminology

3.1 Definitions of Terms Specific to This Standard:

3.1.1 *asphaltenes or n -heptane insolubles*—insoluble matter that can be separated from asphalt following digestion of the asphalt in n -heptane under the specified conditions in these test methods.

³ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 04.03.

3.1.2 *naphthene aromatics*—material that is adsorbed on calcined CG-20 alumina in the presence of n -heptane, and desorbed by toluene, after removal of the saturates under the conditions specified.

3.1.3 *petrolenes*—the n -heptane-soluble matter recovered following separation of the asphaltenes from the digested mixture under the specified conditions in these test methods.

3.1.4 *polar aromatics*—material desorbed from calcined CG-20 alumina absorbent, after the saturates and naphthene aromatics have been removed, using toluene and trichloroethylene eluants under the conditions specified.

3.1.5 *saturates*—material that, on percolation in a n -heptane eluant, is not absorbed on calcined CG-20 alumina absorbent under the conditions specified.

METHOD A

4. Summary of Test Method

4.1 The sample containing the four defined fractions is first separated into n -heptane-insoluble asphaltenes and the n -heptane-soluble petrolenes. Petrolenes are then adsorbed on calcined CG-20 alumina and further fractionated into the saturate, naphthene aromatic and polar aromatic fractions by downward solvent elution in a glass chromatographic column. Eluted fractions are recovered by solvent removal prior to final weighing. The three eluted fractions plus the n -heptane-precipitated (nC_7) asphaltenes comprise the four fractions defined in Section 3.

5. Significance and Use

5.1 This test method separates asphalts into four well-defined fractions. Analysis of these fractions can be used to evaluate asphalt composition. For example, one can compare the ratios of the fractions with other asphalt systems to evaluate processing and aging parameters that relate to performance properties of the asphalt.

6. Apparatus and Materials

6.1 *Glass Chromatographic Column*,⁵ 1000 mm long and 31 mm in inside diameter with features as specified in Fig. 1.

6.2 *Utilities*—Steam bath, vacuum source, nitrogen source, and drying oven (Rotavapor solvent stripper and electric heating mantles optional).

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D04 on Road and Paving Materials and is the direct responsibility of Subcommittee D04.47 in Miscellaneous Asphalt Tests.

Current edition approved Aug. 10, 2001. Published October 2001. Originally published as D 4124 – 82. Last previous edition D 4124 – 97.

² *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 04.02.

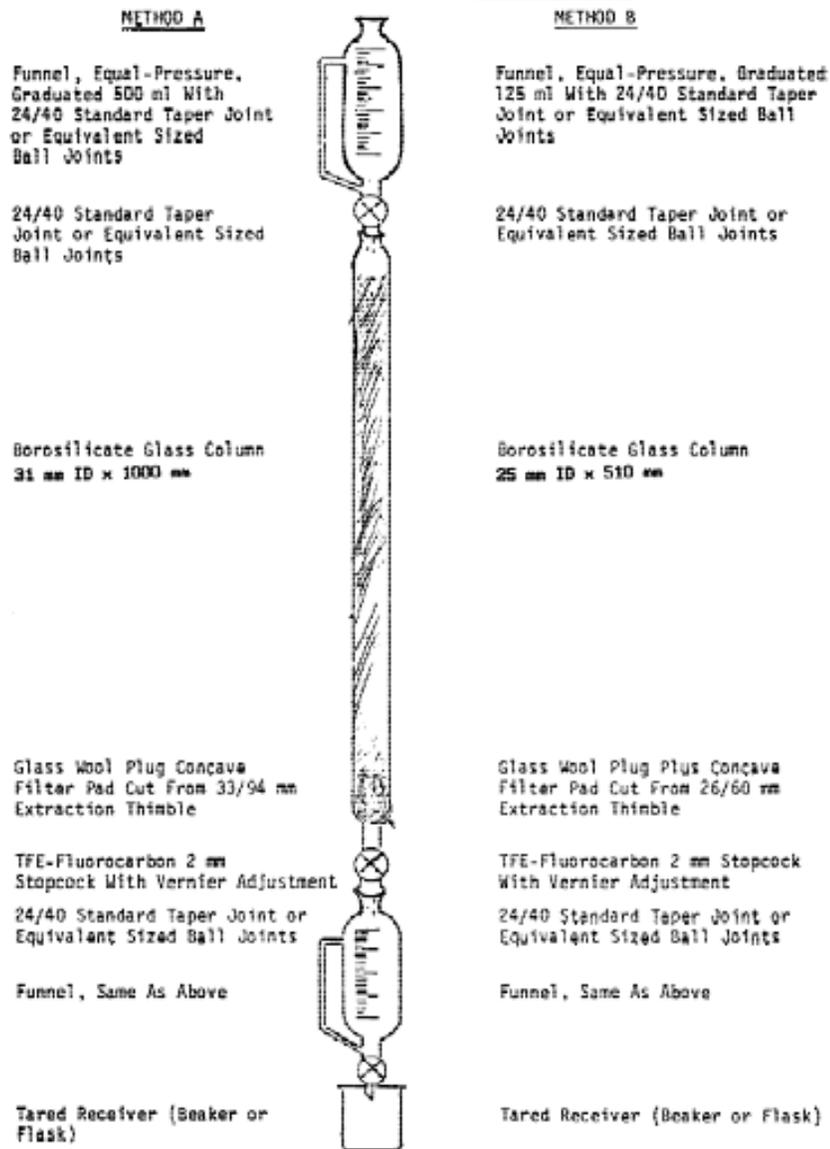


FIG. 1 Chromatographic Column for Separation of Asphalt by Elution-Adsorption (Method A or B)



6.3 *Beakers*, graduated; *Erlenmeyer flasks*, 400-mL; *Round-Bottom Flasks*, 500-mL, if Rotavapor is used for solvent removal.

6.4 *Funnels*, two, pressure-equalizing, 500-mL.

6.5 *Funnel, Büchner*, 12.5-cm.

6.6 *Funnel, Separatory*, 1-L, TFE-fluorocarbon stopcock preferred.

6.7 *Flask, Suction*, 2-L.

6.8 *Flask, Erlenmeyer*, 2-L, with foil-covered rubber stopper.

6.9 *Rinse Squeeze Bottle*, 0.5 L size, polyethylene or TFE-fluorocarbon.

6.10 *Evaporating Dishes*, porcelain, 16 and 28-cm.

6.11 *Analytical Balance*.

6.12 *Filter Paper*, slow to medium filter speed, qualitative grade, 12.5-cm diameter.

6.13 *Extraction Thimble*, 33/94 mm.

6.14 *Stirrer*, air-powered.

6.15 *Stirring Rod* with suitable foil-covered rubber stopper to fit 2-L Erlenmeyer flask.

6.16 *Glass Wool*, borosilicate.

6.17 *Electric Heat Lamp or Hot Plate*.

7. Reagents and Absorbent

7.1 *Alumina*,⁶ CG-20 chromatographic grade, calcined at 413°C for 16 h and stored in an evacuated desiccator or airtight bottles.

7.2 *n-Heptane* (Note 1), 99 minimum mol % (pure grade).

NOTE 1—*n*-Heptane should be totally free of moisture. Pretreatment of *n*-heptane with 5A molecular sieves or by refluxing over calcium hydride may be necessary to remove residual moisture in the solvent.

7.3 *Methanol*, anhydrous, reagent grade.

7.4 *Toluene*, reagent grade.

7.5 *Trichloroethylene*, boiling point 86.5 to 87.5°C.

8. Safety Precautions

8.1 Most organic solvents used in these methods are flammable and to some degree toxic. Reference should be made to Material Safety Data Sheets available from the supplier. These solvents should be handled with care and only in well-ventilated areas. All working areas should be kept free of sparks, flames, or other sources of high temperature.

9. Sampling and Sample Preparation

9.1 Bulk samples taken in accordance with Practice D 140 shall be representative and free of foreign substances. Samples for testing in 10.1.1 can be transferred by chilling to facilitate fracturing the sample or by heating the sample until it has become sufficiently fluid to pour. **Caution:** In no case shall the samples be heated more than 110°C above the expected softening point. Transfer of a representative portion from the bulk sample to a smaller container may be necessary for determination of sample mass to the nearest 0.01 g in 10.1.1.

10. Procedure

10.1 *Separation of Asphaltene and Petrolenes:*

10.1.1 Weigh to the nearest 0.01 g and place into a 2-L Erlenmeyer flask a sufficient quantity of asphalt (Note 2) so that

it yields about 10 g of petrolenes as indicated by the following equation:

$$\text{Sample mass, g} \leq 1000/1002\% \text{ asphaltene} \quad (1)$$

For paving asphalts, this would be 11 to 13 g of asphalt and slightly more for airblown asphalts. Unless the asphalt is in granular form, warm the flask gently with a heat lamp or hot plate and disperse the asphalt over the bottom and lower sides of the flask before adding the *n*-heptane solvent in the ratio of 100 mL of solvent per 1 g of sample.

NOTE 2—The quantity of asphalt required for 10 g of petrolenes can easily be predetermined in accordance with Test Method D 3279.

⁶ F-20 grade alumina originally referenced in this standard is no longer available from Alcoa, the manufacturer. The CG-20 alumina now referenced is the replacement supplied by the manufacturer. The test results are very sensitive to the quality and grade of alumina used. Currently there is no data available indicating difference in test results between the F-20 and the CG-20 alumina. If users of this method have historical data, it may be useful to do a comparison between data derived from tests using the two aluminas.

10.1.2 Install an air-powered stirrer assembly into the flask prior to placing flask and its contents on a steam bath. The stirring rod should rotate inside a foil-covered rubber stopper that is used to seal the Erlenmeyer flask to reduce the evaporation of *n*-heptane. Maintain the solvent temperature near its boiling point and stir the contents of the flask at a moderate rate until there is no visual evidence of undispersed asphalt adhering to the sides of the flask. Begin timing and continue stirring for an additional 1 h. Normally 1 h is sufficient time for straight reduced asphalts but for airblown or chemically modified asphalts the digestion time should be extended to 1.5 h. After digestion, remove the flask and stirring assembly from the steam bath. Rinse the stirring assembly as it is removed from the flask with *n*-heptane from a squeeze bottle. Cover the flask with a foil-covered rubber stopper and set aside overnight at ambient temperature so the precipitated asphaltene can settle to the bottom of the flask.

10.1.3 Set up a 12.5-cm diameter Büchner funnel appropriately fitted with a slow to medium filter speed, qualitative-grade filter paper and a 2-L suction flask. The 1-L separatory funnel should be suspended about 25 mm above the center of the filter paper.

10.1.4 Decant as much of the clear heptane-petroleum solution as possible from the mixture prepared in 10.1.2 and place it directly in the separatory funnel.

10.1.5 Wet the filter paper in the Büchner funnel with *n*-heptane from a squeeze bottle and apply sufficient suction to the flask to secure the filter paper firmly to the funnel surface before beginning the filtration step. Add petroleum solution from the separatory funnel at a closely controlled rate and in such a manner that all of the filtering takes place in the center of the paper. The filter paper should be wetted periodically from the squeeze bottle to ensure a tight seal with the funnel surface. After the filtering is completed, it is advisable to empty or replace the suction flask before proceeding with the final phase of filtration process.

10.1.6 Test the filtrate from 10.1.5 for insolubles by placing a drop of the filtrate on a filter paper. Refilter if a ring appears.

10.1.7 Transfer the contents remaining in the Erlenmeyer flask directly to the Büchner funnel, using additional solvent

solvent collected by gravity drainage at the end of the elution

from the squeeze bottle and repeatedly wash the asphaltene cake until the filtrate becomes colorless. Take care to ensure that no insolubles creep over the edges of the filter paper into the filtrate. Next, transfer the filter paper and its contents to a 500-mL beaker and add 150 mL of *n*-heptane. Heat the contents in the beaker for about 30 min with occasional stirring to remove *n*-heptane-soluble materials entrained in the asphaltene cake. Filter the hot solution through the same Büchner funnel fitted with a tared, fresh piece of filter paper, using the prescribed procedures. Continue washing the asphaltene cake until the filtrate is colorless. Test the filtrate for insolubles as in 10.1.6 and repeat this task if a ring appears.

10.2 Solvent Evaporation:

10.2.1 Transfer the asphaltene cake on the filter papers (10.1.5 and 10.1.7) to a 16-cm evaporating dish and dry in a 104°C oven until a constant mass is achieved. Record the net mass of asphaltenes recovered and store if desired in a screw-cap bottle.

10.2.2 Heptane can be removed from filtrates containing petroleins (10.1.5 and 10.1.7) using standard laboratory procedure subsequent separation into the three defined fractions.

10.3 Separation of Petrolene Concentrate into Three Defined Fractions:

10.3.1 Set up the chromatographic column with appurtenances as shown in Fig. 1. Place a concave filter pad, cut from the bottom of an extraction thimble (6.13), on the bottom of the column, and follow by 25 mm of a glasswool plug. Add 450 g of calcined alumina while gently tapping the column with a rubber-coated object. Place a glass wool plug on top of the alumina bed, add 50 mL of *n*-heptane to prewet the column and proceed immediately to 10.3.2.

10.3.2 Transfer the petrolene concentrate from 10.2.2 to the column, using minimum amount of *n*-heptane. Start addition of eluants with 200 mL of *n*-heptane (see Table 1) from the equal-pressure funnel at a drip rate of about 5 mL/min (Fig. 1); simultaneously collect eluate at the rate of 5 to 1 mL/min in the receiving funnel; and subsequently drain the eluate into tared containers (weighed to 0.01 g) in accordance with the schedule in Table 1.

10.3.2.1 **Caution:** At no time should the liquid level in the column be allowed to drop below the top of the alumina bed until the final hold-up is removed.

10.3.3 Add the new eluant to the column before the final eluate cut from the previous eluant is taken. Based on earlier studies, such procedure regulates fractionation, provided eluate cuts are taken in accordance with the schedule in Table 1. This procedure requires close attention, especially during the collection of the saturates and naphthene aromatics fractions. The cut point between the naphthene aromatics and polar aromatics fractions is more obvious and may be improved by either cutting short or increasing the volume of this cut as observed by the descent of the black polar aromatic ring. The elution volume will vary with the composition of the feed, and the cut point should be made as the black ring reaches the bottom of the alumina bed. The naphthene aromatics fraction produces a yellow to deep red color eluate whereas the polar aromatics eluate is almost black. The hold-up in the column is that

process and should be essentially colorless.

10.3.4 Recover the three fractions by solvent removal procedures using standard laboratory procedures and record the net mass of each fraction.

TABLE 1 Separation Schedule

Column Feed Volumes		Fractions Received in Tared Containers	
Eluant Solvent	mL	Eluate Fraction	mL ^A
<i>n</i> -Heptane	200	Saturates (S)	300
Toluene	100		
Toluene	300	Naphthene-aromatics (N-A)	600
Methanol/toluene 50/50	300		
Trichloroethylene	600	Polar-aromatics (P-A)	600 + hold up
Column hold-up	...		

^A Approximate eluate volumes since cut points may be adjusted (10.3.3) and hold-up can vary.

TABLE 2 Repeat Composition Analysis (Asphalt Cement, 89 Penetration)

Fraction	Mass on Sample	
	Run 1	Run 2
Saturates	10.8	11.1
Naphthene aromatics	39.3	39.9
Polar aromatics	36.6	35.5
Asphaltenes	13.0	12.8
Total	99.7	99.3

TABLE 3 Acceptability Criteria of Test Results

	Weight % of Sample	
	Standard Deviation	Acceptable Range of Two Results
Single Operator Precision:		
Asphaltenes 9 to 29 %	0.32	0.9
Saturates 8 to 16 %	0.44	1.2
Naphthene Aromatics 27 to 41 %	1.03	2.9
Polar Aromatics 20 to 41 %	0.78	2.2
Multilaboratory Precision:		
Asphaltenes 9 to 29 %	0.95	2.7
Saturates 8 to 16 %	0.70	1.9
Naphthene Aromatics 21 to 41 %	2.26	6.4
Polar Aromatics 20 to 41 %	2.37	6.7

11. Calculation and Report

11.1 Calculate the weight percent of the fractions, *F*, as the mass percent of the original samples as follows:

$$F, \% = \frac{A}{B} \times 100 \quad (2)$$

where:

A = mass of the fraction, and

B = mass of the sample.

11.2 Report percentages to the nearest 0.1 % mass.

12. Precision and Bias

12.1 Criteria for judging the acceptability of test results obtained by this test method are provided in Table 3. Data were obtained from tests by seven rather than ten laboratories as recommended in Practice C 802.

12.2 Material and range covered are described in Table 3. These numbers represent the (1S) and (D2S) limits as described in Practice C 670. This precision statement applies only to the ranges covered in the precision study. The results of tests which are far outside the ranges studied may have different precision values.

METHOD B—SHORT PROCEDURE

13. Apparatus and Materials

- 13.1 *Glass Chromatographic Column*⁷, 510 mm long and with a 25-mm inside diameter and features as specified in Fig. 1.
- 13.2 *Utilities*—Steam bath, vacuum source, nitrogen source and drying oven.
- 13.3 *Beakers*, graduated; 100 and 150-mL.
- 13.4 *Funnels*, two pressure-equalizing, 125-mL.
- 13.5 *Crucible, Gooch*⁸.
- 13.6 *Funnel, Separatory*, 500-mL (TFE-fluorocarbon stopcock preferred).
- 13.7 *Funnel, Erlenmeyer*, wide-mouth, 500-mL, with foil-covered rubber stopper.
- 13.8 *Flask*, suction, 500-mL.
- 13.9 *Evaporating Dish*, porcelain, 16-cm.
- 13.10 *Glass-Fibre Filter Pad*, 3.2-cm Diameter⁹.
- 13.11 *Extraction Thimble*, 26/60 mm.
- 13.12 *Stirring Rod*, with suitable foil-covered rubber stopper to fit a 500-mL Erlenmeyer flask.
- 13.13 *Glass Wool*, borsilicate.

14. Reagents and Absorbent

- 14.1 *Alumina*,⁵ CG-20 chromatographic grade, calcined at 775°F (413°C) for 16 h and stored in an evacuated desiccator or airtight bottles.
- 14.2 *n-Heptane* (Note 3), 99 minimum mol % (pure grade).
- NOTE 3—*n*-Heptane should be totally free of moisture. Pretreatment of *n*-heptane with 5A molecular sieves or by refluxing over calcium hydride may be necessary to remove residual moisture in the solvent.
- 14.3 *Methanol*, anhydrous, reagent grade.
- 14.4 *Toluene*, reagent grade.
- 14.5 *Trichloroethylene*, boiling point 86.5 to 87.5°C.

15. Safety Precautions

15.1 Most organic solvents used in this method are flammable and to some degree toxic. Reference should be made to Material Safety Data Sheets available from the supplier. These solvents should be handled with care and only in well-ventilated areas. All working areas should be kept free of sparks, flames, or other sources of high temperature.

16. Sampling and Sample Preparation

16.1 Bulk samples taken in accordance with Practice D 140 shall be representative and free of foreign substances. Samples for testing in 10.1.1 can be transferred by chilling to facilitate fracturing the sample or by heating the sample until it has become sufficiently fluid to pour. **Caution:** In no case shall the samples be heated more than 110°C above the expected softening point. Transfer of a representative portion from the bulk sample to a smaller container may be necessary for determination of sample mass to the nearest 0.01 g in 10.1.1.

17. Procedure

17.1 Separation of Asphaltenes and Petrolenes:

17.1.1 Weigh to the nearest 0.001 g and place into a 500-mL Erlenmeyer flask a sufficient quantity of asphalt so that it yields about 2 g of petrolenes as indicated by the following equation:

Sample weight, g $\approx 200/\% \text{ asphaltenes!}$ (3)

17.1.1.1 For paving asphalts, this would be 2.3 to 2.5 g of asphalt and slightly more for airblown asphalts. Unless the asphalt is in granular form, warm the flask gently with a heat lamp or hot plate and disperse the asphalt over the bottom and lower sides of the flask before adding the *n*-heptane solvent in the ratio of 100 mL solvent per 1 g of sample.

NOTE 4—The quantity of asphalt required for 2 g of petrolenes can easily be predetermined in accordance with Test Method D 3279.

17.1.2 Install an air-powered stirrer assembly into the flask prior to placing flask and its contents on a steam bath. The stirring rod should rotate inside a foil-covered rubber stopper that is used to seal the Erlenmeyer flask to reduce the evaporation of *n*-heptane. Maintain solvent temperature near the boiling point and stir contents at a moderate rate for ½ h. After digestion, remove the flask and stirring assembly from the steam bath. Rinse the stirring assembly, as it is removed from the flask, with *n*-heptane from a squeeze bottle. Cover the flask with a foil-covered rubber stopper and set aside overnight at ambient temperature so the precipitated asphaltenes can settle to the bottom of the flask.

17.1.3 Set up a tared Gooch crucible appropriately fitted with a glass-fibre filter pad and a 500-mL suction flask. The 500-mL separatory funnel shall be suspended about 25 mm above the center of glass-fibre filter pad.

17.1.4 Decant as much of the clear heptane-petroleum solution as possible from the mixture prepared in 17.1.2 and place it directly in the separatory funnel.

17.1.5 Wet the glass-fibre pad in the Gooch Crucible with *n*-heptane from a squeeze bottle and apply sufficient suction to the flask to firmly secure the filter pad to the crucible surface before commencing the filtration step. Add petroleum solution from separatory funnel at a closely controlled rate.

17.1.6 Transfer the contents remaining in the Erlenmeyer flask directly to the Gooch Crucible using additional solvent from the squeeze bottle and repeatedly wash the asphaltene cake until the filtrate becomes colorless. Test the filtrate for insolubles by placing a drop of the filtrate on a filter paper. If a ring appears, the filtrate must be refiltered.

17.1.7 Asphaltene components adhering to flask, stirrer, etc., can be recovered by dissolving residue in a solvent.

17.1.8 Remove the solvent using standard laboratory procedures, record net mass, and add to net mass determined in 17.2.1.

17.2 Solvent Evaporation:

17.2.1 Remove the crucible from the holder and allow it to stand at room temperature for about 10 min to allow most of the heptane to evaporate. Next, place the Gooch crucible containing the asphaltenes in an oven at 104°C and dry until a constant mass is achieved. Record the net mass of asphaltenes recovered.

17.2.2 Filtrates containing petrolenes (14.1.5) shall be trans-

ferred to a 160-mm evaporating dish and the solvent volume reduced using a steam bath and a light nitrogen sparge. Do not overfill the evaporating dish. Concentrate the petrolene solution to about 20 mL, then quantitatively transfer the concen-

trate to a 100-mL beaker. Sufficient fluidity should remain in the petrolene concentrate to permit easy transfer of concentrate

to chromatographic column for subsequent separation into the three defined fractions.

17.2.3 The column with appurtenances is set up as shown in Fig. 2. A concave filter pad, cut from the bottom of an extraction thimble (9.13), is placed on the bottom of the column followed by a 25-mm plug of glass-wool. Loosen the top clamp-holding column about 0.5 in., then add 150 g of calcined CG-20 alumina while gently shaking the column. After alumina is added, gently tap the column with a rubber-coated object if necessary to reduce the height of the alumina bed to 380 ± 10 mm. Place a glass-wool plug on top of the alumina bed.

17.2.4 Immediately prewet the column with 20 mL of *n*-heptane, then quantitatively transfer the petrolene concentrate with 17.2.2 to the column using a minimum amount of *n*-heptane. Start the addition of eluants with *n*-heptane (see Table 4) from the equal-pressure funnel at a drip rate of 2 to 3 mL/min (Fig. 1); simultaneously collect the eluate at the rate of 2 to 3 mL/min in the receiving funnel; and subsequently drain the eluate into tared 150-mL beakers (weighed to 0.001 g) in accordance with the schedule in Table 4.

17.2.5 Add the new eluant to the column before the final eluate, cut from the previous eluant, is taken. Based on earlier studies, such procedures regulate fractionation, provided eluate

procedure requires close attention, especially during the collection of the saturates and naphthene aromatics fractions. The eluate volume of the saturates may vary and the cut point should be made if a yellow color is present before the prescribed eluate volume is obtained. The cut point between the naphthene aromatics and polar aromatics fractions is more obvious and may be improved by either cutting short or increasing the volume of this cut as observed by the descent of the black polar aromatic ring. The elution volume will vary with the composition of the feed, and the cut point should be made as the black ring reaches the bottom of the alumina bed. The naphthene aromatics fraction produces a yellow to deep red-color eluate, whereas the polar aromatics eluate is almost black. The hold-up in the column is that solvent collected by gravity drainage at the end of the eluation process and should be essentially colorless.

18. Calculation and Report

18.1 Calculate the mass percent of the fractions, *F* as the percentage by mass of the original sample as follows:

$$\% F = A/B \times 100 \quad (4)$$

where:

A = mass of the fraction, and

B = mass of the sample.

18.2 Report percentages to the nearest 0.1 % mass.

19. Precision and Bias

19.1 Criteria for judging the acceptability of test results obtained by Method B are provided in Table 5.

20. Keywords

0.1 asphaltenes; naphthene; aromatics; polar aromatics; Saturates.

TABLE 4 Separation Schedule

cuts are taken in accordance with the schedule in Table 1. This

Column Feed Volumes Eluant Solvent	Fractions Received in Tared Containers of Eluate mL	Fraction	Total mL ^A
<i>n</i> -Heptane	65		
Toluene	35	saturates (S)	100
Toluene	100		
Methanol/toluene 50/50	100	naphthene aromatics (N-A)	200
Trichloroethylene ^B	200		
Column hold-up		polar aromatics (P-A)	200 hold-up

TABLE 5 Acceptability Criteria for Method B

NOTE 1—The numbers represent the (1S and D2S) limits as described in Practice C 670. This precision statement applies only to the ranges covered in the precision study. The results of the tests that are far outside the ranges studied may have different precision values.

Material and Range Covered	Standard Deviation	Acceptable Range of Two Results	
Single Operator Precision:			
Asphaltenes	9 to 29 %	0.32	0.9
Saturates	8 to 16 %	0.44	1.2
Naphthene aromatics	27 to 41 %	1.03	2.9
Polar aromatics	20 to 41 %	0.78	2.2
Multilaboratory Precision:			
Asphaltenes	9 to 29 %	0.95	2.7
Saturates	8 to 16 %	0.70	1.9
Naphthene aromatics	21 to 41 %	2.26	6.4
Polar aromatics	20 to 41 %	2.37	6.7

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).

Anexo 3.

DETERMINACION DEL ANÁLISIS GRANULOMETRICO DE LOS SUELOS (METODO MECANICO). **(ASTM D-422; AASHTO T 27-88)**

GENERALIDADES:

La variedad en el tamaño de las partículas de suelos, casi es ilimitada; por definición, los granos mayores son los que se pueden mover con la mano, mientras que los más finos son tan pequeños que no se pueden apreciar con un microscopio corriente.

Debido a ello es que se realiza el Análisis Granulométrico que tiene por objeto determinar el tamaño de las partículas o granos que constituyen un suelo y fijar, en porcentaje de su peso total, la cantidad de granos de distinto tamaño que el mismo contiene.

La manera de hacer esta determinación es por medio de tamices de abertura cuadrada.

El procedimiento de ejecución del ensaye es simple y consiste en tomar una muestra de suelo de peso conocido, colocarlo en el juego de tamices ordenados de mayor a menor abertura, pesando los retenidos parciales de suelo en cada tamiz. Esta separación física de la muestra en dos o más fracciones que contiene cada una de las partículas de un solo tamaño, es lo que se conoce como "Fraccionamiento".

La determinación del peso de cada fracción que contiene partículas de un solo tamaño es llamado "Análisis Mecánico". Este es uno de los análisis de suelo más antiguo y común, brindando la información básica por revelar la uniformidad o graduación de un material dentro de rangos establecidos, y para la clasificación por textura de un suelo.

Sin embargo, debido a que el menor tamaño de tamiz que se utiliza corrientemente es el 0.074 mm (Malla No. 200), el análisis mecánico está restringido a partículas mayores que ese tamaño que corresponde a arenas limpias finas. Por lo tanto si el suelo contiene partículas menores que ese tamaño la muestra de suelo analizada debe ser separada en dos partes, para análisis mecánico y por vía húmeda (hidrometría).

Por medio de lavado por el tamiz No. 200 y lo que pase por este tamiz será sometido a un análisis granulométrico por vía húmeda, basado en la sedimentación.

El análisis por vía húmeda se efectúa por medio del hidrómetro que mide la densidad de una suspensión del suelo a cierto nivel y se basa en el principio de la ley de Stokes.

OBJETIVO:

- Determinar experimentalmente la distribución cuantitativa del tamaño de las partículas de un suelo.
- Analizar su graduación en base a los coeficientes de uniformidad (Cu) y Curvatura (Cc).



EQUIPO:

Método Mecánico

- Juego de tamices 3", 2 ½", 2", 1 ½", 1", ¾", ½", 3/8", No. 4, No. 10, No. 40, No. 200, tapa y fondo.
- Balanza de 0.1gr. de sensibilidad.
- Mortero con su pisón.
- Horno con temperatura constante de 100 – 110° C.
- Taras.
- Cuarteador.

PROCEDIMIENTO:

Método Análisis Mecánico

a) Material mayor que el tamiz No. 4

1. El material retenido en el tamiz No. 4, se pasa a través de los tamices, 3", 2 ½", 2", 1 ½", 1", ¾", ½", 3/8", No. 4 y fondo, realizando movimientos horizontales y verticales.

2. Pese las fracciones retenidas en cada tamiz y anótela en el registro correspondiente.

b) Material menor que el tamiz No. 4

1. Ponga a secar la muestra en el horno a una temperatura de 105 a 110° C por un período de tiempo de 12 a 24 horas.

2. Deje enfriar la muestra a temperatura ambiente y pese la cantidad requerida para realizar el ensaye.

Si el suelo es arenoso se utiliza aproximadamente 200grs.

Si el suelo es arcilloso se utiliza aproximadamente 150grs.

3. Disgregue los grumos (terrones), del material con un pisón de madera para evitar el rompimiento de los gramos.

4. Coloque la muestra en una tara, agréguele agua y déjela remojar hasta que se puedan deshacer completamente los grumos.

5. Se vacía el contenido de la tara sobre el tamiz No. 200, con cuidado y con la ayuda de agua, lave lo mejor posible el suelo para que todos los finos pasen por el tamiz. El material que pasa a través del tamiz No. 200, se analizará por otros métodos en caso sea necesario.

6. El material retenido en el tamiz No. 200 después de lavado, se coloca en una tara, lavando el tamiz con agua.

7. Se seca el contenido de la tara en el horno a una temperatura de 100 – 110° C por 24 horas.

8. Con el material seco en el paso anterior, se coloca el juego de tamices en orden progresivo, No. 4, No. 10, No. 40, No. 200 y al final el fondo, vaciando el material previamente pesado.

9. Se agita el juego de tamices horizontalmente con movimientos de rotación y verticalmente con golpes secos de vez en cuando. El tiempo de agitación depende de la cantidad de finos de la muestra, pero por lo general no debe ser menor de 15 minutos.

10. Inmediatamente realizado el paso anterior pese las fracciones retenidas en cada tamiz, y anótela en el registro correspondiente.

ANÁLISIS Y PRESENTACIÓN DE DATOS

En el análisis por tamices se obtienen los resultados de pesos parciales retenido en cada uno de ellos.

Después se calcula los porcentajes retenidos parciales, los porcentajes acumulativos, los porcentajes que pasan por cada tamiz.

Además es conveniente presentar resultados en forma gráfica que tabular.

La presentación gráfica se efectúa por medio de la curva granulométrica, que es la curva de los porcentajes que pasa por cada tamiz, esta curva se gráfica en papel semilogaritmico. En las ordenadas (escala natural del papel) se anotan los porcentajes que pasa y en las abscisas

(escala logarítmica del papel) se anotan los diámetros de los tamices en milímetros.

TAMAÑO DE LAS ABERTURAS DE LOS TAMICES NORMALIZADOS.

TAMIZ	ABERTURA (mm)
3"	76.2
2 1/2"	63.5
2"	50.8
1 1/2"	38.1
1"	25.4
3/4 "	19.1
1/2 "	12.7
3/8 "	9.52
1/4 "	6.35
No. 4	4.76
No. 10	2.00
No. 40	0.420
No. 200	0.075

A partir de la curva granulométrica se puede deducir en primera instancia el tipo de suelo principal y los componentes eventuales.

Se puede encontrar el diámetro efectivo de los granos (D_{10}); que es el tamaño correspondiente al 10% en la curva granulométrica y se designa como D_{10} .

Otros tamaños definidos estadísticamente que son útiles incluyen D_{60} ; D_{30} .

La uniformidad del suelo se puede definir estadísticamente de varias maneras, un índice antiguo pero útil, es el coeficiente de Uniformidad C_u que se define.

$$C_u = \frac{D_{60}}{D_{10}}$$

Las gravas bien graduadas tienen $C_u > 4$

Las arenas bien graduadas tienen $C_u > 6$

Para clasificación de suelos es útil definir un dato complementario de uniformidad como es el coeficiente de curvatura (C_c) definido como:

$$C_c = \frac{(D_{30})^2}{D_{60} \times D_{10}}$$

Los suelos bien graduados; C_c entre 1 y 3.

	PESO RETENIDO PARCIAL EN GRAMOS	% RETENIDO PARCIAL	% RETENIDO ACUMULATIVO	% QUE PASA POR EL TAMIZ
1 1/2				
1"				
3/4 "				
1/2 "				
3/8 "				
No. 4				
PASA No. 4				
SUMA				
ANÁLISIS GRANULOMETRICO DEL MATERIAL QUE PASA EL TAMIZ NO. 4 (LAVADO)				
TAMIZ NO.	PESO RETENIDO PARCIAL EN GRS.	% RETENIDO PARCIAL	% RETENIDO ACUMULATIVO	% QUE PASA POR EL TAMIZ
10				
40				
200				
PASA 200				
SUMA				

ENSAYE No.: PESO SECO: _____

PESO SECO LAVADO: _____

DIFERENCIA: _____

Pasa No. 200: _____

Anexo 4.



NMX-AA-117-SCFI-2001

ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS TOTALES DEL PETRÓLEO (HTP's) EN AGUAS NATURALES, POTABLES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA

WATER ANALYSIS - DETERMINATION OF TOTAL PETROLEUM HYDROCARBONS (TPH) IN NATURAL, DRINKING, WASTEWATERS AND WASTEWATERS TREATED- TEST METHOD

0 INTRODUCCIÓN

La determinación de compuestos orgánicos de origen del petróleo es de suma importancia en aguas residuales y naturales por su efecto de disminuir el contenido de oxígeno en el agua. Asimismo disminuyen la tensión superficial del agua, por lo que se afecta a los ecosistemas.

El método permite la determinación de estos compuestos empleando un proceso de extracción seguida de una determinación espectroscópica.

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta norma mexicana especifica un método de prueba para la determinación de hidrocarburos totales de petróleo (HTP's) en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas.

El intervalo de trabajo del método es de 0,1 mg/L a 40 mg/L y puede ser extendido por dilución del extracto de la muestra.

2 PRINCIPIO DEL MÉTODO

El método se basa en la extracción de los compuestos orgánicos no polares de la muestra, principalmente hidrocarburos de origen del petróleo por su afinidad al tetracloruro de carbono. Los hidrocarburos disueltos en el tetracloruro de carbono se determinan cuantitativamente por comparación de la absorbancia leída a un número de

onda de $2\ 930\ \text{cm}^{-1}$ (correspondiente a la región media infrarroja del espectro electromagnético), con una curva de calibración preparada con tres tipos de hidrocarburos.

3 DEFINICIONES

Para los efectos de esta norma se establecen las siguientes definiciones:

3.1 Aguas naturales

Se define como agua natural el agua cruda, subterránea, de lluvia, de tormenta, residual y superficial.

3.2 Aguas potables

Para uso y consumo humano: Aquella que no contiene contaminantes objetables ya sean químicos o agentes infecciosos y que no causa efectos nocivos al ser humano.

3.3 Aguas residuales

Las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, agrícolas, pecuarias, domésticos y similares, así como la mezcla de ellas.

3.4 Análisis de blanco analítico

Es el someter una alícuota de agua reactivo a todo el proceso de análisis por el cual pasa una muestra real. Los laboratorios deben realizar los análisis de blancos para corregir la señal de fondo del sistema de medición. El análisis de blancos se debe realizar en forma periódica o con cada lote de muestras según lo requiera el método.

3.5 Análisis de matrices fortificadas

A una alícuota de una muestra se le añaden los analitos de interés a muestras reales y la muestra así fortificada se somete a todo el proceso de análisis que sigue una muestra normal. Del resultado obtenido para la matriz fortificada se pueden evaluar la eficiencia de recobro del método y el desempeño del laboratorio en este método y con ese tipo de muestra.

3.6 Bitácora

Cuaderno de laboratorio debidamente foliado e identificado, en el cual los analistas anotan todos los datos de los procedimientos que siguen en el análisis de una muestra, así como todas las informaciones pertinentes y relevantes a su trabajo en el laboratorio. Es a partir de dichas bitácoras que los inspectores pueden reconstruir el proceso de análisis de una muestra tiempo después de que se lleva a cabo.

3.7 Blanco

Agua reactivo o matriz equivalente a la que no se le aplica ninguna parte del procedimiento analítico y sirve para evaluar la señal de fondo.

3.8 Blanco analítico o de reactivos

Agua reactivo o matriz equivalente que no contiene, por adición deliberada, la presencia de ningún analito o sustancia por determinar, pero que contiene los mismos disolventes, reactivos y se somete al mismo procedimiento analítico que la muestra problema.

3.9 Calibración

Conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones específicas, la relación entre los valores de una magnitud indicados por un instrumento o sistema de medición, o los valores representados por una medida materializada y los valores correspondientes de la magnitud, realizados por los patrones, efectuando una corrección del instrumento de medición para llevarlo a las condiciones iniciales de funcionamiento.

3.10 Descarga

Acción de verter, infiltrar, depositar o inyectar aguas residuales a un cuerpo receptor en forma continua, intermitente o fortuita, cuando éste es un bien del dominio público de la Nación.

3.11 Desviación estándar experimental

Para una serie de n mediciones del mismo mensurando, es la magnitud s que caracteriza la dispersión de los resultados, dado por la fórmula:

$$s = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

donde:

x_i es el resultado de la i -ésima medición, y
 \bar{x} es la media aritmética de los n resultados considerados.

3.12 Disolución estándar

Disolución de concentración conocida preparada a partir de un patrón primario.

3.13 Disolución madre

Corresponde a la disolución de máxima concentración en un análisis. Es a partir de esta disolución que se preparan las disoluciones de trabajo.

3.14 Exactitud

Proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y un valor verdadero del mensurando.

3.15 Hidrocarburos totales del petróleo (HTP's)

Son los compuestos orgánicos que son extraídos de la muestra con tetracloruro de

carbono, no son adsorbidos en sílica gel y absorben energía de un número de onda de $2\ 930\ \text{cm}^{-1}$.

3.16 Límite de cuantificación del instrumento

Concentración mínima del analito en una muestra y que puede ser cuantificada con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones de operación establecidas en el instrumento.

3.17 Límite de detección del instrumento

Concentración mínima del analito en una muestra, la cual puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada bajo las condiciones de operación establecidas en el instrumento.

3.18 Límite de cuantificación del método (LCM)

Es la menor concentración de un analito o sustancia en una muestra que puede ser cuantificada con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones en que se lleva a cabo el método.

3.19 Límite de detección del método (LDM)

Es la mínima concentración de un analito o sustancia en una muestra, la cual puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada bajo las condiciones en que se lleva a cabo el método.

3.20 Medición

Conjunto de operaciones que tiene por objeto determinar el valor de una magnitud.

3.21 Mensurando

Magnitud particular sujeta a medición.

3.22 Material de referencia

Material o sustancia en el cual uno o más valores de sus propiedades son suficientemente homogéneas y bien definidas, para ser utilizadas para la calibración de aparatos, la evaluación de un método de medición, o para asignar valores a los materiales.

3.23 Material de referencia certificado

Material de referencia, acompañado de un certificado, en el cual uno o más valores de las propiedades están certificados por un procedimiento que establece la trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual se expresan los valores de la propiedad, y en el que cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre con un nivel declarado de confianza.

3.24 Muestra compuesta

La que resulta de mezclar un número de muestras simples. Para conformar la muestra compuesta, el volumen de cada una de las muestras simples debe ser proporcional al caudal de la descarga en el momento de su toma.

3.25 Muestra simple

La que se tome en el punto de descarga, de manera continua, en día normal de operación que refleje cuantitativa y cualitativamente el o los procesos más representativos de las actividades que generan la descarga, durante el tiempo necesario para completar cuando menos, un volumen suficiente para que se lleven a cabo los análisis necesarios para conocer su composición, aforando el caudal descargado en el sitio y en el momento de muestreo.

3.26 Parámetro

Variable que se utiliza como referencia para determinar la calidad del agua.

3.27 Patrón (de medición)

Material de referencia, instrumento de medición, medida materializada o sistema de medición destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad o uno o más valores de una magnitud para utilizarse como referencia.

3.28 Patrón nacional (de medición)

Patrón reconocido por una decisión nacional en un país, que sirve de base para asignar valores a otros patrones de la magnitud concerniente.

3.29 Patrón primario

Patrón que es designado o reconocido ampliamente como un patrón que tiene las más altas cualidades metrológicas y cuyo valor es aceptado sin referencia a otros patrones de la misma magnitud.

3.30 Patrón secundario

Patrón cuyo valor es establecido por comparación con un patrón primario de la misma magnitud.

3.31 Patrón de referencia

Patrón, en general de la más alta calidad metrológica disponible en un lugar dado, o en una organización determinada del cual se derivan las mediciones realizadas en dicho lugar.

3.32 Patrón de trabajo

Patrón que es usado rutinariamente para calibrar o controlar las medidas materializadas, instrumentos de medición o los materiales de referencia.

3.33 Precisión

Es el grado de concordancia entre resultados analíticos individuales cuando el procedimiento analítico se aplica repetidamente a diferentes alícuotas o porciones de una muestra homogénea. Usualmente se expresa en términos del intervalo de confianza o incertidumbre:

$$\bar{x} \pm t_{\alpha/2} \frac{s}{n}$$

donde:

- \bar{x} es la media calculada a partir de un mínimo de tres mediciones independientes;
- $t_{\alpha/2}$ es el valor de la t de Student para un nivel de significancia del 95 %;
- s es la desviación estándar de la muestra;
- n es el número de réplicas, y
- x es el resultado que incluye el intervalo de confianza.

3.34 Trazabilidad

Propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón por la cual pueda ser relacionado a referencias determinadas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas las incertidumbres determinadas.

3.35 Verificación de la calibración

Una verificación periódica de que no han cambiado las condiciones del instrumento en una forma significativa.

4 EQUIPO Y MATERIALES

Sólo se mencionan los equipos y materiales que son de relevancia para el presente método.

4.1 Equipo

4.1.1 Espectrofotómetro de infrarrojo disponible para utilizarse en un intervalo de longitud de onda de 3 000 cm^{-1} a 2 700 cm^{-1} .

4.1.2 Parrilla de agitación magnética.

4.1.3 Balanza analítica con precisión de 0,1 mg.

4.2 Materiales

Todo el material volumétrico utilizado en este método debe ser de clase A con certificado, o en su caso, debe estar calibrado.

- 4.2.1 Par de celdas de cuarzo, con paso óptico de luz de 1 mm, 5mm, 10 mm, 50 mm y 100 mm.
- 4.2.2 Embudo de separación de 2 L, con llave de teflón.
- 4.2.3 Frasco de vidrio de boca ancha de 1 L de capacidad con tapa de teflón.
- 4.2.4 Papel filtro número 40 o equivalente.
- 4.2.5 Barras de agitación magnética de teflón.
- 4.2.6 Probeta de vidrio de 1 L de capacidad graduada.

5 REACTIVOS Y PATRONES

Todos los productos químicos usados en este método deben ser grado reactivo, a menos que se indique otro grado.

Agua: Debe entenderse agua que cumpla con las siguientes características:

- a) Resistividad: megohm-cm a 25°C: 0,2 min;
- b) Conductividad: $\mu\text{S/cm}$ a 25°C: 5 máx, y
- c) pH: 5,0 a 8,0

- 5.1 Ácido clorhídrico concentrado (HCl)
- 5.2 Clorobenceno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$)
- 5.3 n-hexadecano ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$)
- 5.4 Isooctano (C_8H_{18})
- 5.5 Sílica gel, malla 60-200, grado 950, con un contenido de 1 % - 2 % de agua y densidad 0,5 g/mL: Secar 100 g de sílica gel a una temperatura de 130°C hasta eliminar completamente la humedad; posteriormente, transferir a un desecador y colocar un frasco destapado junto a ella conteniendo 2 g de agua para que la sílica gel adsorba la humedad, tapar el desecador y dejar reposar durante toda la noche.
- 5.6 Sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4)
- 5.7 Tetracloruro de carbono grado espectroscópico (CCl_4) libre de interferencias mayores a 0,05 mg/L de HTP's.

NOTA.- Debido a que el tetracloruro de carbono es un disolvente que es carcinógeno y ataca la capa de ozono de la estratósfera, se están buscando disolventes alternativos para utilizarse en este método. Cualquiera

modificación al disolvente debe estudiarse con un análisis comparativo para cada matriz analizada, respecto a la capacidad de extracción de los diferentes disolventes y las sustancias a extraer. Como normalmente se utiliza este método para cuantificar hidrocarburos como gasolina, diesel o petróleo crudo, debe estandarizarse cualquier otro disolvente que se quiera utilizar, con al menos la mezcla de estos tres hidrocarburos.

- 5.8 Disolución de ácido clorhídrico (1:1). Mezclar volúmenes iguales de ácido clorhídrico concentrado y agua.
- 5.9 Mezcla Patrón de referencia. Tomar alícuotas de 15 mL de n-hexadecano (ver inciso 5.3), 15 mL de isooctano (ver inciso 5.4) y 10 mL de clorobenceno (ver inciso 5.2) y colocar en un frasco de vidrio de 50 mL con tapa de teflón. Mantener el frasco bien tapado y en refrigeración para evitar la alteración de la mezcla.
- 5.10 Disolución madre (5 000 mg/L). Tomar una alícuota de 0,5 mL de la mezcla de referencia (ver inciso 5.9). Colocar en un matraz volumétrico de 100 mL previamente tarado, tapar inmediatamente y pesar. Aforar al volumen con tetracloruro de carbono. Calcular la concentración de la disolución por medio de la razón del peso de la mezcla entre el volumen de aforo, la cual debe ser de aproximadamente 5 000 mg/L.
- 5.11 Disoluciones estándares. Una vez calculada la concentración de la disolución madre (ver inciso 5.10), tomar alícuotas apropiadas de ésta en matraces volumétricos de 100,0 mL de acuerdo a la celda que va a utilizarse y aforar con tetracloruro de carbono. Calcular la concentración de los estándares a partir de la disolución madre (ver inciso 5.10).

6 RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS

- 6.1 Debe colectarse un volumen de 2 L de muestra en un frasco de vidrio de boca ancha con tapa de teflón. Como pueden ocurrir pérdidas de hidrocarburos totales del petróleo por el equipo de muestreo, no se permite la colecta de una muestra compuesta y no deben tomarse alícuotas de la muestra para realizar otro tipo de análisis, porque se ocupa la muestra entera para este análisis.
- 6.2 Un retraso entre el muestreo y el análisis mayor de 4 h, requiere que el total de la muestra sea preservada por la adición de ácido clorhídrico (1:1) hasta llevar a ésta a un valor de pH < 2. Un retraso mayor de 48 h requiere refrigeración para la preservación de las muestras a 4°C.
- 6.3 El tiempo máximo de almacenamiento previo al análisis es de 28 días.

7 CONTROL DE CALIDAD

- 7.1 Cada laboratorio que utilice este método debe operar un programa de control de calidad (CC) formal.
- 7.2 El laboratorio debe mantener los siguientes registros:
- Los nombres y títulos de los analistas que ejecutaron los análisis y el encargado de control de calidad que verificó los análisis.
 - Las bitácoras manuscritas del analista y del equipo en los que se contengan los siguientes datos:
 - a) Identificación de la muestra;
 - b) Fecha del análisis;
 - c) Procedimiento cronológico utilizado;
 - d) Cantidad de muestra utilizada;
 - e) Número de muestras de control de calidad analizadas;
 - f) Trazabilidad de las calibraciones de los instrumentos de medición;
 - g) Evidencia de la aceptación o rechazo de los resultados, y
 - h) Además el laboratorio debe mantener la información original reportada por los equipos en disquetes o en otros respaldos de información.

De tal forma que permita a un evaluador externo reconstruir cada determinación mediante el seguimiento de la información desde la recepción de la muestra hasta el resultado final.

- 7.3 Cada vez que se adquiriera nuevo material volumétrico debe de realizarse la verificación de la calibración de éste tomando una muestra representativa del lote adquirido.

8 CALIBRACIÓN

Se debe contar con un registro de la calibración de los equipos y materiales siguientes:

- 8.1 Material volumétrico
- 8.2 Balanza analítica.
- 8.3 Espectrofotómetro de infrarrojo: Calibrar de acuerdo a las instrucciones del fabricante. Asegurarse que se obtenga respuesta adecuada alrededor de los $2\ 930\ \text{cm}^{-1}$ de número de onda.

9 PROCEDIMIENTO

- 9.1 Medir el volumen total de la muestra en una probeta de 1 L. Si la muestra no fue acidificada en el momento del muestreo, adicionar 5 mL de HCl (1:1) (ver inciso 5.8). Mezclar la muestra, y asegurarse que el $\text{pH} \leq 2$, adicionar más ácido si es necesario.
- 9.2 Transferir la muestra a un embudo de separación de 2 L.

- 9.3 Adicionar 30 mL de tetracloruro de carbono (ver inciso 5.7) al frasco que contiene la muestra y girar para enjuagar los lados del mismo. Transferir el disolvente al embudo de separación.
- 9.4 Extraer por agitación vigorosa durante 5 min. Dejar en reposo para permitir la separación de las fases.
- 9.5 Filtrar la fase orgánica a través de un embudo de filtración que contenga papel filtro previamente humedecido en tetracloruro de carbono a un matraz volumétrico de 100 mL.

El equilibrio en una emulsión que tarda en separarse, puede romperse agregando alrededor de 1 g de sulfato de sodio anhidro (ver inciso 5.6) en el cono del papel filtro y drenando lentamente la emulsión a través de la sal de sulfato de sodio. Si se requiere, se puede agregar una porción adicional de 1 g del sulfato de sodio anhidro al cono.

- 9.6 Repetir dos veces más con porciones de 30 mL de disolvente nuevo (ver incisos 9.3 a 9.5), combinando los tres extractos orgánicos dentro del mismo matraz volumétrico.
- 9.7 Enjuagar el papel filtro, el embudo y el extremo del embudo de separación con un total de 5 mL a 10 mL de tetracloruro de carbono, coleccionar el disolvente de lavado en el matraz volumétrico del inciso 9.6. Aforar a 100 mL con tetracloruro de carbono.
- 9.8 Desechar alrededor de 5 mL a 10 mL de disolución del matraz volumétrico (ver inciso 9.7). Adicionar 3 g de sílica gel (ver inciso 5.5) y una barra de agitación, tapar el matraz volumétrico y agitar la disolución por un mínimo de 5 min con ayuda de un agitador magnético.
- 9.9 Seleccionar los estándares de trabajo y las celdas apropiadas de acuerdo con los intervalos de concentración que se espera de las muestras. No es necesaria la adición de sílica gel a los estándares. Leer la absorbancia directamente de cada disolución estándar en $2\ 930\ \text{cm}^{-1}$. Realizar una curva de calibración de absorbancia vs concentración en mg/L de hidrocarburos totales del petróleo, usando tetracloruro de carbono como referencia.

TABLA 1.- Aproximación de intervalos de concentración mg/L de los estándares de trabajo con respecto a la celda óptica utilizada

Paso óptico de luz	Intervalo de concentración
10 mm	60-500 mg/L
50 mm	10-90 mg/L
100 mm	5-40 mg/L

- 9.10 Después de que la sílica gel se ha asentado en la muestra extraída, filtrar el extracto y llenar una celda con el extracto y leer la absorbancia de la extracción. Si la absorbancia excede los límites máximos de la curva, preparar una dilución apropiada.

Si la capacidad adsorbente de la sílica gel se hubiera excedido, puede probarse en este punto por medio de la adición de otros 3 g de sílica gel al extracto y la repetición del tratamiento y determinación (ver incisos 9.1 a 9.10).

10 CÁLCULOS

- 10.1 Calcular los hidrocarburos de petróleo en la muestra usando la siguiente fórmula:

Ecuación 1: $\text{mg/L de hidrocarburos totales del petróleo} = (R \times V \times D) / M$

donde:

- R es la concentración obtenida de la curva de calibración en mg/L;
V es el volumen de tetracloruro de carbono usado para la extracción en mL;
M es el volumen de muestra en mL, y
D es el factor de dilución.
- 10.2 Reportar todos los valores obtenidos en unidades de mg/L con la precisión correspondiente.

11 INTERFERENCIAS

- 11.1 El tetracloruro de carbono disuelve no solamente los HTP's, sino también algunas sustancias como azufre elemental, tintes, polímeros, grasas y aceites de origen animal y vegetal. Por lo que es necesario usar material de vidrio para el muestreo.
- 11.2 Existen pérdidas de algunos compuestos volátiles.
- 11.3 Existen pérdidas por la adsorción de la sílica gel de algunos componentes tales como compuestos aromáticos, hidrocarburos clorados, sulfurados y/o nitrogenados.
- 11.4 Los ácidos grasos y las grasas vegetales y animales interfieren en el análisis, por lo que se tratan de eliminar con la utilización de la sílica gel.

12 SEGURIDAD

- 12.1 La preparación de todos los reactivos usados en este método debe efectuarse bajo una campana de extracción. Consulte las hojas de seguridad sobre manipulación y disposición de éstos.
- 12.2 No se ha determinado la carcinogenicidad de todos los reactivos, por lo que cada sustancia química debe tratarse como peligro potencial a la

salud. La exposición a estas sustancias debe reducirse al menor nivel posible.

12.3 Este método puede no mencionar todas las normas de seguridad asociadas con su uso. El laboratorio es responsable de mantener un ambiente de trabajo seguro y un archivo de las medidas de seguridad respecto a la exposición y manejo seguro de las sustancias químicas especificadas en este método. Debe tenerse en un archivo de referencia las hojas de información de seguridad, el cual debe estar disponible a todo el personal involucrado en estos análisis.

13 MANEJO DE RESIDUOS

Es la responsabilidad del laboratorio cumplir con todos los reglamentos federales, estatales y locales referente al manejo de residuos, particularmente las reglas de identificación, almacenamiento y disposición de residuos peligrosos.

13.1 Cada laboratorio debe contemplar dentro de su programa de control de calidad (CC) el destino final de los residuos generados durante la determinación.

13.2 Las muestras líquidas, extractos y disoluciones que contengan como disolvente al tetracloruro de carbono deben envasarse en recipientes herméticos, almacenar temporalmente tomando todas las precauciones necesarias y después enviarlas al confinamiento de residuos peligrosos.

13.3 Todas las muestras que cumplan con la norma de descarga a alcantarillado pueden ser descargadas en el mismo sistema.

14 BIBLIOGRAFÍA

NOM-001-ECOL-1996 Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 6 de enero de 1997.

NOM-008-SCFI-1993 Sistema General de Unidades de Medida, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 14 de octubre de 1993.

NMX-AA-003-1980 Aguas residuales - Muestreo. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 25 de marzo de 1980.

