



ISSN 0254-0770

Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería, Universidad
del Zulia
ISSN: 0254-0770
revistatecnica@gmail.com
Universidad del Zulia
Venezuela

Morales-Bautista Carlo; Méndez-Olán Candelario;
Hernández-Jiménez Gerardo; Adams-Schroeder Randy
Normalization of calibration curves and their application
in the determination of total oil hydrocarbons (HTP)
Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería,
Universidad del Zulia, vol. 41, núm. 3, 2018, pp. 116-123
Universidad del Zulia
Maracaibo, Venezuela

Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=605766523001>

- ▶ Cómo citar el artículo
- ▶ Número completo
- ▶ Más información del artículo
- ▶ Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica Redalyc
Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso
abierto

REVISTA TECNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERIA UNIVERSIDAD DEL ZULIA

MARACAIBO - VENEZUELA



Una Revista Internacional Arbitrada
que está indizada en las publicaciones
de referencia y comentarios:

- Science Citation Index (SCIExpanded)
- Compendex
- Chemical Abstracts
- Metal Abstracts
- World Aluminium Abstracts
- Mathematical Reviews
- Petroleum Abstracts
- Current Mathematical Publications
- MathSci (online database)
- Revencyt
- Materials Information
- Periódica
- Actualidad Iberoamericana

Normalization of calibration curves and their application in the determination of total oil hydrocarbons (HTP)

Morales-Bautista Carlos¹, Méndez-Olán Candelario¹, Hernández-Jiménez Gerardo¹y

Adams-Schroeder Randy¹

¹Laboratorio de Análisis de Suelos e Hidrocarburos. División Académica de Ciencias Básicas, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Carretera Cunduacán-Jalpa KM. 1 Col. La Esmeralda CP. 86690 Tel. (993)

3581500 Ext. 6702, 3581573 y (914) 336 09 28 Cunduacán, Tabasco, México.

e-mail: carlos.morales@ujat.mx; candelario.mendez@ujat.mx; gerardoherjim@hotmail.com; randy.adams@ujat.mx

Abstract

Currently environmental laws are increasingly stringent with environmental diagnostics. Therefore, it is important ensure the reliability of results in the methods of determining contaminants. In the case of hydrocarbons, spectrophotometric and chromatographic methods are used, for heavier fraction are employed gravimetric techniques. However, many papers discuss the differences in the results due to interactions matrix-pollutant. In order to establish basic tools that allow the proper determination of the hydrocarbons present in soil or water, was carried out the determination of total hydrocarbons in different types of oil and distillates using a computer Infracal TOG / TPH. Scatter plots and trend showed a logarithmic model linear regression was proposed. By analyzing the model by Anova analysis, it was a p-value less than $2,2 \times 10^{-16}$ and a determination coefficient $R = 0,969$, indicating a satisfactory fit of the model output.

Keywords: Absorption; curves; soils; analysis; hydrocarbons.

Normalización de curvas de calibración y su aplicación en la determinación de hidrocarburos totales del petróleo (HTP)

Resumen

Actualmente las leyes ambientales son cada vez más rigurosas con los diagnósticos ambientales. Por lo anterior, es importante garantizar la confiabilidad de los resultados en los métodos de determinación de contaminantes. En el caso de los hidrocarburos, se usan métodos espectrofotométricos y cromatográficos, para los de fracción más pesada son empleadas técnicas gravimétricas. Sin embargo, muchos trabajos discuten las diferencias en los resultados debido a las interacciones a matriz-contaminante. Con el fin de establecer herramientas básicas que permitan la adecuada determinación de los hidrocarburos presentes en suelo o agua, se llevó a cabo la determinación de hidrocarburos totales en distintos tipos de petróleo y destilados empleando un equipo Infracal TOG/TPH. Los diagramas de dispersión mostraron una tendencia logarítmica y se propuso un modelo de regresión lineal. Al analizar dicho modelo mediante el análisis Anova, resultó un p-valor menor a $2,2 \times 10^{-16}$ y un coeficiente de determinación $R=0,969$, lo cual indica un ajuste satisfactorio del modelo potencia.

Palabras clave: Absorción; curvas; suelos; análisis; hidrocarburos.

Introducción

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos, estos pueden variar su composición entre un sitio y otro debido a que dependen de las cuencas paleontológicas en las que se formaron [1]. En México, la industria energética en materia de hidrocarburos está directamente vinculada a la paraestatal Petróleos Mexicanos (PEMEX) y con la Agencia Nacional de Hidrocarburos. Estos organismos, coordinan las operaciones que involucran a los procesos de extracción, tratamiento y venta de este recurso natural. En cuanto a las reservas, el mayor porcentaje se encuentra en las cuencas del sureste y en el Golfo de México [2]. PEMEX clasifica a los hidrocarburos según los °API, sin embargo, debido a que el producto es sometido a diversos tratamientos, este parámetro puede variar [3-4]. Por ejemplo, en exploración y producción, el crudo es deshidratado en baterías de separación y enviado a terminales marítimas para su exportación. En contraste, para petroquímica básica y refinería, el crudo es tratado para disminuir el contenido en azufre para la obtención de combustibles o aceites ligeros [5-6]. Debido a lo anterior, existen hidrocarburos que pueden presentar °API equivalentes, sin embargo, la composición química puede ser distinta en ambos casos [7-8].

Por otro lado, existen trabajos que indican los efectos negativos asociados a sitios aledaños a zonas donde se desarrollan actividades industriales. En este contexto, en el sureste mexicano y parte del litoral del Golfo de México, tan solo de septiembre del 2014 a junio del 2015, se registraron 969 derrames de hidrocarburos [9]. Estas emergencias ambientales representan riesgos para el equilibrio ecológico y la salud de los habitantes [10]. Aunque la mayoría de estos incidentes son atendidos, algunas investigaciones mencionan que en zonas contaminadas y posteriormente remediadas, se encuentran hidrocarburos residuales que afectan la fertilidad de los suelos [11]. Otros autores, reportan impactos acumulativos vinculados a las emisiones de las chimeneas o dispersadores de mecanismos de control situados en los Activos Petroleros. En estos casos, las partículas emitidas son acumuladas en forma de sedimentos, especialmente en los sistemas acuíferos [12].

Para evaluar el impacto ambiental, muchos países adoptan herramientas de evaluación basadas en límites normativos. En el caso de los derrames de petróleo y sus derivados, el principal objetivo es determinar las concentraciones de hidrocarburos totales (HTP) presentes en la matriz donde se depositó el hidrocarburo [13]. Aunque existen diversas técnicas para identificar y cuantificar estos contaminantes en áreas impactadas, en la última década destaca el uso de las metodologías en las que se emplean el análisis por infrarrojo con transformadas de Fourier

(FTIR), específicamente, aquellos que muestran afinidad con solventes halogenados [14]. En su mayoría, estos compuestos no son solubles en agua y están relacionados con efectos negativos, tales como la repelencia al agua y fertilidad de los suelos [9]. En este contexto, algunos trabajos señalan que existen diferencias entre los espectros (FTIR) de los petróleos crudos y los derivados de los hidrocarburos tratados (destilados o craqueados), entre sus observaciones, asocian los crudos con grupos carbonilos (polares) y a los tratados con grupos naftenos (amino); también mencionan que cuando se trata de un grupo funcional a una misma concentración, existe diferencias en las absorbancias de los diferentes tipos de hidrocarburo [15].

Por otro lado, se han estudiado diferentes aceites provenientes de cuencas de EE. UU mediante FTIR, se obtuvo una curva patrón para determinar asfaltenos, sin embargo, al evaluar los resultados observaron que aunque la mayoría se ajustaba al modelo, algunos presentaban mayor incertidumbre con respecto a otros [16]. Algunos trabajos concuerdan a que esto se debe a que las familias de hidrocarburos pueden variar entre una fuente y otra, dependiendo directamente de la cuenca paleontológica [17]. Algunas investigaciones han relacionaron grupos funcionales con las fracciones de hidrocarburos determinadas mediante el análisis de fraccionamiento de familias de hidrocarburos de derivados del petróleo o estudio SARA [18,19]. Otros análisis, encontraron similitudes entre bandas de absorción y algunos grupos funcionales y evaluaron curvas patrón para determinar fracciones de hidrocarburos, posteriormente establecieron un modelo en el que relacionaban el tipo de petróleo con la fracción alifática y las fracciones asfaltenos+resinas (polares) mediante análisis estadísticos y regresiones lineales. La importancia de este estudio radica en que las primeras fracciones son asociadas a toxicidad y las segundas con la repelencia al agua en suelos [20]. En México, una de las técnicas con fundamentos en infrarrojo (IR) y estipulada en la legislación es la NMX-AA-117-SCFI-2001, la cual es equivalente a los métodos EPA 413,2 y 418,1 [20,25]. Esta herramienta analítica se fundamenta en la extracción del analito con un solvente halogenado, el extracto se pasa por un espectrómetro de infrarrojo, el cual registra la absorbancia en un intervalo espectral de 2930-3800 cm⁻¹, este resultado se evalúa en una curva de calibración. En este rango de absorción se pueden identificar metilos y metilenos (-CH₃, -CH₂), estas fracciones, son comunes entre los petróleos crudos y los productos tratados o refinados, sin embargo, la abundancia relativa puede variar entre un hidrocarburo y otro [21].

En el presente trabajo, se muestrearon diferentes

petróleos crudos y diversos productos destilados, todos provenientes de la cuenca sureste de México; a partir de los cuales se prepararon diferentes curvas de calibración (por dilución en tetracloruro de carbono), considerando como señal analítica la absorbancia en un instrumento de IR de un solo haz. Con los resultados, se propuso un modelo matemático que se ajustara a cada una de las curvas con el fin de obtener una sola ecuación que permita calcular la concentración de hidrocarburos totales presentes en una muestra que contuviera hidrocarburo.

Materiales y métodos

Se emplearon principalmente dos herramientas, las cuales fueron un equipo infracal TOG/TPH Analyzer modelo CVH y el modelador estadístico "R Project". La primera, proporciona un método de análisis de muestras de agua y suelo para la determinación de "in situ" de HTP, las condiciones de operación son a una sola longitud de onda de aproximadamente 2940 cm^{-1} . La segunda, ofrece una amplia variedad de técnicas estadísticas (lineal y no lineal, pruebas estadísticas clásicas, análisis de series temporales, clasificación, agrupación, etc.), en específico, brinda un manejo eficaz de los datos y un adecuado cálculo de matrices [22]. Se analizaron cinco petróleos crudo y tres destilados. La procedencia de los crudos fueron los campos petroleros Samaria e Íride del estado de Tabasco y del campo azufreño ubicado en municipio de Texistepec, Veracruz. En el caso de los destilados, fueron muestreados en puntos de ventas ubicados en la ciudad de Villahermosa, Tabasco (gasolineras y misceláneas). Todas las muestras están consideradas dentro de la Cuenca Petrolera del Sureste Mexicano. A cada hidrocarburo se les determinó $^{\circ}\text{API}$ mediante el método ASTM-D287 [23].

Se prepararon disoluciones de cada petróleo crudo y de cada destilado aforándolos a 5 ml, el solvente empleado fue tetracloruro de carbono (CCl_4 , J.T. Baker®, lote: T06C57). Debido a que el volumen de los hidrocarburos puede variar con la temperatura [24], las soluciones se prepararon con base en peso. Aunque el manual del equipo especifican concentraciones hasta de 500 mg de hidrocarburo· L^{-1} de solvente se obtuvieron concentraciones entre 10 a 50 000 mg· L^{-1} para encontrar hacer un modelo más robusto [25]. Para la lectura de absorbancia se empleó el equipo Infracal, el cual se calibró con el solvente ajustando la línea base a absorbancia cero. Se extrajeron cinco alícuotas de cada matraz y se tomó lectura de la absorbancia. Por ser un equipo de un solo haz, seguido de cada lectura, se ajustaba nuevamente a la línea base empleando solo CCl_4 . Los resultados fueron analizados por la herramienta estadística ANOVA y la modelación estadística con "R Project" [29-30].

Para validar la ecuación de modelo propuesto, se

construyó una curva empleando un patrón recomendado por el fabricante del equipo (Hexane TOG/TPH Six point Calibration Standard Set PN: 403-1044). Posteriormente se midieron las absorbancias de diferentes muestras problemas, ocho fueron obtenidas mediante diluciones en CCl_4 de petróleo crudo mediano y pesado así como de diésel y gasóleo ($n=3$), y otras ocho se obtuvieron de los extractos de suelo (arenoso) contaminado experimentalmente con los hidrocarburos mencionados ($n=3$) [26]. Los resultados fueron sustituidos en la curva patrón y en la ecuación propuesta, posteriormente fueron calculados los coeficientes de variación y contrastadas entre sí para determinar el valor de R.

Resultados y discusión

En la tabla 1 se observan los $^{\circ}\text{API}$ de los petróleos crudos y de los productos destilados determinados mediante el método ASTM D287 y que posteriormente se emplearon para preparar las disoluciones.

Tabla 1. $^{\circ}\text{API}$ de hidrocarburos en estudio.

Tipo de hidrocarburo	$^{\circ}\text{API}$	Tipo de hidrocarburo	$^{\circ}\text{API}$
Petróleo Crudo Superligero	41	Petróleo Crudo Extrapesado	45
Petróleo Crudo Ligero	36	Combustóleo	8
Petróleo Crudo Mediano	24	Diésel	38
Petróleo Crudo Pesado	12	Gasóleo	32

En la Figura 1, se muestran los resultados de las tendencias de la absorbancia con respecto a la concentración correspondientes a los petróleos crudos y cada uno de los productos destilados analizados respectivamente.

Evaluando las tendencias, se observó que el comportamiento de los datos observados en la figura 1, tanto de los petróleos crudos como de los productos refinados se ajustan a un modelo lineal ($\text{CV} \leq 1\%$, $P < 0,05$ y $R > 0,99$) [27]. Por otro lado, al evaluar las absorbancias de los petróleos crudos, se observó que todos presentan tendencias similares, esto permitiría un adecuado modelo para establecer una sola curva de calibración con todos los datos.

Sin embargo, estas pendientes son diferentes comparadas con los productos destilados, lo anterior puede estar relacionado con las observaciones mencionadas en la literatura [28,29] en la que se encontró que existen mayor

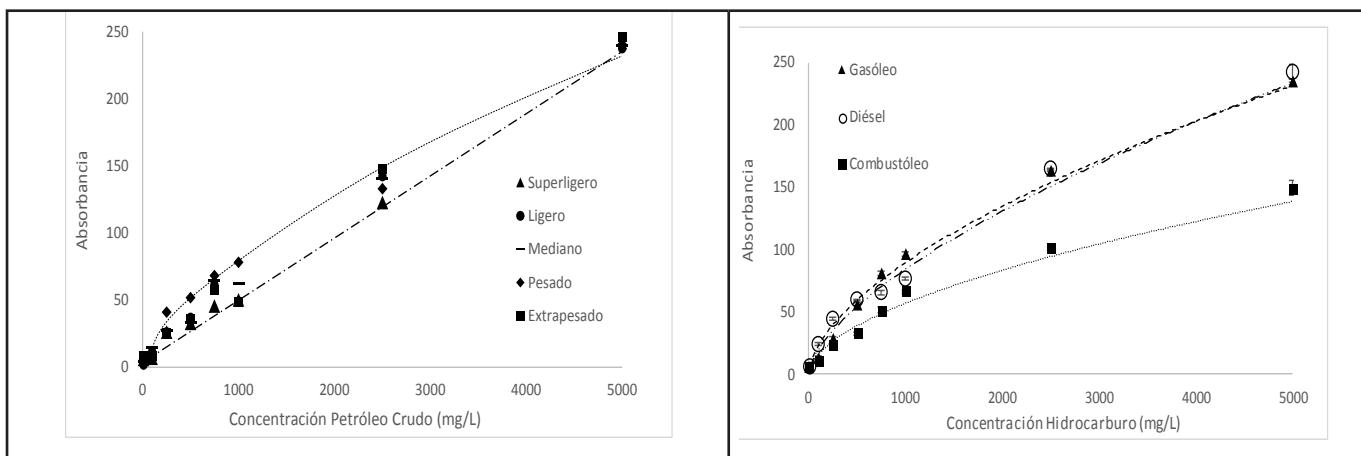


Figura 1. Curvas de absorbancia en IR de petróleos crudos (izquierda) y las curvas de absorbancia en IR de productos destilados (derecha).

Del mismo modo, en la tabla 2 y tabla 3 se exponen las ecuaciones para cada curva de calibración.

Tabla 2. Ecuaciones de absorción IR para hidrocarburos destilados.

Derivado	Ecuación	R
Diésel	Absorbancia = 1,5137 (Concentración) ^ (0,5907)	0,9917
Gasóleo	Absorbancia = 1,0601 (Concentración) ^ (0,5336)	0,9909
Combustóleo	Absorbancia = 1,2394 (Concentración) ^ (0,5539)	0,9935

Tabla 3. Ecuaciones de absorción IR para petróleo crudos.

Petróleo Crudo	Ecuación	R
Superligero	Absorbancia = 0,0510 (Concentración)	0,9920
Ligero	Absorbancia = 0,0502 (Concentración)	0,9943
Mediano	Absorbancia = 0,0508 (Concentración)	0,9913
Pesado	Absorbancia = 0,0508 (Concentración)	0,9909
Extrapesado	Absorbancia = 0,0484 (Concentración)	0,9923

cantidad de compuestos insaturados que absorben dentro de la banda de IR y que estos están asociados a hidrocarburos con menor densidad. Debido a que el diagrama de dispersión de los datos en destilados mostraba que la relación entre absorbancia y la concentración no es del todo lineal (curvatura a partir de 1 000 ppm), se optó por un modelo estadístico que se ajustara a estas condiciones, cuya forma funcional que expresada según lo denotado en la ecuación 1[30].

$$\text{Absorbancia} = \alpha (\text{concentración})^\beta \varepsilon \quad (1)$$

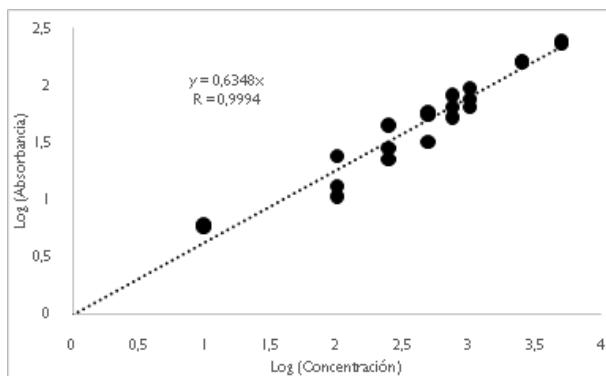
Donde α y β y ε son parámetros del modelo a ser estimados y ε es un error multiplicativo que se espera tenga una media igual a 1 [31]. Por tanto, la media del modelo es de la forma (ecuación 2):

$$\text{Absorbancia} = \alpha (\text{concentración})^\beta \quad (2)$$

El modelo anterior, se denomina modelo potencia y bajo el supuesto que tiene un error multiplicativo, entonces se puede aplicar la transformación logarítmica resultando el modelo lineal según lo especificado en la ecuación 3.

$$\text{Log (absorbancia)} = \alpha' + \beta \text{Log (concentración)} \quad (3)$$

Donde $\alpha' = \ln \alpha$. De esta manera, se hace la regresión lineal simple sobre los datos transformados de Log (absorbancia) sobre $\text{Log (concentración)}$ y se estiman $\alpha' = \ln \alpha$ y β , después se estima β mediante la expresión $\alpha = e(\alpha')$. Los modelos representativos se muestran en las figuras 2.



De la tabla 4, las estimaciones de los parámetros del modelo transformado son y . Por lo tanto, el modelo de regresión lineal ajustado y se presenta en la ecuación 4.

$$\text{Log (absorbancia)} = -0,03201 + [0,61951 \times \text{Log (concentración)}] \quad (4)$$

Para estimar la significancia de la recta ajustada, es decir, para probar la hipótesis nula de que la pendiente de la recta es cero ($\beta=0$) contra la hipótesis alternativa de que es diferente de cero ($\beta \neq 0$) se estimó que $p=2 \times 10^{-16}$, el cual, puede considerarse como intrascendente. Por lo anterior, se rechaza la hipótesis de que $\beta=0$, es decir, la variable Log (concentración) ayuda a explicar el comportamiento del Log (Absorbancia). También, el coeficiente de determinación R^2 da la proporción de la variación explicada por la variable Log (concentración). Multiplicando por 100% a $R^2=0,9382$ resulta que el 93,82% de la variación en Log (absorbancia) es explicada por el Log (concentración) indicando un ajuste razonable del modelo linealizado.

Uno de los supuestos básicos de regresión lineal es que los

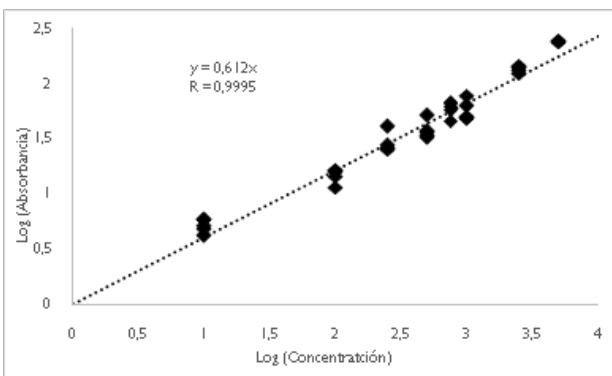


Figura 2. Modelo aplicado a productos destilados del petróleo (izquierda) y aplicado a petróleos crudos (derecha).

En las figuras 2, se puede observar que el diagrama de dispersión de absorbancia contra concentración para cada uno de los derivados y crudos, todas tienen una tendencia ajustable al modelo propuesto con $R>0,999$. También, se observó que la absorbancia aumenta como una potencia de la variable concentración, tanto en destilados como en crudos, y que las pendientes de ambas curvas eran similares. Bajo esta hipótesis, se realizó el ajuste de la recta de regresión en las que se agregaron los datos de destilados y crudos, se empleó el software "R Project" completamente enfocado al análisis estadístico, los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Estimación de los parámetros y significancia de la regresión.

	Estimación	Error estándar	Valor de t	Valor p
Intercepto	-0,03201	0,05543	-0,577	0,565
Log(mg·L ⁻¹)	0,61951	0,01901	32,590	2×10 ⁻¹⁶
R2	0,9382			

errores son variables aleatorias con media cero, varianza constante y no correlacionados; además para probar hipótesis se requiere que tengan una distribución normal. En este trabajo, la estimación es sobre el logaritmo de los errores ($(\varepsilon = \log(\varepsilon))$) no sobre ε . Una forma de determinar la normalidad en los errores estimados es mediante el gráfico normal Q-Q que incluye los datos de crudos y productos destilados (Fig. 3). Si la mayoría de los puntos están aproximadamente sobre la recta se establece que los errores provienen de una distribución normal, como lo muestra la figura 3. Por lo anterior, es razonable

suponer que sigue una distribución normal. Sin embargo, se realizaron las pruebas estadísticas de Shapiro-Wilk y la de Lilliefors dando los p-valores 0,395 y 0,7323, respectivamente, por lo que no rechaza la hipótesis nula de que los errores son normales apoyando así el supuesto de normalidad en los errores ϵ' .

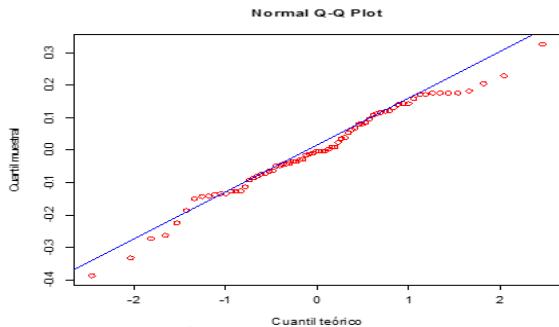


Figura 3. Normalidad en los errores estimados para petróleo crudo y productos destilados.

Es importante mencionar que la linealización del modelo original propuesto fue posible al supuesto de que los errores son multiplicativos. Otra forma de encontrar los parámetros del modelo potencia es aplicando métodos iterativos. De esta manera, el modelo propuesto fue una primera aproximación a la tendencia de los datos absorbancia contra concentración. En consecuencia, el modelo de regresión no lineal ajustado para la calibración del equipo queda según lo descripto en la ecuación 4.

$$\text{Concentración (mg} \cdot \text{L}^{-1}) = 0,0348304 \cdot (10^{\frac{(\text{Log(Absorbancia}) + 0,05201)}{0,61951}})$$

En la tabla 5 y figura 4, se muestran los resultados de las absorbancias y las concentraciones de las muestras de petróoles crudos, refinados y extractos tanto para la curva construida a partir del patrón como para el modelo propuesto.

Tabla 5. Concentraciones de muestras problemas calculadas según la curva patrón y el modelo propuesto.

Muestra	Concentración esperada	Concentración Patrón (mg•L ⁻¹)	Concentración Propuesto (mg•L ⁻¹)	Muestra	Concentración esperada	Concentración Patrón (mg•L ⁻¹)	Concentración Propuesto (mg•L ⁻¹)
Crudo Pesado	1000	970 ± 11	980 ± 17	Suelo/Crudo Pesado	5400	5200 ± 37	5 350 ± 31
Crudo Pesado	1500	1300 ± 11	1359 ± 20	Suelo/Crudo Pesado	300	230 ± 07	259 ± 15
Crudo Mediano	500	490 ± 29	471 ± 21	Suelo/Crudo Mediano	5000	4300 ± 09	4905 ± 31
Crudo Mediano	1200	1 190 ± 08	1139 ± 25	Suelo/Crudo Mediano	600	510 ± 11	560 ± 30
Diésel	2000	1960 ± 09	1989 ± 21	Suelo/Diésel	850	800 ± 28	830 ± 32
Diésel	2500	2 400 ± 09	2459 ± 20	Suelo/Diésel	5800	5500 ± 08	5635 ± 23
Gasóleo	800	750 ± 10	760 ± 25	Suelo/Gasóleo	1100	1080 ± 08	1080 ± 17
Gasóleo	1700	1 650 ± 10	1 679 ± 10	Suelo/Gasóleo	2300	2 250 ± 07	2 249 ± 25

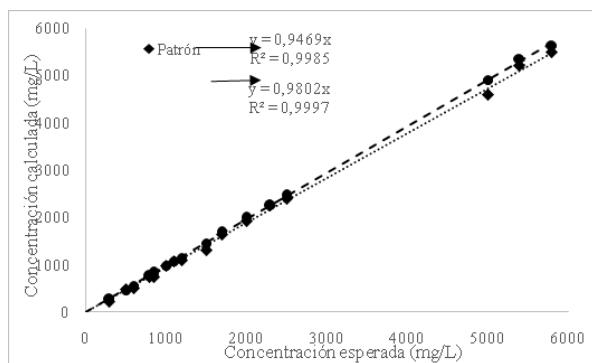


Figura 4. Relación entre concentraciones teóricas y encontradas según el patrón y el modelo propuesto.

Al analizar las muestras presentadas en la tabla 5 se encontró con bajos errores en ambos casos ($CV < 5\%$), esto permitió comparar los valores encontrados entre la curva patrón y el modelo, en los cuales se encontraron diferencias significativas, siendo este último quien más se acercaba a los valores teóricos (R^2 , ver figura 4). Debido a lo anterior, se plantea la hipótesis que el modelo propuesto es mucho exacto ya que tiene mayor número de hidrocarburos agregados con respecto al patrón, lo cual podría dar mayor exactitud a los diagnósticos ambientales. También es notable que en las muestras de extractos de suelos contaminados experimentalmente las incertidumbres son mayores, lo cual concuerda con la literatura, ya que esta menciona que la interacción analito matriz tiene influencia en la eficiencia de extracción [31].

Conclusiones

Los resultados del estudio del comportamiento de diferentes los diferentes derivados del petróleo en el infrarrojo (2940 cm^{-1}) permitió ajustar un modelo no lineal

y establecer una curva patrón validada estadísticamente, con lo anterior se ahorran gastos de operación en la determinación de hidrocarburos totales presentes en la muestra independientemente del derivado del petróleo que se encuentre analizando, es importante mencionar que también se contribuye en la disminución en la generación de residuos peligrosos. También, se encontró que la saturación del detector en el equipo tiene lugar en concentraciones mayores de 5000 mg·L⁻¹ por lo que se debe presentar diferentes factores de dilución.

Referencias

- [1] Eguiluz-de Antuñano, S., Blickwede, J., & Rosenfeld, J. Laramide Deformation in the Burgos Basin, Northeastern Mexico. The Paleogene of the Gulf of Mexico and Caribbean Basins: Processes, Events, and Petroleum Systems: 27th Annual, (2007) 688-702. doi:10.5724/gcs.07.27.0688.
- [2] Talukdar, S. C., EH, G., Jones, R. H., Galindo, A., Romero, M. A., Wawrzyniec, T. F., ... & Dunlap, D. B. Hydrocarbon source and charge in the Neogene in the Macuspana and Veracruz Basins, Mexico. Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions Vol. 52 (2002) Pages 925-934. <http://archives.datapages.com/data/gcags/data/052/052001/0925.htm#purchaseoptions>
- [3] Giles, H. N., and S. J. Rand. "Significance of tests for petroleum products." 2003: 108-118. doi:10.1520/mnl1_7th-eb.
- [4] Morales-Bautista, C. M., H. Adams, R., Guzmán-Osorio, F., & Marín-García, D. Dilution-Extrapolation Hydrometer Method for Easy Determination of API Gravity of Heavily Weathered Hydrocarbons in Petroleum Contaminated Soil. EER, Vol. 3 (1) (2013). 115-124. doi:10.5539/eer.v3n1p115.
- [5] Martínez, A. R., & McMichael, C. L. Petroleum reserves: new definitions by the society of petroleum engineers and the world petroleum congress. J. of Petr. Geo., Vol. 22 (2), (1999). 133-140. doi:10.1111/j.1747-5457.1999.tb00464.x.
- [6] Ferrer-Sánchez, M. I., Bautista-Margulis, R. G., López-Hernández, E. S., Vázquez-Botello, A., López-Ocaña, G., Juárez-García, M., & Ramírez-Alejandro, A. A. (2014). Environmental restoration and management of the Seco River in Tabasco, Southern coast of the Gulf of Mexico. Water Pollution XII, 182, (2014) p365. doi:10.2495/wp140321
- [7] Guzmán-Osorio, F. J., & Adams, R. H. Mitigation of water repellency in the treatment of contaminated muds using the chemical-biological stabilization process. Int. J. Environ. Sci. Technol., Vol. 12 (6) (2014). 2071-2078. doi:10.1007/s13762-014-0606-z.
- [8] Marín-García, D. C., Adams, R. H., & Hernández-Barajas, R. Effect of crude petroleum on water repellency in a clayey alluvial soil. Int. J. Environ. Sci. Technol., Vol. 13 (1), (2015). 55-64. doi:10.1007/s13762-015-0838-6.
- [9] Adams, R. H., Kanga-Leyva, K., Guzmán-Osorio, F. J., & Escalante-Espinosa, E. Comparison of moisture management methods for the bioremediation of hydrocarbon contaminated soil. A. J. of Bio., Vol. 10 (3), (2013). 394-404. DOI: 10.5897/AJB09.1868.
- [10] Hernández-Rivera, M., Ojeda-Morales, M., Martínez-Vázquez, J., Villegas-Cornelio, V., & Córdova-Bautista, Y. Optimal parameters for in vitro development of the hydrocarbonoclastic microorganism *Proteus* sp. J. Soil Sci. Plant Nutr., Vol. 11 (1), (2011). 29-43. doi:10.4067/s0718-95162011000100003.
- [11] Companioni-Damas, E. Y., Núñez-Clemente, A. C., Cora-Medina, M. O., Rosabal-Rodríguez, M., González-Bravo, L., Marbot-Ramada, R. & Díaz-Díaz, M. A. Hidrocarburos antropogénicos en sedimentos del litoral noreste de La Habana. C.Mar. Vol. 37 (2), (2011). 227-235. <http://dx.doi.org/10.7773/cm.v37i2.1887>
- [12] Kim, M., Lee, Y.-H., & Han, C. Real-time classification of petroleum products using near-infrared spectra. Comp. & Chem. Eng., Vol. 24 (2-7) (2000). 513-517. doi:10.1016/s0098-1354(00)00522-6.
- [13] Yen, T. F., Wu, W. H., & Chilingar, G. V. A Study of the Structure of Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Infrared Spectroscopy. Ener. S., Vol. 7 (3), (1984). 203-235. doi:10.1080/00908318408908084.
- [14] Morales-Bautista, C. M., Adams, R. H., Hernández-Barajas, J. R., Lobato-García, C. E., & Torres-Torres, J. G. Characterization of fresh and weathered petroleum for potential impacts to soil fertility. International Journal of Environmental Science and Technology, Vol.13 (11), (2016). 2689-2696.. doi:10.1007/s13762-016-1097-x.
- [15] Wilt, B. K., Welch, W. T., & Rankin, J. G. Determination of Asphaltenes in Petroleum Crude Oils by Fourier

- Transform Infrared Spectroscopy. Energy Fuels, Vol.12 (5), (1998) 1008-1012. doi:10.1021/ef980078p.
- [16] Pasquini, C., & Bueno, A. F. Characterization of petroleum using near-infrared spectroscopy: Quantitative modeling for the true boiling point curve and specific gravity. Fuel, Vol. 86 (12-13), (2007). 1927-1934. doi:10.1016/j.fuel.2006.12.026.
- [17] Meléndez, L. V., Lache, A., Orrego-Ruiz, J. A., Pachón, Z., & Mejía-Ospino, E. Prediction of the SARA analysis of Colombian crude oils using ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods. J. of Petr. Scie. and Eng., Nos. 90-91, (2012). 56-60. doi:10.1016/j.petrol.2012.04.016.
- [18] Díaz-Ramírez, I. J., Escalante-Espinosa, E., Favela-Torres, E., Gutiérrez-Rojas, M., & Ramírez-Saad, H. Design of bacterial defined mixed cultures for biodegradation of specific crude oil fractions, using population dynamics analysis by DGGE. Intern. Biodet. & Biodeg., Vol. 62 (1), (2008) 21-30. doi:10.1016/j.ibiod.2007.11.001.
- [19] Lambert, P., Fingas, M., & Goldthorp, M. An evaluation of field total petroleum hydrocarbon (TPH) systems. J. of H. Mat., Vol.83 (1-2), (2001). 65-81. doi:10.1016/s0304-3894(00)00328-9.
- [20] Adams, R. H., & Guzmán-Osorio, F. J. Evaluation of land farming and chemico-biological stabilization for treatment of heavily contaminated sediments in a tropical environment. Int. J. of Env. S. & T., Vol. 5 (2), (2008). 169-178. DOI 10.1007/BF03326010.
- [21] Echeverría, J., & Cantillo, B. Instrumentos económicos para la gestión del agua. Rev. de C. Amb., Vol. 45 (1) (2013). 13-22. doi:10.15359/rca.45-1.2.
- [22] Montgomery, D.C., Peck, E.A.y Vining, G. Introducción al análisis de regresión lineal. Tercera edición. Editorial CECSA., México. 2005. Doi:10.4272/978-84-9745-167-3.ch6.
- [23] Mokhatab, S., & Towler, B. Manning FS, Thompson RE. Oilfield Processing of petroleum, Vol. 1,Natural Gas, Published (1991) 408., ISBN: 0-87814-342-2; Vol. 2, Crude Oil, Published (1995), 434, ISBN: 0-87814-354-8. Tulsa, OK: PennWell Publishing Company. Energy, Vol. 31(12), (2006) 2253-2255. doi:10.1016/j.energy.2005.10.009.
- [24] Yuan, W., Hansen, A. C., & Zhang, Q. Predicting the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels. Fuel, Vol. 88(6), (2009). 1120-1126. doi:10.1016/j.fuel.2008.11.011.
- [25] Weisberg, S. Applied Linear Regression. Wiley Series in Probability and Statistics. University of Minnesota. 2005. doi:10.1002/0471704091.
- [26] Tierney, L.: The R Statistical Computing Environment. Statistical Challenges in Modern Astronomy V. Springer New York. (2012). doi:10.1007/978-1-4614-3520-4_41.
- [27] Nadkarni, R. Guide to ASTM Test Methods for the Analysis of Petroleum Products and Lubricants, 2nd Edition. USA (2007). doi:10.1520/mnl44-2nd-eb.
- [28] Trujillo-Narcía, A., Rivera-Cruz, M. D. C., Lagunes-Espinoza, L. D. C., Palma-López, D. J., Sánchez-Soto, S., & Ramírez-Valverde, G.: Parámetros biológicos de la restauración de suelos contaminados por petróleo crudo. Ecosistemas y recursos agropecuarios, Vol.1(2), (2014)107-122.
- [29] Paradis, E., Claude, J., & Strimmer, K., APE: analyses of phylogenetics and evolution in R language. Bioinformatics, Vol. 20(2), (2004) 289-290.
- [30] Healy, K. Book Review: An R and S-PLUS Companion to Applied Regression. Sociological Methods & Research, Vol. 34(1), (2005) 137-140.
- [31] Martínez-Chávez, C. G., Morales-Bautista, C. M., & Alor-Chávez, M. D. J.: Extracción de hidrocarburo pesado en suelo arenoso. Avances en Ciencias e Ingeniería, Vol. 8(1), (2017) 9-16.

Recibido el 28 de Junio de 2017

En forma revisada el 22 de Febrero de 2018



UNIVERSIDAD
DEL ZULIA

REVISTA TECNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD DEL ZULIA

Vol. 41. N°3, Septiembre - Diciembre 2018 _____

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada el
31 de Agosto de 2018, por el **Fondo Editorial Serbiluz,**
Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela*

www.luz.edu.ve
www.serbi.luz.edu.ve
produccioncientifica.luz.edu.ve