



Universidad De San Carlos De Guatemala
Facultad De Ingeniería
Escuela De Ingeniería Química

**EVALUACIÓN DE UN MÉTODO POR ESPECTROSCOPIA
UV-VIS PARA LA DETECCIÓN DE CONTAMINANTES
ORGÁNICOS EN AGUA**

Ana Graciela Arévalo Hidalgo

Asesorado por: Inga. Mayra del Rosario Villatoro Del Valle

Guatemala, octubre de 2006.

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**EVALUACIÓN DE UN MÉTODO POR ESPECTROSCOPIA
UV-VIS PARA LA DETECCIÓN DE CONTAMINANTES
ORGÁNICOS EN AGUA**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA
POR

ANA GRACIELA ARÉVALO HIDALGO

ASESORADO POR: INGA. MAYRA DEL ROSARIO VILLATORO DEL VALLE

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

GUATEMALA, OCTUBRE DE 2006

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
VOCAL I	Inga. Glenda Patricia García Soria
VOCAL II	Lic. Amahán Sánchez Álvarez
VOCAL III	Ing. Julio David Galicia Celada
VOCAL IV	Br. Kenneth Issur Estrada Ruiz
VOCAL V	Br. Elisa Yazminda Vides Leiva
SECRETARIA	Inga. Marcia Ivonne Véliz Vargas

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
EXAMINADOR	Ing. Williams Guillermo Álvarez Mejía
EXAMINADOR	Ing. César Alfonso García Guerra
EXAMINADORA	Inga. Lorena Victoria Pineda Cabrera
SECRETARIA	Inga. Marcia Ivonne Véliz Vargas

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

Cumpliendo con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

EVALUACIÓN DE UN MÉTODO POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS PARA LA DETECCIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN AGUA,

tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química, el 22 de marzo de 2006.

Ana Graciela Arévalo Hidalgo

ACTO QUE DEDICO A:

DIOS

Por todas las bendiciones que derrama sobre mí día a día, por las oportunidades que me ha brindado, porque me ha iluminado en todo momento y ha cuidado de mi familia y de mí. Porque sin ti no soy nada y contigo todo.

MIS PADRES

**BRAULIO AGUSTO ARÉVALO DUBÓN Y
ANA MARÍA HIDALGO JOMELL DE ARÉVALO**

Por la valiosa educación que me brindaron, por todos sus sacrificios, por ser los ángeles en mi vida. Esto es por ustedes y para ustedes, gracias padres, los amo muchísimo.

MI NOVIO

EMERSON ANIBAL BAUTISTA ALARCÓN

Por toda tu ayuda y comprensión, porque estoy donde estoy por ti, gracias por tu compañía y amor y por hacerme feliz cada día. Allí me quiero quedar.

MIS HERMANOS

**BRAULIO AUGUSTO, ESTUARDO VINICIO Y JOSÉ
RICARDO**

Por su cariño y apoyo incondicional, porque a pesar de las diferencias siempre nos tendremos los unos a los otros y por la hermosa familia que formamos juntos.

MIS ABUELITOS

MARTHA GRACIELA DUBÓN VDA. DE ARÉVALO, RAFAELA JOMELL BARRIENTOS, AUGUSTO ARÉVALO (QEPD) Y EMETERIO HIDALGO (QEPD)

Por su fortaleza, porque aunque estén lejos sé que están conmigo.

MIS TÍOS Y TODA MI FAMILIA

Especialmente a mi Tía Sandra, Tío Mynor, Tía Sigrid, Tía Irma y a mi Tío Edgar que en paz descanse, por todo su cariño a pesar de las distancias.

A MI SEGUNDA FAMILIA

ANIBAL BAUTISTA, MARÍA FULVIA ALARCÓN DE BAUTISTA Y JENNIFER MARIFULVIA

Por cuidarme y brindarme cariño y posada, y porque se que puedo contar con ustedes en todo momento.

MIS AMIGOS

Muy especialmente a Yadira ¡sí se puede amiga! y a Mauricio, Mónica, Ginger, Sarah, Silvia, Flavia, Dulce y Paola por hacer más feliz mi vida, por los inolvidables momentos que viví con ustedes y porque es mejor la calidad que la cantidad.

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA

Mi querida universidad, la mejor Universidad de Guatemala. Es un orgullo y un honor ser sancarlista.

AGRADECIMIENTOS A:

- ING. CESAR GARCÍA** Por su valiosa asesoría y revisión de este trabajo de graduación.
- ING. WILLIAMS G. ALVAREZ** Por su apoyo y entrega a la Escuela de Ingeniería Química.
- INGA. LORENA PINEDA** Por permitir que este trabajo de graduación fuera posible y culminara exitosamente.
- DR. OSCAR CÓBAR** Por su apoyo en la temática de este trabajo de graduación.
- ING. OSCAR LARA** Por la asesoría brindada.
- PERSONAL DEL LABORATORIO TÉCNICO DEL MINISTERIO DE ENERGIA Y MINAS** Por la oportunidad de realizar este trabajo en su totalidad, en especial a Hugo, por su ayuda, Fredy, Edgar, Roderico y David por su amistad y apoyo.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	V
LISTA DE SÍMBOLOS.....	IX
GLOSARIO.....	XI
RESUMEN.....	XV
OBJETIVOS.....	XVII
INTRODUCCIÓN.....	XIX
1. ANTECEDENTES.....	1
2. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA.....	9
3. MARCO TEÓRICO.....	11
3.1. Espectroscopía.....	11
3.2. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS).....	12
3.2.1. Tipos de electrones absorbentes.....	13
3.2.2. Especies absorbentes.....	15
3.2.3. Medición de transmitancia y absorbancia.....	19
3.3. Aspectos cuantitativos de las mediciones de absorción.....	21
3.3.1. Ley de Lambert – Beer.....	21
3.3.2. Absortividad y absorptividad molar.....	22
3.3.3. Curva de calibración.....	23
3.3.4. Limitaciones a la aplicabilidad de la Ley de Beer.....	24
a. Limitaciones propias de la Ley de Beer.....	24
b. Desviaciones químicas aparentes.....	25
c. Desviaciones instrumentales aparentes con radiación policromática.....	25

4.	FASE DE INVESTIGACIÓN.....	31
4.1.	Metodología.....	31
4.1.1.	Recursos.....	31
	1) Humanos.....	31
	2) Materiales.....	31
	i) Materias primas.....	31
	ii) Reactivos.....	32
	iii) Cristalería.....	32
	iv) Equipo.....	32
	v) Físicos.....	32
4.1.3.	Procedimiento experimental.....	33
	1) Método.....	33
	2) Soluciones estándar.....	33
	3) Calibración.....	34
	4) Muestras.....	35
	5) Determinación de hidrocarburos.....	36
4.2.	Resultados.....	37
4.3.	Discusión de resultados.....	41
5.	FASE DE SERVICIO TÉCNICO PROFESIONAL.....	53
5.1.	Metodología.....	53
5.2.	Resultados.....	53
5.3.	Discusión de resultados.....	54
6.	FASE DE ENSEÑANZA APRENDIZAJE.....	57
6.1.	Metodología.....	57
6.2.	Resultados.....	57
6.3.	Discusión de resultados.....	58

CONCLUSIONES.....	61
RECOMENDACIONES.....	63
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
BIBLIOGRAFÍA.....	67
APÉNDICES.....	69
ANEXOS.....	109

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1. Espectro electromagnético.....	12
2. Comportamiento de un haz incidente sobre una celda.....	19
3. Diagrama esquemático del aparato usado para métodos analíticos basados en la absorción de energía radiante.....	20
4. Curva característica de calibración de un espectrofotómetro.....	23
5. Gráfica de la desviación relativa de la concentración causada por un error fotométrico de 1%, en función del porcentaje de transmitancia (abscisas inferiores) y de la absorbancia (abscisas superiores).....	27
6. Curvas de error para diversas categorías de incertidumbres instrumentales.....	28
7. Curvas experimentales que relacionan las incertidumbres de concentración relativas con la absorbancia de dos espectrofotómetros (a) con un instrumento de bajo costo y (b) un instrumento para investigación.....	29
8. Curva de calibración para petróleo.....	99
9. Curva de calibración para bunker C.....	100
10. Curva de calibración para diesel 2D.....	100
11. Curva de calibración para kerosina Jet A1.....	101
12. Gráfica de transmitancia en función de la concentración para las muestras petróleo analizadas.....	101

13. Gráfica de transmitancia en función de la concentración para las muestras bunker C analizadas.....	102
14. Gráfica de transmitancia en función de la concentración para las muestras diesel analizadas.....	102
15. Gráfica de transmitancia en función de la concentración para las muestras kerosina analizadas.....	103
16. Barrido espectral para la solución madre de diesel	103
17. Espectrofotómetro HACH DR/2010.....	105
18. Disoluciones estándar para elaborar la curva de calibración.....	105

TABLAS

I. Características de transiciones electrónicas entre orbitales σ , π y η ...	15
II. Características de absorción de algunos cromóforos comunes.....	18
III. Resultados de la cuantificación de hidrocarburos en agua a partir de los cromóforos presentes en las muestras contaminadas con petróleo, bunker, diesel y kerosina, analizadas a una longitud de 450 nm.....	38
IV. Porcentaje de cromóforos presentes en las muestras contaminadas con petróleo crudo, $\lambda = 450$ nm.....	39
V. Porcentaje de cromóforos presentes en las muestras contaminadas con bunker, $\lambda = 450$ nm.....	39
VI. Porcentaje de cromóforos presentes en las muestras contaminadas con diesel, $\lambda = 450$ nm.....	40
VII. Porcentaje de cromóforos presentes en las muestras contaminadas con kerosina, $\lambda = 450$ nm.....	40
VIII. Tabulación de los cálculos del análisis de varianza.....	82

IX.	Preparación de la solución estándar A (solución madre) para cada analito analizado.....	87
X.	Preparación de las soluciones estándar para realizar la curva de calibración para petróleo crudo.....	87
XI.	Lecturas de absorbancia de las soluciones estándar de petróleo.....	87
XII.	Preparación de las soluciones estándar para realizar la curva de calibración para bunker.....	88
XIII.	Lecturas de absorbancia de las soluciones estándar de bunker.....	88
XIV.	Preparación de las soluciones estándar para realizar la curva de calibración para diesel.....	88
XV.	Lecturas de absorbancia de las soluciones estándar de diesel.....	89
XVI.	Preparación de las soluciones estándar para realizar la curva de calibración para kerosina.....	89
XVII.	Lecturas de absorbancia de las soluciones estándar de kerosina....	89
XVIII.	Cálculo de la concentración de la solución madre para realizar la curva de calibración.....	91
XIX.	Cálculo de la concentración de las soluciones estándar de petróleo	91
XX.	Cálculo de la concentración de las soluciones estándar de bunker...	92
XXI.	Cálculo de la concentración de las soluciones estándar de diesel....	92
XXII.	Cálculo de la concentración de las soluciones estándar de kerosina	92
XXIII.	Cálculo de la concentración experimental de cromóforos en TCE presentes en las muestras contaminadas con petróleo.....	93
XXIV.	Cálculo de la concentración experimental de cromóforos en TCE presentes en las muestras contaminadas con bunker.....	93
XXV.	Cálculo de la concentración experimental de cromóforos en TCE presentes en las muestras contaminadas con diesel.....	93
XXVI.	Cálculo de la concentración experimental de cromóforos en TCE presentes en las muestras contaminadas con kerosina.....	94

XXVII.	Cálculo de la densidad de diesel y kerosina utilizadas para contaminar las muestras	94
XXVIII.	Cálculo de la concentración teórica de cromóforos en TCE de las muestras contaminadas con petróleo.....	94
XXIX.	Cálculo de la concentración teórica de cromóforos en TCE de las muestras contaminadas con bunker.....	95
XXX.	Cálculo de la concentración teórica de cromóforos en TCE de las muestras contaminadas con diesel.....	95
XXXI.	Cálculo de la concentración teórica de cromóforos en TCE de las muestras contaminadas con kerosina.....	95
XXXII.	Cálculo del porcentaje de cromóforos presentes en las muestras contaminadas con petróleo, $\lambda = 450 \text{ nm}$	96
XXXIII.	Cálculo del porcentaje de cromóforos presentes en las muestras contaminadas con bunker, $\lambda = 450 \text{ nm}$	96
XXXIV.	Cálculo del porcentaje de cromóforos presentes en las muestras contaminadas con diesel, $\lambda = 450 \text{ nm}$	96
XXXV.	Cálculo del porcentaje de cromóforos presentes en las muestras contaminadas con kerosina, $\lambda = 450 \text{ nm}$	97
XXVI.	Cálculo de la las concentraciones de cromóforos en agua para cada contaminante analizado.....	97
XXVII.	Cálculo del porcentaje de transmitancia de cada muestra analizada.....	97
XXXVIII.	Cálculo del error típico de estima de la absorbancia en función de la concentración.....	98
XXXIX.	Cálculo del error típico de estima de la concentración en función de la absorbancia.....	98
XXXX.	Análisis de varianza de los distintos contaminantes analizados.....	98

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
λ	Longitud de onda
mg	Miligramos
l	Litro
mg/l	Miligramos por litro
ppm	Partes por millón, equivalentes a mg/l
ml	Mililitro
P	Potencia radiante
A	Absorbancia
b	Longitud de paso óptico
ϵ	Absortividad molar, la cual tiene unidades de $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
ηm	Nanómetro
C	Concentración de hidrocarburos en unidades de ppm
P	Peso de hidrocarburos
V	Volumen
R	Coefficiente de correlación
Ct	Concentración teórica de hidrocarburos presentes en la muestra analizada
Ce	Concentración experimental de hidrocarburos determinada con el método de extracción con TCE
m	Masa
ρ	Densidad
η	Porcentaje de eficacia del método
UV-VIS	Luz ultravioleta visible
TCE	1,1,1-tricloroetano

GLOSARIO

Afluente	El agua captada por un ente generador.
°API	Escala que se relaciona en proporción inversa a la densidad relativa o peso específico a 60°/60°F, representa la densidad determinada a temperatura ambiente con hidrómetros especiales, corregidos a 60°F.
Absorbancia	Se define como el logaritmo (de base 10) negativo de la transmitancia.
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.
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.
Concentración	Expresión de la cantidad de soluto disuelto en una cantidad determinada de un solvente.

Cromóforo	Grupo orgánico funcional no saturado que absorbe en las regiones ultravioleta o visible. Experimentalmente, se definen como los compuestos que son extraídos de la muestra con TCE, no son adsorbidos en silica gel y absorben energía a un número de onda de 450 nm.
Cuerpo receptor	Embalse natural, lago, laguna, río, quebrada, manantial, humedal, estuario, estero, manglar, pantano, aguas costeras y aguas subterráneas donde se descargan aguas residuales.
Efluente	Aguas residuales descargadas por un ente generador.
Ente generador	Persona individual o jurídica, pública o privada, responsable de generar o administrar aguas residuales, y cuyo efluente final se descarga a un cuerpo receptor.
Espectroscopía	Procedimiento analítico que se fundamenta en la medición de la cantidad de energía radiante que absorbe un sistema químico en función de la longitud de onda de la radiación, basada en la interacción materia – radiación electromagnética.
Espectrofotómetro	Aparato que mide la cantidad de luz absorbida por una sustancia en disolución y compara intensidades espectrales con respecto a una longitud de onda.

Extracción	Método de recuperación, basado en la Ley de reparto de sustancias disueltas en agua o en otro solvente por adición de un solvente inmiscible, en el cual las sustancias son más solubles que en el agua.
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.
Luz monocromática	Implica que se trata de energía de una sola frecuencia o, expresado con menos precisión, de una misma longitud de onda.
Medición	Conjunto de operaciones que tiene por objeto determinar el valor de una magnitud.
Muestra compuesta	Son las que se obtienen mezclando muestras simples en volúmenes proporcionales al gasto o flujo de descarga medido en el sitio y momento del muestreo.
Muestra simple	Es aquella muestra individual tomada en un corto período, de forma tal, que el tiempo empleado en su extracción sea el transcurrido para obtener el volumen necesario.
Muestreo	Es el proceso de separar una pequeña porción (muestra) del total, de tal manera que represente el carácter y calidad de la masa de la cual se tomó.

Parámetro	Variable que se utiliza como referencia para determinar la calidad del agua.
Poder de radiación	También llamado flujo de radiación, es la velocidad a la cual la energía radiante es transportada por un rayo de luz, en términos más simples es la intensidad de la luz.
Solución	Sistema disperso formado por interposición de partículas de una sustancia, fase dispersa o soluto, entre las de la fase dispersante o solvente.
Solución estándar	Solución de concentración conocida preparada a partir de un patrón primario.
Solución madre	Corresponde a la solución de máxima concentración en un análisis. Es a partir de esta disolución que se preparan las disoluciones de trabajo.
Transmitancia	Es la relación entre el poder de radiación, P , transmitido por una muestra, y el poder de radiación, P_0 , que incide sobre la misma.
Verificación de la calibración	Una verificación periódica de que no han cambiado las condiciones del instrumento en una forma significativa.

RESUMEN

El objeto del presente trabajo final de graduación, realizado en el laboratorio técnico del Ministerio de Energía y Minas, es evaluar un método espectroscópico ultravioleta-visible (UV-VIS), para detectar contaminantes orgánicos en agua, específicamente hidrocarburos en agua a través de sus cromóforos presentes, es decir de sus grupos absorbentes a una longitud de onda de 450 nm, analizando de manera individual distintos derivados del petróleo en agua; para poder así darle funcionalidad al equipo de espectroscopía ultravioleta HACH DR/2010 con el que actualmente cuenta dicho laboratorio.

Este método con eficiencia de recursos materiales, humanos e infraestructura, permite cuantificar, a una determinada longitud de onda, el contenido de hidrocarburos en muestras de agua, basado en la extracción líquido-líquido de los compuestos orgánicos no polares de la muestra, principalmente, hidrocarburos de origen del petróleo por su afinidad al solvente 1,1,1-tricloroetano (TCE).

Los grupos cromóforos presentes en los hidrocarburos disueltos en TCE se determinan cuantitativamente, por comparación de la medida de absorbancia a una longitud de onda de 450 nm (correspondiente a la región media ultravioleta visible del espectro electromagnético), con una curva de calibración preparada con el aceite que contamina las muestras de agua, en este caso diesel, kerosina, bunker y petróleo crudo.

Para evaluar el método, se contaminaron artificialmente muestras de agua desmineralizada con petróleo y combustibles derivados del petróleo. Se cuantificaron los grupos cromóforos presentes en las muestras y se concluyó que el método permite detectar cualitativamente, de manera presuntiva, la presencia de grupos de hidrocarburos aromáticos, olefinas conjugadas y heteroátomos como el oxígeno y el azufre; pero debido a que las lecturas se realizan a una longitud de onda de 450 nm, el método no permite detectar hidrocarburos totales, sino grupos absorbentes a esa longitud, y para una identificación completa el método evaluado necesita el soporte y apoyo de otros datos analíticos.

Se demostró también la proporcionalidad entre la absorbancia y la concentración de grupos cromóforos absorbentes, que enuncia la Ley de Lambert-Beer y; la necesidad de elaborar la curva de calibración con el combustible o aceite característico en estudio.

De esa manera, se habilitó nuevamente el equipo de espectroscopía HACH DR/2010 del departamento de laboratorio del Ministerio de Energía y Minas, comprobándose que a pesar de su desuso, el equipo continúa vigente, dejando una metodología detallada para el uso del equipo con el método evaluado.

OBJETIVOS

- **General**

Evaluar un método espectroscópico UV-VIS para detectar hidrocarburos en agua utilizando el espectrofotómetro HACH DR/2010.

- **Específicos**

1. Determinar cuantitativamente el porcentaje de grupos cromóforos presentes en muestras de agua desmineralizada contaminada con petróleo, bunker, diesel y kerosina, a una longitud de onda de 450 nm, establecida por el método.
2. Estimar cualitativamente, de manera presuntiva, los hidrocarburos presentes en muestras de agua desmineralizada contaminada con los combustibles característicos en estudio.
3. Analizar estadísticamente los datos, para establecer la eficacia y fiabilidad de los resultados obtenidos.
4. Habilitar el equipo de espectroscopía ultravioleta-visible HACH DR/2010 perteneciente al laboratorio técnico del Ministerio de Energía y Minas.

5. Elaborar un documento que contenga la metodología para analizar hidrocarburos en agua a partir de la técnica UV-VIS, incluida la técnica de muestreo de hidrocarburos en agua.

INTRODUCCIÓN

La firme demanda de energía en el mundo moderno ha determinado el uso intensivo del petróleo, y sus derivados, como fuente de energía. Muchos de sus componentes son empleados como materias primas básicas en las industrias químicas y petroquímicas. Este aumento en la explotación del petróleo ha determinado la aparición de crecientes fuentes de contaminación, por ejemplo, derrames accidentales desde buques petroleros, extracción y el procesamiento del petróleo y sus derivados, etc.

La importancia de la contaminación producida por estos compuestos está determinada por sus características mutagénicas, carcinogénicas y tóxicas. Además, su propiedad de escasa solubilidad dificulta aún más la biodegradación natural.

El propósito del presente trabajo de graduación es evaluar un método para analizar hidrocarburos en agua a partir de la técnica de espectroscopía UV-VIS, método que permita habilitar el espectrofotómetro HACH DR/2010 del laboratorio técnico del Ministerio de Energía y Minas.

La evaluación del método se desglosó en el estudio de cuatro combustibles, petróleo, bunker, diesel y kerosina, tomando en consideración las técnicas de muestreo de hidrocarburos en agua, evaluando así las lecturas de absorbancia de los grupos cromóforos presentes en cada aceite.

Tres de los objetivos del presente trabajo de graduación, se encuentran relacionados específicamente con la evaluación del método a partir de bases investigativas y experimentales, para determinar si el método permite detectar cuantitativa y cualitativamente la presencia de hidrocarburos y definir sus limitaciones; además de establecer la eficacia y fiabilidad de los datos experimentales obtenidos a partir de la aplicación del método.

Los dos objetivos restantes están relacionados específicamente con brindar un servicio técnico profesional al laboratorio técnico del Ministerio de Energía y Minas, al darle funcionalidad al equipo de espectroscopía UV-VIS HACH DR/2010 con los recursos y posibilidades actuales de la institución y elaborar un documento que contenga la metodología de determinación de hidrocarburos en agua evaluada.

1. ANTECEDENTES

Los productos derivados del petróleo, en general son mezclas complejas de hidrocarburos tipo n-alcanos, alcanos ramificados, ciclo alcanos e hidrocarburos aromáticos (mono y polibencénicos), y pueden contener metales pesados como plomo, vanadio, níquel, cobalto y hierro.

Se reconocen dos grandes grupos de hidrocarburos, los hidrocarburos alifáticos (HAL) y los hidrocarburos aromáticos (HAR), que en conjunto, para su identificación, se conocen como hidrocarburos totales. Los HAL, son sustancias de cadena abierta y también cíclicas (alcanos, alquenos, alquinos y alifáticos cíclicos) y los HAR son aquellos cuya base estructural es el anillo bencénico y dependiendo del número de anillos, pueden ser hidrocarburos monoaromáticos (MAHs), incluidos la mezcla BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xileno), y los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HAPs), los que están compuestos por dos o más anillos bencénicos condensados, como el naftaleno (2 anillos), fenantreno (3 anillos) y antraceno (3 anillos).

Los crudos son mezclas complejas de hidrocarburos con pesos y estructuras moleculares diversos que comprenden tres grupos químicos principales: parafínico, nafténico y aromático. Estos hidrocarburos van desde sustancias simples altamente volátiles hasta ceras complejas y compuestos asfálticos que no pueden ser destilados. Pueden combinarse con oxígeno, nitrógeno, azufre, vanadio, níquel, sales minerales, etc. en distintas proporciones.

Los petróleos parafínicos están compuestos por moléculas en las que el número de átomos de hidrógeno es siempre superior en dos unidades al doble del número de átomos de carbono. Las moléculas características de los petróleos asfálticos son los naftenos, que contienen exactamente el doble de átomos de hidrógeno que de carbono. Los petróleos aromáticos o de base mixta contienen hidrocarburos de ambos tipos.

Se denomina fuel pesado o bunker C a una mezcla de productos basados en los residuos procedentes de los procesos de destilación y craqueo del petróleo. Como su nombre indica, corresponde a las fracciones más pesadas de dichos procesos. Los componentes de la mezcla son principalmente hidrocarburos aromáticos alifáticos y nafténicos, con un número de carbonos entre C_{20} - C_{50} , junto con asfaltenos y cantidades más pequeñas de compuestos heterocíclicos que contienen azufre, nitrógeno y oxígeno. También contienen compuestos organometálicos debido a la presencia de éstos en el crudo original y compuestos policíclicos aromáticos (PAC) en concentraciones apreciables, que dependen de la naturaleza y cantidad de diluyentes de baja viscosidad empleados y de si el componente residual ha sido craqueado o no.

Un diesel o gasoil está compuesto principalmente por compuestos parafínicos, naftalénicos y aromáticos. El número de carbonos es bastante fijo y se encuentra entre el C_{10} y el C_{22} .

El kerosene debe ser un destilado de petróleo refinado consistente en una mezcla homogénea de hidrocarburos esencialmente libre de agua, compuestos básicos y ácidos inorgánicos, y excesivas cantidades de contaminantes particulares, es el combustible base para la elaboración del producto Jet-A1 que se utiliza en aviones a turbina.

El Jet-A1 es una mezcla de hidrocarburos donde predominan los componentes parafínicos y nafténicos, con cantidades controladas de olefinas y aromáticos.

Numerosas son las fuentes de procedencia de los hidrocarburos, entre ellas se pueden mencionar los efluentes urbanos e industriales, la explotación y transporte de petróleo crudo y sus derivados, el vaciado de sentinas de los buques, el deslastre y otras operaciones relacionadas con el tráfico marítimo y los puertos. Tanto los hidrocarburos alifáticos como aromáticos son peligrosos para el ambiente, pero particularmente los aromáticos policíclicos (HAPs) por sus niveles de toxicidad y menor degradabilidad.

En un evento de vertido en el medio acuático, componentes de los hidrocarburos pueden tomar varios caminos, incluyendo aquellos que sobrenadan y eventualmente forman emulsiones, mientras otros, especialmente los hidrocarburos aromáticos (HAR), pueden ser solubles y disolverse en el agua y quedar biodisponibles con mayor facilidad para los seres vivos.

La Legislación guatemalteca considera permisible la presencia de hasta 10 ppm de aceites y grasas para evaluar la calidad del agua (1), por lo que el método evaluado debe ser capaz de detectar hidrocarburos a concentraciones inferiores al límite establecido.

1. Acuerdo gubernativo No. 236-2006; Guatemala, 5 de mayo de 2006, de conformidad con la Ley de protección y mejoramiento del medio ambiente. "Reglamento de las descargas y reuso de aguas residuales y de la disposición de lodos", capítulo V: Parámetros para aguas residuales y valores de descarga a cuerpos receptores.

Existen diferentes métodos analíticos que permiten estudiar este tipo de contaminación, entre los que se encuentran la cromatografía gaseosa, métodos de partición gravimétrica y métodos espectroscópicos infrarrojo y ultravioleta. Cada uno de ellos tiene ventajas y limitantes, de las que se pueden señalar, en el caso de los métodos instrumentales, el elevado costo del equipamiento y la necesidad de estándares patrón de alta pureza de los hidrocarburos presentes en la contaminación.

La cromatografía gaseosa es de los métodos señalados el de mayor sensibilidad. Los métodos de partición gravimétrica y extracción presentan una baja sensibilidad (mayor que 10 mg/L). El método infrarrojo presenta valores de detección del orden de 0,2 mg/L, superior a lo requerido en el caso de las aguas de consumo, y finalmente el método espectroscópico con lecturas de 10^{-6} o incluso 10^{-7} M en solución, con una exactitud que normalmente es del 1 al 2 por 100 de la cantidad de componente presente.

Muestreo de hidrocarburos en agua (2)

La toma de muestras para su posterior análisis es una fase crítica de la metodología analítica, ya que condiciona los resultados analíticos y su interpretación.

Es muy importante cuidar que la muestra sea representativa, ya que una característica de las grasas y aceites es agruparse en las superficies de los cuerpos de agua, formando natas en determinadas zonas.

El muestreo se hace con frascos de vidrio de color ámbar de boca ancha con tapón de teflón, con una capacidad mínima de un litro; llenando bien el frasco (sin que se derrame). El cristal de color ámbar protege de las radiaciones de luz natural que pudieran degradar a este tipo de compuestos.

Para el análisis inmediato, la muestra se puede recoger en botellas de cristal de boca amplia o en el embudo separador, para fines del método en estudio.

En caso de grasas y aceites flotantes, la muestra se toma únicamente de la película superficial del agua y siempre se tomarán muestras simples, no compuestas.

En caso de aceites emulsionados, la muestra se toma de 20 a 30 cm de profundidad, cuando no haya mucha turbulencia para asegurar una mayor representatividad.

El frasco con que se muestreará debe lavarse y enjuagarse con agua y después enjuagarse con un solvente orgánico. El propósito de enjuague es el de remover algunas partículas de grasa o aceite que puedan quedar después del lavado con detergente.

Cuando el análisis no pueda efectuarse inmediatamente, se preserva la muestra a un pH de dos o menor con la adición de 5 ml de ácido clorhídrico concentrado ó 2 ml de ácido sulfúrico y en refrigeración a 4°C; se recomienda no almacenar más de 24 horas hasta un tiempo de almacenaje máximo recomendado de 28 días.

Criterios para la toma de muestras

Los puntos de colección de las muestras deberán ser seleccionados, tomando en cuenta las fuentes de contaminación, caudal y velocidad de la corriente, dilución por corrientes ramificadas, cambios en la topografía y declive del cuerpo de agua en estudio. Además, debe considerarse el objeto del muestreo.

Las muestras deben ser representativas de las condiciones que existan en el punto y hora de muestreo y tener el volumen suficiente para efectuar en él las determinaciones correspondientes.

Por regla general, se deberán tomar las muestras de agua en donde existan puntos de turbulencia, a fin de obtener muestras más representativas. Cuando no hay turbulencias, se tomará la muestra en el centro de la corriente.

Para el caso de pozos y tanques elevados se deja fluir agua de 5 a 10 minutos, con el fin de desalojar el agua estacionada en la tubería. Posteriormente se recoge la muestra en un recipiente limpio.

Para el caso de ríos, pueden tomarse varias series a diferentes profundidades y distancias entre las orillas, dependiendo de las características hidráulicas, ya que es diferente, por ejemplo, el grado de salinidad de un río tierra adentro que en la desembocadura. En muchas ocasiones habrá que hacer el muestreo de acuerdo con la hidrografía del río.

En el caso de corrientes o cuerpos receptores a los que se descarguen aguas residuales, la muestra se toma aguas arriba de la descarga, a una distancia tal, que no se manifieste influencia de ésta. En la descarga misma, lo más próximo posible a su desembocadura al cuerpo receptor, y aguas debajo de la descarga, a una distancia tal, que se considere se haya efectuado una mezcla uniforme de la descarga del cuerpo receptor, para apreciar el grado de recuperación.

Para fines de estudio del cuerpo receptor, se debe muestrear en aquellos sitios en que se aprecien cambios fuertes de sección, caídas. En los afluentes, antes de desembocar al cuerpo receptor. Dentro del cuerpo receptor, donde se aprecie una mezcla uniforme con los afluentes. En las salidas del cuerpo receptor.

En el caso de descargas de aguas residuales que fluyan libremente, en forma de chorro, se toma la muestra directamente de la descarga.

Cuando las descargas fluyan en canales o colectores, se recomienda tomar las muestras en el centro del canal o colector, de preferencia en lugares donde el flujo sea turbulento, a fin de asegurar un buen mezclado.

Para el caso especial de descargas de aguas residuales, se recomienda que las muestras sean compuestas para que representen el promedio de las variaciones de los contaminantes.

Los muestreadores pueden ser manuales o automáticos. Ambos toman la muestra directamente, pero se diferencian en el sistema de activación del mecanismo de cierre. Ambos son útiles para obtener muestras a profundidad, y se permite su empleo siempre y cuando se operen de acuerdo con las instrucciones del fabricante del equipo de muestreo, dándoles el correcto y adecuado mantenimiento, asegurándose de obtener muestras representativas de las aguas.

El almacenamiento de las muestras al igual que el muestreo debe de ser tal que no reflejen cambios en los resultados analíticos. No deben contaminarse las muestras durante el almacenamiento. Se debe impedir la descomposición de las mismas e inhibir la actuación de bacterias y la volatilización. Por esta razón se recomienda llenar el frasco hasta el tope con el agua a analizar, evitando dejar aire atrapado en su interior y así, evitando las modificaciones durante el transporte.

2. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

El laboratorio técnico del Ministerio de Energía y Minas tiene como funciones principales la caracterización de minerales y el control de calidad de hidrocarburos, además, tiene como función complementaria, no así de menos importancia, el análisis de muestras de agua para la identificación de posibles contaminantes; especialmente la presencia de hidrocarburos de origen del petróleo.

A dicho laboratorio con alguna frecuencia llegan muestras de agua, que por uno o varios motivos se cree que se encuentran contaminadas y atentan contra la vida silvestre y/o la vida humana.

Por lo tanto, resulta necesaria la evaluación de un método alternativo al método por espectroscopía infrarroja, que es el método que actualmente está destinado para el análisis de hidrocarburos en agua, como apoyo al mismo o para suplirlo cuando este no este disponible, y a la vez incorporar nuevamente el equipo de espectroscopia UV-VIS en el uso y quehacer cotidiano del laboratorio; proporcionando además una fuente de información rápida y verídica que permita identificar y cuantificar la presencia de hidrocarburos en agua.

3. MARCO TEÓRICO

Desde hace muchos años se ha usado el color como ayuda para reconocer las sustancias químicas; al reemplazar el ojo humano por otros detectores de radiación se puede estudiar la absorción de sustancias, no solamente en la zona del espectro visible, sino también en ultravioleta e infrarrojo.

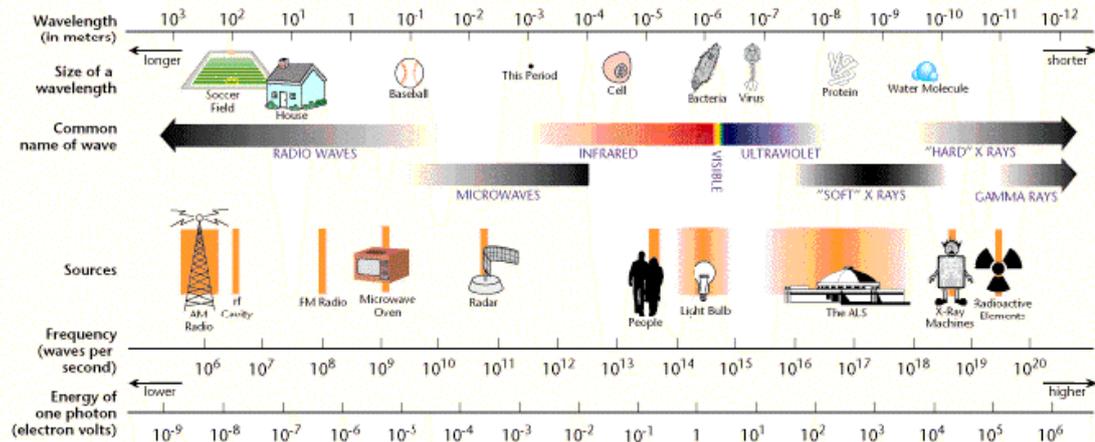
3.1. Espectroscopía

Se denomina espectroscopía a la medición de la cantidad de energía radiante que absorbe un sistema químico en función de la longitud de onda de la radiación, basada en la interacción materia – radiación electromagnética, y a las mediciones a una determinada longitud de onda.

La teoría ondulatoria de la luz propone la idea de que un haz de luz es un flujo de cuantos de energía llamados fotones; la luz de una cierta longitud de onda está asociada con los fotones, cada uno de los cuales posee una cantidad definida de energía.

La longitud de onda, λ , del movimiento ondulatorio por el cual es transmitida la energía radiante varía en un intervalo extremadamente amplio, la magnitud de esta longitud sirve como medio cómodo para clasificar las diversas formas de radiación electromagnética. En la figura 1 se muestra una representación esquemática del espectro electromagnético.

Figura 1. Espectro electromagnético



Fuente: www.ieec.fcr.es.com

3.2. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS)

La espectroscopía UV-VIS es una técnica de espectroscopía de absorción que involucra la absorción de luz ultravioleta y visible por parte de una molécula promoviendo el paso de un electrón desde un orbital molecular fundamental a un orbital excitado; es decir, que origina que un electrón sea excitado del orbital de baja energía HOMO al de energía más alta LUMO.

Se producen entonces transiciones de electrones desde niveles energéticos bajos a niveles más altos. Transiciones entre un orbital enlazante o un par de electrones libres y otro orbital incompleto antienlazante.

La separación energética entre estos orbitales moleculares corresponde a las longitudes de onda del visible. Dichas longitudes de onda se encuentran aproximadamente entre 190 y 780 nm (situadas en la zona del ultravioleta visible).

En el espectro UV-VIS normalmente sólo se aprecian 2 ó 3 grandes bandas. Las bandas son anchas porque los electrones pueden tener muchos niveles energéticos dependiendo del entorno (vibraciones y/o rotaciones), de manera que lo que se suele representar como un nivel energético en realidad son muchos subniveles y son posibles todas las transiciones. El espectrofotómetro recoge todas estas pequeñas variaciones de absorción y da una banda ancha. No se da el valor del intervalo sino de la transmitancia máxima.

3.2.1. Tipos de electrones absorbentes

Los electrones que contribuyen a la absorción por una molécula orgánica son aquellos que participan directamente en la formación del enlace entre átomos y que están además asociados a más de un átomo y los electrones no enlazantes o externos que no participan y que están localizados alrededor de átomos como el oxígeno, los halógenos, el azufre y el nitrógeno.

Las distribuciones espaciales de los electrones en las moléculas se denominan orbitales moleculares y de una manera simple se puede suponer que el orbital molecular es la suma de los orbitales atómicos enlazantes y que el número de orbitales resultante es igual al número de orbitales utilizados en la combinación.

Cuando se combinan dos orbitales atómicos, aparece un orbital molecular enlazante de baja energía y un orbital molecular antienlazante de elevada energía.

Los orbitales moleculares asociados a los enlaces sencillos se designan como orbitales sigma (σ) y los electrones correspondientes son los electrones σ , la distribución de densidad de carga de un orbital sigma es rotacionalmente simétrica alrededor del eje del enlace.

El doble enlace en un molécula orgánica contiene dos tipos de orbitales moleculares; un orbital sigma (σ) correspondiente a un par de electrones enlazantes y un orbital molecular pi (π) asociado al otro par. Los orbitales π se forman por la superposición paralela de orbitales atómicos p. Su distribución de carga se caracteriza por un plano nodal (una región de baja densidad de carga) a lo largo del eje del enlace y una densidad máxima en las regiones por encima y por debajo del plano.

Además de los orbitales σ y π , muchos compuestos orgánicos contienen electrones no enlazantes. Estos electrones que no participan se designan por el símbolo n.

Las energías de los diferentes tipos de orbitales moleculares difieren significativamente. Generalmente, el nivel de energía de un electrón no enlazante está entre los de los orbitales enlazantes y antienlazantes π y σ . Las transiciones electrónicas entre ciertos niveles de energía pueden tener lugar por absorción de radiación. La siguiente tabla presenta las características de los orbitales σ , π y n en las transiciones electrónicas.

Tabla I. Características de transiciones electrónicas entre orbitales σ , π y η

Transición	λ (nm)	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Ejemplo
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	<200	-	Hidrocarburos saturados
$\pi \rightarrow \pi^*$	200–500	$\cong 10^4$	Alquenos, alquinos aromáticos
$\eta \rightarrow \sigma^*$	160–260	$10^2 - 10^3$	H ₂ O, CH ₃ OH, CH ₃ CL
$\eta \rightarrow \pi^*$	250–600	$10 - 10^3$	Carbonilos, nitro, nitrato, carbonilo.

Fuente: Skoog, Douglas y Donald M. West. Análisis Instrumental, página 176

3.2.2. Especies absorbentes

La absorción de radiación ultravioleta o visible por una especie atómica molecular M se puede considerar que es un proceso en dos etapas, la primera implica una excitación electrónica como muestra la ecuación:



El producto de la relación entre M y el fotón $h\nu$ es una especie electrónicamente excitada que se representa por M^* .

El tiempo de vida de la especie excitada es breve (de 10^{-8} a 10^{-9} s), su existencia acaba por algunos de los diversos procesos de relajación. El tipo más común de relajación implica la conversión de la energía de excitación en calor, esto es:



La relajación puede tener lugar también por descomposición de M^* dando nuevas especies; un proceso de este tipo se llama reacción fotoquímica. Alternativamente, la relajación puede implicar reemisión de radiación fluorescente o fosforescente. Es importante señalar que el tiempo de vida de M^* es normalmente tan corto que su concentración en cualquier momento es generalmente despreciable.

- **Absorción por compuestos orgánicos**

La longitud de onda a la que absorbe una molécula orgánica depende de la fortaleza de los enlaces de sus electrones. Los electrones compartidos en los enlaces simples carbono-carbono están sujetos con tal firmeza que su excitación requiere energías que corresponden a la longitud de onda de la región ultravioleta al vacío inferior de 180 nm. No se utilizan los espectros de enlace simple para fines analíticos como resultado de las dificultades experimentales de trabajar en esta región. Estas dificultades se presentan debido a que el cuarzo y los componentes atmosféricos absorben en esta región, de modo que son necesarios espectrofotómetro al vacío con elementos ópticos de fluoruro de litio.

Los electrones de enlaces dobles y triples de moléculas orgánicas se sujetan con menos fuerza y, por tanto, se excitan mediante radiación con más facilidad; así las especies con enlaces no saturados exhiben picos de absorción útiles. Los grupos funcionales orgánicos no saturados que absorben en las regiones UV-VIS se llaman cromóforos. Estos grupos se utilizan como guía aproximada para fines de identificación, ya que se ven afectados por efectos del disolvente y otros detalles estructurales de las moléculas. Además, la conjugación entre dos o más cromóforos tiende a causar desviaciones de los máximos a longitudes de onda mayores. Por último los efectos vibratorios amplían los picos de absorción en las regiones UV-VIS, lo que dificulta la determinación exacta de un máximo de absorción.

Los compuestos orgánicos saturados que contienen heteroátomos, como el oxígeno, nitrógeno, azufre o halógenos, poseen electrones no compartidos que se pueden excitar mediante radiación en el intervalo de 170 a 250 nm.

Algunos, como los alcoholes y éteres, son disolventes comunes, de modo que su absorción en esta región impide medir la absorción de analitos disueltos en dichos compuestos a longitudes de onda menores de 180 a 200 nm. En ocasiones, la absorción en esta región se emplea para determinar compuestos que contienen halógenos y azufre.

Las medidas espectrofotométricas con radiación UV-VIS son útiles para la detección de grupos cromóforos, debido a que las moléculas grandes, incluso las más complejas, son transparentes a la radiación mayor de 180 nm, la aplicación de uno o más picos en la región de 200 a 400 nm es una clara indicación de la presencia de grupos no saturados o de átomos como los de azufre o halógenos.

Tabla II. Características de absorción de algunos cromóforos comunes

Cromóforo	Ejemplo	Disolvente	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{máx}}$	Tipo de transición
Alqueno	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}=\text{CH}_2$	n-Heptano	177	13000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Alqueno conjugado	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	n-Heptano	217	21000	
Alquino	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	n-Heptano	178 196 225	10000 2000 160	$\pi \rightarrow \pi^*$ - -
Carbonilo	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$	n-Hexano	186 280	1000 16	$n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow n^*$
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH} \end{array}$	n-Hexano	180 293	larga 12	$n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$
Carboxilo	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{COH} \end{array}$	Etanol	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
Amido	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CNH}_2 \end{array}$	Agua	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
Azo	$\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$	Etanol	339	5	$n \rightarrow \pi^*$
Nitro	CH_3NO_2	Isooctano	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
Nitroso	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	Éter etílico	300	100	-
			665	20	$n \rightarrow \pi^*$
Nitrato	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	Dioxano	270	12	$n \rightarrow \pi^*$
Aromático	Benceno	n-Hexano	204	7900	$n \rightarrow \pi^*$
			256	200	

Fuente: Skoog, Douglas y Donald M. West. Análisis Instrumental, página 178

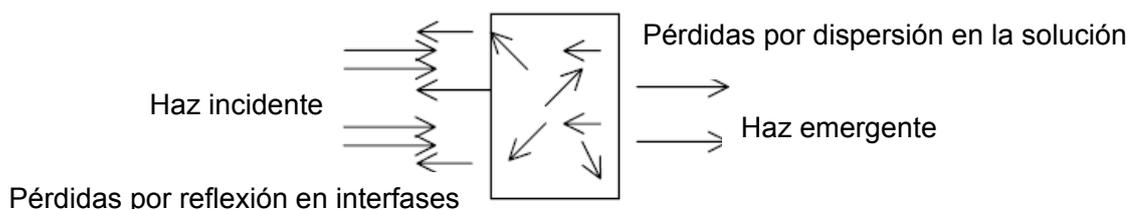
La espectroscopía de absorción molecular es por tanto valiosa para la identificación de grupos funcionales en una molécula. Sin embargo, son más importantes las aplicaciones de la espectroscopia de absorción UV-VIS para la determinación cuantitativa de compuestos que contienen grupos absorbentes.

Por otra parte, los espectros UV-VIS no poseen una estructura lo suficientemente fina para permitir la identificación inequívoca del analito. Así, los datos cualitativos ultravioleta deben complementarse con otros datos físicos o químicos, como los espectros de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y masas, así como información de solubilidad y temperaturas de fusión y ebullición.

3.2.3. Medición de transmitancia y absorbancia

La transmitancia y la absorbancia se miden en un instrumento llamado espectrofotómetro, la solución del analito se debe contener en algún recipiente transparente, tubo o celda.

Figura 2. **Comportamiento de un haz incidente sobre una celda.**



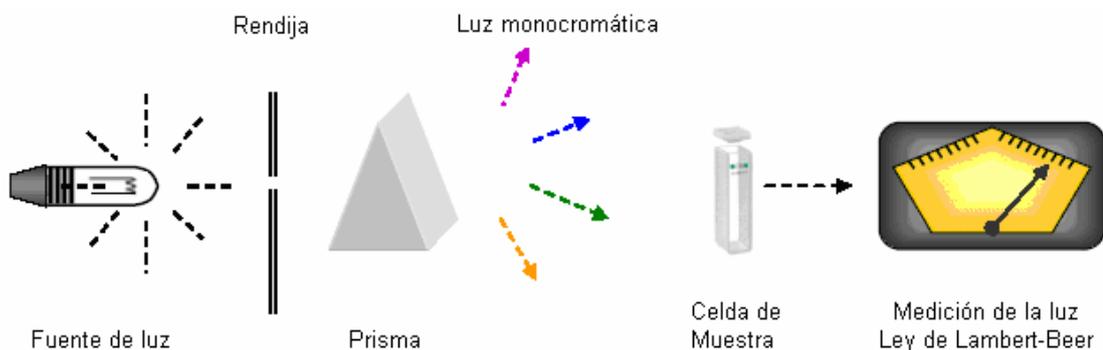
Fuente: www.espectroscopia.com

Como se ve en la representación, ocurre reflexión en las interfases: aire-pared, tanto como en la pared-solución. La atenuación del haz resultante es sustancial. Además, la atenuación de un haz puede ocurrir por dispersión de las moléculas grandes y a veces por absorción de las paredes del recipiente.

Para compensar estos efectos, la potencia del haz transmitido por la solución del analito, P , es comparada comúnmente con la potencia del haz transmitido por una celda idéntica que contiene solamente solvente, P_0 .

En un espectrofotómetro, la luz de una fuente continua pasa a través de un monocromador (un prisma, rejilla de difracción o filtro), el cual aísla las radiaciones de las longitudes de onda deseadas a partir de las radiaciones heterocromáticas que inciden o se reflejan desde el objeto, seleccionando así una banda estrecha de longitudes de onda de luz incidente. Esta luz monocromática atraviesa una muestra de espesor conocido, contenida en una celda o cubeta fabricada con material que permite el paso de la radiación en la región espectral que interesa, para luego medir la potencia radiante de la luz que sale por medio de un detector. La figura 3 muestra esquemáticamente este proceso.

Figura 3. **Diagrama esquemático del aparato usado para métodos analíticos basados en la absorción de energía radiante**



Fuente: www.gusgsm.com

La fuente de luz en un espectrofotómetro por lo general es una lámpara de tungsteno de bajo voltaje, la cual emite en forma continua una región del espectro, la intensidad de esa radiación varía de forma gradual con la longitud de onda. El monocromador tiene como componentes principales una ranura de entrada, un elemento que dispersa la luz en sus longitudes de onda componentes (en general una red de difracción), y una ranura de salida que permite seleccionar la longitud de onda deseada, la cual permite que sólo una banda estrecha de éstas pueda pasar a través de la muestra. El detector es un fototubo que se utiliza para convertir la señal luminosa en señal eléctrica, y así transmitir informaciones al procesador de señal, el cual permite efectuar lecturas de transmitancia y absorbancia.

3.3. Aspectos cuantitativos de las mediciones de absorción

3.3.1. Ley de Lambert-Beer

La Ley de Lambert-Beer (a veces conocida simplemente como la Ley de Beer), considera la relación entre el poder de radiación de la luz incidente y el de la transmitida, en función tanto de la longitud de paso óptico como de la concentración de la especie absorbente, esta ley permite corregir la dependencia de la concentración y otros factores operacionales al comparar distintos compuestos y sirve como base de todas las determinaciones cuantitativas prácticas. Esta ley combinada puede expresarse matemáticamente como

$$\log \frac{P_0}{P} = k''bc \quad (3)$$

Donde k'' es una constante de proporcionalidad, b la longitud de paso óptico y c la concentración. La cantidad $\log(P_0/P)$ se define como absorbancia y se representa por el símbolo A .

3.3.2. Absortividad y absortividad molar

A partir de la Ley de Beer se conoce que la absorbancia es directamente proporcional a la longitud del camino b a través de la solución y la concentración c de la especie absorbente. Estas relaciones se dan como

$$A = a \cdot b \cdot c \quad (4)$$

Siendo a una constante de proporcionalidad llamada absortividad, un coeficiente característico de la sustancia absorbente a cada longitud de onda. La magnitud de a dependerá de las unidades empleadas para b y c . A menudo b es dada en términos de cm y c en gramos por litro, entonces la absortividad tiene unidades de $\text{l} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Cuando la concentración se expresa en moles por litro y la longitud de la celda en centímetros, la absortividad se llama absortividad molar, se designa como ϵ y tiene unidades de $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, entonces la absorbancia es

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (5)$$

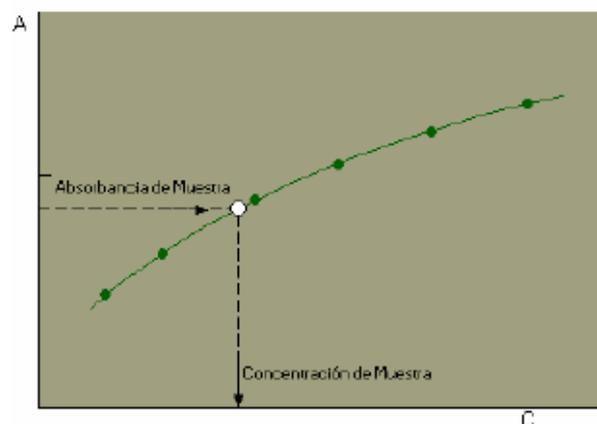
3.3.3. Curva de calibración

Denominamos espectro de una sustancia a la representación de absorbancia (A) en función de longitud de onda (λ), este gráfico presenta ondulaciones con máximos y mínimos.

Para hacer las determinaciones cuantitativas se elige, en general, la longitud de onda correspondiente a un máximo, pues el error de medición es mínimo y la sensibilidad máxima.

Para verificar el cumplimiento de la Ley de Beer, se debe realizar la curva de calibración; absorbancia (A) en función de concentración (C), para lo cual se preparan soluciones de la sustancia de concentraciones conocidas y se mide la absorbancia a la longitud de onda elegida. La figura 4 muestra una curva de calibración característica para un espectrofotómetro.

Figura 4. **Curva característica de calibración de un espectrofotómetro**



Fuente: www.espectroscopia.com

3.3.4. Limitaciones a la aplicabilidad de la Ley de Beer

Se encuentran pocas excepciones a la generalización que la absorbancia está relacionada linealmente a la longitud del camino óptico.

En cambio, las desviaciones de la proporcionalidad directa entre la absorbancia medida y la concentración, para b constante, son más frecuentes.

Estas desviaciones son fundamentales y representan limitaciones reales de la ley. Algunas ocurren como una consecuencia de la manera en que las mediciones de absorbancia se hacen, o como un resultado de cambios químicos asociados con cambios en la concentración.

Otras ocurren a veces como desviaciones instrumentales.

a. Limitaciones propias de la Ley de Beer

La Ley de Beer es exitosa en describir el comportamiento de absorción de soluciones diluidas solamente; a concentraciones altas (generalmente mayores que 0,01 M), la distancia promedio entre las especies responsables de la absorción está disminuida hasta el punto que cada una afecta la distribución de cargas de sus vecinas. Esta interacción, a su vez, puede alterar la habilidad de las especies para absorber en una longitud de onda de radiación. Debido a que la extensión de la interacción depende de la concentración, la ocurrencia de este fenómeno provoca desviaciones de la relación lineal entre absorbancia y concentración.

Un efecto similar se encuentra a veces en soluciones que contienen altas concentraciones de otras especies, particularmente electrolitos. La proximidad de iones a la especie absorbente altera la absorptividad molar de la última por atracciones electrostáticas, este efecto se disminuye por dilución.

Se encuentran algunas excepciones entre ciertos iones o moléculas orgánicas grandes, que presentan interacciones significativas por debajo de 0,01 M.

Desviaciones de la Ley de Beer también surgen porque ϵ es dependiente del índice de refracción de la solución; entonces, si cambios de concentración provocan alteraciones en el índice de refracción de la solución, se observan desviaciones de la ley.

b. Desviaciones químicas aparentes

Surgen cuando un analito se disocia, se asocia, o reacciona con el solvente para producir un producto teniendo un espectro de absorción diferente del analito.

c. Desviaciones instrumentales aparentes con radiación policromática

Las desviaciones instrumentales provienen en primer lugar de los filtros de bandas o monocromadores. Se observa una adhesión estricta a la Ley de Beer solamente cuando la radiación es monocromática verdadera; esta observación es otra información del carácter limitante de la ley.

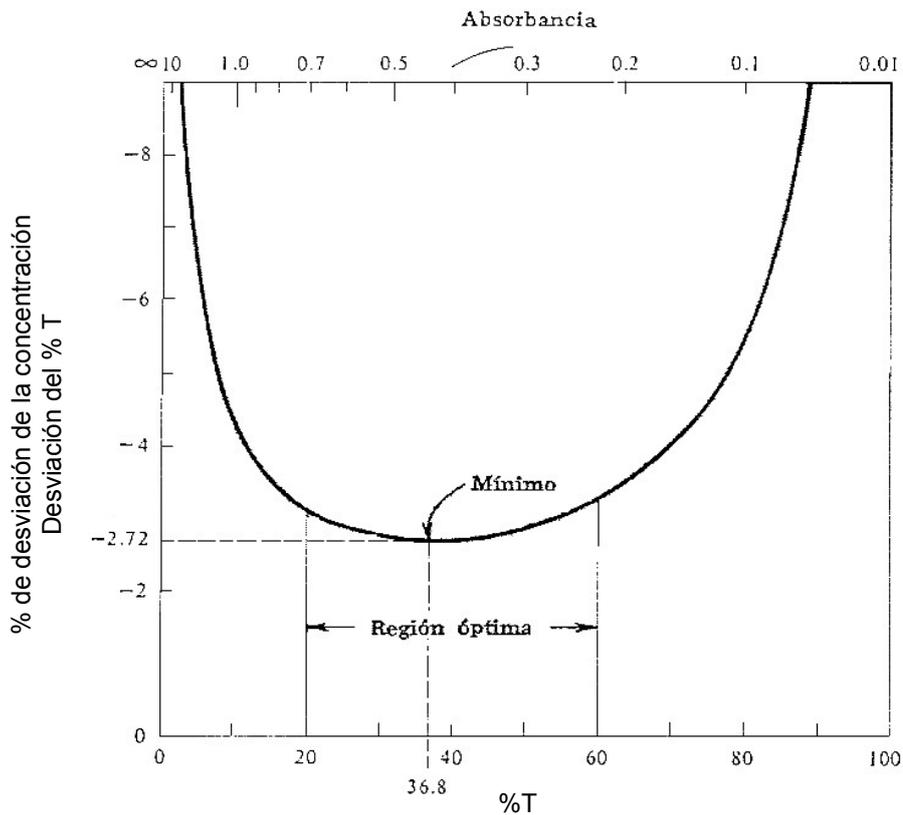
El uso de radiación que está restringida a una longitud de onda simple es raro porque los elementos que aislan porciones de la salida de una fuente continua producen una banda más o menos simétrica de longitudes de onda alrededor de la deseada.

Error fotométrico

El valor final de la transmitancia o de la absorbancia, obtenido en una determinación fotométrica, tiene ciertos límites de exactitud y precisión. La confiabilidad del resultado depende de la calidad del instrumento, de las condiciones imperantes durante la medición, de la reproducibilidad de los ajustes del aparato, etc., y, desde luego, de la habilidad del operador. Es especialmente interesante considerar cómo afecta la precisión de la medición fotométrica, esto es, el llamado error fotométrico o ruido, al resultado de la determinación.

Los datos obtenidos a partir de la relación entre el error fotométrico y la precisión del valor obtenido para la concentración se presenta en la figura 5, esta gráfica permite leer la desviación relativa de la concentración, causada por un error fotométrico absoluto de 1% T. En la gráfica puede notarse que la desviación relativa de la concentración es mínima a una transmitancia de aproximadamente 37%. En este punto, un error fotométrico de 1% T, causa una desviación relativa de 2.7% en la concentración. El mismo error fotométrico pero a 80% T produce una desviación relativa de 5.6% en la concentración. Para un buen instrumento, el error fotométrico máximo es 0.2% T, que en las condiciones óptimas de 37% T produce un valor de concentración con una precisión de 0.5%.

Figura 5. Gráfica de la desviación relativa de la concentración causada por un error fotométrico de 1%, en función del porcentaje de transmitancia (abscisas inferiores) y de la absorbancia (abscisas superiores)



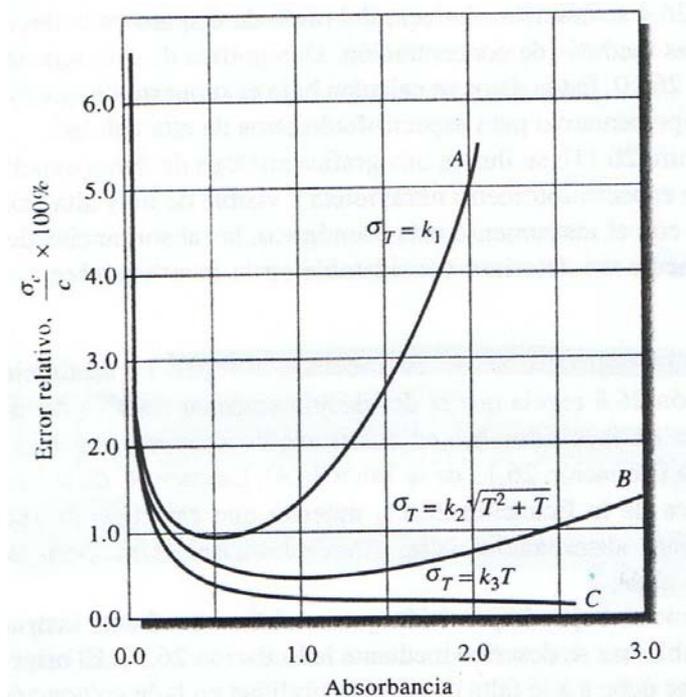
Fuente: Flaschka, H. A. **Química analítica cuantitativa**, página 469

La medida de absorbancia espectrofotométrica requiere tres pasos, como ya se mencionó anteriormente, un ajuste al 0% de transmitancia, T, un ajuste al 100% T y una medida en %T. Los errores aleatorios relacionados con cada uno de estos pasos se combinan en un error aleatorio neto del valor final obtenido para la T. La relación entre el ruido encontrado en la medida de la T y la incertidumbre de la concentración resultante se puede deducir a partir de la Ley de Beer.

Las incertidumbres en medidas espectrofotométricas de la concentración, σ_T , tienen una dependencia compleja respecto de la magnitud de la transmitancia (absorbancia). Las incertidumbres pueden ser independientes de T , proporcionales a $\sqrt{T^2 + T}$ o proporcionales a T .

- Errores en la concentración cuando $\sigma_T = k_1$: Para muchos fotómetros y espectrofotómetros, la desviación estándar en la medida de T es constante e independiente de la magnitud de T . Es frecuente observar este tipo de error aleatorio en instrumentos de lectura directa con medidores analógicos, que poseen una resolución limitada. En el caso de instrumentos económicos, se determinan desviaciones estándar de transmitancia de casi 0.003 ($\sigma_T = \pm 0.003$).

Figura 6. **Curvas de error para diversas categorías de incertidumbres instrumentales**

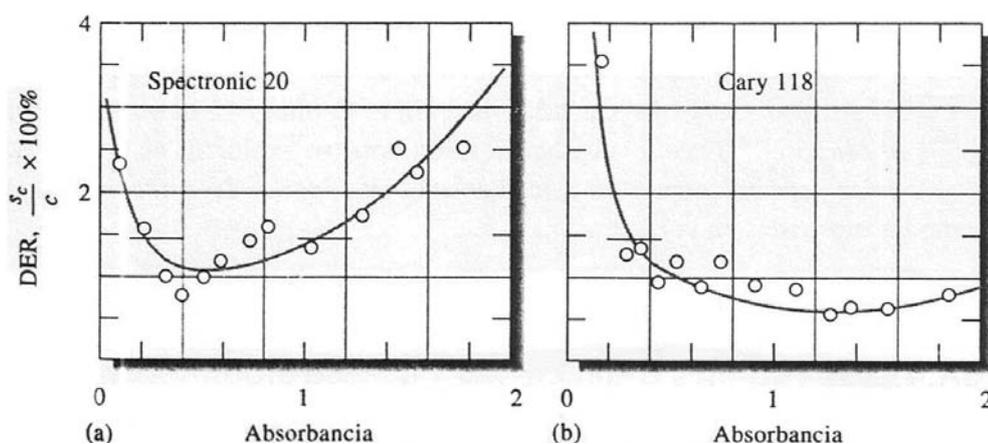


Fuente: Skoog, Douglas y Donald M. West. **Química analítica**, página 811

Los datos trazados en la figura 5, permiten observar el efecto de las incertidumbres experimentales en la concentración. En la curva A se nota que la desviación estándar relativa de la concentración pasa por un mínimo con una absorbancia de casi 0.5 y aumenta con rapidez cuando la absorbancia es menor de 0.1 o mayor de 1.5.

- Errores en la concentración cuando $\sigma_T = k_2\sqrt{T^2 + T}$: Esta clase de incertidumbre aleatoria es característica de los espectrofotómetros de calidad máxima. Tiene su origen en el llamado ruido de disparo que hace que la salida de los fototubos fotomultiplicadores fluctúe al azar respecto a un valor medio. En la figura 6 se ilustra la gráfica análoga de datos experimentales obtenidos con un espectrofotómetro UV-VIS de muy alta calidad; en contraste con el instrumento más económico, las absorbancias de 2.0 o mayores se pueden medir sin deterioro considerable de la incertidumbre de las concentraciones.

Figura 7. **Curvas experimentales que relacionan las incertidumbres de concentración relativas con la absorbancia de dos espectrofotómetros (a) con un instrumento de bajo costo y (b) un instrumento para investigación**



Fuente: Fuente: Skoog, Douglas y Donald M. West. **Química analítica**, página 811

- Errores en la concentración cuando $\sigma_T = k_3 T$: La desviación relativa de la concentración en este tipo de incertidumbre es inversamente proporcional al logaritmo de la transmitancia, este tipo de incertidumbre es importante para absorbancias bajas (transmitancias altas), pero tiende a cero a absorbancias altas. El origen de este comportamiento se debe a la falta de reproducibilidad en la colocación de las celdas con respecto al haz durante las medidas de réplicas. Los experimentos de este tipo con un espectrofotómetro de alta calidad producen un valor de 0.013 para k_3 . Las fluctuaciones de la intensidad de la fuente también producen desviaciones estándar de este tipo, esto ocurre en instrumentos económicos de un solo haz cuya fuente de energía es inestable y en equipos de infrarrojo.

4. FASE DE INVESTIGACIÓN

4.1. Metodología

4.1.1. Recursos

1) Humanos

- Asesor - supervisor - docente
- Asesor en el Ministerio de Energía y Minas
- Responsable del proyecto en el Ministerio de Energía y Minas
- Estudiante realizador del Ejercicio Profesional Supervisado

2) Materiales

í. Materias Primas

- Petróleo
- Aceite combustible diesel No. 2D
- Kerosina - Jet A-1
- Bunker C - aceite combustible No. 6 de alta viscosidad

ii. Reactivos

- Solvente 1,1,1-tricloroetano

iii. Cristalería

- Balones aforados de 100 ml, pipetas, beakers, embudo de separación, celdas de muestra.

iv. Equipo

- **Espectrofotómetro HACH DR/2010:** Instrumento con un haz de luz simple con lámpara de tungsteno-halógeno, detector de sílice y un microprocesador controlado para ensayos tanto de laboratorio como de campo. Cuenta con baterías de 8V recargables de ácido de plomo. Permite calibraciones para otros métodos en un rango de longitud de onda que va desde 400 hasta 900 nm. La precisión del equipo es de ± 2 nm de 400 a 700 nm y de ± 3 nm de 700 nm a 900 nm.

v. Físicos

- **De oficina:** Computadora, impresora, hojas y equipo en general del laboratorio.
- **Instalaciones:** Laboratorio técnico del Ministerio de Energía y Minas.

4.1.2. Procedimiento experimental para la determinación de grupos cromóforos en muestras de agua

1) Método

El método consiste en la determinación por espectroscopía UV-VIS de cromóforos presentes en las muestras contaminadas con combustibles, a partir de la extracción líquido-líquido de hidrocarburos de la muestra contaminada con el solvente 1,1,1-tricloroetano (TCE).

2) Soluciones estándar

Estas se preparan a partir de una muestra del mismo aceite del que se sospecha está presente en la muestra problema, en este caso se realizan soluciones estándar para petróleo crudo, para bunker, para diesel y para kerosina, realizando una curva de calibración para cada aceite.

Preparación de la mezcla de calibración A (solución madre)

- 1) En un balón aforado de 100 ml, se agregan 20 ml de solvente. Inmediatamente se tapa y se toma nota de su peso.
- 2) Se destapa el balón aforado rápidamente y se agrega 1 ml de la muestra de aceite sospechosa de estar contenida en la muestra.
- 3) Se tapa el balón aforado y se toma nota del nuevo peso.

- 4) Se establece por diferencia el peso exacto del mililitro de mezcla agregado.
- 5) Se afora el balón y se agita vigorosamente para homogenizar la mezcla.
- 6) Se encuentra la concentración exacta del material de calibración en solución, en este caso petróleo crudo, en términos de mg/100 mL
- 7) Este nuevo valor de concentración se usa para preparar las demás soluciones.

A partir de la solución A se prepararán 5 soluciones patrón de distinta concentración, tomando alícuotas apropiadas de la solución A en matraces volumétricos de 100 mL de acuerdo a la celda que va a utilizarse y aforar con 1,1,1-tricloroetano (ver tablas IV, VI, VIII y X del apéndice 3). Se calcula la concentración de los estándares a partir de la solución A.

3) Calibración

Con fundamento en la Ley de Beer y la utilización de las soluciones estándar preparadas, el procedimiento es el siguiente:

- 1) Se enciende el espectrofotómetro HACH DR/2010 y se espera el autochequeo del equipo.
- 2) Se selecciona el programa de lectura de absorbancia.
- 3) Se selecciona una longitud de onda de 450 nm.
- 4) La muestra de blanco (1,1,1-tricloroetano) se vierte a una celda.
- 5) Se toma la lectura correspondiente para la muestra de blanco.

- 6) Se vierte en una celda la solución estándar.
- 7) Se toma la lectura correspondiente para la solución estándar (de la solución más diluida a la más concentrada).
- 8) Se repite el procedimiento para diferentes concentraciones de solución estándar.
- 9) Se realiza la curva característica con las absorbancias obtenidas (en las ordenadas *absorbancia* y en las abscisas *concentración*) y se encuentra la ecuación respectiva.

4) Muestras

Las muestras se preparan a partir de la contaminación de agua, a concentraciones conocidas, con diesel, kerosina, bunker y petróleo crudo nacional, de manera individual a concentraciones alrededor de 10 ppm, que es la concentración máxima permisible de aceites y grasas, en agua según legislación guatemalteca.

Esto se realiza diluyendo cantidades específicas de los mismos en agua destilada (véase apéndice 1).

Las concentraciones de las muestras se establecieron para que estén contemplados los rangos de lectura que se espera obtener de las distintas muestras, a partir de la curva de calibración realizada.

Las muestras deben de tener un pH de dos o menor y para el análisis deben estar a temperatura ambiente.

5) Determinación de hidrocarburos

Esta se determina por un proceso de extracción mediante el solvente TCE, para su posterior lectura en el espectrofotómetro HACH DR/2010, determinando así la concentración de cromóforos presentes en las muestras de agua desmineralizada contaminada.

- 1) Un embudo de separación de 500 ml se llena con 350 ml de la muestra a analizar.
- 2) Se añaden 30 ml de TCE a la muestra.
- 3) Con los 5 ml restantes, se realiza un lavado al frasco original que contenía la muestra. Este lavado debe hacerse, agregando los 5 ml de TCE cerrando el frasco y agitando el mismo de arriba abajo y de lado a lado varias veces durante al menos 30 seg.
- 4) Una vez terminado el lavado del frasco, el TCE del mismo debe agregarse también al embudo de separación. (los dos pasos anteriores, sirven para asegurar que no hayan quedado residuos de hidrocarburos adheridos en las paredes del frasco, lo cual podría afectar las lecturas de absorbancia y los resultados de la eficiencia de la extracción).
- 5) Se agita vigorosamente el embudo de separación durante al menos 30 seg.
- 6) Se deja reposar esta mezcla durante 10 minutos.
- 7) Se adiciona sílica gel (tratamiento que establece el método 418.1 de la EPA), para eliminar los ácidos grasos y las grasas vegetales y animales que pudieran intervenir en el análisis, para una alícuota de 10 mL de extracto corresponde agregar 3 gramos de sílica gel, agitar y filtrar con papel de filtro banda negra (Whatman N° 40).

- 8) Se colectan 25 ml de extracto en la celda de muestra.
- 9) Se llena la celda de blanco con 25 ml de tricloroetano.
- 10) Se introduce el número de procedimiento programado para crudo en agua.
- 11) Se selecciona en la pantalla una longitud de onda de 450 nm.
- 12) Se coloca la celda de blanco en el portacelda y se cierra.
- 13) Se pulsa la tecla ZERO.
- 14) Se retira la celda anterior y se coloca la celda de muestra, la cual contiene el extracto para el que se desea determinar la concentración.
- 15) Se pulsa la tecla READ, 4 veces consecutivas tomando cada una de las lecturas que el equipo da al hacer esto. El cálculo de concentración debe hacerse sobre él.

4.2. Resultados de la experimentación

Las siguientes tablas presentan los resultados de la cuantificación de cromóforos para cada uno de los combustibles analizados, la tabla III presenta un resumen de la cuantificación de cada contaminante a una longitud de onda de 450 nm, con el porcentaje de error promedio del método para la detección de los grupos cromóforos presentes en el contaminante específico, y las tablas IV a VII presentan el porcentaje de cromóforos presentes en la muestra analizada, en función del valor teórico conocido de contaminante en la misma.

Los cálculos utilizados para la obtención de los resultados presentados se encuentran en el apéndice 1.

Las curvas de calibración utilizadas para determinar la concentración experimental en función de la absorbancia para cada contaminante se presentan en el apéndice 6, al igual que las curvas de transmitancia en función de la concentración.

Además, el análisis de error asociado a los resultados obtenidos se encuentra en el apéndice 2, con los cuales se evalúa la eficacia y fiabilidad del método analizado.

Tabla III. Resultados de la cuantificación de hidrocarburos en agua a partir de los cromóforos presentes en las muestras contaminadas con petróleo, bunker, diesel y kerosina, analizadas a una longitud de onda de 450 nm

Muestra	Petróleo (ppm)	Bunker (ppm)	Diesel (ppm)	Kerosina (ppm)
1	0.001	0.007	0.260	9.700
2	0.005	0.012	1.010	10.200
3	0.010	0.016	1.367	21.700
4	0.013	0.018	6.331	35.200
%Error	26.265	2.040	45.833	12.925

Fuente: **Elaboración propia a partir de datos calculados**

Tabla IV. Porcentaje de cromóforos presentes en las muestras contaminadas con petróleo crudo, $\lambda = 450 \text{ nm}$

Muestra	Concentración teórica (ppm)	Concentración real (ppm)	% Cromóforos	% Error
1	0.0114	0.0084	80.865	19.135
2	0.0629	0.0508	71.145	28.855
3	0.1343	0.0955	69.442	30.558
4	0.1857	0.1290	73.487	26.513

Fuente: Elaboración propia a partir de datos calculados

Tabla V. Porcentaje de cromóforos presentes en las muestras contaminadas con bunker, $\lambda = 450 \text{ nm}$

Muestra	Concentración teórica (ppm)	Concentración real (ppm)	% Cromóforos	% Error
1	0.0717	0.0686	95.676	4.324
2	0.1251	0.1200	95.923	4.077
3	0.1571	0.1571	99.629	0.371
4	0.1857	0.1801	96.969	3.031

Fuente: Elaboración propia a partir de datos calculados

Tabla VI. **Porcentaje de cromóforos presentes en las muestras contaminadas con diesel, $\lambda = 450 \text{ nm}$**

Muestra	Concentración teórica (ppm)	Concentración real (ppm)	% Cromóforos	% Error
1	2.4517	2.5952	105.855	5.855
2	4.9034	10.0952	205.882	105.882
3	7.3551	13.6667	185.812	85.812
4	12.2585	63.3095	516.454	416.454

Fuente: **Elaboración propia a partir de datos calculados**

Tabla VII. **Porcentaje de cromóforos presentes en las muestras contaminadas con kerosina, $\lambda = 450 \text{ nm}$**

Muestra	Concentración teórica (ppm)	Concentración real (ppm)	% cromóforos	% Error
1	45.7078	97.0000	212.217491	112.217
2	114.2696	102.0000	89.2626148	10.737
3	228.5391	217.0000	94.9509187	5.049
4	457.0783	352.0000	77.0108834	22.989

Fuente: **Elaboración propia a partir de datos calculados**

4.3. Discusión de resultados

La evaluación del método de determinación de aceites, para fines de estudio específicamente de hidrocarburos en agua, a partir de la técnica UV-VIS se basa en la comparación de la absorbancia de la muestra obtenida a una longitud de onda de 450 nm con una curva de calibración preparada con el aceite que contamina las muestras de agua, en este caso diesel, kerosina, bunker y petróleo crudo.

Esa longitud de onda permite identificar grupos cromóforos cuyo origen son los hidrocarburos presentes en las muestras de agua desmineralizada contaminada, estos son grupos orgánicos funcionales no saturados que absorben en la región UV-VIS. Por lo tanto se considera que el método evaluado no detecta la concentración de hidrocarburos totales en agua, sino simplemente cuantifica los hidrocarburos absorbentes a una longitud de onda de 450 nm, presentes en las muestras contaminadas.

La primera parte de la experimentación consistió en la elaboración de una curva de calibración, absorbancia en función de la concentración, para la lectura de cada uno de los aceites analizados en el espectrofotómetro HACH DR/2010, esto se realizó a partir de la preparación de una serie de 5 soluciones estándar de concentración conocida del aceite en TCE.

La realización de la curva de calibración se fundamenta en la Ley de Lambert-Beer la cual enuncia que la concentración de la especie absorbente está en relación directa y lineal con la absorbancia, esto quiere decir que si se cumple la Ley de Beer la relación debe ser una recta, que pase por el origen de los ejes cartesianos.

Se realizaron cuatro curvas de calibración, una para petróleo en un rango de concentración de 0.01 a 0.24 ppm en TCE, otra para bunker de 0.004 a 0.19 ppm, otra para diesel de 0.30 a 13.47 ppm y por último, una para kerosina de 21.27 hasta 708.87 ppm de cromóforos en TCE, graficando únicamente los datos que se encontraban linealizados.

Las cuatro curvas de calibración presentaron coeficientes de correlación elevados, todos alrededor de 0.98 y 0.99 unidades, con lo cual se considera que sí es aplicable la Ley de Lambert-Beer y sí es posible cuantificar la presencia de grupos cromóforos en las muestras de agua contaminada.

Para verificar la desviación en las medidas de concentración provocada por la linealización de la curva de calibración, se calculó el error típico de estima para determinar la confianza de la correlación obtenida y el promedio de las incertezas presentes ocasionadas por la preparación y manejo de las muestras, la precisión del equipo e incluso el error humano.

El error típico de estima permitió determinar que para petróleo, bunker y diesel el promedio de las incertezas del valor de la concentración en función de la absorbancia es despreciable, por el contrario en el caso de la kerosina se incurre en un error que afecta considerablemente los resultados obtenidos, como consecuencia de la elevada magnitud de las concentraciones utilizadas para la realización de la curva de calibración, indicando que con pequeñas variaciones en los valores de absorbancia se incurre en errores elevados en la concentración.

El método analítico por espectroscopía UV-VIS se fundamenta en medir la cantidad de radiación que absorben las moléculas de interés, que como se explicó anteriormente, para fines de estudio son los hidrocarburos absorbentes.

Es importante señalar que la energía absorbida se disipa en forma de calor, pero en algunos casos, la energía se emite como luz (fluorescencia), lo que resulta indeseable ya que causa grandes desviaciones en las líneas rectas de las curvas de calibración. Además la energía absorbida es altamente sensible a las impurezas y a otras condiciones de la solución factores que afectan en gran medida los resultados obtenidos.

La razón más frecuente de las desviaciones de la Ley de Lambert-Beer es que esta sólo es estrictamente válida cuando se usa luz monocromática, los espectrofotómetros no cuentan con una monocromaticidad perfecta, esto ocasiona que la curva de calibración se desvíe hacia el eje de las concentraciones

Existe también una incerteza debido a la dispersión y la reflexión de la luz incidente en la muestra, la dispersión se elimina utilizando la solución de blanco de TCE para comparar las medidas de absorción, pero la fracción de radiación perdida por reflexiones en las interfases aire-vidrio y vidrio-solución, conocida como luz parásita, es una condición específica del instrumento la cual provoca desviaciones significativas para valores de absorbancia altos, por lo que pocas veces se miden niveles de absorbancia mayores de 2.0

Es importante analizar que la longitud de onda a la cual se lee la absorbancia debe corresponder a un máximo, pues el error de medición es mínimo y la sensibilidad máxima.

La longitud de onda referida en el método evaluado, no corresponde a un máximo de absorbancia en el caso del diesel, combustible con el cual se realizó un barrido espectral a partir de las mediciones de absorbancia a distintas longitudes de onda de la solución madre (ver página 99), al realizar el barrido de 400 a 900 nm, se comprobó que no existen picos de absorbancia en ese rango de longitud de onda, y que a longitudes de onda más corta se obtienen valores de absorbancia más altos; pero como se expresó en párrafos anteriores el método permite identificar cualitativamente y cuantitativamente la presencia de grupos cromóforos presentes a una longitud de 450 nm.

La segunda parte de la experimentación consistió en la medición de la absorbancia de muestras de agua contaminadas con los aceites analizados, a concentraciones conocidas.

Aunque experimentalmente no se realizó muestreo de campo, se resumirán los aspectos más importantes que permiten obtener resultados eficaces para la aplicación del método evaluado.

La muestra debe tomarse con frascos de vidrio de color ámbar de boca ancha, con capacidad mínima de 1 litro, con tapón de teflón, para proteger la muestra de las radiaciones de luz natural que la pudieran degradar, se debe llenar bien, sin que se derrame; en el caso de determinaciones directas en el campo, la muestra puede tomarse directamente con el embudo de separación, para evitar pérdidas por adhesión a las paredes de los recipientes de muestreo, por esta razón las muestras preparadas experimentalmente se contaminaron directamente en la ampolla de decantación.

La técnica de muestreo dependerá de la finalidad del mismo y del lugar de muestreo; el frasco con que se muestreará debe lavarse y enjuagarse con agua y después enjuagarse con un solvente orgánico, para evitar la presencia de cualquier otro tipo de contaminante, y cuando el análisis no pueda efectuarse inmediatamente, la muestra debe preservarse a un pH de dos o menor con la adición de 5 ml de HCl concentrado ó 2 ml de H₂SO₄ y refrigeración a 4°C, para impedir la descomposición de la muestra e inhibir la actuación de bacterias y la volatilización, tomando en consideración que no se debe almacenar por más de 24 horas.

Para la determinación de grupos cromóforos presentes en las muestras de agua desmineralizada contaminada, esta fue sometida a un proceso de extracción líquido-líquido con TCE, para extraer de la muestra de agua contaminada los compuestos orgánicos no polares, es decir los hidrocarburos de origen del petróleo por su afinidad al solvente TCE, además de que sirve como medio cómodo para ajustar las concentraciones, de modo que la muestra esté en un intervalo adecuado para la medición subsiguiente.

Al poner en contacto los dos disolventes, agua y TCE, los hidrocarburos presentes en la muestra se distribuyen o reparten entre las dos fases, hasta llegar a un equilibrio dinámico.

En el caso del petróleo y el bunker la separación resulta evidente y las muestras por observación se determinan bastante puras, en el caso del diesel y la kerosina las muestras presentaron una serie de burbujas diminutas que de alguna manera reflejan la completitud de la extracción, las cuales afectaron las lecturas de absorbancia y por ende de concentración, debido a la relación lineal entre estas variables

Al extraer los hidrocarburos presentes en las muestras se procede a la lectura de la absorbancia de la misma en el espectrofotómetro, para cuantificar la presencia de distintos hidrocarburos absorbentes a la longitud de onda especificada por el método, a partir de la sumatoria de las absorbancias individuales de cada una de las especies absorbentes. En esta parte es importante señalar que pese a los factores experimentales que afectan los resultados, existe otra serie de factores asociados al equipo de espectroscopía que repercuten también en los resultados obtenidos.

Se cuantificó entonces, la presencia de hidrocarburos a partir de los grupos cromóforos presentes en la muestra contaminada con cada combustible, donde claramente se comprueba que al aumentar la concentración del combustible adicionado artificialmente para contaminar la muestra, aumenta la absorbancia de la muestra y por ende aumenta la concentración de cromóforos presentes en las mismas.

Un factor que afecta de manera considerable los resultados obtenidos experimentalmente es el error fotométrico o ruido que representa el conjunto de variaciones aleatorias de la experimentación, asociadas al instrumento, las muestras, las soluciones estándar y el manejo de las mismas por el operador. Para fines de análisis se tomó una incertidumbre de 1% en el valor de la transmitancia, correspondiente al límite máximo de incertidumbre para la mayoría de instrumentos comerciales, valor que se traduce en porcentaje de error en la concentración, por la relación directa entre estas variables.

En la gráfica de incertidumbre en la concentración en función de la absorbancia y transmitancia presentada en la figura 5 (ver página 27), se observa claramente una región óptima que permite reducir al mínimo las desviaciones en la concentración debida a esas variables aleatorias.

La región óptima para la incertidumbre en la concentración se encuentra entre el 20 y el 60 %T o entre 0.7 y 0.2 unidades de absorbancia, que provocan una incertidumbre aproximadamente menor de 3% en el valor de la concentración.

Al analizar las absorbancias de las soluciones estándar utilizadas para trazar la curva de calibración para cada combustible, puede señalarse que la solución B de petróleo posee una absorbancia por debajo de la región óptima y la solución F con una absorbancia de 1.616 se encuentra arriba de la región óptima; de la misma manera para las soluciones B, C y F de bunker, por lo que la curva de calibración se encuentra afectada por el error fotométrico, pero por las magnitudes de las incertezas, se considera que los resultados para petróleo y bunker no son afectados en gran medida por el error fotométrico. Por otra parte, para el diesel y la kerosina las curvas de calibración presentan absorbancias inferiores a 0.035, en este caso el error fotométrico asociado es extremadamente alto, dando como resultado datos no confiables y erróneos.

Para las muestras contaminadas con los combustibles en estudio, la muestra 1 contaminada con petróleo, con una absorbancia de 0.002, presenta un error fotométrico considerable; 3 de las muestras contaminadas con bunker poseen absorbancias entre 0.8 y 1.2 con un porcentaje de desviación considerable en la concentración. Nuevamente en el caso del diesel y la kerosina todas las muestras presentaron absorbancias por debajo de 0.0041 y 0.019 respectivamente, con porcentajes elevados de desviación en la concentración debido a un error fotométrico en 1 %T.

Por lo tanto, se considera que para las muestras contaminadas con petróleo y bunker, el error fotométrico tiene un efecto relativamente pequeño sobre la precisión del valor de la concentración.

Pero en el caso del diesel y la kerosina, los datos anteriores se consideran determinantes para descartar los resultados obtenidos, debido a las incertezas en las medidas fotométricas, ocasionadas por condiciones como la calidad del instrumento, las condiciones imperantes en la medición y reproducibilidad de los ajustes del aparato.

El espectrofotómetro HACH DR/2010 es un espectrómetro que permite medir la relación entre la energía radiante de dos rayos, lo cual es necesario para medir la absorbancia, permitiendo además modificar continuamente la longitud de onda, por lo que es posible registrar espectros de absorción.

La calidad del espectrofotómetro HACH DR/2010, un instrumento de bajo costo, limita también la obtención de resultados eficaces, como se ve en la curva A de la figura 7 (ver página 29), específicamente en absorbancias por debajo de 0.20 y superiores a 1, provocando incertidumbres superiores a 1.50% en la transmitancia; analizando los resultados obtenidos y la figura referida, nuevamente los resultados para las muestras de diesel y kerosina se ven ampliamente afectados.

Existen también incertezas provocadas por fluctuaciones en la intensidad de la fuente de luz, ocasionadas por las condiciones del espectrofotómetro al contar con un solo haz de luz, cuya fuente de energía tiene una vida de uso considerablemente larga y además es inestable al utilizar baterías de 8V recargables para obtener los resultados experimentales, por lo tanto se provocan incertidumbres considerables a absorbancias bajas, como se observa en la figura 6 (ver página 28).

Con los resultados obtenidos se comprueba que el método espectroscópico UV-VIS evaluado y por lo tanto la técnica UV-VIS, puede aplicarse para la detección de soluciones bastante diluidas, resaltando que el método permite cumplir con los parámetros de calidad establecidos por el Ministerio de Medio Ambiente, cuyo valor máximo permisible es de 10 ppm de aceites y grasas en agua.

Los resultados de cromóforos presentes en las muestras contaminadas con aceites combustibles, permiten analizar los enlaces asociados que son excitados a una longitud de onda de 450 nm.

A esa longitud de onda pueden identificarse cualitativamente moléculas conjugadas, debido a la deslocalización de los electrones π por conjugación, lo que da como resultado orbitales con 4 o más centros atómicos, rebajando así el nivel de energía del orbital π^* , esto quiere decir un carácter antienlazante menor, lo que provoca que los máximos de absorción se desplacen hacia longitudes de onda más largas, por lo tanto pueden identificarse hidrocarburos conjugados, como olefinas conjugadas, a esa longitud de onda, señalando además que mientras más conjugada la molécula más desplazamiento hacia el rojo, esto quiere decir que son identificados a longitudes de onda más largas, con menor energía incidente en la muestra, condiciones evaluadas experimentalmente.

Pueden identificarse también hidrocarburos aromáticos, específicamente en la banda de longitud de onda más larga de las 3 bandas que se originan a partir de transiciones π , π^* , por superposición de transiciones vibraciones sobre transiciones electrónicas básicas.

Por lo tanto, los resultados obtenidos, permiten detectar cualitativamente, de manera presuntiva, la presencia de grupos de hidrocarburos aromáticos, olefinas conjugadas y heteroátomos como el oxígeno y azufre, que contribuyen a la medida de absorción total de la muestra; compuestos que, según datos bibliográficos, están presentes en las muestras petróleo y bunker evaluadas.

Puede concluirse, a partir del porcentaje de cromóforos presentes en las muestras analizadas, que el bunker posee mayor porcentaje de cromóforos en comparación con el petróleo en estudio, a una longitud de onda de 450 nm, debido a que el bunker C analizado es una mezcla de productos basados en los residuos procedentes de los procesos de destilación y craqueo del petróleo, correspondiendo a las fracciones más pesadas de dichos procesos.

Además, la composición química del petróleo y el bunker C analizados experimentalmente a partir de los cromóforos presentes a la longitud de onda establecida por el método, permite su identificación en un rango de 70 a 100% de su composición total, por esta razón se considera que el método puede aplicarse para realizar mediciones cualitativas y cuantitativas de hidrocarburos específicos presentes en las muestras contaminadas con estos aceites.

Es importante señalar que el método evaluado, aún realizado con un control estricto de todas las variables que afectan la experimentación, no permite la identificación inequívoca del analito, por lo que debe complementarse con datos físicos y químicos, como los espectros de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y masas como información de solubilidad y temperaturas de fusión y ebullición.

En la determinación de cromóforos presentes en las muestras contaminadas con diesel y kerosina se obtuvieron porcentajes superiores al 100%, resultados afectados por las diversas incertidumbres explicadas anteriormente, asociadas a las bajas magnitudes de absorbancia de las muestras analizadas, considerando que el método no proporciona resultados confiables para la concentración de hidrocarburos en muestras de diesel y kerosina bajo las condiciones descritas por el método.

Para analizar la variación total del método, se realizó un análisis de varianza de las concentraciones de cromóforos presentes en las muestras contaminadas, con el cual se determinó que sí existe variación significativa entre el análisis de petróleo, bunker, diesel y kerosina en muestras de agua contaminada, demostrándose así que las curvas de calibración son características para cada combustible analizado, esto quiere decir que no es válido utilizar una curva de calibración preparada con petróleo para obtener lecturas de absorbancia de diesel y de igual manera para cada combustible característico.

Por otra parte, las lecturas deben realizarse inmediatamente después de preparar las soluciones estándar o las muestras a analizar, y la curva de calibración debe realizarse nuevamente cada vez que se necesite realizar un análisis experimental, condiciones observadas durante la experimentación.

Es necesario entonces, que cada vez que se analice una muestra de agua de la cual se sospecha que pueda contener hidrocarburos de origen del petróleo; se realice una calibración del aparato con el aceite que se cree contamina la muestra.

5. FASE DE SERVICIO TÉCNICO PROFESIONAL

5.1. Metodología

- 1) Se documentó y fundamentó teóricamente el proyecto.
- 2) Se delimitaron los reactivos y los derivados de petróleo a analizar, en base a recursos disponibles.
- 3) Se capacitó en el uso del espectrofotómetro UV-VIS a partir del manual de uso del mismo.
- 4) Se realizaron las pruebas necesarias, para evaluar el método de determinación de hidrocarburos, incluida la metodología para la realización de la curva de calibración.
- 5) Se elaboró un documento, que contiene la metodología de análisis de hidrocarburos en agua utilizando el espectrofotómetro HACH DR/2010, que abarque toda la temática del método.

5.2. Resultados

- 1) Mediante medios bibliográficos y electrónicos se documentó el proyecto, acerca de los métodos de análisis de hidrocarburos en agua, los métodos de muestreo de hidrocarburos en agua, la técnica de espectroscopía UV-VIS y el equipo de espectrometría ultravioleta HACH DR/2010.

- 2) Se evaluó la existencia de aproximadamente 3 L de TCE, el cual constituye la base para la aplicación del método, por lo cual se considera factible la realización del proyecto de Ejercicio Profesional Supervisado.
- 3) Se realizaron ensayos del método a implementar, con lo cual se determinó que el equipo se encontraba en buen estado y que el método es aplicable al equipo de espectroscopía, siendo eficiente para el análisis de petróleo crudo y bunker, pero no para diesel y kerosina.
- 4) Se elaboró el documento titulado “Metodología para determinar hidrocarburos en agua mediante la técnica UV-VIS”.
- 5) Se habilitó el uso del espectrofotómetro HACH DR/2010 en el departamento de laboratorio del Ministerio de Energía y Minas.

5.3. Discusión de resultados

La primera parte de la fase de servicio técnico-profesional consistió en investigar y documentar todo lo relacionado con el proyecto, desde el análisis del método, donde se evaluó la existencia de los reactivos necesarios y la factibilidad de la realización del proyecto, hasta aspectos teóricos que fundamentan la técnica de espectroscopía UV-VIS y el equipo a utilizar, adquiriendo de esa manera los conocimientos necesarios para la completa realización del proyecto.

La segunda parte consistió en la realización de pruebas para evaluar el estado del equipo de espectroscopía, el cual llevaba alrededor de 3 años en desuso.

Se evaluaron los resultados obtenidos al comparar las concentraciones obtenidas a una longitud de onda de 450 nm, las concentraciones obtenidas experimentalmente utilizando la curva de calibración realizada con las obtenidas algebraicamente; con lo cual el método se considera eficiente para el análisis de petróleo crudo y bunker, pero no para diesel y kerosina.

La tercera y última parte la constituyó la elaboración de un documento, bajo el formato del Ministerio de Energía y Minas, en el cual se desglosa el análisis de hidrocarburos en agua, titulado “Metodología para determinar hidrocarburos en agua mediante la técnica UV-VIS”, donde se detalla el fundamento teórico de la técnica de espectroscopía UV-VIS, las técnicas de muestreo de hidrocarburos en agua, la metodología para la realización de la curva de calibración, el tratamiento y la lectura de las muestras, además la última sección la constituye las ecuaciones y forma de uso de las mismas para la correcta interpretación de los resultados obtenidos.

Se proporcionó un servicio técnico profesional capacitado, dándole funcionalidad al equipo de espectroscopía HACH DR/2010, logrando de esa manera la habilitación total el equipo de espectroscopía UV-VIS para la aplicación del método evaluado.

De esa manera, frente a la actual Ley de aguas en vigencia, el Ministerio de Energía y Minas se podrá incorporar como apoyo a otras instituciones del Estado para poder proteger la salud de los ciudadanos y el medio ambiente de Guatemala, otorgando sus servicios a cualquier persona, institución, empresa u organización interesada en realizar análisis de hidrocarburos o grupos cromóforos presentes en muestras agua, a una determinada longitud de onda.

6. FASE DE ENSEÑANZA APRENDIZAJE

6.1. Metodología

- 1) Se elaboró una presentación en power point para capacitar al personal del Ministerio de Energía y Minas que en un futuro se encuentre involucrado con el equipo de espectroscopía UV-VIS.
- 2) Se desarrolló una experimentación sencilla aplicando el método de análisis de agua evaluado y desarrollado mediante la técnica UV-VIS.
- 3) Se evaluaron los resultados de la capacitación mediante la realización de un cuestionario a los participantes (apéndice 8).

6.2. Resultados

- 1) Se realizó una presentación dirigida a los laboratoristas, en las instalaciones del laboratorio técnico del Ministerio de Energía y Minas, en la cual se expusieron los fundamentos teóricos de la determinación de hidrocarburos a partir de la técnica UV-VIS y el método evaluado mediante una serie de fotografías.
- 2) Se realizó una práctica experimental con dos de las personas que en un futuro se involucrarán con el equipo de espectroscopía UV-VIS para el análisis de hidrocarburos en agua.

- 3) El cuestionario demostró que la capacitación brindada fue asimilada por los participantes.

6.3. Discusión de resultados

Al tener todos los conocimientos con relación al método implementado y la técnica UV-VIS se capacitó teórica y experimentalmente al personal que en un futuro de alguna manera se encuentre involucrado con el equipo de espectroscopía ultravioleta.

Con respecto a la parte teórica se realizó una presentación en las instalaciones del laboratorio técnico del Ministerio de Energía y Minas, con el fundamento teórico de la metodología evaluada, lo cual abarca aspectos generales de colorimetría, la técnica de espectroscopía UV-VIS, el equipo HACH DR/2010 y la descripción del método evaluado. Durante el desarrollo de la presentación se resolvieron algunas dudas de los participantes; considerando que con los fundamentos teóricos, los participantes entenderían de mejor manera el propósito del método y les resultaría más fácil analizar los resultados.

La parte práctica consistió en una experimentación sencilla acerca del método de determinación de cromóforos, de hidrocarburos, a partir de la técnica UV-VIS, se indicó la cristalería a utilizar, algunas medidas de prevención con respecto al solvente TCE y al espectrofotómetro HACH DR/2010, se resolvieron dudas a los participantes y se procedió a explicar cómo evaluar los resultados obtenidos.

Finalmente se les pidió a los participantes, llenar un cuestionario para evaluar los resultados de la capacitación, en los cuales se demostró que la capacitación fue asimilada satisfactoriamente.

De esa manera se transfirieron los conocimientos adquiridos durante la realización del Ejercicio Profesional Supervisado, para que en un futuro las personas capacitadas sean capaces de transferir esos conocimientos a otras personas.

CONCLUSIONES

1. El método espectroscópico para determinar aceites en agua, mediante la extracción con TCE de los contaminantes orgánicos presentes en muestras de agua contaminada con petróleo crudo y bunker, se considera aceptable para detectar los grupos cromóforos presentes en las muestras a una longitud de onda de 450 nm, cuya composición se puede detectar casi en su totalidad a la longitud de onda referida por el método, con 70 a 100% de cromóforos absorbentes presentes, en función de la cantidad total de contaminante, por lo que puede utilizarse para la identificación y cuantificación específica de esos hidrocarburos.
2. Debido a las diversas incertezas aleatorias del método espectroscópico evaluado para detectar hidrocarburos en muestras contaminadas con diesel y la kerosina, se considera que el método no proporciona resultados eficaces para detectar hidrocarburos en muestras de agua contaminada con estos combustibles a una longitud de onda de 450 nm.
3. Es posible detectar cualitativamente, a nivel presuntivo, la presencia de grupos de hidrocarburos aromáticos, olefinas conjugadas y heteroátomos como el oxígeno y azufre en muestras contaminadas con petróleo crudo y bunker, con el método evaluado, siempre y cuando los resultados obtenidos con el método espectroscópico UV-VIS se respalden con otros datos analíticos.

4. Existe una relación directamente proporcional entre la absorbancia y la magnitud de cromóforos presentes en las muestras contaminadas con petróleo y combustibles derivados del petróleo, comprobándose así la Ley de Lambert-Beer.
5. Los análisis realizados permiten confirmar que el método espectroscópico UV-VIS evaluado y por lo tanto, la técnica de espectroscopía UV-VIS, puede aplicarse para la detección de soluciones bastante diluidas de hidrocarburos en agua, lo cual permite cumplir con el límite máximo permisible de 10 ppm de aceites y grasas en agua, establecido por el Ministerio de Medio Ambiente.
6. A partir del análisis de varianzas de las concentraciones de cromóforos presentes en las muestras evaluadas, se determinó que el método presenta diferencias significativas para la determinación de petróleo, bunker, diesel y kerosina; por lo tanto, la curva de calibración utilizada para la determinación de dichos contaminantes, debe ser preparada específicamente con el aceite que se sospecha contamina la muestra.
7. Se elaboró el documento titulado “Metodología para determinar hidrocarburos en agua mediante la técnica UV-VIS”, el cual se entregó al laboratorio técnico del Ministerio de Energía y Minas como resultado de un ejercicio profesional brindado a la institución.
8. Se habilitó el espectrofotómetro HACH DR/2010 del departamento de laboratorio del Ministerio de Energía y Minas para la determinación de hidrocarburos en agua.

RECOMENDACIONES

1. Realizar un barrido espectral para determinar la máxima longitud de onda que permita obtener una mejor lectura de absorbancia de cada uno de los aceites analizados, a partir de sus cromóforos presentes.
2. Considerar la posibilidad de utilizar otros solventes, como los de tipo organoclorados, para mejorar la capacidad de extracción de hidrocarburos y el costo de la aplicación del método evaluado para analizar muestras de agua contaminada con aceites.
3. Analizar la posibilidad de utilizar desecadores durante el proceso de extracción de hidrocarburos, para evitar que la muestra después de la extracción presente trazas de agua que afecten los resultados.
4. Para darle seguimiento al método evaluado en este trabajo de graduación, sería conveniente analizar muestras de combustibles de distintas procedencias, para su posterior comparación e identificación.
5. Realizar una verificación de la calibración del equipo de espectroscopía UV-VIS HACH DR/2010 del laboratorio técnico del Ministerio de Energía y Minas, para confirmar y mejorar el estado de su funcionamiento.

6. Comparar y apoyar los resultados obtenidos a partir del método evaluado, con otros datos físicos o químicos, como los espectros de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y masas, así como información de solubilidad y temperaturas de fusión y ebullición.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1.

CONAMA. **Reglamento de requisitos mínimos y sus límites máximos permisibles de contaminación para la descarga de aguas servidas.** (Comisión nacional del medio ambiente, 1989) p. 1-12

2.

Subsecretaría de planeación dirección general de usos del agua y prevención de la contaminación. Subdirección de investigación y entrenamiento. **Manual de Técnicas de Muestreo de Aguas y Determinaciones en el Campo.** (4ª Edición, México: s.e., 1982). p. 12-41.

3.

Espectroscopía ultravioleta visible, www.espectroscopia.com, del 6 al 11 de abril de 2006.

4.

Espectrofotometría, www.ieec.fcr.es.com, del 6 al 11 de abril de 2006.

5.

Walpole, Ronald E., Raymond H. Myers y Sharon L. Myers. **Probabilidad y Estadística para Ingenieros.** (6ª Edición, México: Pearson Education, 1999). p. 461-468, 687.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Csuros, María. **Environmental Sampling and Analysis for Technicians**. United States of America: Lewis Publishers, 1994.
- 2) HACH Company. **HACH water analisis handbook**. 3rd ed. United States of America: s.e., 1997.
- 3) HACH Company. **HACH DR 2010 spectrophotometer handbook**. 6^a ed. United States of America: s.e., 1998.
- 4) Fischer, Robert B. y Dennis G. Peters. **Compendio de análisis químico cuantitativo**. Traducción Dra. María Teresa Toral. México: Nueva Editorial Interamericana S.A. de C.V. 1981.
- 5) Flaschka, H. A. y otros. **Química analítica cuantitativa**. 2^a ed. México: Compañía Editorial Continental, S.A., 1975.
- 6) Perry, Robert H., Don W. Green y James O. Maloney. **Manual del Ingeniero Químico**. 6^a ed. (Tomo III). México: Editorial McGraw-Hill, 1993.
- 7) Prieto Díaz, Vicente y Agustín Martínez De Villa. **La contaminación de las aguas por hidrocarburos: un enfoque para abordar su estudio**. Revista Cubana Hig Epidemiol. (Cuba)(vol.37): p.13-20.1999.
- 8) Skoog, Douglas A. y Donald M. West . **Análisis Instrumental**. 2^a ed. Traducción Mario Calcagno. Editorial McGraw-Hill. México: 1989.
- 9) Skoog, Douglas A. y Donald M. West. **Química analítica**. 4^a ed. México: Editorial McGraw-Hill, 1989.

APÉNDICES

1.	Cálculo de muestra.....	71
2.	Análisis de error.....	79
3.	Listado de ecuaciones utilizadas.....	83
4.	Datos originales.....	87
5.	Datos calculados.....	91
6.	Curvas de calibración del espectrofotómetro HACH DR/2010.....	99
7.	Fotografías de la experimentación.....	105
8.	Modelo del cuestionario de la capacitación.....	107

Apéndice 1

Cálculo de muestra

1. **Cálculo de la concentración de cromóforos en TCE presentes en la solución madre, para realizar la curva de calibración.**

Para realizar el cálculo, se utiliza la siguiente ecuación.

$$C_A = \frac{(P_2 - P_1) * 1000}{50} \quad (1)$$

Donde: C_A es la concentración en ppm de la solución madre en TCE (solución A), P_1 representa al peso en gramos del balón utilizado para preparar la solución madre con una pequeña cantidad de TCE para evitar pérdidas de hidrocarburos por adhesión a las paredes del balón y P_2 es el peso del balón luego de adicionar el hidrocarburo, también en gramos.

Por ejemplo, para preparar las soluciones estándar para petróleo, se sustituyen los datos presentados en la tabla IX del apéndice 3 de Datos originales, obteniendo entonces:

$$C_A = \frac{(102.4323 - 102.7283) * 1000}{50} = 5.92 \text{ ppm}$$

Así para bunker, diesel y kerosina los resultados se presentan en la tabla XVIII del apéndice 4 de datos calculados.

2. Cálculo de la concentración de cromóforos en TCE presentes en las soluciones estándar, para realizar la curva de calibración.

La concentración de las soluciones estándar se calcula por dilución de las soluciones más concentradas, iniciando con la solución madre, de la siguiente manera.

$$C_2 = \frac{C_1 V_1}{V_2} \quad (2)$$

Donde: C_2 es la concentración de la solución estándar en ppm, C_1 es la concentración de la solución origen en ppm, V_1 es el volumen necesario de la solución 1 para preparar la solución estándar 2 en ml y V es el volumen de solución estándar a preparar, que en todos los casos será de 50 ml.

Para la primera solución estándar de petróleo, según la metodología para realizar la curva de calibración y los datos de la tabla X del apéndice 3, se tiene:

$$C_2 = \frac{5.92 * 2_1}{50} = 0.24 \text{ ppm}$$

De la misma manera se realiza el cálculo de las concentraciones de las soluciones estándar de todos los aceites analizados, a partir de los datos del apéndice 3, los resultados se presentan en las tablas XIX a XXII del apéndice 4.

3. Cálculo de la concentración experimental de cromóforos en TCE presentes en las muestras analizadas.

La concentración experimental de las muestras se calcula a partir de la correlación lineal obtenida mediante la curva de calibración respectiva para cada aceite analizado. Para el petróleo la ecuación obtenida es

$$A = 7.0904 * C_e - 0.0574 \quad (3)$$

Donde A representa la absorbancia y C_e representa la concentración en ppm de la muestra.

De donde se despeja la variable concentración, obteniendo la concentración experimental en función de la absorbancia

$$C_e = \frac{(A + 0.0574)}{7.0904} \quad (7)$$

Entonces se sustituyen los valores de absorbancia promedio de las cuatro lecturas realizadas para cada muestra, en la ecuación 7. Obteniendo para la primera muestra de petróleo analizada:

$$C_e = \frac{(0.303 + 0.0574)}{7.0904} = 0.0508 \text{ ppm}$$

Los resultados de las concentraciones experimentales de las muestras analizadas se presentan en las tablas XXIII a XXVI del apéndice 4.

4. Cálculo de la densidad de diesel y kerosina

Para determinar la concentración teórica de cromóforos presentes en las muestras en TCE, en ppm, se necesita calcular la masa en gramos de diesel y kerosina, ya que fueron adicionadas a las muestras en volumen, para la conversión se utiliza la densidad, la cual se calcula a partir de la gravedad API, con la siguiente ecuación.

$$\rho = \frac{141.5}{^{\circ}API + 131.5} \quad (12)$$

Donde ρ representa la densidad del aceite en g/ml y $^{\circ}API$ representa la gravedad API del combustible derivado del petróleo a 15.56°C en $^{\circ}API$.

Para el diesel con una gravedad API igual a 33.4 (véase la Sección de Anexos) se obtiene:

$$\rho = \frac{141.5}{33.4 + 131.5} = 0.858 \text{ g/ml}$$

De la misma manera para la kerosina, los resultados se presentan en la Tabla XXVII del apéndice 4 de datos calculados.

5. Cálculo de la concentración teórica de cromóforos presentes en las muestras en TCE.

Para calcular esta concentración se utilizan las siguientes ecuaciones.

$$C_t = \frac{m * 1000}{35} \quad (11)$$

$$C_t = \frac{V * \rho * 1000}{35} \quad (13)$$

La ecuación 11 para determinar la concentración teórica de petróleo crudo y bunker y la ecuación 13 para diesel y kerosina. Donde C_t representa la concentración teórica en ppm, y m , V y ρ son la masa en g, el volumen en ml y la densidad en g/ml de hidrocarburos respectivamente.

Por ejemplo, para la concentración teórica de la primera muestra de petróleo analizada, se obtiene:

$$C_t = \frac{0.0022 * 1000}{35} = 0.0602 \text{ ppm}$$

Así para las demás muestras de cada aceite analizado, los cálculos se presentan en las tablas XXVIII a la XXXI del apéndice 4.

6. Cálculo de la concentración de cromóforos presentes en agua de las muestras analizadas.

Finalmente para calcular la concentración de cromóforos en agua, se toma en consideración la matriz completa, donde hay presentes 350 ml de agua y 35 ml de TCE, utilizando la siguiente conversión.

$$Ce' = \frac{Ce * 35}{350} \quad (14)$$

Donde: Ce' representa la concentración en ppm de cromóforos en agua y Ce la concentración experimental de cromóforos en TCE.

Entonces para la primera muestra contaminada con petróleo, se obtiene:

$$Ce' = \frac{0.0508 * 35}{350} = 0.005 \text{ ppm}$$

De la misma manera para cada muestra analizada, los resultados se presentan en la tabla XXXVI del apéndice 4.

7. Cálculo del porcentaje de cromóforos presentes en las muestras analizadas.

Dicho porcentaje se calcula a partir de la siguiente ecuación.

$$\%p = \frac{C_e}{C_t} * 100 \quad (15)$$

Donde: %p representa el porcentaje de cromóforos presentes en las muestras analizadas, tomando como base 1 litro de solución, el porcentaje quedaría como gramos de cromóforos en gramos de contaminante adicionado artificialmente, C_e representa la concentración en ppm de cromóforos presentes según las lecturas de absorbancia obtenidas experimentalmente y C_t la concentración teórica en ppm de las muestras contaminadas con los combustibles analizados.

Para la primera muestra de agua contaminada con petróleo se obtiene:

$$\%p = \frac{0.0508}{0.0629} * 100 = 80.865\%$$

De igual forma para las demás muestras analizadas, los cálculos se presentan en la tabla XXXII a XXXV del apéndice 4.

8. Cálculo de la transmitancia de las muestras analizadas.

Para analizar el efecto del error fotométrico, se calcula la transmitancia con la siguiente ecuación:

$$T = 10^{-A} \quad (16)$$

Donde T es la transmitancia y A es la absorbancia de la muestra.

Para el valor de la absorbancia de la primera muestra contaminada con petróleo analizada, se obtiene:

$$T = 10^{-0.303} = 0.024$$

De la misma manera se hace para las demás muestras analizadas, los resultados se presentan en la tabla XXXVII.

Apéndice 2

Análisis de error

Para evaluar eficacia y fiabilidad de los resultados obtenidos, se analizaron tres componentes fundamentales de la experimentación, el error porcentual de las concentraciones obtenidas en función de las concentraciones esperadas para las condiciones de estudio, la incerteza en la curva de calibración que afectará directamente los valores de concentración obtenidos, y la diferenciación entre los distintos contaminantes lo cual lleva a la conclusión de que para su determinación debe realizarse un análisis por separado para cada uno de ellos.

Error porcentual

El porcentaje de error representa la desviación del valor obtenido experimentalmente con el valor que se esperaba obtener, para ello se utiliza la siguiente fórmula:

$$\%Error = \left(\frac{Ct - Ce}{Ct} \right) * 100 \quad (17)$$

Los resultados de estos cálculos se encuentran en las tablas XXXII a XXXV de la sección de datos calculados.

Error típico de estima

Para evaluar la correlación obtenida a partir de la curva de calibración realizada para cada contaminante, se calculó el error típico de estima, este es una medida de variabilidad, el cual representa el promedio de las incertezas que influyen en las medidas de absorbancia y concentración obtenidas a partir de la correlación respectiva. Para ello se utilizan las siguientes ecuaciones:

$$A = a_0 + a_1C \quad (18)$$

$$S_{AC} = \sqrt{\frac{\sum A^2 - a_0 \sum A - a_1 \sum AC}{N}} \quad (19)$$

$$C = b_0 + b_1A \quad (20)$$

$$S_{CA} = \sqrt{\frac{\sum C^2 - b_0 \sum C - b_1 \sum AC}{N}} \quad (21)$$

Donde: S_{AC} es el error típico de estima de la absorbancia en función de la concentración, S_{CA} es el error típico de estima de la concentración en función de la absorbancia, A es la absorbancia, C es la concentración, N es el número de soluciones preparadas, que en todos los casos son 4 y a_0 , a_1 , b_0 y b_1 son los coeficientes de la correlación lineal para cada contaminante analizado.

Los resultados se presentan en las tablas XXXVIII y XXXIX de la sección de datos calculados.

Análisis de varianza

Esta técnica permite analizar la variación total entre una serie de datos, en este caso se utilizará para analizar la variación entre las muestras de petróleo, bunker, diesel y kerosina, para verificar si existe una relación entre la determinación de cada uno de ellos. Planteando para ello las siguientes hipótesis:

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4$$

H_1 : Al menos dos de las medias no son iguales

Con la finalidad de comprobar si existe diferencia o variación significativa entre la determinación de la concentración de grupos cromóforos en muestras contaminadas con petróleo, bunker, diesel y kerosina (H_1); o si por el contrario, no existe ninguna diferencia (H_0) y pueden cuantificarse a partir de la curva de calibración de cualquiera de ellos.

Para dicho análisis se utilizan las siguientes ecuaciones:

$$SST = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_{..})^2 = \text{suma total de cuadrados} \quad (22)$$

$$SSA = n \sum_{i=1}^k (\bar{y}_i - \bar{y}_{..})^2 = \text{suma de cuadrados de tratamientos} \quad (23)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 = SST - SSA = \text{suma de cuadrados del error} \quad (24)$$

Los cálculos del análisis de varianza se resumen en forma tabular, como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla VIII. Tabulación de los cálculos del análisis de varianza.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	f calculada
Tratamientos	SSA	k-1	$s_1^2 = \frac{SSA}{k-1}$	$\frac{s_1^2}{s^2}$
Error	SSE	k(n-1)	$s^2 = \frac{SSE}{k(n-1)}$	
Total	SST	nk-1		

Con los datos calculados presentados en la tabla XXXX, se compara entonces la f calculada equivalente a 9.06 con la f crítica equivalente a 3.49 con $v_1=3$ y $v_2=12$ grados de libertad y una significancia (α) de 0.05, valor obtenido a partir de las tablas de valores críticos de la distribución F (5); con lo que se rechaza la hipótesis nula, por lo tanto se concluye que sí existe diferencia o variación significativa entre la determinación de la concentración de hidrocarburos en muestras contaminadas de petróleo, bunker, diesel y kerosina con el método evaluado.

Apéndice 3

Listado de ecuaciones utilizadas

1. Ecuaciones utilizadas para el cálculo de la concentración C en ppm de las soluciones estándar, para realizar la curva de calibración.

$$C = \frac{(P_2 - P_1) * 1000}{50} \quad (1)$$

$$C_2 = \frac{C_1 V_1}{V_2} \quad (2)$$

2. Ecuaciones correspondientes a las curvas de calibración de cada uno de los derivados de petróleo, además del coeficiente de correlación respectivo. Donde A representa la absorbancia y C representa la concentración en ppm.

Petróleo Crudo	$A = 7.0904 * C - 0.0574$	(3)
----------------	---------------------------	-----

$$R^2 = 0.9893$$

Bunker	$A = 6.5036 * C + 0.0058$	(4)
--------	---------------------------	-----

$$R^2 = 0.9976$$

Diesel	$A = 0.0021 * C + 0.0003$	(5)
--------	---------------------------	-----

$$R^2 = 0.9843$$

Kerosina	$A = 5E-05 * C + 0.0014$	(6)
----------	--------------------------	-----

$$R^2 = 0.9950$$

3. Para calcular la concentración experimental de cromóforos en TCE presentes en las muestras, se despejaron las ecuaciones del inciso 2, lo cual da como resultado el siguiente grupo de ecuaciones.

$$\text{Petróleo Crudo} \quad C_e = \frac{(A + 0.0574)}{7.0904} \quad (7)$$

$$\text{Bunker} \quad C_e = \frac{(A - 0.0058)}{6.5036} \quad (8)$$

$$\text{Diesel} \quad C_e = \frac{(A - 0.003)}{0.0021} \quad (9)$$

$$\text{Kerosina} \quad C_e = \frac{(A - 0.0014)}{5E - 05} \quad (10)$$

4. Ecuaciones necesarias para calcular la concentración teórica en ppm de cromóforos presentes en las muestras.

$$\text{Petróleo y bunker} \quad C_t = \frac{m * 1000}{35} \quad (11)$$

$$\text{Diesel y kerosina} \quad \rho = \frac{141.5}{\text{°API} + 131.5} \quad (12)$$

$$C_t = \frac{V * \rho * 1000}{35} \quad (13)$$

5. Ecuación para calcular la concentración de cromóforos en agua presentes en las muestras.

$$C_e' = \frac{C_e * 35}{350} \quad (14)$$

6. Para los cálculos de porcentaje de cromóforos presentes en las muestras, transmitancia de la muestra y análisis de error se utilizan las siguientes ecuaciones.

$$\%p = \frac{Ce}{Ct} * 100 \quad (15)$$

$$T = 10^{-A} \quad (16)$$

$$\%Error = \left(\frac{Ct - Ce'}{Ct} \right) * 100 \% \quad (17)$$

$$A = a_0 + a_1C \quad (18)$$

$$S_{AC} = \sqrt{\frac{\sum A^2 - a_0 \sum A - a_1 \sum AC}{N}} \quad (19)$$

$$C = b_0 + b_1C \quad (20)$$

$$S_{CA} = \sqrt{\frac{\sum C^2 - b_0 \sum C - b_1 \sum AC}{N}} \quad (21)$$

$$SST = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_{..})^2 \quad (22)$$

$$SSA = n \sum_{i=1}^k (\bar{y}_i - \bar{y}_{..})^2 \quad (23)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 = SST - SSA \quad (24)$$

Apéndice 4

Datos originales

Tabla IX. Preparación de la solución estándar A (solución madre) para cada analito analizado

Analito	Peso1 (g)	Peso2 (g)	Diferencia de peso (g)
Petróleo crudo	102.4323	102.7283	0.296
Bunker	48.8321	49.0682	0.2361
Diesel	49.5456	66.3794	16.8338
Kerosina	34.0298	69.4731	35.4433

Tabla X. Preparación de las soluciones estándar para realizar la curva de calibración para petróleo crudo

Soluto	Solución resultante
2 ml de Sol. A	B
1.5 ml de Sol. A	C
25 ml de Sol. B	D
15 ml de Sol. C	E
5 ml de Sol. E	F

Tabla XI. Lecturas de absorbancia de las soluciones estándar de petróleo crudo

Solución	Absorbancia Promedio	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3	Lectura 4
B	1.616	1.616	1.615	1.617	1.617
C	0.713	0.713	0.713	0.715	0.712
D	0.837	0.833	0.837	0.838	0.838
E	0.218	0.215	0.217	0.219	0.219
F	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034

Tabla XII. **Preparación de las soluciones estándar para realizar la curva de calibración para bunker**

Soluto	Solución resultante
2 ml de Sol. A	B
1.5 ml de Sol. A	C
25 ml de Sol. B	D
15 ml de Sol. C	E
5 ml de Sol. E	F

Tabla XIII. **Lecturas de absorbancia de las soluciones estándar de bunker**

Solución	Absorbancia Promedio	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3	Lectura 4
B	1.235	1.235	1.234	1.235	1.234
C	1.130	1.130	1.130	1.130	1.130
D	0.604	0.605	0.604	0.604	0.604
E	0.318	0.318	0.318	0.318	0.319
F	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013

Tabla XIV. **Preparación de las soluciones estándar para realizar la curva de calibración para diesel**

Soluto	Solución resultante
2 ml de Sol. A	B
1.5 ml de Sol. A	C
25 ml de Sol. B	D
15 ml de Sol. C	E
5 ml de Sol. E	F

Tabla XV. Lecturas de absorbancia de las soluciones estándar de diesel

Solución	Absorbancia Promedio	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3	Lectura 4
B	0.027	0.027	0.027	0.027	0.027
C	0.023	0.024	0.023	0.023	0.023
D	0.010	0.011	0.010	0.010	0.010
E	0.005	0.006	0.005	0.005	0.005
F	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001

Tabla XVI. Preparación de soluciones estándar para realizar la curva de calibración para kerosina

Soluto	Solución resultante
45 ml Kerosina	A
20 ml [A]	B
10 ml [A]	C
1.5 ml [A]	D

Tabla XVII. Lecturas de absorbancia de las soluciones estándar de kerosina

Solución	Absorbancia Promedio	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3	Lectura 4
B	0.035	0.036	0.035	0.035	0.034
C	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016
D	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009
E	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001
F	0.035	0.036	0.035	0.035	0.034

Apéndice 5

Datos calculados

Tabla XVIII. Cálculo de la concentración de la solución madre para realizar la curva de calibración.

Aceite	P ₂ (g)	P ₁ (g)	C _A (ppm)
Petróleo Crudo	102.4323	102.7283	5.920
Bunker	48.8321	49.0682	4.722
Diesel	49.5456	66.3794	336.676
Kerosina	34.0298	69.4731	708.866

Tabla XIX. Cálculo de la concentración de las soluciones estándar de petróleo crudo

Solución	Volumen de Solución Origen	Concentración (ppm)
B	2 ml de Sol. A	0.24
C	1.5 ml de Sol. A	0.18
D	25 ml de Sol. B	0.12
E	15 ml de Sol. C	0.05
F	5 ml de Sol. E	0.01

Tabla XX. **Cálculo de la concentración de las soluciones estándar de bunker**

Solución	Volumen de Solución Origen	Concentración (ppm)
B	2 ml de Sol. A	0.19
C	1.5 ml de Sol. A	0.14
D	25 ml de Sol. B	0.09
E	15 ml de Sol. C	0.04
F	5 ml de Sol. E	0.00

Tabla XXI. **Cálculo de la concentración de las soluciones estándar de diesel**

Solución	Volumen de Solución Origen	Concentración (ppm)
B	2 ml de Sol. A	13.47
C	1.5 ml de Sol. A	10.10
D	25 ml de Sol. B	6.73
E	15 ml de Sol. C	3.03
F	5 ml de Sol. E	0.30

Tabla XXII. **Cálculo de la concentración de las soluciones estándar de kerosina**

Solución	Volumen de Solución Origen	Concentración (ppm)
A	45 ml Kerosina	708.866
B	20 ml [A]	283.55
C	10 ml [A]	141.77
D	1.5 ml [A]	21.27

Tabla XXIII. Cálculo de la concentración experimental de cromóforos en TCE presentes en las muestras contaminadas con petróleo

Muestra	C _e (ppm)	Absorbancia Promedio	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3	Lectura 4
1	0.0508	0.303	0.303	0.303	0.303	0.303
2	0.0955	0.620	0.620	0.620	0.620	0.620
3	0.1290	0.857	0.857	0.857	0.857	0.857
4	0.0084	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002

Tabla XXIV. Cálculo de la concentración experimental de cromóforos en TCE presentes en las muestras contaminadas con bunker

Muestra	C _e (ppm)	Absorbancia Promedio	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3	Lectura 4
1	0.0686	0.472	0.473	0.472	0.472	0.472
2	0.1200	0.819	0.820	0.819	0.819	0.819
3	0.1566	1.024	1.024	1.024	1.024	1.024
4	0.1801	1.177	1.178	1.177	1.177	1.176

Tabla XXV. Cálculo de la concentración experimental de cromóforos en TCE presentes en las muestras contaminadas con diesel

Muestra	C _e (ppm)	Absorbancia Promedio	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3	Lectura 4
1	2.5952	0.006	0.006	0.005	0.006	0.006
2	10.0952	0.022	0.021	0.021	0.022	0.022
3	13.6667	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029
4	63.3095	0.133	0.041	0.041	0.410	0.041

Tabla XXVI. **Cálculo de la concentración experimental de cromóforos en TCE presentes en las muestras contaminadas con kerosina**

Muestra	C_e (ppm)	Absorbancia Promedio	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3	Lectura 4
1	97.0000	0.006	0.006	0.006	0.007	0.006
2	102.0000	0.007	0.007	0.006	0.007	0.006
3	217.0000	0.012	0.012	0.012	0.012	0.013
4	352.0000	0.019	0.019	0.019	0.019	0.019

Tabla XXVII. **Cálculo de la densidad de diesel y kerosina utilizados para contaminar las muestras**

Aceite Combustible	API	Densidad (g/ml)
Diesel	33.4	0.858
Kerosina	45.4	0.800

Tabla XXVIII. **Cálculo de la concentración teórica de cromóforos en TCE de las muestras contaminadas con petróleo**

Muestra	Masa Petróleo (g)	Concentración teórica (ppm)
1	0.0022	0.0629
2	0.0047	0.1343
3	0.0065	0.1857
4	0.0399	0.0114

Tabla XXIX. Cálculo de la concentración teórica de cromóforos en TCE de las muestras contaminadas con bunker

Muestra	Masa Petróleo (g)	Concentración teórica (ppm)
1	0.0024	0.0717
2	0.0042	0.1251
3	0.0055	0.1571
4	0.0065	0.1857

Tabla XXX. Cálculo de la concentración teórica de cromóforos en TCE de las muestras contaminadas con diesel

Muestra	Densidad (g/ml)	Volumen (ml)	Concentración teórica (ppm)
1	0.858	0.1	2.4517
2		0.2	4.9034
3		0.3	7.3551
4		0.5	12.2585

Tabla XXXI. Cálculo de la concentración teórica de cromóforos en TCE de las muestras contaminadas con kerosina

Muestra	Densidad (g/ml)	Volumen (ml)	Concentración teórica (ppm)
1	0.800	2	45.7078
2		5	114.2696
3		10	228.5391
4		20	457.0783

Tabla XXXII. Cálculo del porcentaje de cromóforos presentes en las muestras contaminadas con petróleo crudo, $\lambda = 450 \text{ nm}$

Muestra	Concentración teórica (ppm)	Concentración real (ppm)	% Cromóforos	% Error
1	0.0114	0.0084	80.865	19.135
2	0.0629	0.0508	71.145	28.855
3	0.1343	0.0955	69.442	30.558
4	0.1857	0.1290	73.487	26.513

Tabla XXXIII. Cálculo del porcentaje de cromóforos presentes en las muestras contaminadas con bunker, $\lambda = 450 \text{ nm}$

Muestra	Concentración teórica (ppm)	Concentración real (ppm)	% Cromóforos	% Error
1	0.0717	0.0686	95.676	4.324
2	0.1251	0.1200	95.923	4.077
3	0.1571	0.1571	99.629	0.371
4	0.1857	0.1801	96.969	3.031

Tabla XXXIV. Cálculo del porcentaje de cromóforos presentes en las muestras contaminadas con diesel, $\lambda = 450 \text{ nm}$

Muestra	Concentración teórica (ppm)	Concentración real (ppm)	% Cromóforos	% Error
1	2.4517	2.5952	105.855	5.855
2	4.9034	10.0952	205.882	105.882
3	7.3551	13.6667	185.812	85.812
4	12.2585	63.3095	516.454	416.454

Tabla XXXV. **Cálculo del porcentaje de cromóforos presentes en las muestras contaminadas con kerosina, $\lambda = 450 \text{ nm}$**

Muestra	Concentración teórica (ppm)	Concentración real (ppm)	% cromóforos	% Error
1	45.7078	97.0000	212.217491	112.217
2	114.2696	102.0000	89.2626148	10.737
3	228.5391	217.0000	94.9509187	5.049
4	457.0783	352.0000	77.0108834	22.989

Tabla XXXVI. **Cálculo de las concentraciones de cromóforos en agua para cada contaminante analizado**

Muestra	Petróleo (ppm)	Bunker (ppm)	Diesel (ppm)	Kerosina (ppm)
1	0.001	0.007	0.260	9.700
2	0.005	0.012	1.010	10.200
3	0.010	0.016	1.367	21.700
4	0.013	0.018	6.331	35.200
%Error	26.265	2.040	45.833	12.925

Tabla XXXVII. **Cálculo del porcentaje de transmitancia de cada muestra analizada**

Muestra	Petróleo	Bunker (ppm)	Diesel (ppm)	Kerosina (ppm)
1	2.4	5.8	94.0	92.3
2	19.4	7.4	94.8	96.4
3	14.6	24.9	97.7	97.9
4	60.6	48.1	98.8	99.7

Tabla XXXVIII. Cálculo del error típico de estima de la absorbancia en función de la concentración

Contaminante	ΣC	ΣA	ΣA^2	$\Sigma(A \cdot C)$	a_0	a_1	N	S_{AC}
Petróleo	0.4138	2.7043	3.3605	0.4935	-0.0574	7.0904	4	0.0641
Bunker	0.3301	2.1700	1.9906	0.3038	0.0058	6.5036	4	0.0222
Diesel	26.9004	0.0570	0.0013	0.6148	0.0003	0.0021	4	0.0014
Kerosina	1155.4516	0.0613	0.0016	30.6496	0.0014	4.80E-05	4	0.0011

Tabla XXXIX. Cálculo del error típico de estima de la concentración en función de la absorbancia

Contaminante	ΣC	ΣA	ΣC^2	$\Sigma(A \cdot C)$	b_0	b_1	N	S_{CA}
Petróleo	0.4138	2.7043	0.0730	0.4935	0.0081	0.1410	4	0.000055
Bunker	0.3301	2.1700	0.0464	0.3038	-0.0009	0.1538	4	0.000043
Diesel	26.9004	0.0570	292.6500	0.6148	-0.1540	482.7428	4	0.002101
Kerosina	1155.4516	0.0613	1918410.1625	30.6496	-29.8429	20813.4305	4	1146.720975

Tabla XXXX. Análisis de varianza de los distintos contaminantes analizados

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	f calculada	f crítica
Tratamientos	103403.96	3	34467.99	9.06	> 3.49
Error	45643.51	12	3803.63		
Total	149047.47	15			

Apéndice 6

Curvas de calibración del espectrofotómetro HACH DR/2010

Estas curvas de calibración (absorbancia en función de la concentración de cromóforos presentes en las muestras), fueron elaboradas a una longitud de onda de 450 nm, con el solvente 1,1,1- tricloroetano, longitud de celda de 1 cm. y lámpara de tungsteno halógeno

Figura 8. Curva de calibración para petróleo crudo

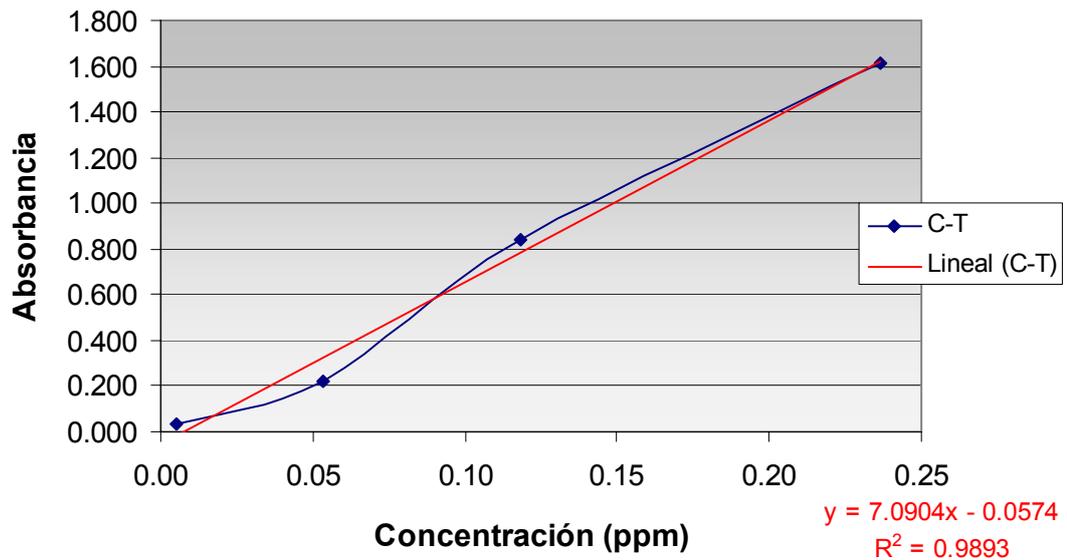


Figura 9. Curva de calibración para bunker C

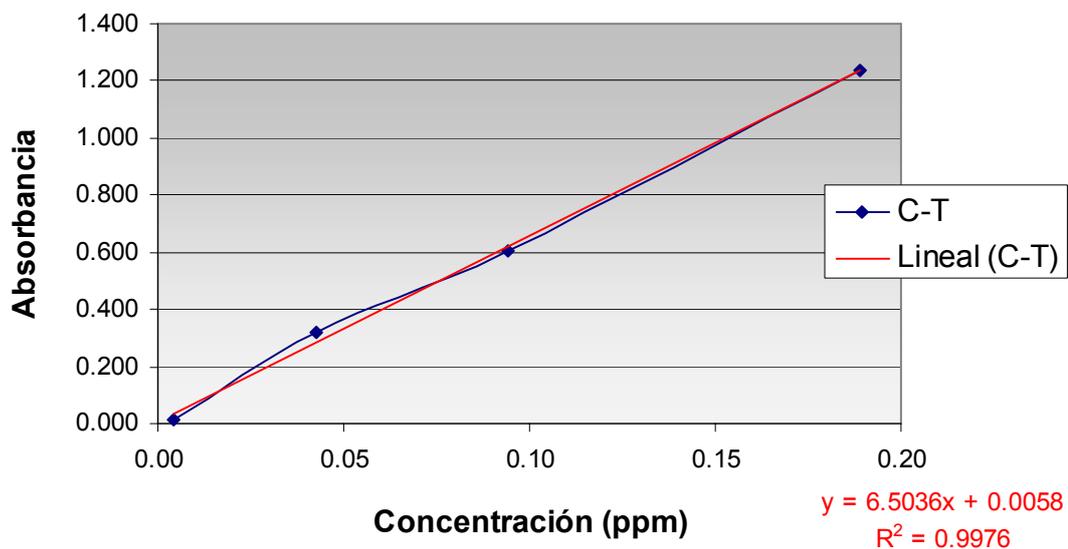


Figura 10. Curva de calibración para diesel 2D

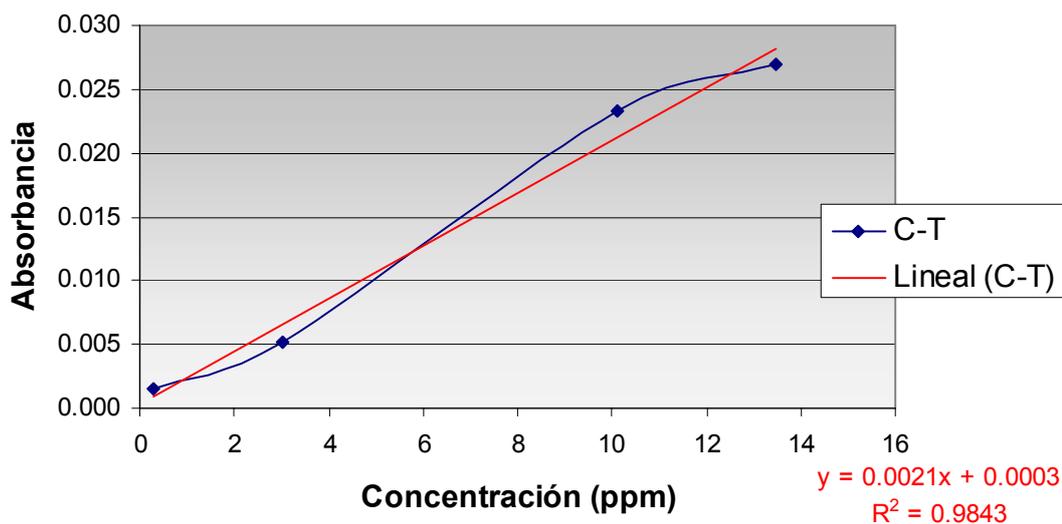


Figura 11. Curva de calibración para kerosina Jet A-1

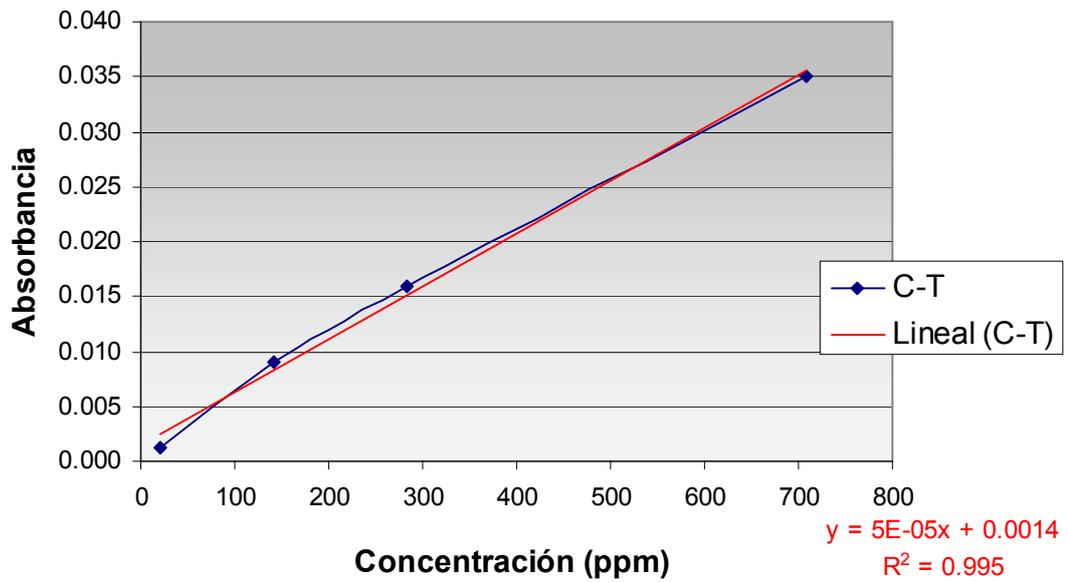


Figura 12. Gráfica de transmitancia en función de la concentración para las muestras de petróleo analizadas

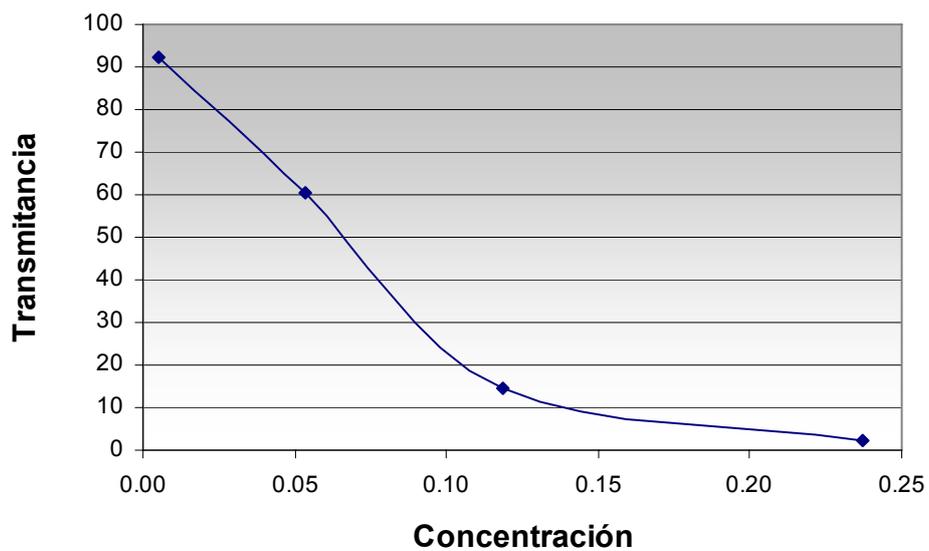


Figura 13. **Gráfica de transmitancia en función de la concentración para las muestras de bunker C analizadas**

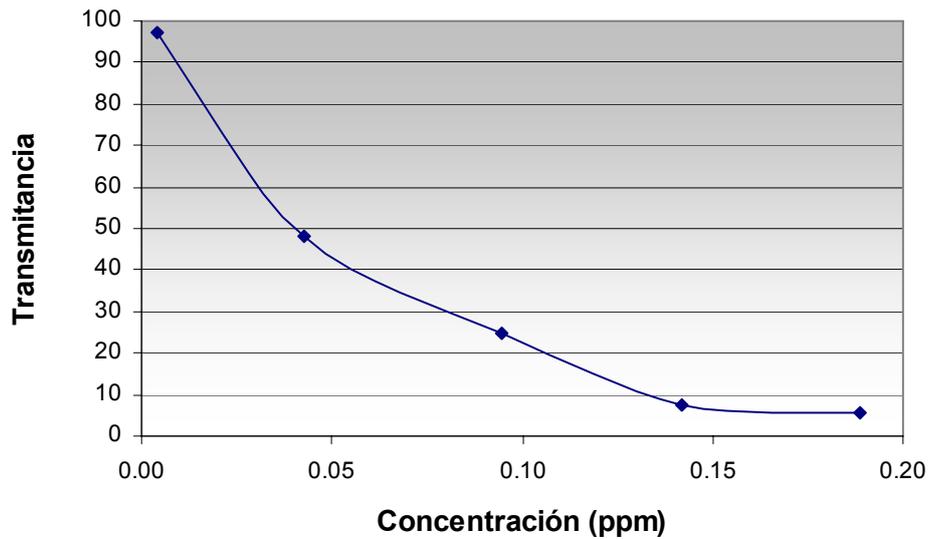


Figura 14. **Gráfica de transmitancia en función de la concentración para las muestras de diesel analizadas**

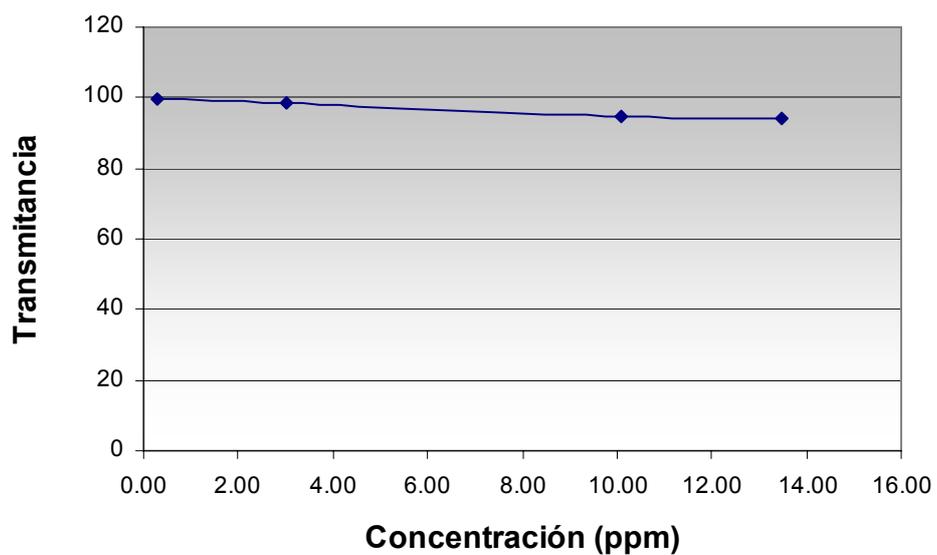


Figura 15. **Gráfica de transmitancia en función de la concentración para las muestras de kerosina analizadas**

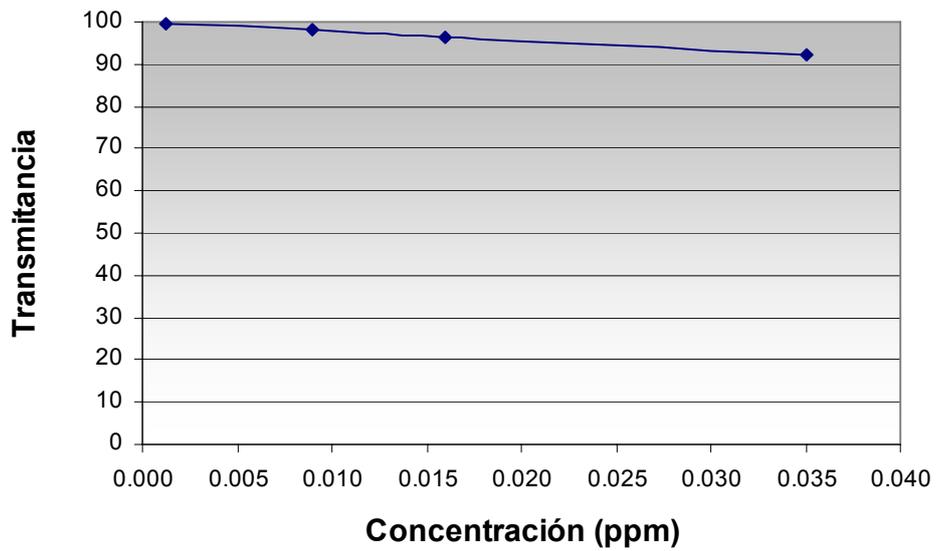
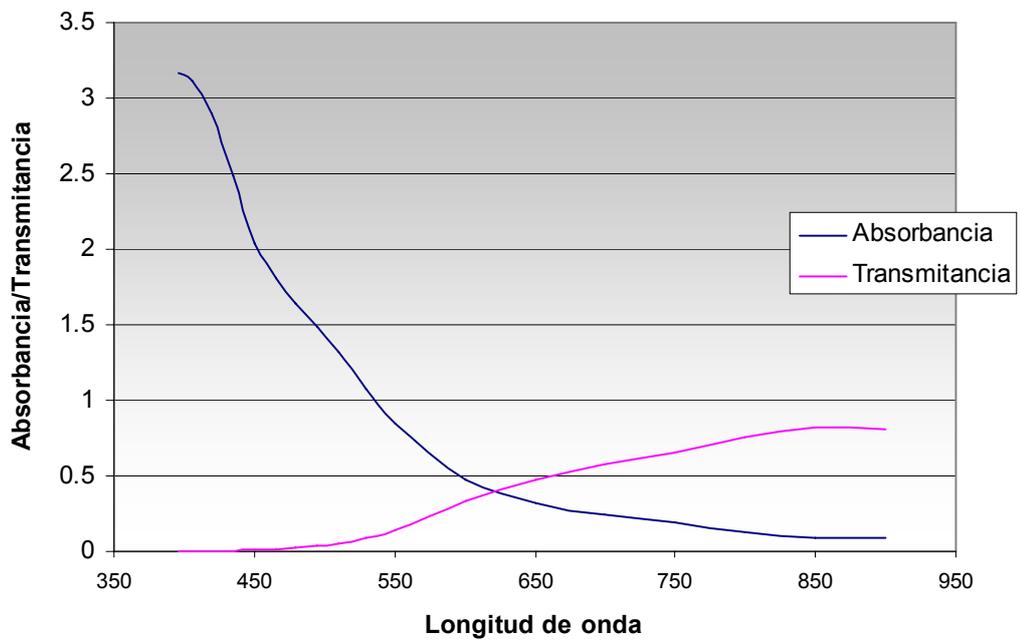


Figura 16. **Barrido espectral para la solución madre de diesel**



Apéndice 7

Fotografías de la experimentación

Figura 17. Espectrofotómetro HACH DR/2010



Figura 18. Disoluciones estándar para elaborar la curva de calibración



Apéndice 8

Modelo del cuestionario realizado al personal capacitado en el Ministerio de Energía y Minas

ENCUESTA No. _____

INSTRUCCIONES: Responda de manera clara y concisa los cuestionamientos que a continuación se presentan.

1. ¿Qué enunciado define de mejor manera el término espectroscopía?

Medición de la transmisión de energía radiante

Medición de la emisión de energía radiante

Medición de la absorción de energía radiante

2. ¿Cuál es el rango de longitudes de onda de la radiación UV-VIS?

190 – 780 nm

150 – 300 nm

400 – 650 nm

3. ¿Cuál es el principio de la absorción de luz UV-VIS?

Absorción de luz UV-VIS para pasar de un estado excitado a uno fundamental

Absorción de luz UV-VIS para pasar de un estado fundamental a uno excitado

Que los compuestos tengan o formen un cromóforo

4. ¿Cuál es el solvente utilizado para la determinación de hidrocarburos en agua, con el método evaluado?

Triclorotrifluoroetano Tricloroetileno Tricloroetano

5. ¿Cuál es la longitud de onda, referida por el método en estudio, para la determinación de hidrocarburos en agua?

350 nm 400 nm 450 nm 600 nm

6. ¿Cuál es la finalidad de utilizar un solvente para determinar hidrocarburos en agua?

7. Explique de manera concisa cómo funciona el espectrofotómetro UV-VIS HACH DR-2010?

8. Indique brevemente el procedimiento estudiado para la determinación de hidrocarburos en agua, mediante la técnica UV-VIS en el espectrofotómetro HACH DR-2010.

ANEXOS