

# Determinación de hidrocarburos totales de petróleo (TPH) usando CG-FID en suelos de un patio de tanques en desuso situado en Catia La Mar–Venezuela

## Total petroleum hydrocarbon (tph) determination using cg-fid in soils from a field tank out of service located in Catia La Mar-Venezuela

Méndez, María<sup>1</sup>; Rennola, Leonardo<sup>1\*</sup>; Peña, Mariano<sup>2</sup> y Rodríguez, Pedro<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Escuela de Ingeniería Química. <sup>2</sup>Escuela de Ingeniería Mecánica. Facultad de Ingeniería. ULA

<sup>3</sup>Laboratorio de Cinética y Catálisis. Facultad de Ciencias. ULA

Mérida 5101 Venezuela

\*leonardo@ula.ve

### Resumen

*Uno de los problemas más comunes encontrados en algunos sitios donde se desarrollan actividades petroleras es la contaminación de los suelos debido a las funciones propias de dicha industria, tales como el derrame de combustibles en tanques de almacenamiento. El objetivo de la presente investigación fue cuantificar los hidrocarburos totales de petróleo (TPH) en muestras de suelos tomadas de un patio de tanques en desuso localizado en Catia La Mar - Venezuela. Para realizar el análisis las muestras se recolectaron, almacenaron y sometieron a extracción Soxhlet usando n-pentano como solvente. Posteriormente, los extractos fueron inyectados en un Cromatógrafo de Gases con un detector FID para cuantificar la concentración de hidrocarburos. El valor de TPH más alto encontrado es 2426 mg/kg de suelo y el más bajo 410 mg/kg suelo. Adicionalmente, con los datos obtenidos, se realizó un estudio multifactorial de los valores de TPH, con lo que se corroboró que los valores encontrados en todas las muestras analizadas, están por debajo de los límites permitidos por la legislación venezolana.*

**Palabras clave:** Hidrocarburos totales de petróleo (TPH), Suelos, Cromatografía FID, estudio multifactorial.

### Abstract

*A common problem found in many oil industry places, due to the activities characteristic of this industry is the contamination of soils caused by fuel spills from storage tanks. The aim of this work was to quantify the total petroleum hydrocarbons (TPH) in soil samples from a hydrocarbon field tank out of service located in Catia La Mar - Venezuela. The samples were collected, stored and Soxhlet-extracted using n-pentane as solvent. The extracts were injected in a Gas Chromatograph column with a FID detector to quantify the concentration of hydrocarbons. The highest TPH value found was 2426 mg/kg while the lowest was 410 mg/kg. In addition, a multifactorial analysis of the data was carried out, verifying that the values found in all samples were below the allowed limits by Venezuelan legislation.*

**Key words:** Total Hydrocarbons of Petroleum (TPH), Soils, FID Chromatography, multifactorial analysis.

### 1 Introducción

La invención del motor de combustión interna y su rápida adaptación a todas las formas de transporte, junto con la creación de facilidades de transporte, distribución y almacenamiento de combustible, han aumentado el uso de los

derivados del petróleo. Todas estas actividades envuelven riesgos de contaminación por disposición incorrecta de combustibles, que afectan la vida en el planeta (Starr and Taggart, 1998; Martínez-Tabche et al., 1997; Larsson et al., 1990; Park I-S et al., 2010). La contaminación del suelo debido a la acumulación de hidrocarburos, como gasolina y/o

diesel, es un problema común, principalmente en tanques subterráneos localizados en las estaciones de servicio (Alloway, 1994; Jamrah A, 2007; Pernar N, 2006). También puede producirse por fugas en tanques de almacenamiento o derrames accidentales. Cuando los productos de petróleo (gasolina, diesel) se liberan al ambiente, éstos participan en una amplia variedad de procesos de degradación y descomposición por diferentes factores naturales, dentro de los cuales se pueden mencionar la evaporación, la oxidación química, disolución, dispersión, emulsificación, degradación microbiana y la adsorción, entre otros. Estos procesos actúan directamente sobre los productos de petróleo y alteran sus propiedades físico-químicas con respecto a su estado inicial. Es por eso, que la medición de los hidrocarburos totales de petróleo (TPH) es una indicación bastante aceptable del grado de contaminación de suelos que hayan sido afectados de alguna manera por fugas o derrames de productos derivados del petróleo. Entre las sustancias que más comúnmente se encuentran como contaminantes en el suelo se cuentan las gasolinas que son mezclas complejas de hidrocarburos alifáticos y aromáticos de 4 a 12 átomos de carbono además de algunos compuestos oxigenados (metil terbutil éter), cuyo punto de ebullición está por debajo de 225°C (COVENIN, 1996). Otros productos derivados del petróleo que figuran como frecuentes contaminantes en los suelos son los Jet fuels o combustibles de aviación que son mezclas de hidrocarburos de 5 a 15 átomos de carbono con rango de ebullición entre 65° y 300°C (COVENIN, 1996). Adicionalmente, contribuyen a la cuenta de los TPH, el diesel o gasoil que se utiliza principalmente como combustible de vehículos de motor; con un rango de ebullición entre 180°C y 320°C y que contiene hidrocarburos con 10 a 28 átomos de carbono. En resumen, el análisis de TPH incluye: 1) Compuestos hidrocarburos parafínicos, nafténicos y aromáticos, 2) La mayoría de productos líquidos de petróleo (gasolinas, kerosene, jet fuels, gasoil y aceites lubricantes), 3) Compuestos oxigenados. Adicionalmente, excluye la detección de compuestos clorados, pesticidas. (Sullivan, 1993; Swallow, 1988; Thomey, 1989).

Los valores de hidrocarburos totales de petróleo (TPH) no se encuentran establecidos en la legislación venezolana de manera específica. Se indicaran los límites establecidos para Aceites y Grasas. Ahora bien, en el decreto 2635 de las Normas para el Control de la Recuperación de Materiales Peligrosos y el Manejo de los Desechos Peligrosos (Gaceta Oficial Extraordinaria, 1998) se menciona en el Artículo 49 (confinamiento en suelos), renglón 7: Límite de la mezcla suelo-desecho con fines de confinamiento en el suelo, Aceites y grasas <3% p/p; en el Artículo 50 (esparcimiento en suelos), renglón 4: la mezcla suelo-desecho debe cumplir con, Aceites y Grasas ≤1% p/p; en el artículo 53 (práctica de biotratamiento), renglón 1: el contenido de hidrocarburos biodegradables en el desecho debe estar entre 1% y 10%. Lo indicado anteriormente, permite establecer que según la legislación venezolana, el límite máximo de hidrocarburos totales de petróleo (TPH), puede considerarse co-

mo **1% P/P (10.000 ppm, 10.000 mg/kg suelo)**. Este valor que coincide con el nivel guía desarrollado y propuesto por el Instituto Americano del Petróleo (API), el cual está basado principalmente en dos criterios: el efecto de toxicidad para las plantas y la movilidad de los hidrocarburos hacia el agua subterránea.

Previo a la emisión de la opinión definitiva sobre el posible nivel de contaminación en el terreno es importante el manejo estadístico de los datos obtenidos, para llegar a un resultado concluyente. Con base en lo anterior, un estudio multifactorial puede ser una herramienta apropiada para completar el análisis de contaminantes. El estudio de diseño de experimentos se inicia en los primeros años del 1900, en el momento en el cual Ronald Fisher propuso el concepto de aleatorización y el análisis de varianza (Montgomery, 1991). Recientemente la teoría y aplicación del diseño experimental y las herramientas estadísticas han demostrado ser útiles, eficientes, además de haberse consolidado y extendido hacia diversos campos de estudio de la ingeniería y ciencias aplicadas. Debido a que disminuyen los costos y esfuerzos de experimentación. Por ejemplo en estudios de biotecnología (Díaz, 2005); procesos de manufactura (Peña, 2001); tratamiento de efluentes contaminados (Sosa, 2006) y además en estudios de suelos contaminados con hidrocarburos (Méndez, 2004).

En el presente trabajo se muestran los resultados de los análisis de TPH realizados, con su respectivo estudio multifactorial, en los suelos del antiguo patio de tanques de almacenamiento de combustible que suplía al área metropolitana de Caracas y la zona del litoral del estado Vargas, situados en Catia La Mar, estado Vargas, República Bolivariana de Venezuela. El estudio servirá de guía para establecer la necesidad del tratamiento de dichos suelos y de esta forma permitir la futura construcción de soluciones habitacionales en el área.

## 2 Experimental

El análisis de hidrocarburos totales de petróleo se realizó siguiendo los siguientes procedimientos: 1) Recolección y tratamiento de la muestra; 2) extracción de los hidrocarburos de las muestras de suelos (US EPA 3541, 1994; Weisman, 1998, Hewari, 1995) y 3) análisis de TPH en suelos utilizando Cromatografía de gases FID (ASTM D 5134, 1998; EPA 8015, 1996; Hendrik Van De Weghe, 2006; Saari, 2007).

### 2.1 Recolección de la muestra

Esta etapa fue llevada a cabo por el equipo de la Escuela de Ingeniería Civil de la ULA en el Patio de Tanques, en Catia La Mar. Cada una de las muestras luego fue enviada al Laboratorio de Suelos de la ULA, en envases plásticos de 400 ml, herméticamente cerrados, en el período comprendido entre junio y agosto de 2007. El criterio de selección de los sitios para la toma de las muestras se hizo con

base en la aleatoriedad y considerando: a) Derrames históricos de combustibles; b) Antiguas fosas de retención de combustible; c) Cercanía a tanques de almacenamiento más deteriorados, d) Drenajes naturales del terreno y e) Completar el número de perforaciones contratadas para cubrir el máximo del área. Una vez recibidas las muestras debían ser seleccionadas, tomadas una porción de las mismas de aproximadamente 40 g, introducidas en un envase plástico y luego almacenadas a 4°C.

## 2.2 Extracción de los hidrocarburos de las muestras

La etapa de extracción consistió en separar del suelo todos los posibles hidrocarburos mediante el uso de n-pentano como solvente, empleando un sistema de Extracción Automática Soxhlet. Este método es uno de los procedimientos de lixiviación sólido líquido más apropiado para la extracción de compuestos orgánicos no volátiles y semivolátiles presentes en muestras de suelo, debido a que garantiza una transferencia efectiva de los hidrocarburos presentes en el suelo al solvente, consiguiendo extraer fracciones desde C6 hasta C50 (Thomey, 1989; Weisman, 1998). La aplicación del método consiste en mezclar 10 g de muestra en proporción 1/1 suelo con sulfato de sodio anhidro (Merck SUPRAPUR 99,99%). El sulfato de sodio anhidro se deshidrata previamente por calentamiento durante 4 horas en una estufa a 400°C. La mezcla se coloca y se pesa dentro de un dedal de extracción MFS ADVANTEC 22 mm × 80mm. El extractor se prepara abriendo la válvula del agua de enfriamiento y se ajusta la temperatura de la superficie calefactora. El dedal se lleva al extractor con 50 ml de n-pentano contenidos en el beaker, manteniéndolo sumergido por 60 minutos (posición en ebullición) y la extracción se continúa elevándolo por 60 minutos más (posición en enjuague). Una vez terminada la extracción se suprime la calefacción, se cierra la válvula del agua de enfriamiento, se retira el dedal y se vierte el extracto en el balón para la concentración del mismo. El extracto es concentrado hasta 2 ml en un destilador y parte del solvente es recuperado. Una vez culminada la concentración, la muestra líquida se almacena en un vial hermético y se preserva refrigerada a -6 °C (US EPA 3541, 1994).

Este procedimiento se llevó a cabo para 80 muestras de suelos, escogidas selectivamente, por poseer características organolépticas perceptibles, entre el total sometido a estudio por el grupo del Laboratorio de suelos de la Escuela de Ingeniería Civil.

## 2.3 Análisis de TPH en suelos usando Cromatografía de Gases – FID

La cromatografía de gases es una técnica analítica mediante la cual puede ser observado el perfil de contaminación de una muestra de suelo y, permite discriminar entre los compuestos característicos presentes como materia orgánica en el suelo y alguna otra sustancia añadida delibera-

damente. La finalidad del método es analizar una muestra representativa de un extracto proveniente de una lixiviación. El sólido tratado es una porción de suelo contaminada presuntamente con hidrocarburos provenientes de petróleo. La técnica propuesta permite cuantificar residuos de naftas, gasolinas y gasóleos mediante cromatografía de gases (GC) con un detector de ionización de flama (FID). La muestra es inyectada en un cromatógrafo de gases (Agilent 6890 series GC system plus +) equipado con una columna capilar (PONA Crosslinked methyl silica gum, 50m×200µm×0,50µm) capaz de detectar hidrocarburos entre C<sub>5</sub> y C<sub>15</sub>. El gas nitrógeno transporta la muestra vaporizada a través de la columna en la cual los componentes hidrocarbonados son separados. Las sustancias de la muestra fraccionada son captadas por el detector de ionización de flama en el momento que eluyen de la columna. La señal proveniente del detector es procesada por un sistema integrador de adquisición de datos, que permite la visualización de los datos mediante una computadora, y es proporcional a la cantidad del compuesto presente. Cada pico o grupo de picos provenientes de la elusión es identificado por comparación con sus respectivos índices de retención y por correspondencia visual con un cromatograma estándar. Las condiciones del análisis se fijan según las especificaciones de la columna: Puerto de inyección: split 200°C; 29,89 psi; Flujo total: 33,4 ml/min, split ratio: 30:1 split flow: 29,2 ml/min. Horno: 40 - 50°C (1°C/min); 50 - 70°C (7°C/min); 70 - 190°C (10°C/min) tt: 50min. Detector: detector de ionización a la flama (fid) 250°C; H<sub>2</sub>:aire:N<sub>2</sub> = 40:400:30 (ml/min). Jeringa: Sigma-Hamilton-Syringe (max: 10 µm). Inyección: 1.0±0.2 µl de muestra. Para la determinación de hidrocarburos en un suelo contaminado, se obtiene el extracto orgánico mediante el método de extracción por reflujo (Soxhlet) y con una jeringa de 10 µL se inyecta 1µL en un cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama. La concentración de TPH es determinada mediante la integración del cromatograma considerando el área bajo la curva de los picos resueltos interpolando este valor en una curva de calibración. La curva de calibración se construye a partir del análisis cromatográfico de muestras de concentración conocida preparadas usando gasolina sin plomo 91 octanos, kerosene y diesel (PDVSA) en n-pentano. El resultado de ese procedimiento es una línea recta que relaciona el área de los picos resueltos con la concentración de TPH.

$$C_{TPH} = \frac{A - b}{m} \quad (1)$$

donde,  $C_{TPH}$  es la concentración de hidrocarburos totales provenientes del petróleo (mgL<sup>-1</sup>); A es el área de los picos obtenidos; m y b son la pendiente y el corte de la recta obtenida.

Para determinar el valor de TPH en el suelo húmedo en mg kg<sup>-1</sup>, se considera el volumen en Litros de n-pentano (V) en el cual están solubilizados los contaminantes y la

masa de suelo en kg, empleada para la extracción (S) (US EPA 8015B, 1996).

$$TPH = \frac{C_{TPH} \times V}{S} \quad (2)$$

### 3 Resultados

Con la finalidad de obtener una visualización clara de la localización de las perforaciones se muestra en la fig. 1 la localización cartográfica de las excavaciones realizadas en función de sus coordenadas de longitud y latitud. En la fig. 2 se presentan las perforaciones con una fotografía aérea de fondo.

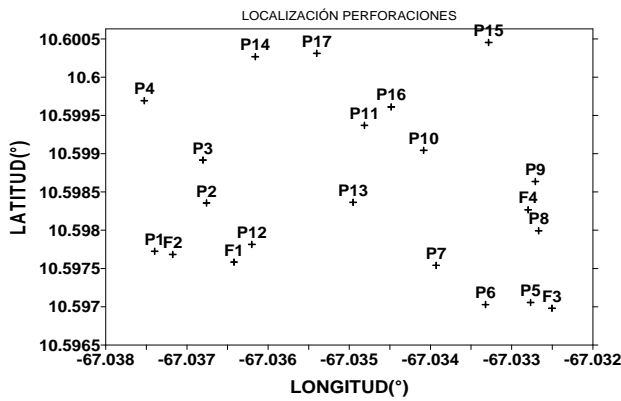


Fig. 1. Localización espacial de las perforaciones

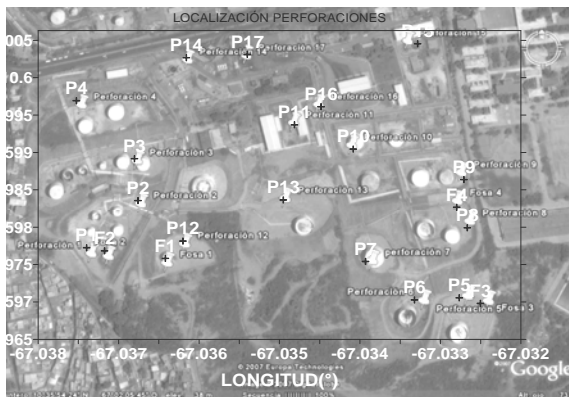


Fig. 2. Localización espacial de las perforaciones con fotografía aérea de fondo

En la fig. 3 se puede observar el resultado obtenido al analizar la muestra 9.2 (perforación P9 a una profundidad 1-2 m), la cual reportó el mayor contenido de TPH de las muestras estudiadas. La muestra y los patrones kerosen y gasoil se presentan en escala de grises. Como puede notarse, existen rastras de compuestos que se encuentran también en el gasoil o en el kerosen, lo que confirma el contenido de hidrocarburos de petróleo. Esta figura se enseña como ejemplo de los análisis realizados.

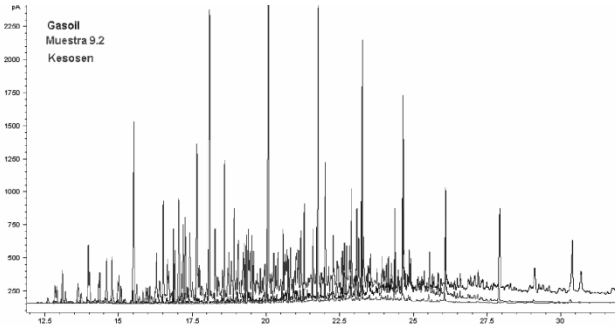


Fig. 3. Cromatograma de la muestra 9.2 en conjunto con patrones de gasoil y kerosen

En la Tabla 1 se enseñan los resultados de los análisis de TPH (mg/kg suelo) realizados en las 80 muestras utilizando la técnica de cromatografía gaseosa.

Tabla 1. Resultado del análisis de TPH (mg/kg suelo) en suelos en los diferentes sitios y profundidades de muestreo

Profundidad(m)	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
0,6-1	524	128	439		20	498	330	392
1-2	155	401		491	465	332	478	484
2-3	421	427	411	618	38	244	835	515
3-4	273	540	586		82	473		
4-5	292	165	441	150	46	371		
5-6			173	74	219	381		

Profund.(m)	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15
0,6-1	227	558	282	487	532	407	493
1-2	2426	506	432	377	371	479	
2-3		1198	1094	733	1197	1029	530
3-4	1131	1033	816			1028	1420
4-5	794					1387	

Profund.(m)	P16	P17	F1	F2	F3	F4
0,6-1	272	1098	1029	1020	1334	1100
1-2	1494	1408	1448	1429	1444	991
2-3	1497	1148				907
3-4	958					
4-5	1399					

Los resultados en general indican que todas las muestras contienen restos de hidrocarburos. Esto puede significar que en algún momento de la operación del patio de tanques se pudieron producir fugas, derrames, filtraciones de hidrocarburos que con el paso del tiempo sufrieron degradación microbiana. Esto último se confirma con los bajos niveles de TPH encontrados (Iturbe, 2005).

El máximo valor de TPH se presenta en la muestra 9.2, con 2426 mg/kg de suelo. El mínimo valor se encuentra en la muestra 5.1 (perforación P5 a una profundidad 0,6-1 m) con 20 mg/kg de suelo. Las muestras de las perforaciones P1, P2, P3, P4, P5 Y P6 son las menos contaminadas, presentando promedios por debajo de 410 mg/kg de suelo. Los máximos promedios de encontraron en las fosas y en las perforaciones P9, P16 y P17.

Cabe destacar que en ninguna de las muestras analizadas se sobrepasa el límite permitido por la legislación venezolana que es 10.000 mg/kg de suelo.

En las figuras 4, 5 y 6 se presentan en forma gráfica en tres dimensiones los valores de TPH mínimo, promedio y máximo de todas las perforaciones, en su posición geográfica.

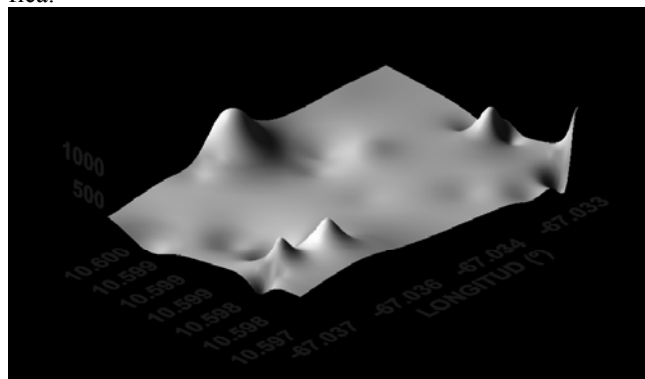


Fig. 4. Localización geográfica de los mínimos de TPH de las muestras

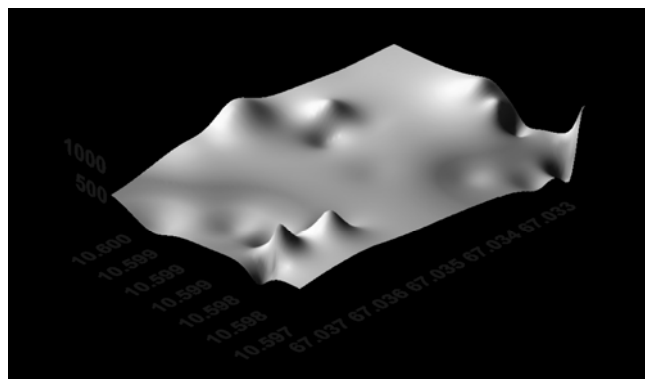


Fig. 5. Localización geográfica de los promedios de TPH de las muestras

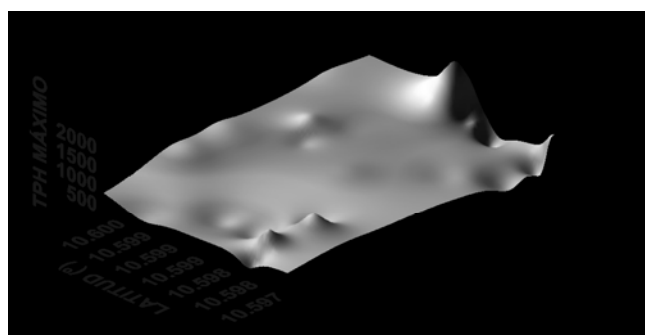


Fig. 6. Localización geográfica de los máximos de TPH de las muestras

#### 4 Estudio multifactorial

Para realizar una observación más objetiva sobre posible contaminación en el área estudiada, se aplica el análisis multifactorial. En éste, el efecto de dos o más variables influyen de manera significativa en un determinado proceso como lo plantea Montgomery (Montgomery, 1991). Para el caso estudiado se realiza un diseño  $2^2$ , es decir, dos variables con dos niveles, se utiliza el algoritmo de Yates, (Yates, 1970). En principio se seleccionan las muestras del terreno que se encuentran próximos, con la finalidad de que la varianza entre puntos cercanos se mantenga constante y poder aplicar el diseño factorial (Peña, 2001). Además, se eligen las profundidades de toma de muestras de 0,6 m y 1,2 m y el tipo de perforación (o fosa) como niveles de las variables de entrada y como variable de salida o respuesta la concentración de TPH en la muestra. Las muestras tomadas en el área se realizaron aleatoriamente. Se realiza una distribución según el algoritmo de Yates, se estiman los efectos individuales y de interacción según (Montgomery, 2002).

Efectos individuales A y B, Efectos de interacción AB

$$A = \frac{1}{2}n(a + ab - b - (1)) \tag{3}$$

$$B = \frac{1}{2}n(b + ab - a - (1)) \tag{4}$$

$$AB = \frac{1}{2}n(ab + (1) - a - b) \tag{5}$$

donde: A representa el efecto de la profundidad de 0,6 m, B el efecto de la profundidad de 1,2 m y AB el efecto de la interacción de las profundidades 0,6 y 1,2 m. Los cuales se comparan con el doble del error generado (dos veces la varianza para cada composición de muestras) en las muestras (Gutiérrez, 2003), y se presenta en la tabla 2.

Tabla 2. Efectos individuales y de interacción

Variables	0,6m. mg/kg suelo	1,2m. mg/kg suelo	0,6m. y 1,2m. mg/kg suelo	Error mg/kg suelo
Perforación 1 y 5		221,25	97,25	1116,5
Fosa 2				
Perforación 2 y 3	30,625	40,125	-37,625	290,78
Perforación 11 y 16	171,5	131,5	134	1174,5
Fosa 1 y Perforación 12	38,625	-201,63	-66,125	996,18
Fosa 4 y Perforación 8	-2,125	-151,88	25,125	847,02
Fosa 3 y Perforación 5	69,375	286,625	-41,875	1380,8

Como se aprecia ningún efecto individual o de interacción supera el error lo cual se puede tomar como índice de contaminación del terreno y es evidente que los niveles de TPH son muy bajos, y no se presentan de forma significativa.

## 5 Conclusiones

Los valores de TPH encontrados en todas las muestras analizadas están por debajo de los límites permitidos por la legislación venezolana.

Los valores de TPH promedio más altos encontrados se sitúan en las fosas F1, F2 y F3, y en las perforaciones P9, P16 y P17.

Los valores de TPH promedio más bajos encontrados se sitúan en las perforaciones P1, P2, P3, P4, P5 y P6.

El análisis multifactorial corrobora que los efectos individuales y de interacción en la medición de TPH se encuentran por debajo del error arrojado por las muestras obtenidas.

## Referencias

- Alloway BJ, Ayres D, 1994, Chemical principles of environmental pollution, New York, Blackie, pp. 202.
- ASTM D 5134-98, 1998, Standard Test Method for Detailed Analysis of Petroleum Naphthas through n-Nonane by Capillary Gas Chromatography ASTM International.
- COVENIN 1534:1996. Petróleo Crudo y sus Derivados. Definiciones.
- Díaz A, Flórez, J, Cotes A, 2005, Optimización de un medio de cultivo para la producción de la levadura *Pichia onychis*, Revista Colombiana de Biotecnología, Vol. 7, N° 1, pp 51-58.
- Gaceta Oficial Extraordinaria, 1998, No 5245 del 3 de agosto, Venezuela.
- Gutiérrez H, y Vara R, 2003, Análisis y Diseño de Experimentos. México: McGraw Hill.
- Hendrik V, Vanermen G, Gemoets J, Lookman R, Bertels D, 2006, Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography for the assessment of oil contaminated soils, Journal of Chromatography A, Vol. 1137, pp. 91–100
- Hewari J, Beaulie C, Oullete D, Pontbriand Y, Halsaz A, Vanata H, 1995, Determination of petroleum hydrocarbons in soil: SFE versus Soxhlet and water effect on recovery, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, Vol.60, pp.123– 137.
- Iturbe R, Flores C, Flores R, Torres L, 2005, Subsoil TPH and other petroleum fractions-contamination levels in an oil storage and distribution station in north-central Mexico, Chemosphere 61, 1618-31.
- Jamrah A, Al-Futaisi A, Hassan H, Al-Oraimi S, 2007 Petroleum contaminated soil in Oman: Evaluation of bioremediation treatment and potential for reuse in hot asphalt mix concrete, Environmental Monitoring and Assessment, Vol 124, pp 331-341.
- Larsson U, Linden O, Hagstrom A, Al-Alawi Z, 1990, Pelagic bacterial marine and phytoplankton production in a subtropical marine environment exposed to chronic oil contamination, Oil Chem Pollut Vol.7, pp.129–42.
- Martinez L, Mora B, Faz C, Castelan I, Ortiz M, González V, Flores M, 1997, Toxic effect of sodium dodecylbenzenesulfonate, lead, petroleum, and their mixtures on the activity of acetylcholinesterase of *Moina macrocopa* in vitro. Environ Toxicol Water Qual, Vol. 12, pp. 211 – 5.
- Méndez-Natera J, Roque C, Zapata K, y Otahola-Gómez V, 2004, Efecto de la concentración y tiempo de contaminación de un suelo por petróleo en la germinación de semillas de maíz (*Zea mays* L.) cv. Himeca 95 Revista UDO Agrícola, Vol. 4, N°1. pp 66-71.
- Montgomery DC, 1991, Diseño y Análisis de Experimentos. México: Grupo editorial Ibero América.
- Montgomery DC, y Runger GC, 2002, Probabilidad y Estadística Aplicada a la Ingeniería. México: Limusa.
- Park I-S, Park J-W, 2010, A novel total petroleum hydrocarbon fractionation strategy for human health risk assessment for petroleum hydrocarbon-contaminated site management Journal of Hazardous Materials, Vol. 179, pp. 1128-1135.
- Pernar N, Baksic D, Antonic O, Grubescic M, Tikvic I, Trupcevic M, 2006, Residuals in lowland forest soil after pollution with crude oil, Water, Air, & Soil Pollution, Vol 177.1, pp 267.
- Peña M, Sarache L, 2001, Estudio del acabado superficial en un proceso de mecanizado utilizando un diseño factorial fraccionado, ISSN 0716-8756. Información Tecnológica, Vol. 12, N° 5, 33-38.
- Saari E, Perämäki P, Jalonen J, 2007, Effect of sample matrix on the determination of total petroleum hydrocarbons (TPH) in soil by gas chromatography– flame ionization detection, Microchem. Journal, doi:10.1016/j.microc.2007.06.002.
- Sosa M, Azahares T, Bassas P, 2006, Recuperación del cromo y aluminio del licor de desecho (wl) en forma de sales dobles, ISSN 0258 5979, Minería y Geología Vol. 22, N° 4.
- Starr C, Taggart R, 1998, Human impact on the biosphere. Biology—the unity and diversity of life, London, Wadsworth, pp. 882–9.
- Sullivan B, Johnson S, 1993, Oil You Need to Know About Crude — Implications of TPH Data for Common Petroleum Products, Soils, May, pp. 8-13.
- Swallow K, Shrifin N, Doherty P, 1988, Hazardous Organic Compound Analysis, Environmental Science and Technology, Vol. 22 N°2, pp. 136-142.
- Thomey N, Bratberg D, Kalisz C, 1989, A Comparison of Methods for Measuring Total Petroleum Hydrocarbons in Soil, in Proceedings of the Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater: Prevention, Detection and Restoration, National Water Well Association, November, pp. 15-17.
- US EPA 3541. 1994, Automates Soxhlet Extration. SW –

846, Test methods for evaluating solid waste physical/chemical methods (Revision 0).

US EPA 8015B, 1996, Nonhalogenated organics using GC/FID, Revisión 2.

Weisman W, 1998, Analysis of petroleum hydrocarbon in environment media. Total petroleum hydrocarbon criteria working group series. United States Air Force, Armstrong

Laboratory, Vol. 1 pp. 97.

Yates F, 1970, Experimental Design Selected Papers of Frank Yates. London: Griffin.

*Recibido: 07 de abril de 2010*

*Revisado: 01 de septiembre de 2010*

