

Determinación de hidrocarburos del petróleo en matrices acuosas mediante el empleo de la espectroscopía infrarroja

Determination of petroleum hydrocarbons in aqueous matrices using infrared spectroscopy

Yumirka Comesaña García^{a*}, Karelía Aldana Jiménez^a, Ana C Núñez Clemente^a, Belkis Torres Ríos^a.

^{a,c} Centro de Investigación del Petróleo, Calle Churrucá No.481 e/Vía Blanca y Washington, Cerro, La Habana, Cuba. yumirka@ceinpet.cupet.cu, yumirka0715@gmail.com

Recibido: 26 de marzo de 2020.

Aceptado: 11 de junio de 2020.

RESUMEN

Los hidrocarburos totales de petróleo constituyen los agentes contaminantes del agua de mayor relevancia; pueden estar presentes en los sistemas de almacenamiento y las fuentes de abastecimiento subterráneas y superficiales debido a fugas, derrames, vertimientos y al deficiente manejo de residuos que contengan estos compuestos orgánicos. El objetivo de este trabajo es desarrollar un procedimiento analítico para cuantificar hidrocarburos en matrices acuosas mediante el empleo de la espectroscopía infrarroja de rango medio y tetracloroetileno como solvente de extracción. Se empleó la técnica de transmisión en celdas de cuarzo de 30 mm de espesor y se realizó la medición de la altura máxima de la señal en 2930 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de estiramiento C-H asimétrico de metilenos. El error medio de calibración y el límite de cuantificación fueron igual a 0,0002 mg/ml. Se obtuvieron recobrados de 77 y 84 % para los niveles de concentración 0,2640 y 0,5280 mg/l, respectivamente. El error global en las concentraciones fue 0,0001 mg/l y las desviaciones estándares relativas fueron inferiores al 5 %. El procedimiento propuesto es adecuado para el fin previsto en el intervalo de concentraciones de 0,0002 a 0,0819 mg/ml.

Palabras clave hidrocarburos totales del petróleo; espectroscopia infrarroja; tetracloroetileno.

ABSTRACT

Total petroleum hydrocarbons are among the most important water pollutants; they may be present in storage systems and underground and surface supply sources due to leaks, spills, dumping and / or poor waste management that these organic compounds contain. The objective of this work is to develop an analytical procedure to quantify hydrocarbons in aqueous matrices using mid-range infrared spectroscopy and tetrachloroethylene as an extraction solvent. The transmission technique was used in 30 mm thick quartz cells and the maximum height measurement in 2930 cm⁻¹ corresponding to the asymmetric C-H stretching vibration of methylenes was performed. The mean calibration error and the limit of quantification were equal to 0,0002 mg / ml. Recoveries of 77 and 84% were obtained for concentration levels 0,2640 and 0,5280 mg/l, respectively. The global error in the concentrations was 0,0001 mg/l and the relative standard deviations were less than 5%. The proposed procedure is suitable for the intended purpose in the concentration range of 0,0002 to 0,0819 mg / ml.

Keywords: total petroleum hydrocarbons; infrared spectroscopy; tetrachloroethylene.

INTRODUCCIÓN

El monitoreo de la calidad de los recursos hídricos se ha convertido en una actividad fundamental para el hombre debido a su papel esencial en la sostenibilidad de la vida, el desarrollo y el medio ambiente. Ante la complejidad de los factores y la extensa selección de variables cruzadas que se deben considerar para describir el estatus de los cuerpos de agua en términos cuantitativos, se han establecido parámetros físicos, químicos y microbiológicos que determinan su calidad. Sobre esta base se definen diferentes clases o tipos de agua acorde a su uso, por ejemplo: agua de consumo humano, agua para actividades agrícolas, pecuarias, industriales, entre otras. La alteración o modificación de estos criterios de calidad producto de actividades socioeconómicas que limitan o perjudican su uso se define como contaminación.

Entre los agentes contaminantes más relevantes se encuentran los hidrocarburos totales de petróleo (TPH, por sus siglas en inglés); éstos pueden estar presentes en los sistemas de almacenamiento y las fuentes de abastecimiento subterráneas y superficiales debido a fugas, derrames, vertimientos y al deficiente manejo de residuos que contengan estos compuestos orgánicos. La contaminación con TPH produce un cambio en las características organolépticas del agua que induce al rechazo de los consumidores; su ingestión representa un riesgo para la salud y genera impactos negativos sobre los ecosistemas por lo que resulta imprescindible la planificación y ejecución de acciones preventivas, correctivas y de mitigación para la protección del agua (Téllez, 2016; Vammen y Vaux, 2019; Okparanma y Mouren, 2017).

El estudio de este tipo de contaminación puede alcanzar una gran complejidad, determinada por la naturaleza del contaminante, los métodos de análisis que se empleen y la manera en que se proceda en la ejecución del mismo. Existen diferentes métodos analíticos que se emplean para esos fines entre los que se encuentran los métodos cromatográficos, métodos de partición gravimétrica y métodos espectroscópicos de infrarrojo y ultravioleta, cada uno con sus ventajas y limitaciones (Álvarez et al, 2014; Santana et al, 2016; Rohner, 2018). Los métodos de partición gravimétrica a pesar de ser los menos costosos presentan una baja sensibilidad; los métodos cromatográficos son altamente selectivos y sensibles, pero se consume un mayor tiempo de análisis y se requiere el empleo de patrones de alta pureza cuyo costo es elevado; los métodos espectroscópicos son rápidos, sensibles y económicos.

La espectroscopía infrarroja de rango medio con transformada de Fourier (FTMIR, por sus siglas en inglés) se ha utilizado ampliamente para estos fines. Este método instrumental se fundamenta en la medición del área o la intensidad de las vibraciones de estiramiento y/o doblaje de los enlaces C-H presentes en los hidrocarburos. En la mayoría de los casos la forma para medir la absorción de estos

compuestos involucra solo la señal alrededor de 2930 cm^{-1} , la cual es característica de los grupos metilenos. Existen otras metodologías en las que se consideran las señales -CH de metilos y =CH de aromáticos ubicadas en torno a 2960 cm^{-1} y 3030 cm^{-1} , respectivamente. En los últimos años se ha implementado la utilización de las bandas de doblaje -CH localizadas en el intervalo de frecuencias de 1460 cm^{-1} a 1370 cm^{-1} (Pisal, 2018; Tănăselia et al, 2015; Adeniji et al, 2017; Almeida et al, 2013).

Los disolventes que se emplean en la extracción de los TPH deben cumplir el requisito fundamental de exhibir una transmisión adecuada en la región de interés además de no reaccionar y ser soluble con la muestra. Muchos de estos compuestos se prohibieron debido a los daños que han ocasionado en la capa de ozono, ejemplo el 1,2-tricloro-1,2,2-trifluoretano (freón 113) y el tetraclorometano (CCL₄). Actualmente uno de los disolventes que se utiliza para esta determinación es el tetracloroetileno (C₂CL₄) sin embargo se ha comprobado que cuando la contaminación por hidrocarburos está en el nivel de agua potable los porcentajes de recobro pueden ser inferiores a los obtenidos con otros disolventes (ASTM E1252, 2006 y ASTM D3921, 2011).

En trabajos de investigación anteriores se desarrolló un procedimiento para cuantificar los TPH a partir de datos de espectroscopía infrarroja. Los resultados obtenidos permitieron establecer el análisis de éstos contaminantes en aguas residuales (Dago-Morales A *et al*, 2016). El objetivo general de este trabajo es desarrollar un procedimiento analítico para la determinación de hidrocarburos totales de petróleo en matrices acuosas mediante el empleo de la espectroscopía infrarroja de rango medio y tetracloroetileno como disolvente de extracción. Para verificar que el mismo es adecuado se realizó la validación a partir de muestras en blanco fortificadas en el laboratorio y se evaluaron parámetros de desempeño analítico.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de las muestras de calibración.

En la preparación de las muestras de calibración se utilizó una mezcla estándar de hidrocarburos: 37,5 % de Isooctano, 37,5 % de n-hexadecano y 25 % de Clorobenceno (ASTM E 1252, 2006). Se pesó 1 ml de este material y se enrasó con tetracloroetileno en un volumétrico de 100 ml (disolución A). Para considerar un intervalo más bajo de concentración se obtuvo una disolución B tomando una alícuota de 2,5 ml de A y diluyendo en un volumétrico de 10 ml con el disolvente orgánico; a partir esta disolución se ensayaron 6 muestras (tabla 1).

Registro de los datos espectrales

Los espectros infrarrojos se obtuvieron mediante la técnica de transmisión en celdas de cuarzo rectangulares (ASTM E168, 2016). Se empleó un espectrómetro FT-MIR modelo Frontier (PerkinElmer Spectrum, 2015). Las condiciones de registro fueron las siguientes:

- Modo fotométrico: Absorbancia
- Intervalo de frecuencia: 3200 a 2700 cm^{-1}
- Resolución: 4 cm^{-1}
- Número de barridos: 32
- Porta muestra: celda de cuarzo de 30 mm de paso óptico

Previo a la colección de datos se obtuvo un espectro del fondo con el disolvente y luego se realizó un escaneo de simple haz para cada celda, también con el disolvente, con propósito de sustraer la contribución del mismo (Smith, 2011).

Modelo de Regresión.

A partir de los datos espectrales del conjunto de las muestras de calibración se calculó el modelo de regresión. La medición de la altura de la señal correspondiente a la vibración de estiramiento C-H asimétrico de metilenos ($\sim 2930 \text{ cm}^{-1}$) se efectuó a partir de valores establecidos de las dos bases de la señal: 3200 cm^{-1} (base 1) y 2700 cm^{-1} (base 2) y de valores iniciales y finales de 2944,70 cm^{-1} y 2881,25 cm^{-1} . El ajuste de los puntos se realizó con un polinomio de grado 1. Posterior al proceso de calibración se obtuvo la ecuación de regresión, así como las concentraciones estimadas a partir del modelo. Los cálculos se realizaron con el programa PerkinElmer Spectrum Quant, 2015.

Para efectuar la evaluación del desempeño analítico se consideró el coeficiente de correlación (r), el error estándar de calibración (RMSEC, por sus siglas en inglés) y los gráficos de áreas vs concentración teórica, concentración teórica vs concentración estimada por el modelo y concentración teórica vs concentración residual (Olivieri, 2017; Miller & Miller, 2010, Magnusson and U. Örnemark, 2016). Además, se calcularon los límites de detección (LD) y de cuantificación (LC) a partir de la desviación estándar de los residuales de la regresión (ICH Harmonised Tripartite Guideline, 2005).

Validación del modelo.

En la validación de los modelos se empleó el método de añadido recobrado, para lo cual se utilizaron blancos fortificados en el laboratorio (muestra control). Se ensayaron 2 niveles de

concentración por triplicado cercanos al límite de cuantificación. La muestra control de concentración 0,88 mg/l se preparó en el laboratorio a partir de combustible diésel sin aditivar. Los 6 volúmenes se añadieron de manera independiente a 6 litros de agua destilada tipo II y se ajustó el pH hasta 3 con HCL 1:1. El proceso de extracción se realizó utilizando tetracloroetileno grado espectroscópico en un embudo separador provisto de llave y tapa de teflón. Se efectuaron tres extracciones con 15 ml del solvente. Los extractos se filtraron por sulfato de sodio anhidro y se enrasaron en volumétricos de 50 ml. Por último, se agregaron 1,5 g de sílica gel a cada volumétrico para remover los compuestos polares (APHA- AWWA- WEF, 2017).

El procedimiento utilizado en el registro de los espectros infrarrojos se realizó acorde a lo descrito en el apartado Registro de datos espectrales con la particularidad de que para obtener el espectro de fondo en lugar del solvente se utilizó un blanco reactivo de agua destilada el cual se sometió al mismo proceso de extracción que las muestras de validación.

Las concentraciones estimadas se obtuvieron en mg/ml. El reporte de éstos resultados se realizó mg/l para lo cual se empleó la ecuación siguiente:

$$c(\text{mg/l}) = \frac{c(\text{mg/ml}) \cdot V_{\text{ext}}}{V_m} \quad (1)$$

$c(\text{mg/ml})$: concentración calculada a partir de la recta de regresión

Para efectuar la evaluación del desempeño del modelo en esta etapa se consideró el por ciento de recobro y la desviación estándar relativa para cada nivel de concentración. Además se calculó el error asociado a las concentraciones para los niveles antes mencionados (desviación estándar del error global en la concentración) y se reportó como límite de confianza de acuerdo a: $\bar{x}_0 \pm t(n-2) * S_{x_0}$ (Thompson, 2006; Olivieri, 2014).

Donde:

S_{x_0} es la desviación estándar del error global en la concentración.
 \bar{x}_0 es el promedio de las concentraciones para cada nivel.
 t_{n-2} es el valor t que se obtiene para un límite de confianza correspondiente al nivel del 95 % $n-2$ grados de libertad.

ESTADÍSTGRAFOS UTILIZADOS EN LA EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS. Etapa de calibración

1. Raíz cuadrada del error medio de calibración (RMSEC, por sus siglas en inglés).

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - x_{est})^2}{n - 2}} \quad (2)$$

Donde:

x_i : concentraciones de referencia

x_{est} : concentraciones estimadas a partir del modelo

n : número de muestras utilizadas en la calibración

2. Coeficiente de correlación (r).

$$r = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{[\sum_i (x_i - \bar{x})^2][\sum_i (y_i - \bar{y})^2]} \quad (3)$$

Donde:

\bar{x} : media de x_i

y_i : alturas utilizadas en la regresión

\bar{y} : media de y_i

y_i : alturas de la señal utilizadas para obtener la recta de calibración

\hat{y}_i : alturas de la señal utilizadas obtenidas al evaluar x_i en la ecuación de la recta de calibración

3. Límite de detección (LD).

$$LD = 3.3 \sigma / S \quad (4)$$

Donde:

σ : raíz cuadrada del error medio de calibración

S : pendiente de la recta de regresión

4. Límite de cuantificación (LC).

$$LC = 10 \sigma / S \quad (4)$$

5. Desviación estándar de los errores aleatorios en la dirección y ($S_{y/x}$).

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}} \quad (5)$$

Etapa de validación

6. Desviación estándar del error global en la concentración (S_{x_o}).

$$S_{x_o} = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_o - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (7)$$

Dónde:

m : número de réplicas

n : número de muestras utilizadas en validación

y_o : promedio de las alturas de la señal utilizadas para las m réplicas

7. Porcentaje de recobro.

$$R (\%) = \frac{x_{cal}}{x_{est}} \cdot 100 \quad (8)$$

Donde:

x_{cal} : concentraciones calculadas a partir del modelo.

8. Desviación estándar relativa (DER)

$$DER = \frac{DE}{x_{cal}} \cdot 100 \quad (9)$$

Donde:

DE : desviación estándar de las concentraciones de calculadas (x_{cal})

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Modelo de regresión

En la figura 1 se presentan los espectros infrarrojos de las muestras de calibración. Entre líneas discontinuas se destaca el intervalo de frecuencias que se empleó para el cálculo de la altura máxima de la señal en el entorno de 2930 cm^{-1} característica de la vibración de estiramiento C-H de compuestos alifáticos. Se observa un incremento proporcional de la absorbancia con la concentración. El límite de cuantificación que se obtuvo se corresponde con lo que refieren las normas internacionales respecto a la cantidad máxima permisible de hidrocarburos en fuentes de abastecimiento de agua (tabla 2). El resto de los parámetros de desempeño que se evaluaron y la ecuación de regresión se consideraron conformes para el fin previsto (Olivieri, 2014; Standards and Guidelines for Contaminants in Massachusetts Drinking Waters, 2018).

En la figura 2 se observa un buen ajuste lineal entre las concentraciones calculadas y especificadas lo cual determinó el alto coeficiente de correlación (Olivieri, 2017; Miller & Miller, 2010). La mayor concentración residual fue de 3×10^{-4} mg/ml que corresponde al St 3d (tabla 3).

El error global de la concentración (S_{x_0}) fue de 0,0001 mg/l el cual es adecuado para los bajos niveles de concentración ensayados (Magnusson and U. Örnemark, 2016). Los límites de confianza se reportan a continuación:

Concentración 0,2640 mg/l : $0,2033 \pm 0,0003$ mg/l

Concentración 0,5280 mg/l : $0,4435 \pm 0,0003$ mg/l

En la tabla 4 se presentan otras características de desempeño del procedimiento analítico. La desviación estándar relativa (DER) en todos los casos fue inferior al 5 % por lo que puede

plantearse que el método desarrollado es preciso (Olivieri, 2017). Los valores de recobrado por otra parte, en 1 de los 2 niveles ensayados estuvo en el intervalo entre 80 y 120 % lo cual, de acuerdo a la literatura especializada, se considera un resultado satisfactorio. En el caso de la concentración de referencia 0,264 mg/L, este parámetro no superó el límite inferior del criterio de aceptación lo cual se puede atribuir a pérdidas por solubilidad en el procedimiento de extracción; no obstante, si se tiene en cuenta la baja concentración y que la diferencia entre el valor calculado y el de referencia es del 3 %, se puede concluir que la metodología analítica que se empleó es eficiente en las condiciones de trabajo establecidas (Standards and Guidelines for Contaminants in Massachusetts Drinking Waters, 2018; Olivieri, 2011, 2014, 2017).

Tabla 1. Datos de las muestras de calibración.

Muestras de calibración	Volumen de alícuota de concentración 2.0465 mg/mL (disolución B) diluido en 50 ml (ml)	c (mg/ml)
St 1 d	0,02	0,0008
St 2 d	0,07h	0,0029
St 3 d	0,1	0,0205
St 4 d	0,5	0,0327
St 5 d	0,8	0,0614
St 6 d	1,5	0,0819

Tabla 2. Parámetros que describen el modelo de regresión.

Parámetro	Valor	Ecuación de regresión
Coefficiente de correlación	0,9999	
Intercepto	0,0124 A*	
Pendiente	6,4514 A mg ⁻¹ ml	
RMSEC	0,0002 mg/ml	$y = 0.0124 + 6.4514 c$
$S_{y/x}$	0.001 mg/ml	
Límite de detección	7,7E-05 mg/ml	
Límite de cuantificación	0,0002 mg/ml	

Tabla 3. Resultados del modelo de regresión.

Muestras de calibración	C especificada (mg/ml)	C calculada (mg/ml)	C residual (mg/ml)
St 1d	0,0008	0,0009	-0,0001
St 2d	0,0029	0,0026	0,0003
St 3d	0,0205	0,0206	-0,0001
St 4d	0,0327	0,0328	-0,0001
St 5d	0,0614	0,0614	0
St 6d	0,0819	0,0818	0,0001

Tabla 4. Resultados de la validación de los modelos 1 y 2.

C especificada (mg/l)	No. de réplicas	C calculada promedio (mg/l)	DE (mg/l)	DER (%)	Recobrado promedio (%)
0,2640	3	0,2033	0,0102	0,46	77
0,5280	3	0,4435	0,0051	0,28	84

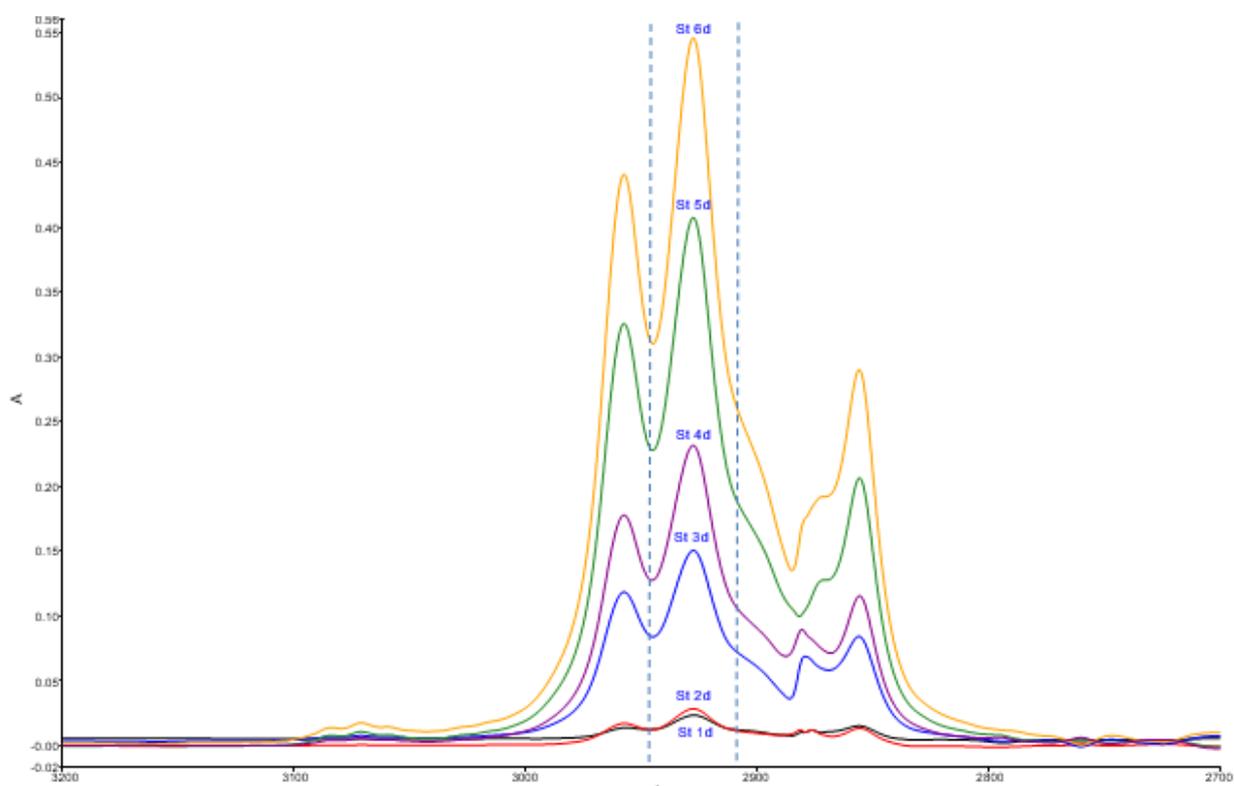


Fig. 1. Espectros infrarrojos de las muestras de calibración.

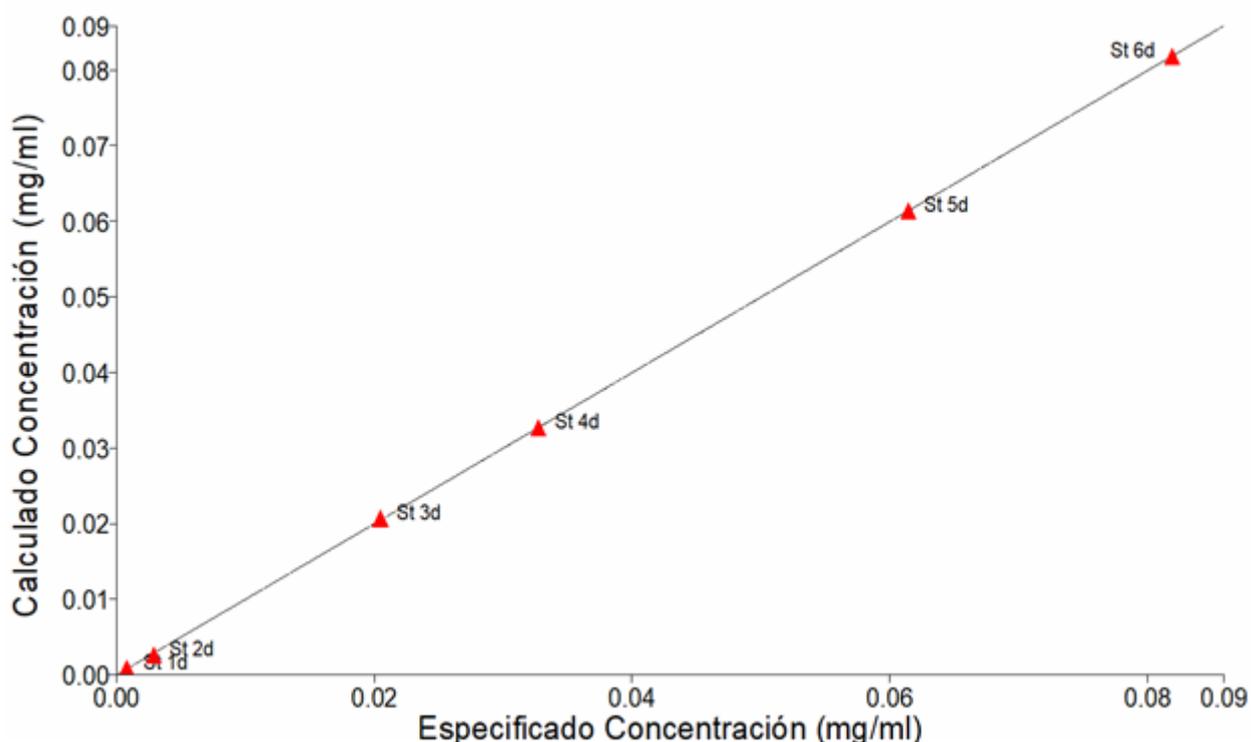


Fig. 2. Resultado de concentraciones de referencia vs concentraciones estimadas.

CONCLUSIONES

Se desarrolló un procedimiento analítico para cuantificar hidrocarburos totales del petróleo en agua por espectroscopía infrarroja de rango medio en el intervalo de concentraciones de 0,0002 mg/ml a 0,0819 mg/ml. La validación del método de regresión se realizó a partir de muestras en blanco fortificadas en el laboratorio cuyos valores de concentración se establecieron próximos al límite cuantificación: 0,2640 mg/l y 0,5280 mg/l. Las desviaciones estándares relativas fueron inferiores al 5 % en ambos casos y los recobrados de 77 % y 84 % los cuales se consideran adecuados. El procedimiento propuesto puede emplearse para determinar el contenido de hidrocarburos en fuentes de abastecimiento de agua.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adeniji A. O, Okoh O. O, Okoh A. L. (2017). Analytical Method for the Determination of the Substitution of Total Petroleum Hydrocarbons in the Water and Sediment of Aquatic Systems. *Journal of Chemistry*. A review. 1-14. Article ID 5178937.
- Almeida, C.; Silverio, S.; Silva, C.; Paulino, A.; Nascimento, S.; Revez, A. (2013). Optimization and validation of FTIR method with tetrachloroethylene for determination of grease and oils in water matrices. *J. Braz. Chem. Soc.*, 24 (9), 1403-1413.
- Álvarez A. B, Rueda B, Paternina R. (2014). Validación e implementación de un método analítico para la determinación gravimétrica de Hidrocarburos Totales en muestras de agua superficial y residual. Seminario Internacional de gestión ambiental. ISBN 978-958-9244-64-7.
- ASTM D 3921-03. (2011). "Standard Test Methods for Oil and Grease and Petroleum Hydrocarbons in Water".
- ASTM E 1252-06. (2013). "Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis"
- ASTM E 168-06. (2016). "Standard practices for general techniques of infrared quantitative analysis". Dago-Morales A., Nuñez-Clemente A., Aldana-Jiménez K., Comesaña-García Y., Chavez-Arcia I., Sánchez-Sotolongo E., Fernández Fernández R. (2016). Etapa 2 Proyecto de investigación 9013
- CUPET. Procedimiento para la determinación de grasas y aceites e hidrocarburos de petróleo en agua mediante el empleo de la espectroscopia infrarroja FT-MIR y métodos multivariados de calibración. ICH Harmonised Tripartite Guideline. Validation of Analytical Procedures Text and Methodology.2005.
- Magnusson and U. Örnemark (eds.). (2016) Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical.
- Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. ISBN 978-91-87461-59-0. 1st edition.
- Miller N. J, Miller C. J. (2010). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. Pearson Education Limited. Sixth Edition.
- Okparanma R. N, Mouren A. M. (2017). Determination of Total Petroleum Hydrocarbon (TPH) and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) in Soils: A Review of

- Spectroscopic and Nonspectroscopic Techniques. *applied Spectroscopy*. 48(6), 458-186. (<https://doi.org/10.1155/2017/5178937>).
- Olivieri A. C, Rivas G. A. (2011). La química analítica en el siglo XXI. *Química analítica*. 21(124), 50-56.
- Olivieri A. C. (2014). Recientes desarrollos en calibración analítica empleando datos instrumentales multi-via. *Anal. Acad. de Cs., Fís. y Nat.* 66, 5-21.
- Olivieri A. C. (2017). Regresión lineal en química analítica. Departamento de química analítica. Facultad de Ciencias Biomédicas y Farmacéuticas. Universidad Nacional de Rosario. Argentina, Comunicación personal. 1-38.
- PerkinElmer Spectrum Quant version 10.4.4.449, copyright 2015. PerkinElmer Spectrum, version 10.4.4.449, copyright 2015.
- Pisal A. (2018). Determination of oil and grease in water with mid-infrared spectrometer. Nota de aplicación PerkinElmer, Inc Shelton, CT 06484 USA. 1-4.
- Rohner P. H. (2018). Métodos cromatográficos aplicados al análisis de aguas de consumo y residuales. Tesis de Maestría en Química Analítica. España.
- Santana-Gómez M, Rodríguez-Heredia D, Díaz-Velázquez M, Miriam-Salazar P. (2016.). Evaluación de la contaminación por hidrocarburos de la bahía de Santiago de Cuba. *Rev. Cubana Quím.* 28(2),554-60, ISSN: 2224-5421.
- Smith B. C. (2011). *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. DRC Press, Taylor & francias Group. 2da Edition. London New York. ISBN-13: 978-1420069297.
- Standard Methods for the Examination of water and wastewater. (2017). APHA-AWWA-WEF. 23rd edition.
- Standards and Guidelines for Contaminants in Massachusetts Drinking Waters. Spring. 2018. TĂNĂSELIA C, LEVEI E, ŞENILĂ M, CADAR O. (2015). Validation of Petroleum Hydrocarbons Determination in Wastewaters by FT-IR Spectroscopy. *Bulletin UASVM Agriculture*. 72(2), ISSN 1843-5246.
- Téllez-Flores A. T. (2016). Libro Química Ambiental. COSODE. Nicaragua. Capítulos 1 y 2, 6-105. Thompson M. (2006). Uncertainties for Calibration in Concentrations Estimated from Calibrations Experiments. Amc Technical Brief.
- Vammen K, Vaux H. (2019). Calidad de las Aguas en las Américas Riesgos y Oportunidades. IANAS. México. ISBN 978-607-8379-33-0.