

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

ESCUELA DE POSGRADO



***TRABAJO EN OPCIÓN AL TÍTULO DE MAGISTER EN PROTECCIÓN
AMBIENTAL***

TÍTULO

**ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS EN EL AGUA DE
REINYECCIÓN EN EL CAMPO LIBERTADOR OESTE
UTILIZANDO QUITOSÁN**

MAESTRANTE

Dra. MARÍA CATALINA MIRANDA CABRERA

MIEMBROS DEL TRIBUNAL

Dra. SUSANA ABDO, M.Sc; PRESIDENTA

Dr. CARLOS DONOSO, M.Sc; MIEMBRO

Dra. MAGDY ECHEVERRIA, M.Sc; MIEMBRO

Dra. JENNY MORENO MORA, M.Sc; Oponente

TUTORES

M.Sc; FAUSTO YAULEMA GARCÉS

Ing. DAVID FLOR (PETROPRODUCCIÓN)

RIOBAMBA – ECUADOR.

ABRIL 2006

**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE
CHIMBORAZO**

ESCUELA DE POSGRADO

MAESTRÍA EN PROTECCIÓN AMBIENTAL

**TÍTULO:
ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS EN EL AGUA DE
REINYECCIÓN DEL CAMPO LIBERTADOR OESTE UTILIZANDO
QUITOSÁN.**

**MAESTRANTE:
Dra. MARÍA CATALINA MIRANDA CABRERA.**

APROBADO EN FORMA Y EN CONTENIDO POR:

**Dra. SUSANA ABDO
(PRESIDENTE TRIBUNAL)**

**Dr. CARLOS DONOSO
(MIEMBRO)**

**Dra. MAGDY ECHEVERRÍA
(MIEMBRO)**

**Dr. FAUSTO YAULEMA
(DIRECTOR DE TESIS)**

**Dra JENNY MORENO MORA
(OPONENTE)**

ABRIL 2006

AGRADECIMIENTO

Expreso mi más sincero agradecimiento a la empresa Petroproducción en el campo Libertador Oeste por el apoyo recibido; al Doctor Fausto Yaulema, tutor de la presente investigación, Ing, David Flor colaborador durante el desarrollo de la tesis, oponente y miembros del tribunal, quienes con su ayuda y colaboración incalculable han hecho posible la feliz culminación de la presente investigación .

Dedico a DIOS que me ilumina y protege en cada uno de los momentos de mi vida.

A mi familia especialmente a mis padres que con su ejemplo y apoyo supieron inculcar honestidad y responsabilidad, para cumplir con éxito las metas y sueños .

A mi hija JENNYFER ROCIO inspiración para luchar y vencer todos los obstáculos que cada día se presentan y disfrutar de los ratos de felicidad .

Dra MARÍA CATALINA MIRANDA CABRERA.

Yo María Catalina Miranda Cabrera soy responsable de las ideas, doctrinas y resultados expuestos en ésta tesis, y el patrimonio intelectual de la tesis de grado, perteneciente a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo .

Dra. MARÍA CATALINA MIRANDA CABRERA.

RESUMEN

En el proceso de extracción y producción de crudo se obtiene gran cantidad de agua de formación, que es parcialmente reinyectada al subsuelo y otra parte es vertida al medio. El agua de reinyección posee contaminantes muy tóxicos como: residual de aceite, aminas, cloruros, etc. Los contaminantes de mayor preocupación son los metales pesados, pues son difíciles de degradarse y se acumulan en el medio y organismos, produciendo problemas irreversibles.

Por lo mencionado anteriormente se propone un tratamiento económico y asequible, el cual consiste en la **absorción de los metales pesados del agua de reinyección aplicando una solución de quitosán**, para lo cual primeramente se termina la estabilidad de los sistemas de reinyección del campo Libertador Oeste, mediante un seguimiento por un período de seis meses de sus propiedades físico químicas incluido la determinación de hierro, manganeso y magnesio (metales pesados presentes en mayor concentración),

Sabiendo la leve variación de los sistemas de reinyección, se procede a la adición de diferentes concentraciones de la solución de quitosán (con un grado de pureza del 80%) en el agua de reinyección producida en la estación Atacapi, agua con mayor cantidad de hierro, manganeso y magnesio del campo Libertador Oeste. Así encontramos el rango óptimo de trabajo que es **del 2 al 3% de la solución ácida de quitosán en las aguas de reinyección, en este rango no solo se obtiene la máxima absorción de metales pesados sino también un mejoramiento de otras propiedades como: la alcalinidad, cantidad de sólidos totales suspendidos, dureza cálcica, dureza total, etc.**

SUMMARY

On extracting and production of crude oil, a great deal of water is obtained, partially injected to subsoil and another part poured to the environment. The re-injected water has very toxic contaminants such as oil residuals, amides, chlorides, etc. Contaminants of big preoccupation are heavy metals, because they are difficult to degrade and accumulated in environment and organisms producing irreversible problems.

It is proposed an economic and reasonable treatment consisting on heavy absorption metals of water re-injection applying a solution of kitosan, therefore the stability of re-injection systems at Libertador Oeste field, by means of a six month period of its physical chemical properties included iron, manganese and magnesium determinations (heavy metals in major concentration).

It is known that slight variation re-injection systems, proceeded of different concentrations of kitosan adding solution (with a pure grade of 80%) on water of produced re-injection at the Atacapi station, water with more quality of iron, manganese and magnesium at Libertador Oeste field. The best working rank has 2 to 3 % from the acid solution of kitosan in re-injection waters, in this rank the best absorption is not obtained from heavy metals but an improvement of other properties such as: alkalinity, quantity of suspended total solids, calcic hardness, total hardness, etc.

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

Art.	Artículo
BPD	Barriles producidos por día
BFP	Barriles formados por día
BTP	Barriles transportados por día.
Ca	Calcio
cm.	Centímetros
°C	Grados celsius
GOR	Relación entre cantidad de gas y líquido.
Cu	Cobre
Fe	Hierro
G	Gramos
Gpd	Galones / día
K	Potasio
Kg	Kilogramos.
Q	Caudal de petróleo
L	Litros.
Lpd	Litros / día.
Mn	Manganeso
Mg	Magnesio.
ml	Mililitros.
mpy	Grado de corrosión, mide los milímetros gastados por pulgada de tubería.
Na	Sodio
Ppm	Partes por millón
Plg	Pulgada

PCH	Pichincha
UAP	Unidades de alta presión
SHU	Shuara.
SSQ	Shushuqui
S	Segundos
T	Temperatura.
Tr	Tiempo de residencia.
T	Tiempo
T TT	Tetete
m	Milimicras
	Micras.
WT	Wash tank o tanque de lavado

ÍNDICE GENERAL

ASPECTOS GENERALES

Resumen.....	VI
Summary.....	VII
Índice de Abreviaturas.....	VIII a IX
Índice General.....	X a XII
Índice de Tablas.....	XIII a XVI
Índice de Gráficos.....	XVII

1. INTRODUCCIÓN.....	01
-----------------------------	-----------

2. JUSTIFICACIÓN.....	07
------------------------------	-----------

3. HIPÓTESIS.....	10
--------------------------	-----------

4. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

4.1 Descripción de la localización.....	11
4.2 Producción de petróleo en el Ecuador.....	17
4.3 Extracción de petróleo.....	18
4.4 Facilidades de producción.....	20
4.5 Configuración básica de una estación de producción.....	22
4.6 Normas ambiental en la actividad hidrocarburífera.....	32
4.7 Concepto de contaminación.....	34
4.8 Agua de formación, su reinyección, tratamiento químico y su toxicidad.....	35
4.9 Metales pesados y su toxicidad.....	37

4.10 Límites de toxicidad de los metales pesados.....	48
4.11. Algunos métodos usados para extraer metales pesados en aguas residuales.....	49
4.12 ¿Qué es el quitosán?, su uso en sistemas acuosos y su potencial	59
4.13 Mecanismo de acción del quitosán en la extracción de metales pesados.....	63

5. DESARROLLO

5.1 Proceso de la investigación	66
5.2 Materiales y métodos.....	67
5.3 Diseño experimental.....	72
5.4 Materiales, equipos y reactivos.....	77

6. OBTENCIÓN DEL QUITOSÁN.....78

7. COSTO DE LA INVESTIGACIÓN.....80

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 Caracterización Físico químico incluido Mn^{++} , Mg^{++} y Fe^{++} de las aguas de reinyección de las diferentes estaciones del campo libertador Oeste.....	99
8.2 Extracción y obtención del quitosán a partir de la cáscara de camarón.....	100
8.3 Aplicación del quitosán en diferentes concentraciones al agua de reinyección de la estación Atacapi.....	102

8.4 Determinación del porcentaje más adecuado de quitosán para extraer mayor cantidad de metales pesados.....	105
8.5 Rendimiento de la extracción de metales pesados (Mn^{++} , Mg^{++} y Fe^{++}) del agua de reinyección utilizando una solución de quitosán.....	109
8.6 Tratamiento estadístico de los datos obtenidos en la investigación.....	112
8.7 Análisis comparativo del método utilizado en está investigación con otros, para extraer los metales pesados y tratar aguas residuales.....	116
8.8. Cotización de los métodos más utilizados para extraer metales pesados-	123
9. CONCLUSIONES.....	131
10. RECOMENDACIONES.....	132
11. BIBLIOGRAFÍA.....	133
12. ANEXOS.....	141

ÍNDICE TABLAS

CAPÍTULO II

Tabla 2.1 Propiedades Físico químicas de las aguas de reinyección del Campo Libertador Oeste	08
--	----

CAPÍTULO IV

Tabla 4.1 Eficiencia de un separador.....	25
Tabla 4.2 Propiedades físico químicas del hierro.....	39
Tabla 4.3 Propiedades físico químicas del manganeso.....	42
Tabla 4.4 Propiedades físico químicas del magnesio.....	45
Tabla 4.5 Concentración límite para el ser humano de algunos metales pesados.....	48
Tabla 4.6 Concentración límites de contaminantes metálicos en el agua de regadío	49

CAPÍTULO V

Tabla 5.1 Experimento 1 (diseño experimental).....	72
Tabla 5.2 Experimento 2 (diseño experimental).....	73
Tabla 5.3 Experimento 3 (diseño experimental).....	73
Tabla 5.4 Codificación de las variables, niveles y respuestas a medir.	76
Tabla 5.5 Codificación de respuestas a medir	76

CAPÍTULO VII

Tabla 7.1 Costos de materiales directos.....	81
Tabla 7.2 Costos, materiales de mano de obra directa.....	82
Tabla 7.3 Costos, materiales de mano de obra indirecta.....	82
Tabla 7.4 Gastos por suministros.....	83
Tabla 7.5 Gastos de reactivos, materiales y equipos de investigación.....	84
Tabla 7.6 Costos por análisis de metales pesados	85
Tabla 7.7 Capital de operación de investigación la caracterización de residuales y medición de las respuestas.....	86
Tabla 7.8 Actividades que realiza cada trabajador.....	89
Tabla 7.9 Tiempo de ocupación de cada máquina por día, horario de trabajo aproximados (horas)	90
Tabla 7.10 Presupuesto del costo de producción.....	91 y 92
Tabla 7.11 Costo de los equipos puestos en planta de tratamiento con quitosán.....	93
Tabla 7.12 Depreciación y amortización de activos fijos y diferidos.....	94
Tabla 7.13 Costo total de operación.....	95
Tabla 7.14 Producción constante, sin inflación y sin financiamiento.....	96

CAPÍTULO VIII

Tabla 8.1 Cuantificación de metales pesados elegidos de las diferentes estaciones del campo Libertador Oeste	99
Tabla 8.2 Propiedades del quitosán y solución ácida del quitosán.....	100
Tabla 8.3 Propiedades físico químicas de las aguas de reinyección, estación Atacapi del mes de febrero del 2004.....	103

Tabla 8.4 Cuantificación de la cantidad de hierro residual al aplicar diferentes porcentajes de quitosán	104
Tabla 8.5 Propiedades físico químicas de las aguas de reinyección, estación Atacapi del mes de Abril del 2004.....	106
Tabla 8.6 Cuantificación de la cantidad de metales pesados al aplicar diferentes porcentajes de quitosán	107
Tabla 8.7 Cuantificación de algunas propiedades físico químicas del agua de reinyección al ser tratadas con diferentes porcentajes de quitosán.....	109
Tabla 8.8 Cuantificación de algunas propiedades físico químicas del agua de reinyección de Atacapi, antes y después del tratamiento con quitosán.....	111
Tabla 8.9 Datos experimentales de residuales de materiales pesados en la estación Atacapi al tratar con quitosán.....	113
Tabla 8.10 Datos experimentales de residuales de metales pesados en la estación Atacapi al tratar con quitosán.....	115
Tabla 8.11 Ventajas y desventajas que presenta la ósmosis inversa.....	117
Tabla 8.12 Ventajas y desventajas que presenta la electrodiálisis.....	118
Tabla 8.13 Ventajas y desventajas que presenta el intercambio iónico.....	119
Tabla 8.14 Ventajas y desventajas que presenta la floculación y coagulación	120
Tabla 8.15 Ventajas y desventajas que presenta la extracción con quitosán.....	122
Tabla 8.16 Cotización de una planta de tratamiento purificadora y equipo de ósmosis inversa.....	124
Tabla 8.17 Cotización de una planta de electrodiálisis.....	126
Tabla 8.18 Cotización del tratamiento del agua utilizando el intercambio iónico.....	126

Tabla 8.19 Cotización del tratamiento del agua utilizando un coagulante y floculante.....	127
Tabla 8.20 Cotización del tratamiento del agua utilizando quitosán comercial y el obtenido en la investigación.....	128
Tabla 8.21 Cuadro comparativo de costos de los diferentes tratamientos analizados.....	129

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO IV

Figura N° 1 Diagrama de pozos y estaciones, campo Libertador Oeste.....	16
Figura N° 2 Diseño de un sistema de extracción de crudo y reinyección del agua de formación	21
Figura N° 3 Diseño de un separador con válvula de tres vías.....	23
Figura N° 4 Diseño de un separador horizontal.....	24
Figura N° 5 Diseño de una bota de gas	26
Figura N° 6 Diseño de un tanque de lavado	27
Figura N° 7 Diseño de un intercambiador de calor.....	28
Figura N° 8 Diseño de una bomba centrífuga.....	30
Figura N° 9 Diseño de un sistema de empuje artificial con agua salada para extraer crudo.....	31
Figura N° 10 Válvulas que drenan al ambiente el agua de reinyección en la estación Atacapi	37
Figura N° 11 Esquema básico de la ósmosis inversa.....	50
Figura N° 12 Elementos de la membrana de ósmosis inversa.....	51
Figura N° 13 Esquema básico de la electrodiálisis.....	54
Figura N° 14 Proceso de coagulación y floculación.....	58
Figura N° 15 Esquema de la obtención de quitosán y quitosano.....	60
Figura N° 16 Quitosán y quitano.....	61
Figura N° 17 Complejo quitosán – metal pesado.....	64

1. INTRODUCCIÓN

Tratando de satisfacer las necesidades y comodidades del hombre se ha producido un crecimiento industrial y urbano especialmente en estos últimos años, llevando consigo un aumento en las cantidades de productos descargados sobre el medio ambiente, los desechos industriales han sido emitidos al aire, suelo, y agua; sin un tratamiento que permita atenuar o eliminar su nocividad. Es sólo a mediados del siglo XX que se ha llegado a la certeza de que la mayoría de éstos **afectan a la totalidad de la vida sobre el planeta** y que hay la necesidad de evitar su producción o tratar estos contaminantes apropiadamente para minimizar sus impactos negativos [1].

La tarea de identificar científica y tecnológicamente los tratamientos de mitigación de impactos ambientales de una gran diversidad de productos residuales industriales ha tenido lugar hasta ahora, casi exclusivamente en los países industrializados. Aun ahí el éxito parece todavía relativo frente a la complejidad de los problemas ecológico-industriales [2].

La política de medio ambiente no es un invento moderno. Lo que sí constituye un hecho diferencial es su gran desarrollo en los últimos treinta años en todo el mundo. Desde el fin de la Segunda Guerra Mundial han surgido un gran número de organismos internacionales como UNESCO (Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura), FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación), OMS (Organización Mundial de la Salud), entre otras, que vienen desarrollando una ingente cantidad de acciones en forma de programas y proyectos, que han ejercido una influencia decisiva en el

desarrollo de una conciencia ambiental de los gobiernos, las instituciones y los ciudadanos en general [3].

En los países del Tercer Mundo la “conservación ambiental” ha tenido un débil desarrollo, la explicación fundamental a todo esto es la falta de suficiente y adecuada información por el impacto que cada rama industrial provoca en el ambiente, se desconocen los efectos negativos inmediatos y mediatos de los efluentes industriales. Además, hay falta de interés en los gobiernos, las empresas privadas y los sectores académicos para abordar la temática en forma sistemática y sostenida, y ello ha impedido que en el país se realicen investigaciones en forma periódica, las cuales conduzcan a una adecuada discusión pública de la implicación de los impactos industriales y sus correspondientes soluciones [2].

Las principales actividades económicas de un estado se basan en la exportación de grandes cantidades de productos especialmente no renovables como: petróleo, especies marinas, forestales, frutas exóticas, etc. y de productos procesados como zumos de frutas, entre otros; los cuales generan residuales contaminantes no controlados en su totalidad. En países costeros la mejor actividad económica genera la explotación del camarón, del cual se aprovecha su carne, en tanto que la cabeza, cola y caparazón son catalogados como desechos. Sin embargo, en vez de ser confinados a la basura, los residuos del crustáceo pueden ser útiles después de un proceso químico del que se obtiene quitina y quitosán, compuestos útiles en diversas industrias y en ésta investigación. El quitosán, derivado de la quitina obtenida de los desechos de camarón, es un polímero cuya característica principal es la solubilidad, lo que lo hace muy atractivo a industrias como la alimenticia, de

cosméticos, en la generación de productos agrícolas e incluso en labores de **tratamiento de aguas residuales**[4].

Desde mediados del siglo XIX y hasta la actualidad se sienten las consecuencias de la extracción no sistemática ni controlada de crudo en nuestro país, pues existen derrames de crudos, eliminación de subproductos como efluentes muy tóxicos y sustancias sólidas especialmente en las zonas del litoral y la amazonía [5].

Durante el proceso de producción de petróleo se obtiene gran cantidad de **agua de reinyección**, la cual carece de importancia económica, contiene muchas sustancias contaminantes y tóxicas entre las cuales tenemos: residuos de hidrocarburos, compuestos de nitrógeno, azufre y metales pesados como hierro, manganeso, magnesio y otros; el agua de formación en su mayoría es reinyectada y otra parte eliminada al ambiente ya sea por razones operacionales o por la baja capacidad de inyectabilidad de los pozos diseñados para este fin. Por tanto el agua de reinyección sin tratamiento alguno es enviada al ambiente, causando un cambio en las propiedades naturales del ecosistema.

Solamente se cuantifica los barriles de crudo producidos diariamente y no las consecuencias de verter el **agua de reinyección** que afecta especialmente a la clase pobre que vive y trabaja cerca a estas zonas hidrocarburíferas, especialmente nativos amazónicos quienes poseen una pobreza asombrosa, pues se los incita a aprender nuevas costumbres, diferentes modos de vida y a ser esclavos de las compañías petroleras, los que corren con mejor suerte. En tanto, que los demás viven de la agricultura y la pesca, contaminándose a través de los ríos y el suelo.

Son aproximadamente 32 años de la explotación desmesurada de crudo en el Ecuador, **no existiendo aun ningún tipo de tratamiento para minimizar los contaminantes tóxicos presentes en las aguas de reinyección**, acumulándose día a día en el ambiente provocando en los seres vivos enfermedades como: alergias, afecciones fúngicas y respiratorias, etc. La mayoría de esta gente vive sin salubridad, sin ningún tipo de cuidado médico y sumida en la ignorancia. Además la amazonía presenta una deforestación acelerada, se podría decir que el 60% de la vegetación ha sido eliminada ya sea por talas indiscriminadas o por los continuos vertidos de las aguas de reinyección, sin tomar en cuenta los derrames continuos de crudo; Existen muchas especies animales en extinción como los osos perezosos, monos, armadillos, lagartillos, guantas, iguanas, etc. aves como las loras, pájaros exóticos que no toleran tal contaminación, el cambio del ecosistema y la caza no controlada.

La crisis Ambiental debe ser completamente erradicada, comprometiendo moralmente a cada individuo a cuidar nuestro ecosistema, sabiendo que lo más importante del desarrollo sustentable es el crecimiento económico, el cual debe ser armónico con el medio ambiente y que los recursos naturales deben ser aprovechados de una manera racional y sostenida. Entre las estrategias que deben adoptarse a corto plazo para lograr un verdadero desarrollo sustentable es la innovación, adopción y promoción de una forma de producción más limpia [6].

Hay que crear conciencia sobre el **problema ambiental que causan las aguas de reinyección** producto de la explotación y producción de crudo en el campo Libertador Oeste de Petroproducción. Se propone a través de la presente investigación un tratamiento eficaz y económico el cual consiste en

extraer la mayor cantidad de metales pesados tóxicos (Fe^{++} , Mn^{++} y Mg^{++}) y mejorar las propiedades físico-químicas del agua de reinyección, utilizando el polímero quitosán, el cual es extraído de la cáscara de camarón. La aplicación de este tipo de polímero ya ha sido utilizada en tratamientos de aguas residuales industriales y mineras con buenos resultados, pero en las aguas de reinyección producidas de la extracción de crudo es un reto, pues son aguas con alta salinidad, agresividad y toxicidad.

Además, PETROPRODUCCIÓN como una empresa seria y que ha demostrado una preocupación por el ambiente, pretende con este proyecto proteger y disminuir el impacto ambiental que estas aguas de reinyección producen al ser vertidas al ambiente, pues subsisten plantas y animales incluido el hombre nativo de este medio.

ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS EN EL AGUA DE REINYECCIÓN EN EL CAMPO LIBERTADOR OESTE UTILIZANDO QUITOSÁN

Objetivo Principal.

Extraer los contaminantes metálicos (hierro, magnesio y manganeso) del agua de reinyección del campo Libertador Oeste utilizando quitosán, mejorando así sus propiedades; minimizando el nivel de toxicidad al ser vertidas continuamente al ambiente.

Objetivos específicos:

1. Realizar un seguimiento de las propiedades fisico-químicas, incluidas la cuantificación de metales pesados (hierro, magnesio y manganeso) de las aguas de reinyección de las siete estaciones de bombeo del campo Libertador Oeste, para determinar la estabilidad con el tiempo de los sistemas de reinyección.
2. Obtener y purificar el quitosán a partir de la quitina, la cual es extraída de la cáscara de camarón y analizar sus propiedades.
3. Aplicar diferentes concentraciones de la solución de quitosán, al agua de reinyección que contenga mayor cantidad de metales pesados (hierro, magnesio y manganeso) para encontrar el rango óptimo de aplicación a los sistemas de reinyección del Campo Libertador Oeste de Petroproducción.
4. Determinar la eficiencia del tratamiento.

2. JUSTIFICACIÓN

Los efluentes, residuos y emisiones industriales son considerados a nivel mundial como uno de los principales focos del detrimento ambiental global, en su mayoría contienen una considerable dosis de elementos tóxicos que de una u otra forma afectan negativamente al ambiente natural, los recursos naturales y a la salud humana [2]

Actualmente uno de los problemas que más preocupa a la humanidad es la gran cantidad de contaminantes que se desechan en el agua, especialmente aquellos que poco o nada se degradan con el tiempo y son acumulables.

Los impactos provocados por las actividades inherentes a las etapas del quehacer hidrocarburífero, son tanto temporales como permanentes, algunos de ellos son de carácter eminentemente irreversible y de alta magnitud, planteado desde un punto de vista global el impacto es severo y de impredecibles consecuencias, si no se adoptan inmediatamente políticas y estrategias de control.

En la región de estudio, la provincia de Sucumbíos, el agua de reinyección se descarga diariamente en forma indiscriminada al ambiente, donde existe reservas ecológicas, animales y aves exóticas, destruye a su paso suelos cultivables y con vegetación nativa; los cursos hídricos resultan severamente contaminados especialmente en verano pues el nivel de agua es menor, haciendo que el nivel de toxicidad sea alto, extinguiéndose ciertas especies en tanto que otras sufren mutaciones pues el contenido de metales pesados que arrastra el agua de reinyección es alto, aproximadamente contienen hierro 79 ppm, manganeso 1.2 ppm, magnesio 640 ppm y otros (ver tabla 2.1),

envenenado lentamente a los seres que habitan la región, especialmente el hombre nativo que sobrevive de la caza, de la pesca y de las bondades del suelo. Los impactos ambientales mencionados son evidentes, la vegetación decrece a pasos agigantados, hay zonas marchitas, han desaparecido muchas especies y otras están en extinción.

En las estaciones de bombeo y donde existen desfogues de aguas de reinyección deben realizarse procesos de tratamiento, tanto para separar las trazas de hidrocarburos, eliminar las cargas salinas, metales pesados y otros contaminantes que contiene.

Tabla 2.1 Propiedades físico químicas de las aguas de reinyección del campo Libertador Oeste.

PROPIEDADES	ESTACIONES PETROLERAS CAMPO LIBERTADOR OESTE						
	PICH.	SHUA.	SSQ	ATAP.	SCY	TTT	FRON.
Fe, ppm.	9.7	32.9	13.1	79.0	28.5	3.9	13.0
Mg, ppm	395.0	402.3	682.5	640.0	432.5	190.0	552.5
Mn, ppm	0.634	0.698	1.222	1.058	0.669	0.079	0.330
Cu, ppm.	0.049	0.062	0.098	0.108	0.059	<0.032	0.168
Sólidos S, ppm	13 - 60	5 - 7	8 - 65	19 - 74	6 - 8	10- 38	10 -63
Aceite en agua, ppm	17 -33.7	4.5-135	12 -40.7	8 - 21	6.2-140	5 -15	16-53
Cloruros, ppm	24 100	24 000	34 000	43 500	24 000	24 000	46 000

PICH = Pichincha; SHUA= Shuara; SSQ = Shushuqui; ATAP= Atacapi; TTT = Tetete; FRON = frontera.

Datos obtenidos del agua de reinyección en el laboratorio de petróleos de la UCE.

Todos los parámetros físico químicos expuestos en la tabla 2.1, se cuantificaron al inicio de la investigación, se encuentran fuera de los rangos permisibles, según la Agencia de Protección Ambiental (EPA) [7].

Se vierte al ambiente un promedio de $4\,292.23\text{ m}^3/\text{mes}$ (36 000,00 barriles por mes) de agua de reinyección solo en el campo Libertador Oeste, por ejemplo en el mes de Mayo del 2004 se obtiene $220\,362.65\text{ m}^3$ (1 848 248,0 barriles) de agua de reinyección y $216\,155.57\text{ m}^3$ (1 812 962.0 barriles) son inyectados al subsuelo, por tanto 4.286 m^3 (35 953.0 barriles) se descargan al ambiente en el mes mencionado, en un año se tiene aproximadamente $51\,506.43\text{ m}^3$ (432 000.0 barriles) de agua de reinyección [7].

La aplicación del quitosán para extraer metales pesados se basa en las investigaciones desarrolladas en países como: México, EEUU, Canadá, Brasil y Chile, obteniéndose hasta el momento excelentes resultados utilizando quitosán en tratamientos de aguas residuales. En nuestro país según bibliografía todavía no se aplica el quitosán en el tratamiento de aguas residuales, menos aun para tratar aguas obtenidas de la industria petrolera [8].

3. HIPÓTESIS

El tratamiento con quitosán en las aguas de reinyección del campo Libertador Oeste, genera mejores características físico químicas y un rendimiento de hasta un 60 por ciento en la extracción de metales pesados

4. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

4.1 DESCRIPCIÓN DE LA LOCALIZACIÓN:

4.1.1. PROVINCIA DE SUCUMBÍOS Y SU EXPLOTACIÓN PETROLÉRA

Sucumbíos, limita al norte con la República de Colombia, al sur con las Provincias de Napo y Orellana, al este se encuentra la línea del Protocolo de Río de Janeiro y al oeste las provincias de Carchi, Imbabura y Pichincha. Poseen una superficie de 16 559 km² y una población de 76 958 habitantes [8].

El clima es cálido en casi todo su territorio, la temperatura media es de 24°C, las lluvias son intensas; alcanzan un nivel entre los 3 000 y 4 000 mm y la humedad es sumamente elevada. Los meses de menos lluvias son, octubre y marzo (verano); desde marzo hasta septiembre abundan las lluvias (invierno) [9].

Su producción agrícola y ganadera es escasa, hay hermosos parajes y animales exóticos. El Gobierno Nacional, el Ministerio de Agricultura y otras entidades han convertido en reservas faunísticas más de 600 hectáreas, así tenemos la reserva Cayambe-Coca con una superficie de 403.103 hectáreas, la reserva biológica de Limoncocha (4 613 hectárea) entre otras desde 1985. Hay varias especies como tigrillos, jaguares, comadreas, armadillos, nutrias, monos, etc, han encontrado en esta región

más de 347 especies de aves. Además es potencialmente forestal; se destacan el cedro rojo, nogal, canelo negro, canelo amarillo, laurel [9].

En recursos mineros, tiene oro en el subsuelo y en los ríos, también hay canteras de piedra. El recurso hídrico es aprovechado por el proyecto Jivino para dotación de energía eléctrica a la provincia, pues los ríos de esta región son de buen caudal, entre ellos podemos mencionar los principales: San Miguel al norte, en el límite de Colombia; el Putumayo, al noreste, que también limita con este país. Hacia el sur, el río principal es el Aguaríco, navegable en buena parte de su recorrido hasta el Napo. Otros ríos de consideración son el Cofanes, el Cuyabeno, el Guepí, más hacia el sur corren los ríos Coca y Napo, que constituye linderos con la provincia del Napo [10].

El recurso fundamental para la provincia es el petróleo, su explotación ocupa más de los dos tercios de la superficie. Sucumbíos es el principal productor de este hidrocarburo. Por esta provincia atraviesa el oleoducto transecuatoriano, que transporta crudo hacia Esmeraldas [10].

PETROECUADOR mantiene cinco áreas de producción definidas, como conjuntos de campos: Lago agrio, Libertador, Sacha, Shushufindi y Auca [10].

4.1.2. CAMPO LIBERTADOR. Ubicado en la provincia de Sucumbíos, mantiene los campos de Libertador Oeste el cual consta de la siguientes estaciones de producción de crudo: **Frontera, Tetete, Shushuqui, Atacapi, Shuara, Secoya y Pichincha;** en tanto que Libertador Este

comprende Parahuacu, Víctor Hugo Ruales, Sansahuari, Cuyabeno, Singué, Peña Blanca y Ocano [11].

4.1.2.1. CAMPO PETROLERO LIBERTADOR OESTE

El campo Libertador Oeste consta de las siguientes estaciones de bombeo:

4.1.2.1.1. Estación Pichincha

Es la estación de producción de crudo más cercana al campamento de Petroproducción Guarumo (a 4 km), produce 21 000 barriles diarios de agua de reinyección la cual es parcialmente inyectada al pozo Pichincha 01 y el resto es evacuada al ambiente (Río Aguaríco y alrededores). Esta agua contiene especialmente hierro (como FeO y FeS) manganeso y sólidos insolubles (Ver Anexo 1 a) [12].

4.1.2.1.2. Estación Secoya

Ubicada a 15 km del campamento Guarumo, se produce 16 000 barriles diarios de agua de reinyección, el 50% de esta es inyectada al pozo Shuara 18 y el resto es bombeada a la estación Shuara; posee gran cantidad de metales pesados y residual de aceite, que al ser vertida al medio afectan negativamente[12].

4.1.2.1.3. Estación Shuara

La estación se encuentra a 20 km del campamento Guarumo, se obtiene 15 000 barriles de agua de reinyección por día provenientes de

los pozos productores de crudo de la estación Shuara y agua bombeada desde la estación Secoya. El agua de esta estación se caracteriza por la presencia de hierro en forma de FeS, manganeso y otros metales pesados, la cual es inyectada a los pozos Shuara 23, 10 y 01 (Ver Anexo 1b) [12].

4.1.2.1.4. Estación Shushuqui

Se encuentra ubicada a 35 km del campamento Guarumo, se reinyecta 4 000 barriles de agua por día, la cual es el resultado de la acumulación de agua provenientes de los pozos productores de crudo, se inyecta esta agua al pozo Shushuqui 03. Esta agua de reinyección arrastra consigo gran cantidad de aceite. (Ver Anexo 1c) [12].

4.1.2.1.5. Estación Atacapi

Ubicada a 7 km de la Población Dureno, esta estación de producción representa aproximadamente 9 000 barriles de agua diarios inyectados al pozo Atacapi 03; se caracterizan dichas aguas por poseer gran cantidad de hierro, manganeso, magnesio, aceite, presenta alta salinidad, entre otros (Ver Anexo 1d) [12].

4.1.2.1.6. Estación Tetete

Estación Localizada a 5 km de la población La Chone, a 50 km del campamento de Guarumo de Petroproducción, se obtiene 7 000 barriles diarios de agua, los cuales son inyectados al Pozo Tetete 05, posee baja cantidad de hierro de 8 a 12 ppm y otros metales pesados (Ver Anexo 1e) [12].

4.1.2.1.7. Estación Frontera

Ubicada a 3 km de Puerto Nuevo pueblo que se encuentra asentado en las orillas del río San Miguel, el cual nos limita con Colombia. En el proceso de producción de crudo se obtiene 4 000 barriles de agua de reinyección diaria, la cual posee gran cantidad de hierro, manganeso y otros, dicha agua es inyectada al pozo Tapi 02 (Ver Anexo 1f) [12].

En las siete estaciones anteriormente expuestas se tomaron las muestras de agua de reinyección para ser analizadas y tratadas, las cuales son obtenidas a la salida del tanque de lavado o wash tank (tanque de almacenamiento de agua de formación o reinyección). Los análisis físicos químicos fueron realizados en el laboratorio de corrosión del campo Libertador Oeste de Petroproducción, incluyendo los metales pesados los cuales en parte son cuantificados en el laboratorio de Petróleos de la Universidad Central de Quito.

4.2. PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO EN ECUADOR

Entre 1965 y el 2002 PETROPRODUCCIÓN a registrado alrededor de 43 500 km de líneas sísmicas en el Litoral y la Amazonía, se ha perforado 62 pozos exploratorios, 46 de los cuales corresponden a la región Amazónica. En el año 2003 se registraron 1 500 km de líneas sísmicas en los campos Shushufindi y Libertador [13].

Petroecuador en sus áreas de operación directa, ha concluido 791 pozos, actualmente opera en 44 campos petroleros de la Amazonía. La producción nacional de crudo en el 2003 fue de 53 000 barriles por día, Petroecuador aporta con 258 679 barriles y las empresas privadas con 140 542 barriles por día. La ganancia neta en el 2002 de la producción de Petroecuador fue de 1.430 millones de dólares. [13].

La búsqueda del petróleo se basa ante todo, en el conocimiento de la estructura de la corteza terrestre, el sondeo esta orientado preferentemente hacia la localización de rocas estratificadas, rocas de yacimiento o sostén y bolsadas de petróleo, en la actualidad hay gran cantidad de recursos auxiliares como fotogrametría, métodos geofísicos, micro paleontología, entre otros[14].

Con el conjunto de trabajos y determinaciones previas del geólogo se podrá establecer solamente la posibilidad, pero en ningún caso la seguridad de que en un lugar determinado de la corteza terrestre exista petróleo [15].

4.3 EXTRACCIÓN DE PETRÓLEO

La forma de obtener petróleo desde el subsuelo se realiza por medio de la perforación giratoria, se prepara la plataforma con material pétreo, en una extensión aproximada de una hectárea para que pueda localizarse la torre de perforación, bombas reciprocantes de lodo, tanques de filtración y preparación de lodo, generadores, compresores y otros equipos. Se atornilla la broca a un eje central de perforación constituido por tubería de 11.025 cm. (4 ½ plg) de diámetro, con refuerzos en la puntas para soportar el peso y torsión a la que serán sometidas. Este eje penetra a través de una placa redonda situada en la plataforma de la torre, construida de acero y cuya altura alcanza 5 487 m (180 pies). Esta plataforma giratoria, que es impulsada mecánicamente, hace que la parte superior de un tubo de cuatro aristas (guía) adquiera un movimiento giratorio, con lo cual dicho movimiento se comunica con la sarta o tubería de perforación; la broca se va introduciendo progresivamente dentro de la tierra, eliminado el lodo de perforación que está constituido por una serie de materiales sólidos, agua y aditivos químicos, que son bombeados por la parte inferior de la sarta, hasta llegar a la broca, mediante una boquilla sale a presión, este lodo cumple los siguientes propósitos [15]:

- Sirve como lubricador de la broca y la corteza terrestre
- Desaloja los residuos de materiales rocosos a través del espacio hueco entre la sarta y las paredes del hueco
- Sirve de soporte para evitar que las paredes perforadas se derrumben, evitando atascamiento o pega de la tubería
- Actúa como una columna hidrostática para evitar cualquier presión del fondo

En un tamiz y en un estanque clarificador se produce la sedimentación de las partículas más gruesas arrastradas o ripio que serán evaluados por el geólogo para el reconocimiento litológico. El lodo se vuelve a utilizar previo el análisis de laboratorio en donde analiza el pH, viscosidad, cantidad de agua filtrada, espesor de la torta y otros, para ser acondicionado mediante más sólidos o químicos [15].

A medida que progresa la perforación se procede a empalmar más tuberías entra la guía y las introducidas. En perforación giratoria se puede alcanzar un rendimiento de 92.44 m (300 pies) diarios en el Oriente Ecuatoriano, desgraciadamente no se puede perforar indefinidamente, pues las brocas se desgastan y depende del material a perforar. Puede introducirse una cantidad excesiva de agua o gas en el pozo procedente de algún estrato, en tal caso se debe revestirse o entubarse con tubería de acero que se une en piezas, llamado CASING cuyo diámetro es inferior a la del pozo. (Ver anexo 2) [15].

En el caso de que se quiera anclar definitivamente el casing, se procederá a cementar el entubado, con una lechada de cemento por el espacio anular. Generalmente, el primer casing se llama superficial y tiene un diámetro de 26.34 (10 $\frac{3}{4}$ plg), hasta una profundidad de 609.6 m – 914.4 m [15]

La perforación continúa hasta alcanzar la profundidad total en donde se estima encontrar las arenas productoras, dependiendo del campo petrolero se tiene valores desde 2 286 m hasta 3 200.40 m (7500 hasta 10500) pies. Finalmente, si se tienen buenos resultados del estudio de los ripios, se autoriza entubar todo el pozo con una tubería de 18.375 cm (7 $\frac{1}{2}$ plg) generalmente, y se coloca el “árbol de navidad o cabeza del pozo”, que es un conjunto de

líneas y válvulas dispuestas uniformemente para controlar la producción de fluido [15].

La operación final para poner a producir el pozo se realiza con la torre de reacondicionamiento o WORK OVER, cuyas características son similares a la de perforación, pero tiene menos capacidad de carga o peso para operar. Con este equipo se procede a evaluar la zona o zonas productoras hacia tanques en la locación del pozo, información con la que se decide producir por la propia presión del pozo o flujo natural, o en caso contrario definir el tipo de levantamiento artificial que se deberá utilizar [15].

4.4. FACILIDADES DE PRODUCCIÓN

Se conoce como facilidades de producción a todos los equipos que se utilizan para deshidratar y desgasificar el fluido que sale de la formación a través de los pozos con la finalidad de obtener petróleo con el mínimo porcentaje de agua (< al 1 % de BSW) adicionalmente, se extraerá la mayor cantidad de gas natural para ser aprovechado como combustible o fuente de energía para levantamiento artificial. **El agua salada deberá contener la menor cantidad de impurezas sólidas, para ser enviada al sistema de reinyección como medio básico para evitar la contaminación de esteros y ríos [16].**

Básicamente forman una estación de producción:

- Manifolds o distribuidores
- Separadores de producción
- Deshidratadores electrostáticos

- Bota de gas
- Wash tank o tanque de lavado
- Tanque de reposo o surge tank
- Tanque de oleoducto y sistema de transferencia centrífuga o reciprocantes (LACT)
- Bombas booster y UAP

Existe una gran cantidad de accesorios que permiten manejar eficientemente estos equipos y son principalmente: válvulas mecánicas, medidores de presión y temperatura, bombas centrifugas y reciprocantes, medidores de nivel y medidores de flujo [16].

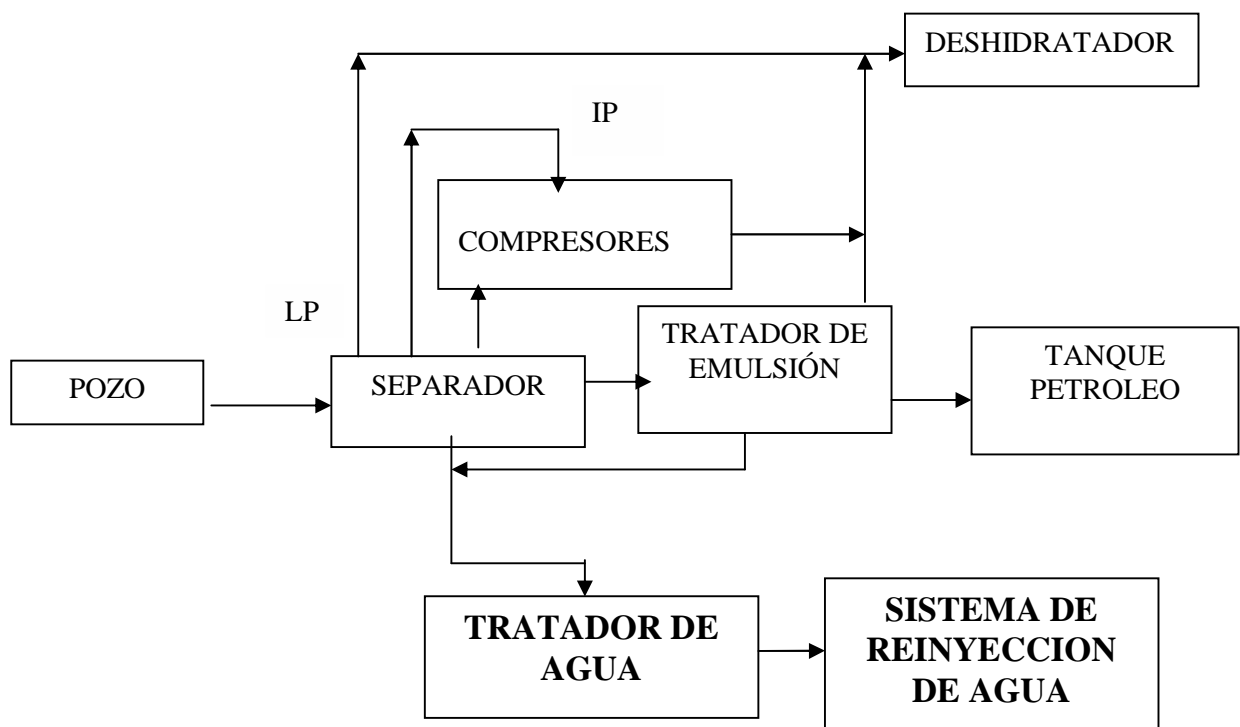


Figura N° 2. Diseño de un sistema de extracción de crudo y reinyección de agua de formación [16].

4.5. CONFIGURACIÓN BÁSICA DE UNA ESTACIÓN DE PRODUCCIÓN

4.5.1. CABEZAL DEL POZO:

Compuesto por dos juegos de válvulas principalmente, las válvulas superiores, localizadas a los costados, sirven para conducir el fluido desde el fondo del pozo por el tubing hasta la superficie, mientras que las inferiores están conectadas al espacio anular formado por el casing y el tubing, permaneciendo cerradas si el pozo produce a flujo natural, pero si se emplea levantamiento artificial adquieren diferentes flujos [16] [17].

En el medio del tubing se localiza la llamada **“válvula master”**, que sirven como primer bloqueo del flujo del pozo, en superficie; normalmente la válvula está abierta y se debe tener mucho cuidado en su operación y mantenimiento (Ver anexo 3) [16].

4.5.2. MANIFOLD O DISTRIBUIDOR

A la llegada de la estación de producción, “islas” o “WELL PAD” se tiene una serie de líneas de flujo que ingresa en una o varias líneas recolectoras de mayor diámetro; estas direccionan el flujo de los pozos a los separadores de producción o de prueba, mediante válvulas de bloqueo individuales o de tres vías. Para evitar contrapresiones entre líneas de flujo, se colocan al ingreso de cada pozo una válvula check adicionalmente, existe toma muestra para recoger el fluido de un pozo y realizar los análisis de BSW y densidad API [16].

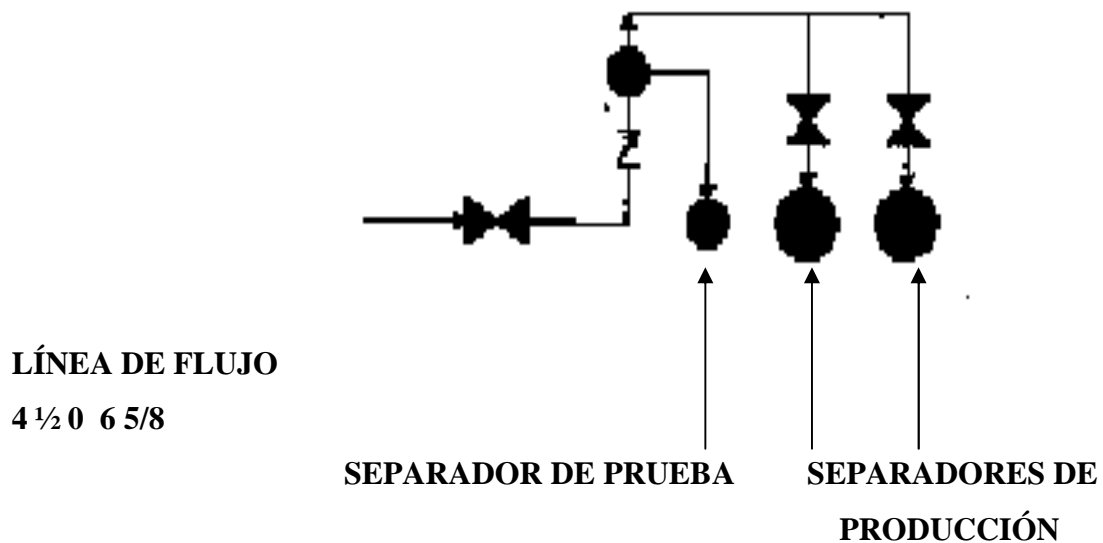


Gráfico N° 3 Diseño de un separador con válvula de tres vías

4.5.3. SEPARADORES DE PRODUCCIÓN

Es el equipo más importante de una estación de producción, aquí se realiza la separación mayor de las tres fases: gas, emulsión (mezcla agua y petróleo) y **AGUA SALINA** [16].

Los objetivos de estos equipos son:

- Producir un caudal establecido de petróleo
- Maximizar la recuperación de hidrocarburos líquidos
- Minimizar los costos de compresión, cuando se utiliza el gas
- Minimizar el espacio, especialmente en plataformas petroleras

La eficiencia de un separador es determinada por la cantidad de líquido que es arrastrado por el gas y la cantidad de gas, que todavía está en solución en la corriente de líquido (Prueba de Presión de vapor REID) [17].

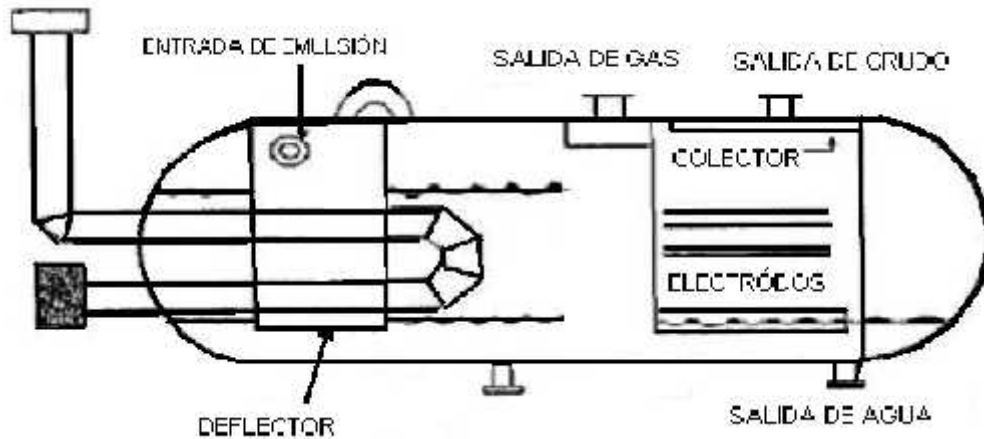


Figura N° 4. Diseño de un separador horizontal

El caudal de producción de un pozo puede incrementarse reduciendo la contrapresión en superficie, especialmente disminuyendo la presión en el separador a un valor mínimo que permita descargar el líquido y vencer la presión de los equipos del sistema. [16].

La separación instantánea ocurre cuando se reduce la presión bruscamente en una mezcla de gas y petróleo, como resultado de este proceso se produce más gas que líquido. En la separación diferencial el gas a medida que se libera es removido del sistema, obteniéndose una mayor producción de líquido que gas. Una separación diferencial ideal se logra adicionando en serie los separadores. En la tabla 3.1 se observa el porcentaje de incremento de separación, concluyendo que ha medida que aumenta las etapas de separación,

el porcentaje decrece entre etapas, por lo que resulta antieconómico, por esto el máximo a utilizar son tres etapas. [16] [17] [18].

Tabla 4.1 Eficiencia de un separador

ETAPAS DE SEPARACIÓN	PORCENTAJE DE APROXIMACIÓN A UN PROCESO DIFERENCIAL
2	0
3	75
4	90
5	96
6	98.5

4.5.4. BOTA DE GAS:

Está formada de dos cilindros verticales concéntricos, sirve para eliminar una cantidad adicional de gas que todavía permanece en solución, por el cilindro interno sube el petróleo y agua, hasta chocar con un deflector en forma de sombrero chino, descendiendo por el espacio anular para ingresar al tanque de lavado. Este equipo sirve como separador de producción alterno temporal, en el caso de que los separadores primarios se inunden y trabajen en bay pass. Se debe diseñar para eliminar el GOR residual (relación gas-líquido) a la descarga de los separadores, recomendándose sobre dimensionar en un 50%, para ayudar en el caso de bay pass. [16] [17] [18].

La línea de la descarga de gas en la bota debe tener un arrestallamas, preferible con drenaje de líquidos a un sumidero, por la fuerte condensación de líquidos; en el caso de conectarse con otra descarga de gas, se recomienda

colocar una válvula check para evitar contraflujos y posibles derrames en los tanques [17].

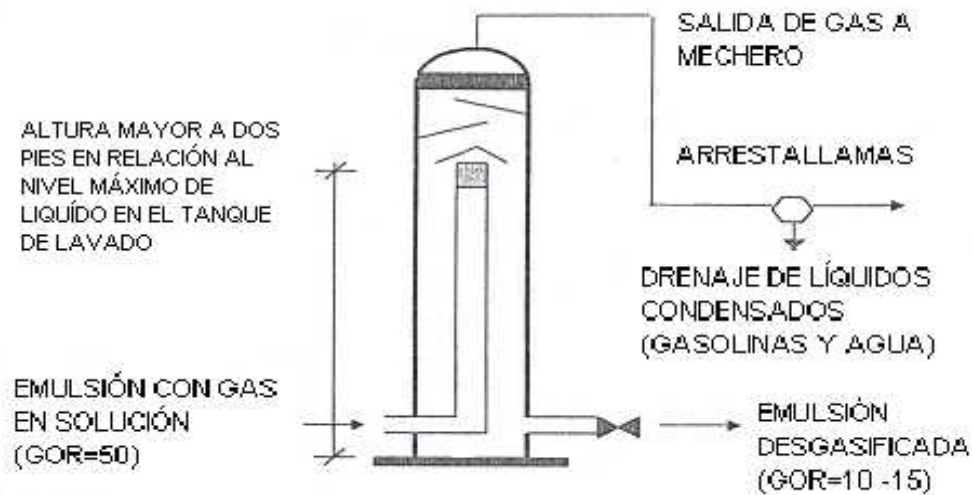


Figura N° 5. Diseño de una bota de gas

4.5.5. TANQUE DE LAVADO

Cumple la función principal de eliminar el agua, primeramente atrapando las gotas separadas en el “COLCHON DE AGUA” formado en el fondo y luego proporciona un tiempo de tratamiento o residencia suficientemente grande, para que el demulsificante rompa el resto de la emulsión. Por la parte **inferior se drena el AGUA DE FORMACIÓN O REINYECCIÓN SEPARADA** y a la vez, se mantiene un nivel fijo entre 2.44 m – 3.66 m (8 pies – 12 pies); mientras que por la parte superior rebosa el petróleo hacia el tanque de reposo, con un contenido de agua < al 1%. La descarga debe tener una línea de venteo de 4.9 cm para evitar bolsas de aire o gas que obstruya la salida de petróleo. Internamente tiene un deflector en

donde choca la corriente de agua y emulsión, dirigiéndose en forma sinusoidal y ascendente por otros baffles verticales [18].

Con el propósito de proteger de la corrosión por el agua salina y el gas carbónico, se instala ánodos de sacrificio que van colgados del techo del tanque. A continuación se presenta el gráfico respectivo [17] [18]:

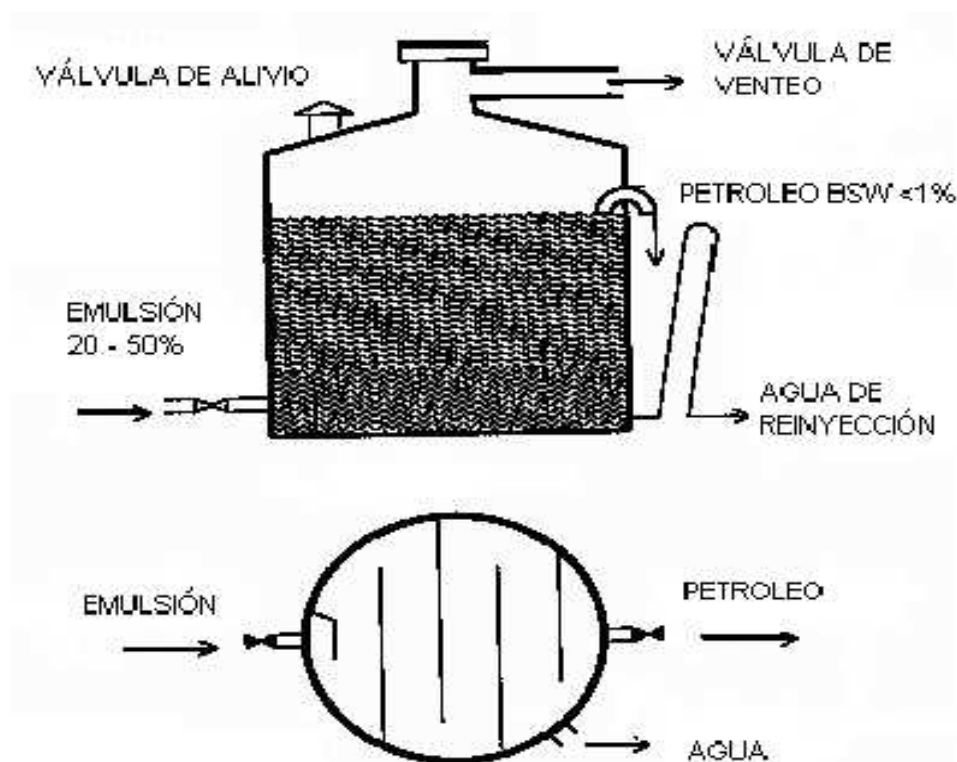


Figura N° 6. Diseño de un tanque de lavado o wash tank

4.5.6. CALENTADORES DE AGUA

En las operaciones de Petroproducción no se utiliza tratadores electrostáticos o térmicos, por lo que es necesario calentar de alguna manera la emulsión que ingresa al tanque de lavado. El equipo más empleado,

construido por la empresa, es un calentador de tubos concéntricos, se quema gas natural en el tubo interno, mientras que por el espacio anular y en contracorriente ingresa el agua del tanque de lavado, incrementándose la temperatura de 10-20°C cuando se utiliza dos calentadores en serie. El agua retorna a la entrada de la bota de gas, junto con la emulsión proveniente de los separadores [17] [18].

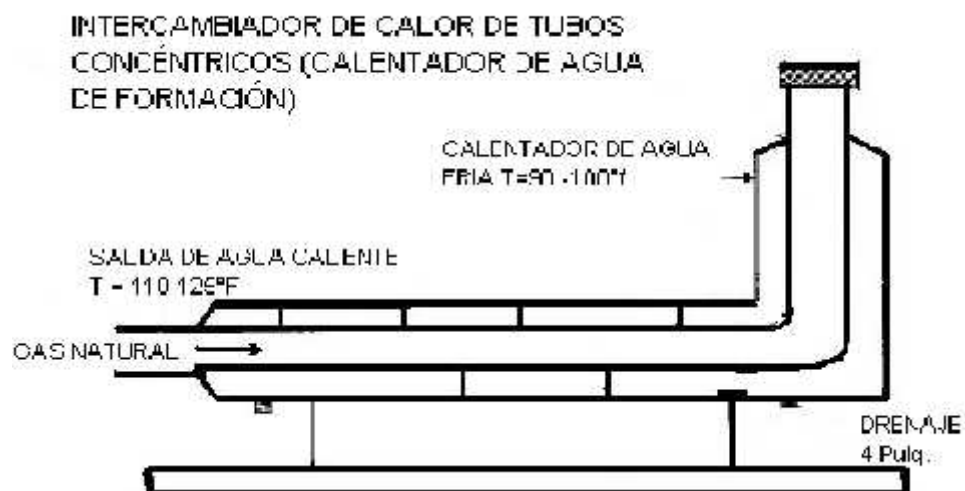


Figura N° 7. Diseño de un intercambiador de calor

4.5.7. TANQUE DE TRANSFERENCIA O ALMACENAMIENTO

Es un tanque de almacenamiento en el cual se recibe el petróleo con un BSW de 1%, pero que debido a ciertos problemas operativos, como la falta de tanque de lavado por mantenimiento, se lo acondiciona para que cumpla la doble función. Puede existir una o varias succiones a las bombas de transferencia, para enviar al tanque de oleoducto, localizada a 1.10 m a 2.74 m de altura [18].

La configuración del techo y los accesorios es similar al tanque de lavado, existen en algunas estaciones de producción una bota de gas en la entrada de este tanque, por donde se recibe la producción de los pozos que tienen un BSW < 1%, directamente del separador de producción, para disminuir el petróleo en el tanque de lavado y generar un tiempo de residencia mayor [16] [18].

En este equipo se realiza la medición del nivel de petróleo y cantidad bombeada, para determinar la producción de una estación o determinar la producción cada 4, 6 o 8 horas [18].

La industria petrolera tiene una característica especial, a través del tiempo, la producción de petróleo disminuye, y generalmente se incrementa la cantidad de agua que está asociada. (Ver anexo 4).

A continuación se describe los pasos para acondicionar el agua de inyección:

4.5.8. TANQUE EMPERNADO

Por la parte inferior del tanque de lavado se descarga el **agua de reinyección o formación**, la cual pasa a través de una tubería al tanque empernado, esta agua posee residuos sólidos, algunos “finos de la formación” que son arrastrados por la corriente de agua desde los pozos productores, la mayoría de sólidos tienden a sedimentarse en el fondo, para ser luego eliminados, pues es un tanque de almacenamiento sin movimiento, construido además para almacenar el agua para alcanzar el volumen

adecuado para ser bombeada por las unidades de alta presión a los pozos inyectoros (Ver anexo 5) [17] [18].

4.5.9. BOMBAS DE REINYECCIÓN

Dependiendo de la distancia que se encuentre el pozo inyector, se requerirá un sistema de bombeo formado por una o más bombas centrífugas “BOOSTER”, para elevar la presión, generalmente las bombas booster elevan la presión a 100 psig y alimentan a las bombas centrífugas horizontales multietapas (Reda o Centrilif), las mismas que descargan con valores de 5 90.71 a 1 181, 39 atm [18].

El agua se lleva por una línea de diámetro y espesor adecuado, que no generen pérdidas de presión grandes para los requerimientos de reinyección futuros, porque debemos anotar que con **el TIEMPO SE OBTENDRÁ MÁS AGUA QUE PETRÓLEO** [17].

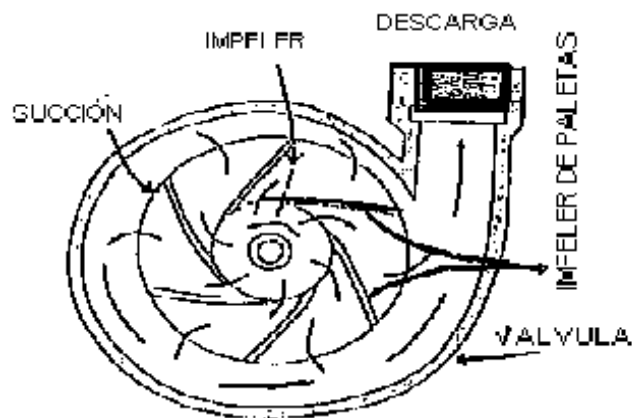


Figura N° 8. Diseño de una bomba centrífuga

4.5.10. POZO REINYECTOR

En campos antiguos se selecciona un pozo abandonado para convertirlo en reinyector, o en el caso de campos nuevos se tiene que perforar y acondicionar uno nuevo. Uno de los parámetros más importantes para determinar si un pozo puede ser reinyector se conoce como “Pruebas de inyectividad” y consiste en bombear diferentes caudales o ratas de agua dulce o salada a la arena que va a inyectarse, a determinadas presiones en superficie. El objeto es cuantificar el nivel de aceptación que tiene la arena naturalmente, o en caso contrario será necesario “fracturar hidráulicamente” o incrementar la permeabilidad artificialmente. Valores mayores a 0.25 barriles por minuto con 590.7 atm en superficie se considera aceptable. La configuración o “completación” de un pozo inyector es similar a la del pozo productor, el tubing de clase N-80 puede resistir hasta 4 725.6 atm de presión [17] [18] [19].

El espacio anular se debe presurizar con agua fresca e inhibidor de corrosión con 2 36.3 atm en superficie, para mantener un equilibrio con la presión interna del tubing y la parte inferior del packer [19].

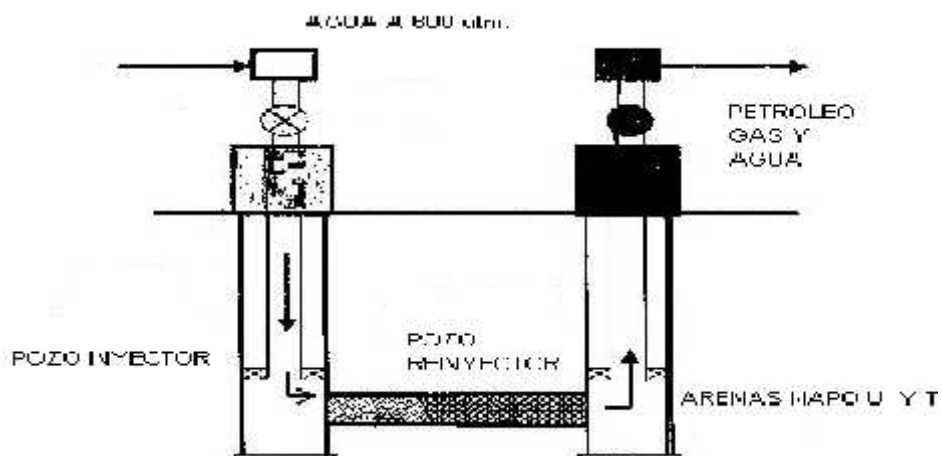


Figura N° 9. Diseño del sistema de empuje artificial con agua salada

4.6 NORMATIVIDAD AMBIENTAL EN LA ACTIVIDAD HIDROCARBURÍFERA

Como parte de la legislación para las actividades hidrocarburíferas, se ha expedido diversas normas para la defensa ambiental desde 1976, que es conveniente citarlas.

Mediante decreto supremo 374, de 31 de Mayo de 1976, se expidió la ley de prevención y Control de la contaminación ambiental, que enfatiza en la protección del aire, agua y suelo, así como en la conservación y restauración de ambiente a las que declara como actividades de interés público [20].

El Art. 19 de la constitución Política de 1979, garantiza a la persona el derecho a vivir en un medio ambiente libre de contaminación y tutela la preservación de la naturaleza [20].

La ley de hidrocarburos reformada con la ley 101, publicada en el registro oficial 306 del 13 de Agosto de 1982, en su Art. 31 literal s) Obliga a que todas las empresas hidrocarburíferas presenten para aprobación del Ministerio de Energía sus planes y proyectos para que sus actividades no afecten la organización económica y social de la población sentada en las áreas, ni a los recursos renovables y no renovables. El literal t) del mismo Art. 31, recogiendo lo que dispone el Art. 12 numeral 4 de la ley 101 dispone que Petroecuador y todos sus contratistas y asociados, deben “conducir las operaciones petroleras de acuerdo a las leyes y reglamentos de la protección del medio ambiente y la seguridad del país con relación a la práctica

internacional en materia de la preservación de la riqueza ictiológica y de la industria agropecuaria [20].

Mediante acuerdo Ministerial 1311, publicado en el Registro Oficial 681 de Marzo de 1987 se emitió el reglamento de operaciones Hidrocarburíferas que regula las actividades de todas las operadoras en todo lo relativo a contaminación ambiental, preservación de patrimonio nacional, seguridad e higiene industrial [20].

En el Registro Oficial del 24 de Agosto de 1995, se publicó el Reglamento de Ambiental para Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador, modificado con decreto ejecutivo 1215 publicado en el Registro Oficial de Febrero del 2001 [20].

Pero el avance más significativo en materia Ambiental al expedirse la Ley Especial No 45, el 5 de Septiembre de 1989, publicado en el Registro Oficial 283, del 26 de Septiembre del mismo año, en cuyo Art. 2 señala que “ En el ejercicio de sus actividades, Petroecuador y sus empresas filiales preservarán el equilibrio ecológico, para lo cual crearán una unidad específica cuya labor fundamental consistirá en prevenir y controlar la contaminación Ambiental, así como evitar que sus actividades afecten negativamente a la organización económica y social de las poblaciones asentadas en las zonas donde éstas sean realizadas [20].

Simultáneamente, El Decreto Ejecutivo 935 del 26 de Septiembre de 1989, publicado en el mismo Registro Oficial 283 del 26 de Septiembre, puso en vigencia el Reglamento General de la Ley Especial de Petroecuador, en su art. 2 literal j) deben “ Emitir normas y controlar que sus empresas Filiales

preserven el equilibrio ecológico, así como evitar que sus actividades afecten negativamente en la organización económica y social de las poblaciones asentadas en las zonas donde ellas operen” este reglamento fue derogado y sustituido por el contenido en el Decreto Ejecutivo 1420 Registro Oficial 309, de 19 de Abril de 2001 [21].

En 1992 se expidió la ley 010, publicada en el Registro Oficial 30 del 21 de septiembre de 1992, creando el fondo para el codesarrollo Regional Amazónico, con miras a lograr un modelo de desarrollo compatible con la defensa y conservación de la Integridad Ambiental de la Región Amazónica Ecuatoriana [21].

4.7. CONCEPTO DE CONTAMINACIÓN:

Se denomina contaminación a la aparición de una nueva sustancia en un sistema natural (atmósfera, aguas, suelos) o al aumento de la concentración de una sustancia del sistema superando las variaciones típicas y naturales [22].

La contaminación puede ser química (mediante elementos o compuestos químicos en estado sólido, líquido o gaseoso), física (calor, ruido, radioactividad), o biológica (bacterias, virus y otros microorganismos) [22].

La contaminación de las aguas superficiales y subterráneas, ya sea debido a residuos urbanos o industriales, puede realizarse a través de una serie de agentes: bacterias, virus y otros microorganismos, materia orgánica, **metales pesados (hierro, manganeso y manganeso)**, detergentes, insecticidas, fungicidas, etc. Los principales contaminantes que llegan a los mares son:

aguas residuales de origen urbano, metales pesados, herbicidas, pesticidas, desechos y productos industriales, sustancias radioactivas, petróleo y sus derivados. Los suelos pueden contaminarse con los desechos urbanos (basuras), industriales y radioactivos [22] [23].

4.8. AGUA DE FORMACIÓN, SU REINYECCIÓN, TRATAMIENTO QUÍMICO Y SU TOXICIDAD

La arena donde se introduce gran cantidad de agua producida por las diferentes compañías petroleras se conoce con el nombre de TIYUYACU, está localizada a una profundidad de 2 133.6 m a 2 286.0 m (7 000 pies a 7 500 pies). Esta roca tiene altísima permeabilidad y porosidad, espesores de hasta 91.44 m (300 pies), y por su naturaleza no consolidada, facilita la admisión de grandes volúmenes de agua de condiciones aceptables (20 000 BAD a 945.2 atm), principalmente en el contenido de sólidos suspendidos totales, hasta 250 ppm. Lamentablemente existen zonas en donde el espesor no supera los 30.48 m (100 pies) y las condiciones de admisión baja al 30 por ciento [18],

El agua de reinyección que se obtiene de las diferentes estaciones de producción de crudo debe retornar en su totalidad a los pozos reinyectores, pero esto no sucede ya sea por razones operacionales, daños mecánicos, etc. En la práctica se descargan irregularmente estos afluentes al suelo forestal y cultivable, ríos, riachuelos y esteros aledaños a las estaciones de bombeo de crudo, provocando daños irreversibles a la flora y fauna especialmente en época de verano, donde los caudales son mínimos. En el campo Libertador Oeste se drena al ambiente un promedio de 36 000 barriles por mes o

432 000 barriles de agua de reinyección anuales, la cual va en aumento [12] [24].

Se incorporan también al agua de reinyección sustancias química como: demulsificantes (químicos a base de formaldehídos) utilizado para obtener una excelente separación entre el crudo y el agua, antiescala (base fosfonatos), anticorrosivos (base aminas), antiparafínicos, detergentes, y compuestos bacteriológicos (biocidas) para asegurar un crudo de buena calidad y mantener en buen estado el sistema de reinyección de agua [25].

Los metales pesados como el hierro, manganeso, magnesio y otros, vienen incorporados desde los yacimientos en las aguas de reinyección, en tanto que la concentración de algunos metales aumenta al ser transportada el agua a través del sistema de reinyección, como el hierro y el manganeso que se desprende de las tuberías corroídas. De todos los metales nombrados el hierro es el que se encuentra presente en mayor concentración (ver tabla 2.1) [17] [26].

Encontramos también en el agua de reinyección cantidades considerables de aceite (4.5 ppm a 140 ppm), que forman una película superficial, capa que impide el paso del oxígeno al agua, matando flora y fauna acuática. [27].

Todos los contaminantes antes mencionados presentes en el agua de reinyección son tóxicos por estar en concentraciones altas, (ver tabla 2.1) pero los elementos con un alto potencial de toxicidad son los **metales pesados por ser BIOACUMULABLES**, sus efectos pueden variar según la dosis, el metal y tipo de organismo que ingiere dicha sustancia [26].

Presentamos uno de muchos drenajes del agua de reinyección al ambiente:



Figura N° 10. Válvulas que drenan al ambiente el agua de reinyección en la estación Atacapi

4.9. METALES PESADOS Y SU TOXICIDAD:

Se denomina metales pesados a aquellos elementos químicos que poseen un peso atómico comprendido entre 63.55 (Cu) y 200.59 (Hg.), con un peso específico superior a 4 (g/mL) o por lo menos cinco veces mayor que la densidad del agua y masa atómica alta. Cabe destacar que en esta categoría encontramos todos los elementos metálicos de interés económico y de nuestro estudio como el:

Hierro (Fe^{++}), Magnesio (Mg^{++}), Manganeseo (Mn^{++}), etc. [26] [28].

El desarrollo tecnológico, el consumo masivo e indiscriminado y la producción de desechos principalmente industriales, han provocado la presencia de muchos metales en cantidades importantes en el ambiente, provocando numerosos efectos sobre la salud y el equilibrio de los ecosistemas [28].

La toxicidad de los metales depende en gran medida de la forma química en la cual son introducidos en el organismo, por lo general los compuestos orgánicos de los metales son más tóxicos que los inorgánicos; por ejemplo, los compuestos orgánicos conteniendo mercurio y cadmio son 10 -100 veces más tóxicos que los inorgánicos [26] [28].

Así, lo que hace tóxicos a los metales pesados no son en general sus características esenciales, sino las concentraciones en las que pueden presentarse, y casi más importante aun, el tipo de especie que forman en un determinado medio. Cabe recordar que de hecho los seres vivos "necesitamos" (en pequeñas concentraciones) muchos de los elementos para funcionar adecuadamente (elementos esenciales). Ejemplos de metales requeridos por el organismo incluyen el cobalto, cobre, hierro, manganeso, molibdeno, vanadio, estroncio, y zinc. El caso del hierro es notable entre estos, siendo vital para la formación de hemoglobina [26] [28].

Los metales pesados se encuentran en el agua como coloides, partículas minerales (sólidos en suspensión), o fases disueltas (cationes o iones complejos). Las formas coloidales suelen dar lugar a la formación de hidróxidos, mientras que las partículas sólidas incluyen una gran variedad de minerales. Las fases disueltas pueden a su vez ser capturadas por adsorción o absorción en arcillas o hidróxidos. Adicionalmente, los compuestos orgánicos

pueden constituir fases con gran capacidad de captura de cationes metálicos, que en ocasiones dan lugar a fases extremadamente tóxicas (p.ej., metilmercurio: CH_3Hg) [28] [29].

Se basa nuestra investigación en el Fe^{++} , Mn^{++} y Mg^{++} , los cuales fueron elegidos por estar presentes en mayor concentración en las aguas de reinyección del campo Libertador Oeste de Petroproducción.

4.9.1 HIERRO (Fe)



Tabla 4.2 Propiedades químicas del hierro

Número atómico	26
Valencia	2,3
Electronegatividad	1,8
Radio covalente (Å)	1,25
Radio iónico (Å)	0,64 (+3)
Radio atómico (Å)	1,26
Configuración electrónica	[Ar]3d64s2
Masa atómica (g/mol)	55,847
Densidad (g/mL)	7,86
Punto de ebullición (°C)	3000

Isótopos: Cuatro isótopos naturales: ^{54}Fe (5,8%), ^{56}Fe (91,72%), ^{57}Fe (2,2%), ^{58}Fe (0,28%). Otros veinticuatro inestables de período de semidesintegración comprendido entre 20 milisegundos (^{46}Fe) y $1,5 \times 10^6$ años (^{60}Fe). La presencia del hierro en el agua provoca precipitación y coloración no deseada [28] [29].

El contenido de hierro disuelto generalmente es bajo en las aguas de los yacimientos, pero las aguas de reinyección presentan valores altos, porque son muy agresivas (alta salinidad) y producen corrosión en las tuberías y en todo el sistema de producción de crudo incorporándose el hierro ya sea disuelta en forma ferrosa Fe (II) o férrica Fe (III) o puede estar en suspensión como precipitados de hierro [29].

Efectos ambientales del hierro

El hierro (III), penta hidratado puede ser peligroso para el ambiente; se debe prestar especial atención a las plantas, el aire y el agua. Se recomienda que no se permita que el producto entre en el medio ambiente porque persiste en este [30].

Efecto del hierro en los seres vivos.

Una alta concentración de hierro en los anillos de crecimiento de los árboles, produce una disminución del ritmo del crecimiento de éstos. El hierro es moderadamente tóxico para las algas, poco tóxico para los hongos y medianamente tóxico para los mamíferos. El Óxido de hierro produce tumores y neoplasias en mamíferos [30].

Puede provocar conjuntivitis, y retinitis si contacta con los tejidos y permanece en ellos. La inhalación crónica de concentraciones excesivas de vapores o polvos de óxido de hierro puede resultar en el desarrollo de una neumoconiosis benigna, llamada sideriosis, e incrementa el riesgo de desarrollar cáncer de pulmón; en trabajadores expuestos a carcinógenos pulmonares. LD₅₀ (oral, rata) =30 mg/kg (LD₅₀: Dosis Letal 50. Dosis individual de una sustancia que provoca la muerte del 50% de la población animal debido a la exposición a la sustancia por cualquier vía distinta a la inhalación. Normalmente expresada como miligramos o gramos de material por kilogramo de peso del animal) [28][29][30].

Los metales como hierro, cobre, manganeso y otros se hacen menos asimilables en suelos arenosos si sube el pH, por lo que los vegetales tienen dificultad de absorberlos [29].

4.9.2. MANGANESO (Mn)



Tabla 4.3. Propiedades químicas del manganeso

Nombre	Manganeso
Número atómico	25
Valencia	2,3,4,6,7
Electronegatividad	1,5
Radio covalente (Å)	1,39
Radio atómico (Å)	1,26
Config. electrónica	[Ar]3d ⁵ 4s ²
Masa atómica (g/mol)	54,938
Densidad (g/mL)	7,43
Punto de ebullición (°C)	2150
Punto de fusión(°C)	1245

Clasificación: Metales de transición, grupo 7

Isótopos: Un isótopo natural: 55-Mn. El resto (veinticinco) son inestables con un período de (MnSiO₃) [28].

Es un metal gris plateado, que se parece al hierro, pero es más duro y quebradizo. La conductividad eléctrica es un 4% de la del cobre. Fue reconocido por Scheele, Bergman. El nombre procede de dióxido de manganeso (manganesa o pirolusita) que antiguamente se denominaba magnes por confundirse con la magnetita. Aislado por Gahn en 1774 mediante reducción del dióxido con carbono [28] [29].

El no se encuentra aislado. Es abundante (0,095% en peso de la corteza). Entre sus combinaciones naturales destacan óxidos, silicatos y carbonatos: pirolusita o manganesa, rodocrosita o dialogita son las más importantes; otras menos importantes son hausmannita, psilomelana (manganomelana),

manganita, rodonita, braunita [$3(\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3)$], hübnerita (MnWO_4). El metal se obtiene por reducción del óxido con sodio, magnesio o aluminio o por electrólisis de disoluciones de sales [30].

Es reactivo y descompone el agua fría lentamente, desprendiendo hidrógeno. Se oxida lentamente en el aire y al calentarlo arde formando el tetraóxido. A temperatura ambiente reacciona lentamente con los no metales; a elevada temperatura lo hace más rápidamente. Los colores que presenta según el estado de oxidación, Mn^{+2} : rosa, Mn^{+3} : rojo, Mn^{+4} : marrón, Mn^{+5} : azul, Mn^{+6} : verde, y Mn^{+7} : violeta [30].

El manganeso es importante por las propiedades de sus aleaciones [29]

Entre sus usos se encuentran [28] [29] [30]:

- Decoloración del vidrio que tiene color verde por presencia de impurezas de hierro.
- Producción de oxígeno y cloro.
- Obtención de aleaciones de ferro manganeso y manganeso metálico, y pinturas negras secas.
- Obtención de MnO , MnSO_4 , KMnO_4 .
- Oxidante en la obtención de uranio y otros procesos químicos.

Es un oligoelemento importante en el reino animal. Juega un importante papel en la síntesis de vitamina B1[30].

Efecto del manganeso

El manganeso y hierro son elementos necesarios e indispensables para las plantas, pero pueden tornarse tóxicos cuando superan ciertas concentraciones críticas. Sus efectos se manifiestan rápidamente por la aparición de manchas, clorosis y necrosis, con cambios que afectan al metabolismo fotosintético en las plantas; modifican la ultraestructura de los cloroplastos, amortiguan la actividad de la enzima rubisco, disminuyen la producción de NADPH, inhiben el transporte de sacarosa, rebajan los niveles de algunos iones esenciales e incrementan la producción de fenoles y ligninas [28].

Los efectos del manganeso en los animales y hombre se manifiestan en especial en el tracto respiratorio y el cerebro. Los síntomas por envenenamiento con manganeso son alucinaciones, olvidos y daños en los nervios. El manganeso puede causar parkinson, embolia de los pulmones y bronquitis. Cuando los hombres se exponen al manganeso por un largo período de tiempo el daño puede llegar a ser importante presentan los siguientes síntomas: esquizofrenia, depresión, debilidad de músculos, dolor de cabeza e insomnio [28] [29] [30].

Los compuestos del manganeso existen de forma natural en el ambiente como sólidos en suelos y pequeñas partículas en el agua. Concentraciones altamente tóxicas de manganeso en el suelo pueden causar inflamación de la pared celular, abrasamiento de las hojas y puntos marrones en las hojas [29].

4.9.3.MAGNESIO (Mg)



Tabla 4.4. Propiedades químicas del Magnesio

Nombre	Magnesio
Número atómico	12
Valencia	2
Electronegatividad	1,2
Radio covalente (Å)	1,30
Radio atómico (Å)	1,60
Configuración electrónica	[Ne] ³ s ²
Masa atómica (g/mol)	24,305
Densidad (g/mL)	1,74
Punto de fusión (°C)	650

Elemento químico, metálico, de símbolo Mg, colocado en el grupo II a del sistema periódico, de número atómico 12, peso atómico 24.312. El

magnesio es blanco plateado y muy ligero, su densidad relativa es de 1.74 y su densidad de $1\,740\text{ kg/m}^3$. El magnesio se conoce desde hace mucho tiempo como el metal estructural más ligero en la industria, debido a su bajo peso y capacidad para formar aleaciones mecánicamente resistentes [28].

Los iones magnesio disueltos en el agua forman depósitos en tuberías y calderas cuando el agua es dura, es decir, cuando contiene demasiado magnesio o calcio. Esto se puede evitar con los ablandadores de agua [28].

Con una densidad de sólo dos tercios de la del aluminio, tiene incontables aplicaciones en casos en donde el ahorro de peso es de importancia. También tiene muchas propiedades químicas y metalúrgicas deseables que lo hacen apropiado en una gran variedad de aplicaciones no estructurales [29].

El magnesio es químicamente muy activo, desplaza al hidrógeno del agua en ebullición y un gran número de metales se puede preparar por reducción térmica de sus sales y óxidos con magnesio. Se combina con la mayor parte de los no metales y prácticamente con todos los ácidos [28] [29].

El magnesio reacciona sólo ligeramente o nada con la mayor parte de los álcalis y muchas sustancias orgánicas, como hidrocarburos, aldehídos, alcoholes, fenoles, aminas, ésteres y la mayor parte de los aceites. Utilizado como catalizador, el magnesio sirve para promover reacciones orgánicas de condensación, reducción, adición y deshalogenación. Se ha usado largo tiempo en la síntesis de compuestos orgánicos especiales y complejos por medio de la conocida reacción de Grignard. Los principales ingredientes de aleaciones son: aluminio, manganeso, zirconio, zinc, metales de tierras raras y torio [28] [29].

Efectos del magnesio sobre la salud

El magnesio no ha sido testado, pero no es sospechoso de ser cancerígeno, mutagénico o teratógeno. La exposición a los vapores de óxido de magnesio producidos por los trabajos de combustión, soldadura o fundición del metal pueden resultar en fiebres de vapores metálicos con los siguientes síntomas temporales: fiebre, escalofríos, náuseas, vómitos y dolores musculares. Estos se presentan normalmente de 4 a 12 horas después de la exposición y duran hasta 48 horas. Los vapores de óxido de magnesio son un subproducto de la combustión del magnesio [28] [29] [30].

Peligros físicos: Posible explosión del polvo o de los gránulos al mezclarse con el aire. En seco se puede cargar electrostáticamente al ser removido, transportado, vertido, etc. [30].

Peligros químicos: La sustancia puede incendiarse espontáneamente al contacto con el aire, produciendo gases irritantes o tóxicos. Reacciona violentamente con oxidantes fuertes y con muchas sustancias provocando riesgo de incendio y de explosión. Reacciona con ácidos y agua formando gas hidrógeno inflamable, provocando riesgo de incendio y de explosión [30].

Efectos ambientales del magnesio

Hay muy poca información disponible acerca de los efectos ambientales de los vapores de óxido de magnesio. Si otros mamíferos inhalan vapores de óxido de magnesio, pueden sufrir efectos similares a los de los humanos [30]. En un espectro del 0 al 3, los vapores de óxido de magnesio registran un 0,8 de peligrosidad para el ambiente. Una puntuación de 3 representa un peligro

muy alto para el ambiente y una puntuación de 0 representa un peligro insignificante. Los factores tomados en cuenta para la obtención de este ranking incluyen el grado de perniciosidad del material y/o su carencia de toxicidad, y la medida de su capacidad de permanecer activo en el medioambiente y si se acumula o no en los organismos vivos [30].

En forma de óxido de magnesio se ha establecido una la toxicidad en el agua en 1000 ppm [30].

4.10. LÍMITES DE TOXICIDAD DE LOS METALES PESADOS

La Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos ha determinado una serie de límites para las concentraciones de metales pesados. Por encima de éstos los metales pueden causar graves trastornos en los seres vivos, y finalmente ocasionar la muerte [31].

Tabla 4.5.- Concentraciones límites para el ser humano:

METALES	LÍMITES
Mn	0.5 mg/L*
Mg	0.5 mg/L
Fe	1.0 mg/dm ³⁽⁺⁾ *

+: Máximo nivel de contaminación

* Según los estándares OMS/1993

* Para el hierro los estándares europeos/1998 es 0.2 mg/L.

* Para el manganeso los estándares europeos/1998 es 0.05 mg/L.

Tabla 4.6. Concentraciones límites de contaminantes, en agua de riego continuo

Metal	Límite máximo (mg/dm³)
Fe	2.0
Cr	0.5
Mg	0.5
Mn	0.5
V	1.0

(Ver anexo 6)

4.11. ALGUNOS MÉTODOS USADOS PARA EXTRAER METALES PESADOS EN AGUAS RESIDUALES:

4.11.1. ÓSMOSIS INVERSA

El proceso de la ósmosis inversa utiliza una membrana semipermeable contra la fuerza de la presión osmótica para separar y para **quitar los sólidos disueltos, los compuestos orgánicos, los pirógenos, la materia coloidal, virus, y bacterias del agua.** El proceso se llama ósmosis "inversa" puesto que requiere la presión para forzar el agua pura a través de una membrana, saliendo; las impurezas detrás. La ósmosis reversa es capaz de quitar 95% - 99% de los sólidos disueltos totales (TDS) y el 99% de todas las bacterias, así proporcionando un agua segura, pura [32] [33].

La ósmosis inversa es una técnica cada vez más utilizada para la desalinización del agua. Es muy importante **mantener la permeabilidad de**

la membrana y para ello es necesario conocer las propiedades incrustantes que puedan tener las aguas en contacto con ella [33].

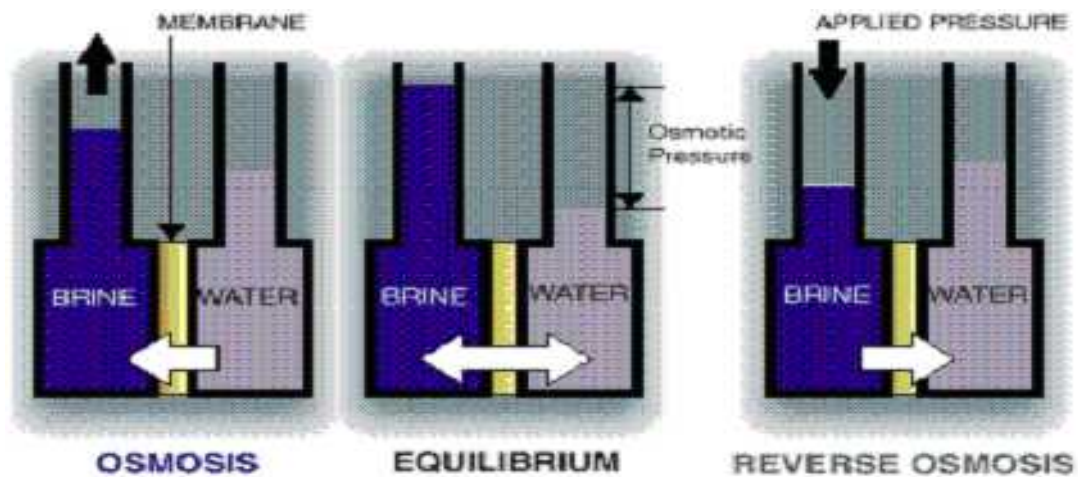


Figura N° 11. Esquema básico de la ósmosis inversa

Pre-tratamiento del agua de mar: consiste de desinfección-shock, floculación en línea, filtración multimedia y acondicionamiento químico [33].

Los equipos de ósmosis inversa sirven para bajar el contenido de sales disueltas en el agua por medio de alta presión a través de una membrana semipermeable. Se tienen disponibles membranas de ósmosis inversa en **acetato de celulosa** y en **compuesto de poliamida**, también para ultrafiltración, y para nanofiltración. Estas membranas están alojadas en unos recipientes de presión que pueden ser de plástico, de fibra de vidrio o de acero inoxidable [32] [33].

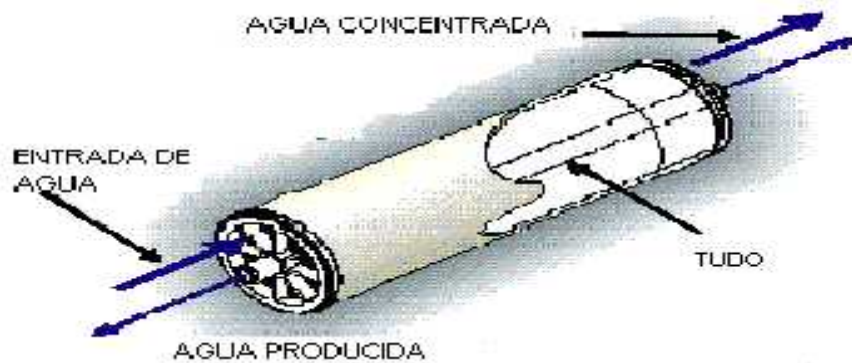


Figura N° 12. Elementos de la membrana de ósmosis inversa

Los equipos de ósmosis inversa constan de una estructura metálica, un filtro de cartuchos para sedimentos, una bomba de alta presión de paletas rotativas o de etapas múltiples, recipientes de presión con membranas como las detalladas anteriormente, un controlador con arrancador de la bomba, interruptores y luces indicadoras de operación, medidores de flujo y medidores de presión. Se pueden adicionar al equipo, medidores de calidad y de pH [33].

Los equipos integrados con membranas de ultrafiltración son capaces de retirar del agua partículas finas menores a 1 micra; como separación de aceite soluble y partículas en el agua o como tratamiento previo a membranas de ósmosis inversa [33].

Los que tienen **membranas de nanofiltración, sirven para retirar algunas sales del agua sin llegar a una calidad tan grande** como en las membranas de ósmosis inversa, pero son capaces de tratar agua con sales que podría ser inadecuadas para las membranas de ósmosis inversa. Se usan en casos donde el agua tiene fuertes cantidades de sílice o en casos donde se supe a un

suavizador de agua en grandes volúmenes sin tener un alto consumo de sal. Cuando se adecuan los equipos con membranas de ósmosis inversa de acetato de celulosa, se pueden tratar aguas con pequeñas cantidades de cloro o con altas cantidades de sílice sin que se dañen las membranas, pero las **bacterias pueden dañar este tipo de membranas**. Con membranas de compuestos de poliamida, se obtiene una calidad más elevada en comparación con las otras membranas, pero el alto contenido de sílice o la presencia de cloro puede dañarlas [32] [33] [34].

Estos equipos de ósmosis inversa se fabrican para capacidades desde 568 hasta 757 L/d en equipos comunes, pero se pueden suministrar equipos para satisfacer la demanda de agua que se requiera [35].

4.11.2. ELECTRODIÁLISIS

La electrodiálisis es la migración de iones a través de una membrana bajo el efecto de una corriente eléctrica. Usa una fuerza electrónica para empujar los iones por las membranas y ión selectivas, consiste en una serie de **membranas hechas de resinas de intercambio iónico** las cuales selecciona los iones por transferir, el tiempo de residencia es de 10 a 20 seg para una eficiencia de 20 a 25% [36] [37].

Las unidades de electrodiálisis consisten en lotes de membranas alternas de intercambio de cationes e intercambio de aniones, (frecuentemente dos membranas o más), que son permeables a los cationes y aniones respectivamente. Bajo los efectos de una corriente eléctrica los aniones y cationes pasan por las membranas y forman una solución electrolítica

concentrada, lo que separa las impurezas del agua residual que está siendo tratada. **Dicha agua debe filtrarse antes de ser sometida a la electrodiálisis para retirar la materia particulada que pueda atascar los poros. También se recomienda el pre-tratamiento para separar sustancias oxidantes como el hierro o el manganeso**, si estas sustancias están presentes en concentraciones de más de 0.3 mg/L manchan las membranas. Además **debe realizarse la neutralización con ácido y productos químicos para evitar la formación de escamas**, lo que mejora la eficacia y extiende la duración de la unidad [37] [38].

La electrodiálisis funciona mejor en corrientes ácidas con una especie iónica. Si existen soluciones de múltiples metales (latón o bronce, por ejemplo), las diferencias en los índices de movilidad y concentraciones de equilibrio de los metales puede dificultar el reciclado del baño. Se han instalado unidades de electrodiálisis para tratar desechos de flúor procedentes de fábricas de cristal y desechos de cromo procedentes de la electroplastía con cromo, así como para desalinizar el agua de torres de refrigeración [37] [38].

La limpieza de estas membranas se realiza invirtiendo la polaridad del campo. Aunque no es absolutamente necesario, si es conveniente adaptar un **pre-tratamiento que puede ser físico-químico o de microfiltración [38]**.

La electrodiálisis es un proceso electroquímico que permite desalinizar una corriente acuosa mediante el uso de corriente eléctrica. La aplicación de una diferencia de potencial en un apilamiento de membranas convenientemente elegidas (ver figura 13) permite eliminar la mayor parte de las sales contenidas en una disolución (disolución a diluir) que pasan a otra (disolución a concentrar) [38].

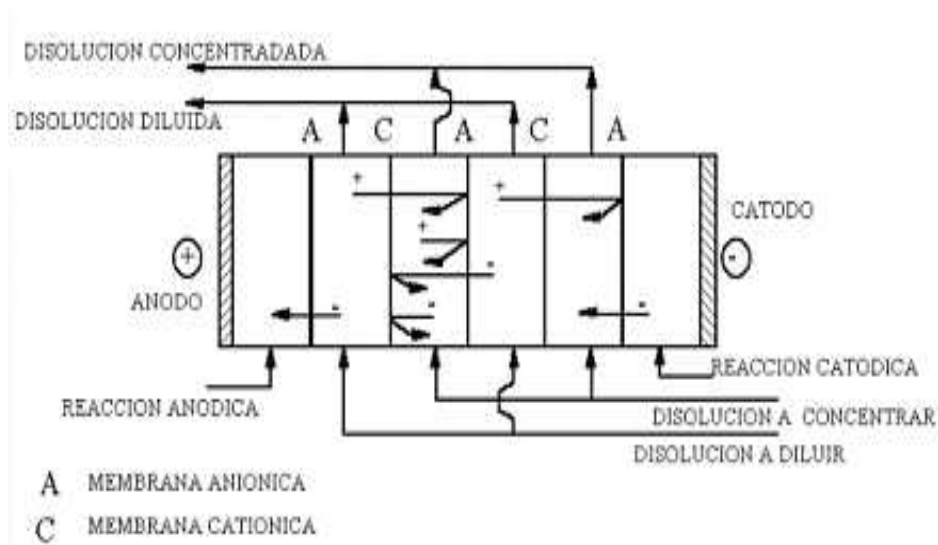


Figura N° 13. Esquema básico de la electrodiálisis

Las aplicaciones básicas de la electrodiálisis convencional se pueden agrupar en tres categorías básicas [38].

1. Reducción de la concentración de electrolito en una disolución
2. Aumento de la concentración de electrolito en una disolución
3. Separación de electrolito de no electrolito

Aplicaciones [37] [38]:

- Desalinización de aguas salobres (< 5 000 ppm contenido salino inicial)
- Recuperación de ácidos y bases desde aguas que contienen sales (por ejemplo. recuperación de ácido sulfúrico y sosa de una disolución de sulfato sódico).

- Recuperación de componentes valiosos de acabados metálicos o tratamiento de sus efluentes, recuperación de aminoácidos desde disoluciones muy salinas que contienen a estos aminoácidos
- Eliminación de cenizas de melazas y zumos de remolacha, caña y otros azúcares
- Desalinización de efluentes residuales industriales y urbanos, de suero de queso y leches no grasas, de productos de fermentación y de plasma sanguíneo

Para la utilización de ósmosis inversa y electrodiálisis es necesaria la utilización de agua libre de sólidos y sin sólidos inorgánicos precipitados, por lo cual se recomienda disminuir un poco el pH para ayudar en el funcionamiento óptimo de estos equipos.

4.11.3. INTERCAMBIO IÓNICO

El intercambio iónico es un proceso donde un ión es sustituido o intercambiado por otro de la misma carga, este proceso es utilizado, desde para la extracción de disolventes sólidos en el agua hasta para tratar la dureza de la misma, al reemplazar el calcio y el magnesio contenidos en el agua por otro ión, usualmente sodio [39].

Generalmente la capacidad de los materiales de intercambio iónico está en el rango de 2 a 10 mequiv/g o cerca de 15 a 1 000 kg/m³ la regeneración es realizada usando de 80 a 160 kg de cloruro de sodio por metro cúbico de

resina en una solución que puede ir del 5 al 20 % a una velocidad de flujo cercana a 40l min /m² [39].

Las resinas de intercambio son particularmente adecuadas para la eliminación de las impurezas iónicas por varias razones; las resinas poseen una alta capacidad para los iones que se encuentran en bajas concentraciones, las resinas son estables y se generan fácilmente, los efectos de la temperatura son casi insignificantes. La mayor parte de **materiales de intercambio iónicos se fabrican usando un proceso de polimerización de suspensión, que utiliza estireno y divinilbenzeno (DVB) [40].**

Las esferas pequeñas plásticas de poliestireno–DVB necesitan estar químicamente activadas para funcionar como material de intercambio iónico. Los grupos activos son ligados para proporcionarle funcionalidad química a la esfera, cada grupo activo posee una carga eléctrica fija, la cual es balanceada por un número equivalente de iones de carga opuesta, los cuales tienen la libertad de intercambiarse con otros iones de la misma carga. Las resinas catiónicas fuertes se forman tratando a las esferas con ácido sulfúrico concentrado (proceso conocido como sulfonación) para formar grupos sulfónico-ácidos permanentes, de carga negativa a través de las esferas. El proceso de intercambio iónico no es un proceso de superficie; más del 99 % de la capacidad de un material de intercambio iónico se encuentra en el interior de la esfera [40].

Las resinas aniónicas fuertes se activan en dos pasos que consisten en la clorometilación seguida de la amidación. Este proceso de dos pasos comienza con el mismo material de estireno/DVB que se usa para las resinas catiónicas. La única diferencia es que la cantidad de DVB que se utiliza es menor para

permitir una esfera más porosa. El primer paso de la reacción es la ligación de un grupo de clorometilo a cada uno de los anillos de benceno en la estructura de la esfera. Este material plástico intermedio clorometilizado debe reaccionar con una amida. El tipo de amina utilizada determina la funcionalidad de la resina. Una amina comúnmente utilizada es la trimetilamina (TMA) que crea un intercambiador aniónico fuertemente básico de tipo 1. El uso de dimetiletanolamina (DMEA) producirá una resina aniónica de tipo 2 [40].

4.11.4. COAGULACIÓN Y FLOCULACIÓN

Las aguas naturales contienen sustancias tanto disueltas como en suspensión, ambas pueden ser orgánicas e inorgánicas. Las materias en suspensión pueden tener un tamaño y densidad tal que pueden eliminarse del agua por simple sedimentación, pero algunas partículas son de un tamaño tan pequeño y tienen una carga eléctrica superficial que las hace repelerse continuamente, impidiendo su aglomeración. Estas partículas, con una dimensión que suele estar comprendida entre $1\mu\text{m}$ y $0,2\mu$, son verdaderas partículas coloidales [43].

La coagulación en el proceso de tratamiento del agua tiene por objeto agrupar estas partículas coloidales dispersas en el agua en otras más voluminosas y pesadas que puedan ser separadas más fácilmente del agua. Mediante el proceso de coagulación se neutraliza la carga eléctrica del coloide anulando las fuerzas electrostáticas repulsivas, esta neutralización suele realizarse aplicando al agua determinadas sales de aluminio o hierro (coagulantes); generalmente se aplica sulfato de aluminio, de forma que los cationes

trivalentes de aluminio o hierro neutralizan las cargas eléctricas negativas que suelen rodear a las partículas coloidales dispersas en el agua [43] [44].

La coagulación se consigue mediante una difusión rápida de las sustancias coagulantes en el agua objeto del tratamiento, empleando medios de agitación rápida. Tras la neutralización de las partículas coloidales, es decir una vez conseguida la desestabilización coloidal, las partículas formadas están en disposición de aglomerarse, esta aglomeración de las partículas descargadas, ayudadas ahora por una agitación lenta, es el objetivo de la floculación. Coagulación y la floculación tienen lugar en sucesivas etapas, de forma que una vez desestabilizadas las partículas, la colisión entre ellas permita el crecimiento de los microfloculos, apenas visibles a simple vista, hasta formar mayores flóculos.

Al observar el agua que rodea a los microfloculos, esta debe ser clara, si esto no ocurre, lo más probable, es que todas las cargas de las partículas no han sido neutralizadas y por tanto la coagulación no se ha completado, en este caso será necesario añadir más coagulante [43] [44].

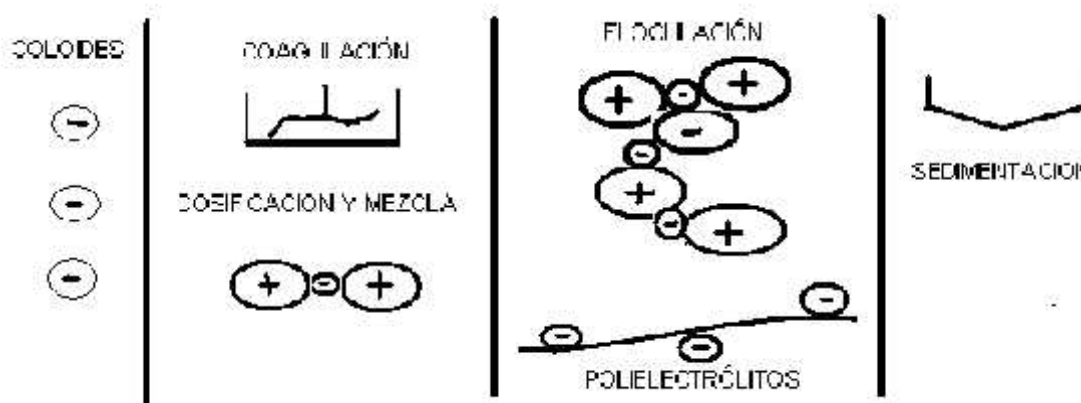


Figura N° 14. Proceso de coagulación y floculación

En la eficacia de la coagulación influyen diversos factores entre los que destaca el pH y otras características físico-químicas del agua, así como una adecuada energía de agitación rápida para conseguir una apropiada dispersión del coagulante y proporcionar las necesarias colisiones entre las partículas para conseguir una óptima coagulación. El tiempo de esta mezcla rápida en la correspondiente cámara de mezcla, suele ser del orden de 1 a 3 minutos [44].

A continuación de la etapa de coagulación tiene lugar un segundo proceso llamado floculación, este tiene lugar tras someter a los microflóculos a una agitación lenta que permite la unión de estos en agregados mayores o flóculos visibles ya a simple vista y con la suficiente cohesión y densidad para someterlos a la siguiente etapa de sedimentación. La floculación requiere un menor gradiente de agitación para impedir la rotura y disgregación de los flóculos ya formados. Los flóculos rotos son difíciles de retornar a su tamaño inicial. La floculación se ve mejorada con el empleo de coadyuvantes, conocidos como polielectrólitos, estos suelen ser macromoléculas de polímeros orgánicos (tipo poliacrilamidas) [43] [44].

4.12. ¿QUE ES EL QUITOSÁN?, SU USO EN SISTEMAS ACUOSOS Y SU POTENCIAL

El quitosán es un polisacárido que se encuentra en estado natural en las paredes celulares de algunos artrópodos, sin embargo su mejor fuente de producción es la hidrólisis de la quitina en medio alcalino, usualmente hidróxido de sodio o de potasio, a altas temperaturas. El quitosán fue descubierto por Rouget en 1859, quien encontró que al tratar la quitina con

una solución caliente de hidróxido de potasio se obtiene un producto soluble en ácidos orgánicos. Esta “quitina modificada”, como él lo llamó, se tornaba de color violeta en soluciones diluidas de yoduro y ácido, mientras que la quitina era verde. Más tarde en 1894 fue estudiada por Hoppe –Seyler quien la denominó “quitosano”. En el siguiente esquema se aprecia los pasos elementales en la obtención del quitosán [45] [46]:

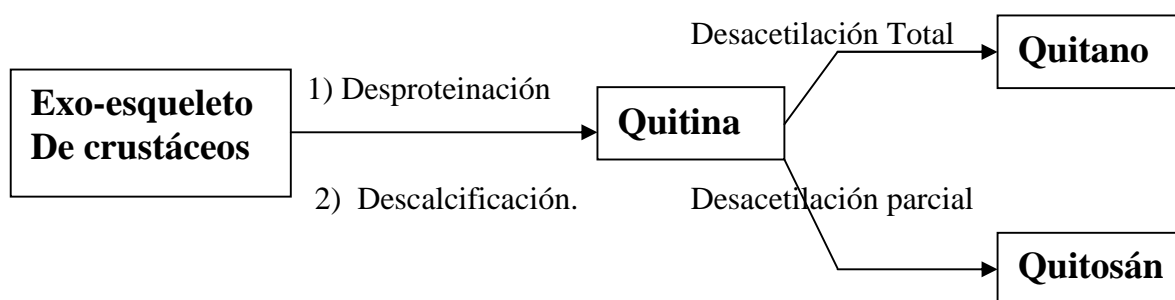


Figura N° 15. Esquema de la obtención de quitosán y quitano

La desacetilación completa de la quitina produce un material totalmente soluble en medio ácido conocido como quitano, sin embargo, cuando la desacetilación del material de partida es incompleta se crea una mezcla de cadenas que tienen distintas proporciones de unidades (1-4)-2 acetamido-2-desoxi-D-glucosa y (1-4)-2 amino-2-desoxi-D-glucosa, cuya relación depende de las condiciones de reacción y que obviamente genera materiales con distintas propiedades. Las estructuras químicas del quitano y quitosán se muestran a continuación [46].

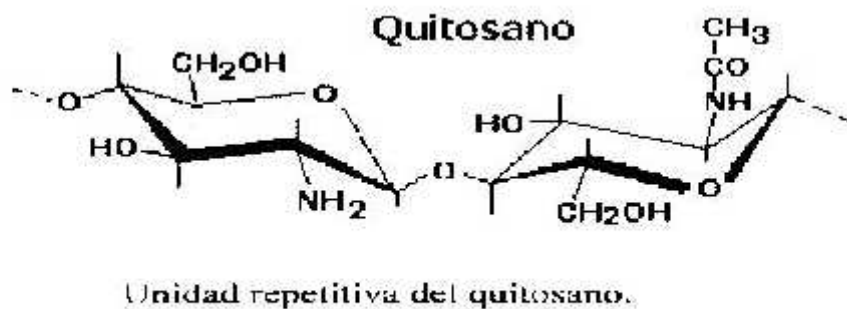


Figura N° 16. Estructuras del quitosán y quitano

La presencia de grupos aminos en la cadena polimérica ha hecho del quitosán uno de los materiales más versátiles que se estudian desde ya hace algún tiempo, por la posibilidad de realizar una amplia variedad de modificaciones, tales como las reacciones de anclaje de enzimas, reacciones de injerto, obtención de películas entrecruzadas, etc. [45] [46].

Las características más útiles para la industria están en el quitosán, un derivado de la quitina, es soluble en agua acidificada. Esta solubilidad y su viscosidad, son características que lo hacen aplicable a usos variados, así como su acción de "imán bioquímico", capaz de detectar sustancias nocivas. Por ejemplo, en el estómago humano, atrapa grasas como el colesterol y los triglicéridos, a los que conduce por el intestino hasta evacuarlos. Así que en el área farmacéutica lo utiliza como regulador del peso corporal, también

sirve como regulador de la presión arterial y disminuye la cantidad de grasas en el organismo [47] [48].

En la industria de alimentos este derivado de la quitina se utiliza para dar consistencia y viscosidad a los aderezos, ensaladas y mayonesas; mientras que en las frutas y verduras frescas sirve como un protector antimicrobiano [49].

En química analítica tiene aplicaciones cromatográficas, son intercambiadores de iones, absorción de metales pesados y absorción de ácidos, en la fabricación de electrodos específicos para metales, etc [47] [49].

En la biomedicina se utiliza en la membrana de hemodiálisis, en suturas biodegradables, sustituyentes artificiales de la piel, agentes cicatrizantes en quemaduras, sistemas liberadores de fármacos, liberación de insulina, transporte de agentes anticancerígenos, tratamiento de tumores (leucemia), control de virus del SIDA, etc [48] [49].

En agricultura y ganadería se utiliza el quitosán para recubrimiento de semillas para su conservación durante el almacenamiento, sistemas liberadores de fertilizantes, aditivo para alimentos de animales, en formulaciones de pesticidas, etc [49].

Se utiliza como dietético para adelgazar (existe una amplia variedad de productos comerciales que ofrecen el polímero atrapador de grasas en el estómago) [47].

En el tratamiento de aguas se aplica, como un floculante, agente coagulante, tratamiento de flotación para la remoción de aceite de pescado en agua, agentes filtrantes para piscinas, remoción de metales, remoción de surfactantes, etc [48] [49].

Otras aplicaciones están en la industria de los cosméticos, en donde el quitosán se introduce en cremas humectantes, espuma de afeitar, pues es una molécula que absorbe el agua. Algunos fabricantes de shampoo lo utilizan como ingrediente, ya que desarrolla una película que da protección y brillo del cabello [48].

En la industria papelera, donde el principal insumo es la celulosa, el quitosán sirve para fijar y dar resistencia al papel, mientras que una de sus más prometedoras aplicaciones podría ser como plástico biodegradable, sustituyendo al plástico tradicional derivado del petróleo, uno de los materiales más utilizados en el mundo y más difíciles de degradarse, lo que genera mucha contaminación [49].

4.13. MECANISMO DE ACCIÓN DEL QUITOSÁN PARA EXTRAER METALES PESADOS

El quitosán es un sólido blanco amorfo, insoluble en agua, soluble en los ácidos, cuya estructura cristalina es sustancialmente la de la quitina purificada original. Por las condiciones extremas de desacetilación, el quitosán tiene una cadena más corta que de la quitina original, alrededor de 25-30 unidades menos de glucosamina. Al desacetilarse se producen grupos aminos primarios libres. En general, las reacciones características de las

aminas primarias, como la formación de sal, también tienen aplicación en el quitosán. A parte del acetato forman también otras sales acuosolubles con ácidos alifáticos, como el maléico, tartárico y fórmico; con ácidos aromáticos, como el benzoico, ftálico y 5-sulfosalicílico; con ácidos alicíclicos, como los ácidos nafténicos, y ácidos inorgánicos, como el clorhídrico [54].

La gran capacidad de hidratación del quitosán es debido a su estructura que permite formar una película con el agua. El quitosán es un biopolímero policatiónico, cargado positivamente a pH menor a 6. Este factor provee un intercambio con cargas, generalmente negativas. El quitosán presenta una capacidad de formar ligandos entre metales y minerales. Esa característica quelante posibilita su utilización como secuestrante de metales pesados [50].

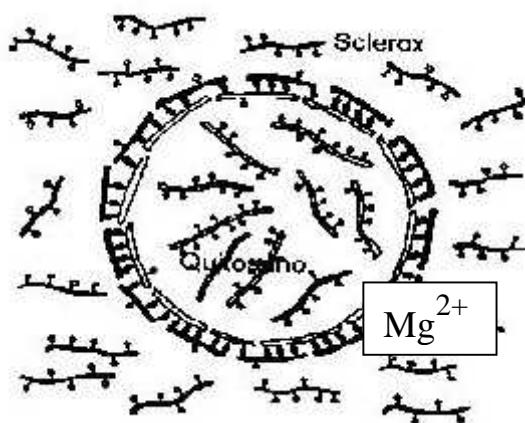


Figura N° 17. Complejo quitosán – metal pesado

Un ion complejo, es un ion formado de manera reversible, por la unión de iones con moléculas o con otros iones, con la restricción de que en dicha

unión no tenga lugar ningún fenómeno redox. El enlace entre el ion metálico central y el ligando es covalente coordinado [51].

En disolución acuosa, casi todos los iones metálicos están <<hidratados>>, es decir, están en forma de acuocomplejos, por ejemplo el catión hierro (III) en agua esta en forma $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+++}$. La formación de otros complejos se verifica por desplazamiento de coordinación por otro ligando y la reacción tiene lugar en etapas. En general (aunque hay excepciones), los complejos que forman con cationes divalentes son estables en disoluciones alcalinas o débilmente ácida, los de cationes trivalentes son estables a pH 2 o 1 y los de cationes tetravalentes son estables en disoluciones fuertemente ácidas [51].

5. DESARROLLO

5.1 PROCESO DE LA INVESTIGACIÓN

Las muestras de agua de reinyección (Ver anexo 7) fueron tomadas a la salida del Wash tank de las **siete estaciones que comprende el campo Libertador Oeste (Pichincha, Shuara, Shushuqui, Atacapi, Secoya, Tetete y Frontera)** siendo analizadas en el laboratorio de corrosión del Campamento Guarumo de PETROPRODUCCIÓN y en el laboratorio de Petróleos de la Universidad Central Quito incluido la cuantificación de hierro, manganeso y magnesio, **desde mayo a diciembre del 2003 en forma mensual.**

El agua de reinyección con la mayor cantidad de metales pesados (hierro, manganeso y magnesio) pertenece a **la estación Atacapi** la cual fue tratada con diferentes porcentajes de quitosán, analizada el mismo día de ser muestreada y tratada en el laboratorio de corrosión de Petroproducción del campo Libertador Oeste, **desde enero hasta abril del 2004 en forma quincenal.**

El quitosán producto obtenido a partir de la cáscara de camarón, importante por poseer una gama de propiedades, una de las cuales aplicaremos en el desarrollo de esta tesis (absorbente de metales pesados), se obtuvo en el laboratorio de Instrumental Facultad de Ciencias de la ESPOCH.

5.2 MATERIALES Y MÉTODOS

5.2.1. MATERIALES

- **Muestras de agua de reinyección de cada una de las estaciones del campo Libertador Oeste (Pichincha, Shuara, Shushuqui, Atacapi, Secoya, Tetete y Frontera) de Mayo a Diciembre del 2003** (Ver anexo 8).

Tipo: Agua de reinyección con tendencia corrosiva e incrustante

Clase: Aguas tóxicas

Aspectos: Turbias, van de color amarillento a oscuras

Interés práctico: Extracción de crudo

- **Muestras de agua de reinyección de cada una de las estaciones del campo Libertador Oeste (por triplicado), tomadas a la descarga del tanque de lavado el mes de Febrero del 2004** (Ver tabla 7.3).

Tipo: Agua de formación con tendencia corrosiva e incrustante

Clase: Aguas tóxicas

Aspectos: Turbias, van de color amarillento a oscuras

Interés práctico: Extracción de crudo

- **Tres muestras de agua de reinyección de la estación Atacapi** tomadas a la descarga del tanque de lavado el mes de Abril del 2004 (Ver tabla 7.5).

Tipo: Agua de formación con tendencia corrosiva

Clase: Aguas con alto nivel tóxico

Aspectos: Turbias, presentan un color amarillento

Interés práctico: Extracción de crudo

- **Quitosán**, obtenido de la cáscara de camarón (Ver anexo 9)

Tipo: Polisacárido, β (1-4) -2 amino-2-desoxi-D-glucosa

Clase: Biodegradable

Aspecto: En seco es un polvo pardo, suave

Componentes: Cadenas repetitivas del β (1-4)-2 amino-2-desoxi-D-glucosa y del β (1-4) -2 acetamido-2-desoxi-D-glucosa

Interés práctico: Extracción de metales pesados

- **Metales pesados**, las muestras de agua de reinyección poseen gran cantidad de contaminantes metálicos, los tomados como más importantes son el hierro, manganeso y magnesio por estar en mayor porcentaje y ser más tóxicos

Tipo: Metales de transición.

Clase: Tóxicos en concentraciones altas.

5.2.2. MÉTODOS:

El estudio se basa en análisis de laboratorio en las normas ALPHA para aguas y las establecidas por el HACH para aguas:

ANÁLISIS FÍSICO QUÍMICO DEL AGUA [52] [53].

5.2.2.1. pH

Método: Potenciométrico, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA, WPCF. 1993.

Principio: Se utiliza directamente un pH-metro estandarizado, y determinar el potencial de hidrógeno de la muestra.

5.2.2.2. Temperatura

Método: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA, WPCF. 1993. o ASTM.

Principio: Se utiliza para medición de temperatura un termómetro de mercurio 59F codificado así según las Normas ASTM; de 0 a 180°F, con una graduación mínima de 1°F, de inmersión total y de longitud total de 305 mm.

5.2.2.3. Sólidos Suspendidos

Método: Standard Methods 8006 HACH/2500 for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA, WPCF. 19. o la NACE.

Principio: Para la determinación de sólidos suspendidos de aguas y aguas residuales, con un rango de 0 a 750 mg/L (Ver anexo 10a).

5.2.2.4. Dureza Total

Método: Estandarizado, manual titulador digital HACH; USEPA approved for reporting wastewater análisis.

Principio: Método volumétrico, la dureza total es la suma de las concentraciones de calcio y magnesio, expresada en CaCO₃ (Ver Anexo 10b).

5.2.2.5. Dureza Cálcica

Método: Estandarizado, manual titulador digital HACH; USEPA approved for reporting wastewater análisis.

Principio: Método Volumétrico, determinación de carbonatos de calcio utilizando EDTA (Ver Anexo 10c).

5.2.2.6. Alcalinidad

Método: Estandarizado, manual titulador digital HACH; USEPA approved for reporting wastewater análisis.

Principio: Método volumétrico, en agua es atribuida a la presencia de iones bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos, sin embargo cada uno de estos iones existe solo en un rango de pH; el pH de las aguas de reinyección analizadas varia de 6 a 7; atribuyendo la alcalinidad en este caso a los bicarbonatos (Ver Anexo 10d).

5.2.2.7. Hierro (Fe)

Método: Method 8008, programa 265, Iron total del HACH. DR/2500.

Principio: Se presenta disuelto en forma ferrosa Fe^{++} o férrica Fe^{+++} , o puede estar en suspensión como precipitados de hierro. Es cuantificado todo el hierro al ser transformado en la forma ferrosa. El “conteo de hierro” en estas aguas es especialmente utilizado para monitorear el grado de corrosión. Se cuantifica en función de la cantidad de radiación absorbida a 510 nm (Ver Anexo 10e).

5.2.2.8. Manganeso (Mn)

Método: Method 8015, del HACH. DR/2500.

Principio: Determina la cantidad de ión Mn^{++} , está presente en las aguas de reinyección pues por corrosión se desprende de las tuberías, El “conteo de manganeso” es utilizado para monitorear el grado de corrosión, este ión es cuantificado por la cantidad de radiación absorbida a una longitud de onda de 525 nm (Ver Anexo 10f).

5.2.2.9 Magnesio (Mg)

Método: Method APHA.

Principio: Determina la cantidad de ión Mg^{++} , está presente en concentraciones menores que los iones calcio, tiene la tendencia de coprecipitar con el calcio y ser parte de la escala en este tipo de aguas. El magnesio tiene la habilidad de formar compuestos insolubles que permanecen en suspensión (Ver Anexo 10g).

5.3. DISEÑO EXPERIMENTAL

En este trabajo investigativo, sobre la extracción de metales pesados de las aguas de reinyección utilizando quitosán, se ha trabajado sobre un diseño experimental completamente al azar con las siguientes unidades de experimentación:

EXPERIMENTO 1. Este experimento se basó en determinar cual de las aguas de reinyección de las 7 estaciones de producción de crudo del campo Libertador Oste, contiene mayor concentración de metales pesado (hierro, magnesio y manganeso). Teniendo así la mayor factibilidad para ser tratadas con quitosán.

Tabla 5.1 Experimento 1

GRUPO DE CONTROL	GRUPO DE ESTUDIO
A	T ₁
B	T ₁
C	T ₁
D	T ₁
E	T ₁
F	T ₁
G	T ₁

A: Muestra de agua de reinyección de la estación Pichincha.

B: Muestra de agua de reinyección de la estación Shuara

C: Muestra de agua de reinyección de la estación Secoya

D: Muestra de agua de reinyección de la estación Shushuqui

E: Muestra de agua de reinyección de la estación Atacapi

F: Muestra de agua de reinyección de la estación Tetete.

G: Muestra de agua de reinyección de la estación Frontera

T₁: Cuantificación de Fe⁺⁺, Mn⁺⁺ y Mg⁺⁺

EXPERIMENTO 2. Se basa en obtener el quitosán a partir de las cáscaras de camarón, sometiendo este residuo de crustáceo a las hidrólisis ácida y básica, produciendo de esta manera una desacetilación.

Tabla 5.2 Experimento 2

GRUPO DE CONTROL	GRUPO DE ESTUDIO
J	R₁

J: Muestra de quitosán

R₁: Determinación del color, olor, pH, densidad, sólidos suspendidos, prueba de la solución diluida de yoduro ácida y determinación de la cantidad de nitrógeno libre.

EXPERIMENTO 3. Este experimento se basa en determinar el porcentaje de quitosán aplicado, para extraer la mayor cantidad de metales pesados (Fe^{++} , Mn^{++} y Mg^{++}) en el agua de reinyección de la estación Atacapi.

Tabla 5.3. Experimento 3

GRUPO DE CONTROL	GRUPO DE ESTUDIO
H	U₁
H	U₂

H: Muestra de agua de reinyección de la estación Atacapi, la cual contiene mayor cantidad de Fe^{++} , Mn^{++} y Mg^{++} .

U₁: Análisis: Dureza cálcica, dureza total, alcalinidad, sólidos suspendidos, cuantificación de Fe^{++} , Mn^{++} y Mg^{++} antes del tratamiento con diferentes porcentajes de quitosán.

U₂: Análisis: Dureza cálcica, dureza total, alcalinidad, sólidos suspendidos, cuantificación de Fe^{++} , Mn^{++} y Mg^{++} , después del tratamiento con diferentes porcentajes de quitosán.

5.3.1. VARIABLES DE INVESTIGACIÓN

EXPERIMENTO 1

Tenemos las siguientes variables.

A: Muestra de agua de reinyección de la estación Pichincha.

B: Muestra de agua de reinyección de la estación Shuara

C: Muestra de agua de reinyección de la estación Secoya

D: Muestra de agua de reinyección de la estación Shushuqui

E: Muestra de agua de reinyección de la estación Atacapi

F: Muestra de agua de reinyección de la estación Tetete.

G: Muestra de agua de reinyección de la estación Frontera

EXPERIMENTO 2

Tenemos la siguiente variable:

J: Muestra de quitosán o quitosano

EXPERIMENTO 3

Tenemos la siguiente variable:

H: Muestra de agua de reinyección de la estación Atacapi, posee mayor cantidad de Fe^{++} , Mn^{++} y Mg^{++} .

5.3.2 RESPUESTAS DE INVESTIGACIÓN

Las respuestas a medir son:

EXPERIMENTO 1

1. pH
2. Hierro
3. Manganeseo
4. Magnesio

EXPERIMENTO 2

1. Color
2. olor
3. pH
4. Densidad
5. Sólidos suspendidos
6. Prueba de la solución diluida de ioduro ácida
7. Cantidad de Nitrógeno libre

EXPERIMENTO 3

1. pH
2. Temperatura
3. Sólidos Suspendidos
4. Alcalinidad
5. Dureza Cálctica
6. Dureza Total
7. Hierro (Fe^{++})
8. Manganeseo (Mn^{++})
9. Magnesio (Mg^{++})

TABLA 5.4 Codificación de las variables, niveles y respuestas a medir

VARIABLE	NIVELES	RESPUESTAS								
		Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	Y ₆	Y ₇	Y ₈	Y ₉
Experimento 1										
A	1									
B	1									
C	1									
D	1									
E	1									
F	1									
G	1									
Experimento 2										
J	1									
Experimento 3										
H	1									

Las respuestas se han codificado del modo que se muestra en la tabla 4.5

TABLA 5.5. Codificación de las respuestas a medir

RESPUESTA	CODIFICACION
pH	Y1
Temperatura	Y ₂
Sólidos suspendidos	Y3
Alcalinidad	Y4
Dureza Cálctica.	Y5
Dureza Total.	Y6
Hierro (Fe).	Y7
Manganeso (Mn).	Y8
Magnesio (Mg).	Y9

Todos los análisis son por triplicado.

5.3.3. ANÁLISIS DE DATOS

Dentro de los análisis de datos se han realizado curvas, que nos permiten visualizar los cambios de respuestas, así como la existente modificación de las mismas y de las variables.

5.4. MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS

5.4.1. MATERIALES

Para la investigación de laboratorio se requirió los siguientes materiales:

- Estufa
- Agitador eléctrico
- Erlenmeyer de 250mL y conos de vidrio graduados de 10 mL
- Termómetro
- Pinzas
- Envases plásticos y vidrio de 250 y 500 mL para reactivos y muestras
- Pipetas de 1mL, 10 mL y 25 mL
- Vasos de vidrio de 100mL, 250mL, 500mL y 1000mL

5.4.2. EQUIPOS

- pH-metro
- Titulador digital. HACH.
- Autoclave

- Calentador o reverbero
- Espectrofotómetro HACH DR/2500
- Estufa para secar
- Balanza analítica
- Licuadora.

5.4.3. REACTIVOS

Son necesarios reactivos grado analítico, para realizar los diferentes análisis de las muestras y obtener el quitosán. En forma general se mencionan a continuación:

- Bases concentradas y diluidas
- Ácidos concentrados, minerales y orgánicos
- Soluciones buffer
- Indicadores
- Soluciones patrones
- Otros característicos de cada análisis

6. OBTENCIÓN DEL QUITOSÁN

El procedimiento para obtener quitosán se tomó de **Kylan Corporation**, siendo una de las pocas corporaciones que producen a escala industrial el quitosán. Primeramente se obtiene la quitina la cual implica un tratamiento largo de la cáscara de camarón (70 g, limpia y seca) con carbonato de sódico acuoso al 2% caliente durante aproximadamente tres o cuatro horas. Este tratamiento es seguido de un proceso de

desmineralización en el cual el residuo bien lavado se somete a extracción ácida para **eliminar las sales inorgánicas** (Ver Anexo 11), principalmente el carbonato cálcico, el material se sumerge en una solución de 2-5% de ácido clorhídrico a la temperatura ambiente durante 12-24 horas. Después de desmineralizados la cáscara de camarón se lava con agua y se someten a otro tratamiento con carbonato sódico para obtener un producto relativamente puro y blanco de 90% de quitina, aproximadamente [54].

La quitina purificada se agita en diez veces su peso seco aproximadamente, de solución de 35-50% de hidróxido de sódico y se dispersa bien. Con buena agitación y con una capa de nitrógeno, se calienta hasta unos 130°C. Se mantienen estas condiciones por unas cuatro horas, en éste período se sigue la reacción por muestreo continuo para **determinar el grado de solubilidad en solución acuosa de ácido acético y la viscosidad de una solución de 3% del producto en solución de 3%, aproximadamente**. Cuando se alcanza la viscosidad deseada, se detiene la reacción cortando la entrada de calor y se bombea la solución alcalina del tanque dejando en éste la **quitina desacetilada**. El tanque y su contenido se inundan entonces con agua limpia y se lavan continuamente hasta que el agua de lavado dé reacción neutra con la fenoftaleína, entonces se seca el producto, se muele y se empaqueta [54].

6.1 REACCIÓN DE IDENTIFICACIÓN DEL QUITOSÁN

El quitosán al ser tratado con una solución diluida de yoduro y ácido se obtiene un color violeta, en tanto que al ser tratada la quitina con la misma solución da un color verde [55].

7. COSTOS DE LA INVESTIGACIÓN

7.1. ANÁLISIS FINANCIERO DEL COSTO DE INVESTIGACIÓN DE TRATAMIENTOS DEL AGUA DE REINYECCIÓN CON QUITOSÁN

Dentro de la parte de investigación se requiere inversiones en cada una de las diferentes etapas del desarrollo de este proyecto [56] [57].

Para la presente investigación, el área de corrosión Guarumo de Petroproducción, proporciona las siguientes inversiones, sin costo alguno:

- 1.-Terreno.
- 2.- Infraestructura.
- 3.-Construcciones.
- 4.- Equipos y maquinarias.
- 5.- Laboratorio.

El costo de la investigación está en función del sistema de extracción de quitosán a partir de la cáscara de camarón, de la cuantificación físico química del agua de reinyección del campo Libertador Oeste y del tratamiento propiamente dicho del agua de reinyección con quitosán.

Los cuadros a continuación detallan los rubros de costos y valores, para las condiciones establecidas incluyen:

- a. **Materiales directos:** son los elementos que intervienen en cada una de las etapas de la investigación: cáscara de camarón, aguas a tratar, etc. Tabla 7.1.

- b. **Mano de obra directa:** está integrado básicamente por el director, el investigador y personal involucrado. Tabla 7.2.
- c. **Mano de obra indirecta:** corresponde al ayudante de campo es la persona encargada de transportar las muestras de aguas de las diferentes estaciones de bombeo del campo Libertador Oeste al laboratorio, personal que interviene indirectamente en la elaboración de este proyecto. Tabla 7.3.
- d. **Suministros:** son los gastos de energía consumida por los equipos requeridos durante toda la investigación, desde la extracción de quitosán a partir de la cáscara de camarón, caracterización de las aguas de reinyección y tratamiento con quitosán. Tabla 7.4.
- e. **Materiales y equipos:** se refiere a los diferentes materiales utilizados en el proceso y equipos utilizados para el mismo. Tabla 7.5 y 7.6.

TABLA 7.1 Costos de materiales directos

CONCEPTO	VALOR UNITARIO(\$)	COSTOS INCREMENTALES (\$)	
		Aporte (*)	TOTAL
1. Cáscara de camarón seca (70g).	1.00	1.00	1.00
2. Transporte de cáscara de camarón (70g).	5.00	5.00	5.00
3. Agua de reinyección (500L) Campo Libertador Oeste.			
Sub Total			6.00

*El aporte es de tipo personal, y con la colaboración de Petroproducción campo Libertador Oeste.

TABLA 7.2 Costos de mano de obra directa

No	CONCEPTO	CONDICIONES					
		LABORATORIO			CAMPO		
		Tiempo (h)	Valor (h)	Valor Total	Tiempo (h)	Valor (h)	Valor Total
1	Tutor M.Sc. Fausto Yaulema	80	5.00	400.00			
1	Investigador Dra. Catalina Miranda C.	1200	1.00	1200.00	200	1.00	200.00
	SUBTOTAL			1600.00			200.00

TABLA 7.3. Costos de mano de obra indirecta

CONCEPTO	VALOR UNITARIO \$	COSTOS INCREMENTALES (\$)	
		Aporte (*)	TOTAL
1. Ayudante encargada de transporte de muestras.	200,00	200.00	200.00
2. Transporte de muestras de agua a laboratorio desde las estaciones de bombeo de crudo del campo Libertador Oeste.	50.00	50.00	50.00
Sub Total	250.00	250.00	250.00

* Aporte personal y de Petroproducción campo Libertador Oeste.

TABLA 7.4. Gastos por suministros (energía consumido por los equipos durante la inversión)

N°	EQUIPO	LABORATORIO			
		Horas empleadas	Energía consumida	Aporte (*)	Valor total
1	Estufa	100	30 kw	3.48	3.48
1	Refrigeradora	150	50 kw	5.80	5.80
1	Destilador de agua	40	16 kw	1.86	1.86
1	Balanza analítica	20	7 kw	0.81	0.81
1	Reverberos	100	35 kw	4.06	4.06
1	Espectrofotómetro HACH. DR/2500	90	150 kw	17.40	17.40
3	Focos	300	80 kw	9.28	9.28
1	Aire acondicionado	300	100 kw.	11.60	11.60
	Sub total				54.29

*Petroproducción campo Libertador Oeste, Universidad Central Quito y la ESPOCH.

El valor del KWH fue considerado de acuerdo a la planilla de luz del último mes equivalente a \$ 0.116 (Agosto, 2005)

No se toma en cuenta costos por uso de equipos, por existir la colaboración de los laboratorios de Corrosión de PETROPRODUCCIÓN campo Libertador Oeste, Laboratorio de Petróleos la U. Central Quito y laboratorio de Instrumentación de la Facultad de Ciencias de la ESPOCH

TABLA 7.5. Gastos de reactivos, materiales y equipos de investigación

		FASE EXPERIMENTAL		COSTO INCREMENTAL (\$)		
Nº	CONCEPTO	Capacidad	Valor unitario (\$)	Aporte (*)	Aporte Personal	Valor total
100	HCl al 2%.	mL	--	--	--	--
1680	Ácido acético al 3%	mL	--	--	--	--
33	Hardness 1	mL	0.1	3.30		3.30
20	Hardness 2		0.2	4.00		4.00
250	Hidróxido de sodio al 40%	mL	--	--	--	--
1000	Cloroformo y/o JP1	mL	0.002	2.00		2.00
12	Envases plásticos	2L	1.00		12.00	12.00
12	Bolsas de polietileno	20	0.15		3.00	3.00
1	Balón y refrigerante de vidrio	500mL	200		200.00	200.00
1	Cinta de embalaje	10m	1.50		1.50	1.50
3	Marcador permanente		1.00		3.00	3.00
1	Olla de presión	5Lt	45.00	45,00		45.00
1	Cilindro gas		2.60	2.60		2.60
25	Tubos de ensayo		0.30		7.50	7.50
	Sub Total			56.9	227.0	283.90

*Aporte Personal y Petroproducción Campo libertador Oeste.

-- Colaboración de reactivos del laboratorio de Corrosión Guarumo.

TABLA 7.6 Costos por análisis de metales pesados

PARÁMETROS	Valor Unitario	Valor Total
Análisis de metales pesados: Fe ⁺⁺ , Mn ⁺⁺ y Mg ⁺⁺ .	5.00*	690.00**
Análisis físico - químicos excepto metales pesados.	20.00	660.00***
Sub total		1350.00

*El costo de la cuantificación de un metal pesado en el laboratorio de Petróleos U. Central Quito.

** Se toma en cuenta 138 determinaciones, justificadas de la siguiente manera:

En la cuantificación de metales pesados de las siete estaciones de bombeo, por triplicado, nos da 21 determinaciones.

En la cuantificación de hierro para determinar el rango de aplicación de quitosán más adecuado, por triplicado, nos da 45 determinaciones.

En la cuantificación de hierro, manganeso y magnesio, una vez encontrado el rango de aplicación de quitosán más adecuado, por triplicado, nos da 72 determinaciones.

*** Se toma encuentra 11 muestras, y los análisis por triplicado.

TABLA 7.7. Capital de operación de investigación en el tratamiento de aguas de reinyección con quitosán

EN DÓLARES USA RUBROS	APORTE PERSONAL	APORTE (*)	APORTE TOTAL
TERRENO			
INFRAESTRUCTURA			
CONSTRUCCIONES			
EQUIPOS Y APARATOS			
LABORATORIOS			
COSTOS DE MATERIALES DIRECTOS	6.00		6.00
COSTOS DE MANO DE OBRA DIRECTA	1800.00		1800.00
COSTOS DE MANO DE OBRA INDIRECTA	100.00	150.00	250.00
GASTOS POR SUMINISTROS		54.29	54.29
GASTOS POR REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPOS	227.00	56.9	283.90
COSTOS POR ANÁLISIS FÍSICO- QUÍMICOS INCLUIDOS: hierro, magnesio y manganeso.		1350,00	1350.00
TOTAL	2133.00	1611.19	3744.19
TOTAL PORCENTAJE	56.97	43.03	100

* Colaboración de Petroproducción campo Libertador Oeste, Universidad Central Quito y Facultad de Ciencias de ESPOCH.

7.2. ANÁLISIS ECONÓMICO DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUA DE REINYECCIÓN CON QUITOSÁN, EN EL CAMPO LIBERTADOR OESTE DE PETROPRODUCCIÓN

La evaluación de un proyecto de inversión se puede describir como un plan, que si se le asigna determinado monto de capital y si se les proporciona insumos de varios tipos, podrá producir un bien o un servicio, al ser humano o a la sociedad en general. Cualquier proyecto que este sea tiene por objetivo conocer su rentabilidad económica y social, de tal manera que asegure resolver una necesidad, en forma eficiente, segura y rentable. Solo así es posible asegurar los mejores recursos económicos a las mejores alternativas [56] [57].

El análisis de proyectos es un método que permite valorar sus costos, y beneficios, reduciendo a un patrón de medida común. Por tanto es necesario que las entidades que puedan financiar estos proyectos, cuenten con información detallada de la parte económica y financiera. Permitiendo rechazar o aceptar, en función de los beneficios netos que genere el proyecto [56] [57].

Con esta visión, este trabajo pretende aplicar nuevas tecnologías ambientales, mejorando las propiedades no sólo de las aguas de reinyección, producto de la explotación de crudo, sino ampliar nuestra aplicación a todo tipo de sistema acuoso contaminante, mejorando las propiedades de estos efluentes utilizando quitosán. Además sabiendo que el quitosán es el segundo polímero más abundante en la naturaleza después de la celulosa y el menos

conocido, en la actualidad presenta una gran apertura comercial; en el mercado del mundo, para la quitina y productos de quitosán, en el 2002 fue estimado por varias fuentes de 17 085 toneladas métricas, con un valor mediano de \$15 000 por tonelada métrica. Esto traduce a un mercado estimado del mundo de \$255 millones [56] [57] [58].

La realidad política, económica, social y cultural de la empresa donde se piense invertir, marcarán los criterios que se seguirán para realizar la evaluación adecuada, independientemente de la metodología empleada. Los criterios y la evaluación son, por tanto, la parte fundamental de toda evaluación de proyectos [56] [57].

Esta investigación es prometedora, por tanto es necesario y razonable estudiar la posibilidad de instalar una planta de tratamiento de aguas residuales con quitosán en cada una de las siete estaciones de bombeo de crudo en el campo Libertador Oeste de Petroproducción, inicialmente. La estación de bombeo que se tomará como base es la estación Atacapi (agua de reinyección que posee mayor cantidad de metales pesados) **con una capacidad de aproximadamente 5 000.0 m³ (42 000 barriles) por año de agua de reinyección a tratar**, aplicando del 2–3 % de la solución de quitosán obtenida. Con la posibilidad de emplear en el área petrolera y en el mercado industrial [12] [56] [57].

PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUA DE REINYECCIÓN UTILIZANDO QUITOSÁN

La planta deberá contener las siguientes zonas:

- Recepción, secado y molienda de la cáscara de camarón
- Laboratorio de producción de quitosán y control de calidad
- Aplicación o tratamiento a las aguas de reinyección.(Ver anexo 12)
- Oficinas administrativas
- Servicios en general (luz, agua, etc.)

AREA TOTAL DE LA EDIFICACIÓN 225 m²

La localización óptima de la planta de tratamiento queda ubicada a la descarga de la tubería del wash tank, en la parte inferior de las válvulas que vierten agua de reinyección al ambiente. La elaboración de quitina y control de calidad, se realizara en el laboratorio de corrosión del campamento de Guarumo de Petroproducción.

Tomando en cuenta para el trabajo, un laboratorista que labore de lunes a viernes y dos obreros, quince días el uno y quince días al mes el otro, los cuales trabajaran 10 horas diarias, quince días al mes, de la siguiente manera.

TABLA 7.8. Actividades que realiza cada trabajador durante el día

OPERARIO	HORAS										EFICIENCIA
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Laboratorio						C					80%
Obrero 1						C					90%
Obrero 2						C					90%

- C = hora para el almuerzo.

Como sabemos el sistema para tratar las aguas de reinyección no es continuo, solo cuando por razones operativas, de capacidad de recepción de los pozos etc. se necesita verter al ambiente el agua de reinyección, por tanto las maquinas involucradas trabajarán a este ritmo, y con una aproximación que se indica a continuación:

TABLA 7.9. Tiempo de ocupación de cada máquina por día. Horario de trabajo aproximado (horas)

MAQUINAS	HORAS										EFICIENCIA	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Bomba de inyección de quitosán.	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■		85%
Tanque 1	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■		85%

7.2.1. ESTUDIO ECONÓMICO DEL PROYECTO

El estudio económico ordena y sintetiza la información de carácter monetario, comienza con la determinación de los costos totales y la inversión inicial, cuya base son los estudios de ingeniería, ya que tanto los costos como la inversión inicial dependen de la tecnología seleccionada. Continúa con la depreciación y amortización de toda la inversión inicial [56] [57].

Otro de sus puntos importantes es el cálculo del capital de trabajo que aunque también es parte de la inversión inicial, no está sujeto a depreciación y amortización, dada su naturaleza líquida [56] [57].

Es interesante incluir en esta parte el cálculo de la cantidad mínima económica que se producirá, **llamado punto de equilibrio**. Aunque no es una técnica de evaluación, debido a las ventajas metodológicas que presenta, sí es un punto de referencia importante para una empresa productiva, la determinación del nivel de producción en que los costos totales igualan los ingresos totales [56] [57].

Normalmente no se encuentran problemas en relación con el mercado o la tecnología disponible que se empleara en la fabricación del producto; por tanto, la decisión de inversión casi siempre recae en la evaluación económica. Ahí radica su importancia, por eso los métodos y los conceptos aplicados deben ser claros y convincentes para el inversionista [56] [57].

7.2.2. ESTIMADO DEL COSTO DE PRODUCCIÓN DEL PROYECTO

Estimamos a partir de:

TABLA 7.10. Presupuesto del costos de producción

A. COSTOS DE PRODUCCIÓN		
COSTO DIRECTO	UNIDAD	COSTOS (\$) ANUAL
1. MATERIA PRIMA:		
Quitosán *	0.15T /año	661.50
2. MANO DE OBRA DIRECTA:		
Laboratorista (1)	200.00 (\$)	2 400.00
Operador (1)	200.00 (\$)	2 400 00
Continua.....		

Continua.....		
COSTO DIRECTO	UNIDAD	COSTOS A (\$)
MANO DE OBRA INDIRECTA:		
Supervisor (1)	300,00 (\$)	3 600.00
+35% por prestaciones sociales	TOTAL + 35 %	11 340.00
3. SERVICIOS AUXILIARES DEL PROCESO:		
Costos de la energía eléctrica (costo del Kwh. a 0.116 dólares).	2400 Kwh +2% alumbrado	energía propia
Costos de agua (mínimo a considerar 150 litros por trabajador)	Litros	120,00
Costos de combustible (gasolina)	Galones	1 000.00
4. CONTROL DE CALIDAD		
Equipos y reactivos para control de calidad de aguas de reinyección (ver tabla 7.11).	Dólares (\$)	3 580.00
5. MANTENIMIENTO Y REPARACIÓN		
Mantenimiento preventivo equipos (ver tabla 7.11).	4% del VA	1 772.20
6. DEPRECIACIÓN Y AMORTIZACIÓN de activos fijos y diferidos (Ver tabla 7.12)	Dólares (\$)	1 169.26
8. PATENTES Y LICENCIAS		
COSTO TOTAL		19 642.96

IF = inversión fija.

VA = valor de adquisición.

*** Quitosán comercial (al 90% de pureza), a 4410\$/tonelada métrica.**

TABLA 7.11. Costo de los equipos puestos en planta de tratamiento con quitosán

EQUIPOS*	CAPACIDAD	UNIDAD	VALOR UNITARIO	VALOR TOTAL
Extractor de aire	m ³ /s	1	200.00	200.00
Spectrophotometer Hach DR/2500 ***	mg/L	1	3 000.00	3 000.00
Titulador Hach 2004 ****	mg/L	1	350.00	350.00
pH-metro portátil con termómetro.		1	30.00	30.00
Tanque almacenamiento	238455 L	1	3 000	Ya cuenta Petroproduc.
Tanque de mezclado equipado	238455L	1	4 000	Ya cuenta Petroproduc.
Bomba reciprocante	40HP	1		Ya cuenta Petroproduc
Computadora		1	850.00	850.00
TOTAL			11 430.00	4 430.00

Equipos cotizados en las casas comerciales DISTECNICA, FAMAY, Y PROLABOR.

** Equipo con regulador de presión, mangueras, termómetro y reverbero

*** Espectrofotómetro HACH + 6 celdas de vidrio de 10 mL, con todo el kit para realizar 100 determinaciones de los 3 metales pesados de estudio

**** Titulador digital HACH, más el kit para 100 determinaciones para realizar: dureza cálcica, dureza total, alcalinidad, cloruros

Los cargos de la depreciación y amortización son gastos virtuales permitidos por la ley hacendaría para que el inversionista recupere el capital inicial realizado. Los activos fijos se deprecian y los activos diferidos se amortizan ante la imposibilidad de que disminuya su precio por el uso o por el paso del tiempo.

La amortización indica la cantidad de dinero que se ha recuperado de la inversión inicial con el paso de los años. Los cargos anuales se calculan en base a los porcentajes de depreciación permitidos por la ley impositiva de cada país.

TABLA 7.12. Depreciación y amortización de activos fijos y diferidos (\$)

DEPRECIACIÓN Y AMORTIZACIÓN								
CONCEPTO	VALOR	%	2006	2007	2008	2009	2010	VS
Equipos de producción	11 695.20	7	818.66	818.66	818.66	818.66	818.66	4093.32
Equipos de control de calidad	3 580	7	250.60	250.60	250.60	250.60	250.60	1253.00
Computadora	850	25	212.50	212.50	212.50	212.50	0	0
Inversión diferida	1 000	10	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	500.00
TOTAL			1381.76	1381.76	1381.76	1381.76	1169.26	5846.32

Inversión diferida = planeación e integración, supervisión y administración del proyecto.

Los costos administrativos, son mínimos, no se cuenta con secretaria, auxiliares, contadores, etc; solo cubre los gastos de oficina (300 dólares/año). Los gastos de venta, no son necesarios el producto no necesita mercadotecnia. No se desglosa los costos de financiamiento porque la inversión es en efectivo de parte de Petroproducción.

TABLA 7.13. Costo total de operación

CONCEPTO	COSTO (\$)	PORCENTAJE
Costo de producción	19 642.96	94.5
Costo de administración.	300.00	1.9
Costo de ventas	0	3.6
	19 942.96	100

Se produce aproximadamente 5000 m³ de agua de reinyección en la estación Atacapi; por tanto se necesitara 100 m³ de una solución de quitosán al 3%. Si se toma en cuenta que el rango óptimo de dosificación es del 2 al 3 %.

19 942.96
Costo por kg de producto (quitosán) = $\frac{\text{-----}}{3\text{Kg}}$ = 6 647.65 dólares/año

19 942.96
Costo por m ³ de agua de reinyección = $\frac{\text{-----}}{5000 \text{ m}^3}$ = 3.99 dólares tratada con quitosán.

Tomando en cuenta que el quitosán comercial esta a 2 dólares/lb o 4410 dólares/tonelada métrica

7.2.3. EVALUACIÓN ECONÓMICA DEL PROYECTO

El estudio de la evaluación económica es la parte final de toda secuencia de análisis de factibilidad de un proyecto, para lo cual se realiza el cálculo del VPN (valor presente neto) y la TIR (tasa interna de retorno) con producción constante, sin inflación y sin financiamiento.

Según el estudio técnico, se tratará 1000 m³ de agua de reinyección extras cada año, por lo tanto, en el 2004 se produce 5000 m³, en el 2005 se tendrá 6000 m³, en el 2006 se tiene 7000 m³, etc. Sabiendo que se trata 7000 m³ de agua de reinyección en este año y que el costo es de 3.99 dólares/m³ se calcula unos ingresos de 27 930 dólares

TABLA 7.14. Producción constante, sin inflación y sin financiamiento

CONCEPTO	COSTO TOTAL ANUAL (\$)
+ Ingresos	27 930,00
- Costo de producción	19 642.96
- Costos de administración	300.00
- Costos de venta.	0.00
= Utilidades antes de impuesto (UAI)	7 987.04
- Impuestos (12% impuesto sobre renta)	No se paga por ser del estado
= Utilidades después de impuesto (UDI)	7 987.04
+ Depreciación	1 381.76
= Flujo neto en efectivo	9 368.80

Tomando en cuenta:

- Un valor de salvamento de la inversión al final de 5 años = **5 846.32 dólares** (ver tabla 7.12)
- Un flujo neto de efectivo, de 1 a 5 años = 9 368.80 dólares (ver tabla 7.14)
- Con una inversión inicial de 5 730 dólares (este proviene del valor total de activos fijos y diferidos: Equipo de producción, Equipo de oficina, activos diferidos)

Con un TMAR de 15% el cálculo del VPN es: \$ 28 582.32

Obteniendo un valor **positivo del valor presente neto, indicativo que las ganancias son más altas que los desembolsos, razón suficiente para aprobar un proyecto, justificando la inversión**

Es importante calcular la tasa interna de rendimiento, pues así determinamos el valor real del rendimiento del dinero en esta inversión.

Con un VPN = 0	el TIR es: 16. 373%
----------------	----------------------------

EL TIR es el dinero que gana la empresa año tras año, este se reinvierte en su totalidad. Es decir, se trata de la tasa de rendimiento generada en su totalidad en el interior de la empresa por medio de la reinversión.

Para aceptar la inversión de este dice: “que el TIR debe ser mayor al tasa mínima aceptable de rendimiento (TMAR)”, el TMAR se puede tomar como

la tasa mínima de interés que ofrecen los bancos por una inversión a plazo fijo.

Por tanto la tasa de interés actual de los bancos para una inversión de 5 730 dólares que es la inversión inicial del proyecto, para un año es de 6.32-6.50%. **Por tanto el proyecto es rentable y aceptable, pues las ganancias duplican el interés que se obtiene en el banco a plazo fijo** (siempre y cuando el TMAR de referencia sea la tasa mínima de interés a plazo fijo de los bancos)

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 EXTRACCIÓN Y OBTENCIÓN DEL QUITOSÁN O QUITOSANO A PARTIR DE LA CÁSCARA DE CAMARÓN

Seca, limpia y pulverizada la cáscara de camarón, y sometida a una hidrólisis ácida, se obtiene dos fases, una líquida de color café rojizo sobrenadante (calcio 1.2%, potasio 0.5% y sodio 0.05) y un sólido café marrón en el cual se continua el tratamiento. En este proceso se desmineraliza, especialmente se obtiene buena cantidad de calcio.

Seguidamente se realiza una hidrólisis básica para producir una desacetilación, El quitosán obtenido presenta la siguiente caracterización:

Tabla 8.1 Propiedades del quitosán y solución ácida de quitosán

CARACTERIZACIÓN DEL QUITOSÁN		
PARÁMETROS	PROPIEDADES	OBSERVACIONES
Color	Marrón	En solución. Ácida.
Olor	Agradable	Seco
pH	5.5-6	En solución ácida
Cantidad de nitrógeno	80.0%	Indicativo del grado de pureza
Sólidos suspendidos	630 ppm	En solución ácida
Prueba de solución de yoduro	Positiva	Da una reacción de color violeta.

8.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICO QUÍMICA DE LAS AGUAS DE REINYECCIÓN DE LAS DIFERENTES ESTACIONES DEL CAMPO LIBERTADOR OESTE

Se realizó un seguimiento de las propiedades físico químicas incluido, hierro, magnesio y manganeso de las aguas de reinyección de las siete estación del campo Libertador Oeste (Pichincha, Shuara, Shushuqui, Atacapi, Secoya, Tetete y Frontera) por un lapso de seis meses, con un total de 850 análisis (**Ver anexo 8**), produciendo una variaciones insignificante de los parámetros físicos químicos, pues los sistemas de producción de crudo y reinyección de agua son relativamente estables, siempre y cuando no se de algún tipo de modificación drástico como; cambio de la arena productora, tratamiento al pozo productor, etc. Recordemos que esta investigación se basa en la cuantificación de hierro, manganeso y magnesio que contienen el agua de reinyección y que serán extraídos, por tanto se ha realizado un promedio de los metales pesados anteriormente mencionados, que a continuación se presenta:

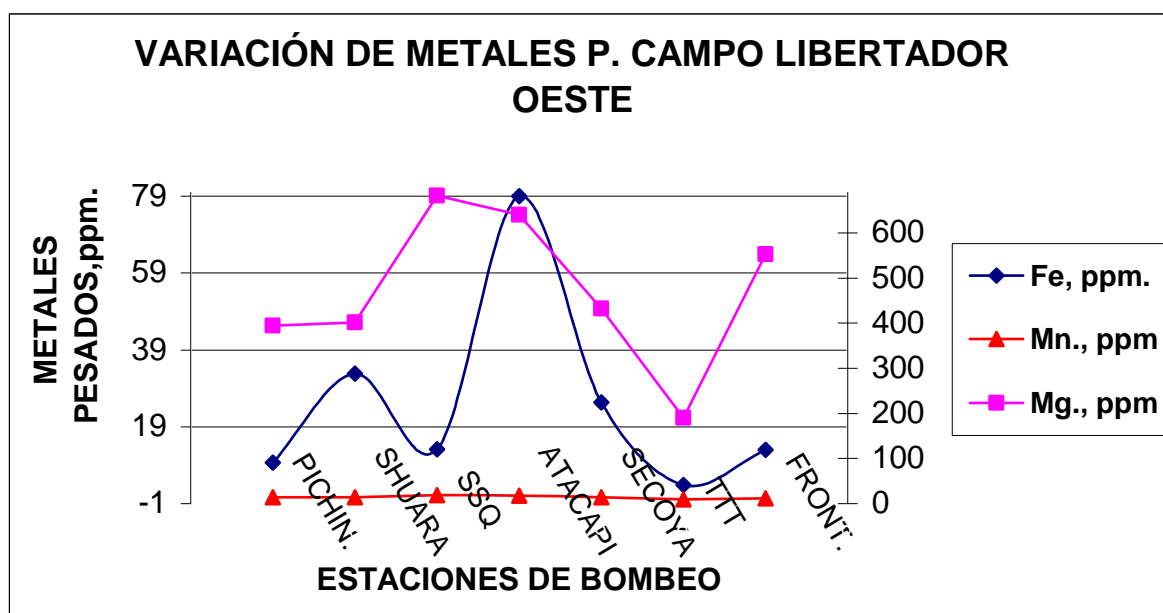
Tabla 8.2 Cuantificación de los metales pesados elegidos de las estaciones campo Libertador Oeste

METALES PESADOS	ESTACIONES PETROLERAS CAMPO LIBERTADOR OESTE.						
	PICH.	SHUA.	SSQ	ATAP.	SCY	TTT	FRON.
Fe, ppm.	9.700	32.900	13.100	79.000	28.52	3.900	13.00
Mg., ppm	395.000	402.300	682.500	640.000	432.50	190,00	552.50
Mn., ppm	0.634	0.698	1.222	1.058	0.669	0.079	0.330

SSQ = Shushuqui, PICH = Pichincha, TTT = Tetete, FRON = frontera, ATAP = Atacapi, SHUA = Shuara

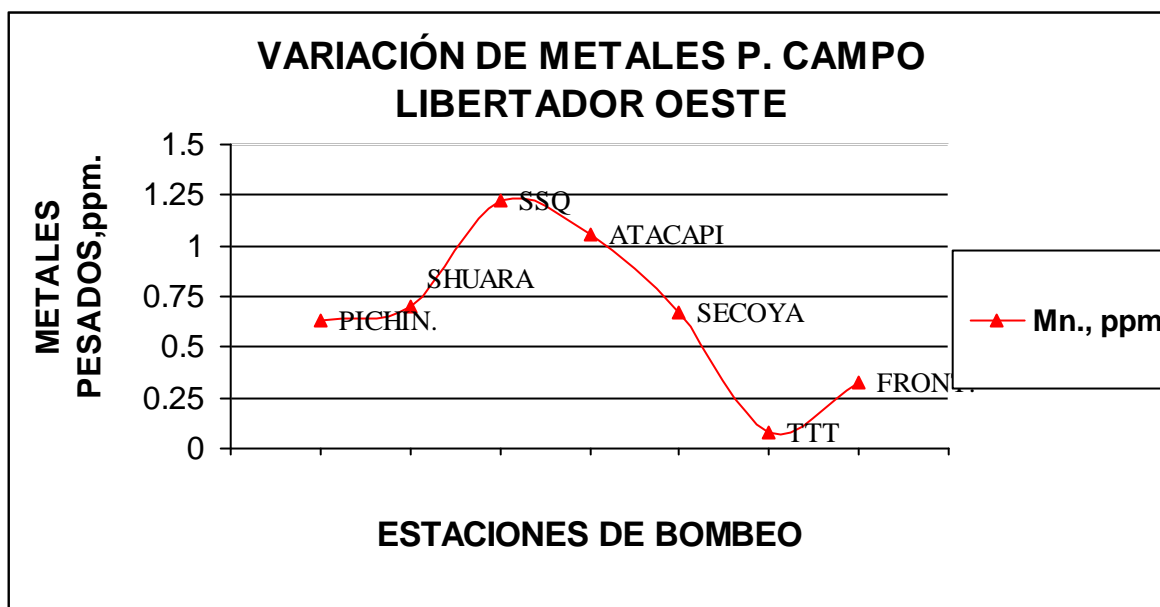
En la tabla 8.2, se enmarca de color amarillo, los metales pesados de estudio que están en mayor concentración, la cantidad de hierro es mayor en la estación Atacapi, la cual es de 79 ppm promedio, que en el resto de las estaciones de bombeo del campo Libertador Oeste. El manganeso está en mayor cantidad en la estación Shushuqui que es de 682, 500 ppm, seguida por estación Atacapi la cual contiene un promedio de 640.00 ppm. Las aguas de reinyección de las estaciones Shushuqui y Atacapi contienen mayor cantidad de manganeso. Se aprecia mejor en los gráficos 8.1 y 8.2.

GRÁFICO 8.1 CUANTIFICACIÓN DE HIERRO Y MAGNESIO AL ADICIONAR DIFERENTES PORCENTAJES DE QUITOSÁN



El **agua tomada como representativa** en esta investigación para la aplicación de la solución de quitosán, es de la **estación Atacapi** por poseer mayor cantidad de hierro, manganeso y magnesio, por tanto se le considera la más tóxica.

GRÁFICO 8.2 CUANTIFICACIÓN DE MANGANESO AL ADICIONAR DIFERENTES PORCENTAJES DE QUITOSÁN



8.3. APLICACIÓN DEL QUITOSÁN EN DIFERENTES CONCENTRACIONES AL AGUA DE REINYECCIÓN DE LA ESTACIÓN ATACAPI

Se toma una muestra de agua de reinyección a la salida del tanque de lavado o wash tank de la estación de bombeo Atacapi, en Febrero del 2004 (Ver tabla 7.3) y se la trata con diferentes concentraciones de la solución ácida de quitosán (todos los análisis se realizan por triplicado).

Tabla 8.3 Propiedades físico químicas de las aguas de reinyección estación Atacapi del mes de febrero del 2004

PARÁMETRO	UNIDAD	ESTACIÓN ATACAPI
		FEBRERO/2004
Sólidos suspendidos	ppm	132.0
Dureza cálcica	ppm CaCO ₃	11100
Alcalinidad	ppm CaCO ₃	870
pH		6.5
T	°F	130
Dureza total	ppm CaCO ₃	130000
Calcio (Ca ²⁺)	ppm Ca ²⁺	4440
Magnesio (Mg ²⁺)	ppm Mg ²⁺	456
Hierro (Fe ²⁺)	ppm Fe ²⁺	79.0
Manganeso (Mn ²⁺)	ppm Mn ²⁺	2.7

Una vez cuantificada las propiedades físico químicas, incluido la cantidad de hierro, manganeso y magnesio del agua de reinyección de la estación Atacapi, se procede a encontrar el rango de trabajo, adicionando diferentes concentraciones de la solución de quitosán.

Con está primera adición de la solución ácida de quitosán de 1.96% a 58.33% al agua de reinyección de la estación Atacapi y analizando la cantidad de hierro residual, se encuentra el primer rango de trabajo que es de 1.96 a 9.00 % de la solución ácida de quitosán, luego se tiene un aumento de la cantidad de hierro hasta llegar a 23% de quitosán adicionado. Posteriormente se mantiene estable hasta llegar a 28.57%.de la solución ácida de quitosán. De aquí en adelante así se adicione más solución de quitosán ya no se obtiene

absorción de los metales, pues la superficie de contacto de los metales pesados está completamente cubierta por el quitosán, ya no se dará quelación entre el metal y el polímero quitosán (Ver tabla 8.4)

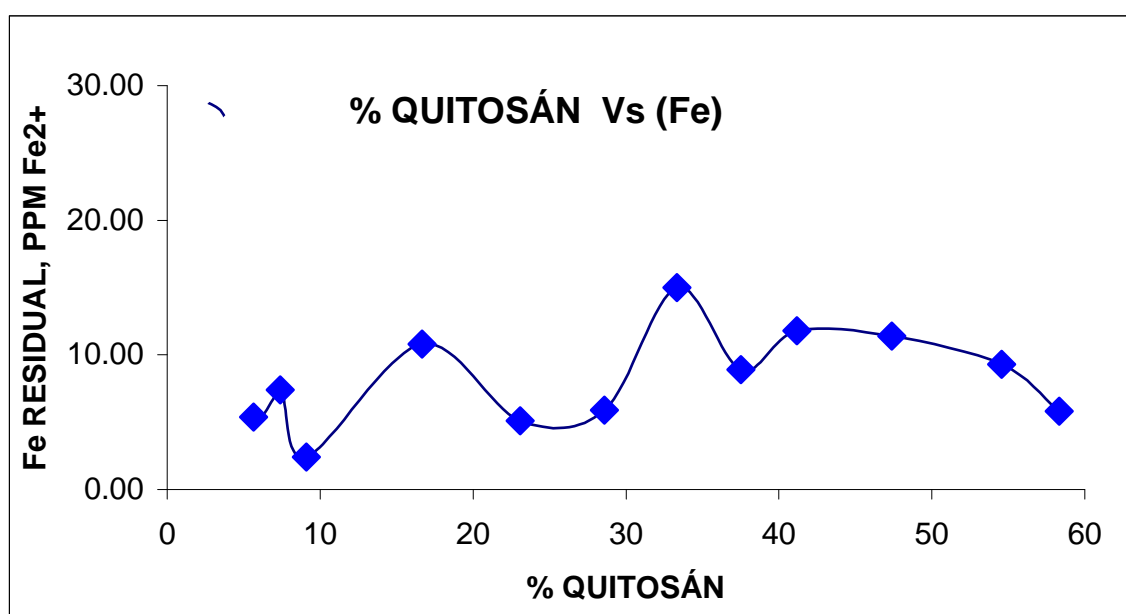
Tabla 8.4 Cantidad de hierro residual al aplicar diferentes porcentajes de quitosán

COMPLEJO (mL)	MUESTRA de agua (mL)	mL. TOTAL	QUITOSÁN (mL)	Residual de hierro (ppm)	pH	% Quitosán
-	-	-	0	79.1	6 a 7	0
-	-	5.1	0.1	49.0	6 a 7	1.96
-	-	5.2	0.2	5.4	6 a 7	3.85
-	-	5.3	0.3	5.4	6 a 7	5.66
-	-	5.4	0.4	7.4	6 a 7	7.41
0.2	5	5.5	0.5	2.4	6 a 7	9.09
0.28	5	6	1.0	10.8	6 a 7	16.67
0.5	5	6.5	1.5	5.1	6 a 7	23.08
0.6	5	7	2.0	5.9	6 a 7	28.57
0.5	5	7.5	2.5	15.0	6 a 7	33.33
0.4	5	8	3.0	8.9	6 a 7	37.50
0.9	5	8.5	3.5	11.8	6 a 7	41.18
0.6	5	9.5	4.5	11.4	6 a 7	47.37
0.8	5	11	6.0	9.3	6 a 7	54.55
0.8	5	12	7.0	5.8	6 a 7	58.33

Se determinan dos rangos de trabajo para la adición de quitosán, el primero aproximadamente de 1.96 a 9.00 % y el otro que va de 23 a 28.5%, en el segundo caso implicaría gasto de dinero y recursos (Ver gráfico 8.3).

Por tanto el rango de trabajo es < al 9% de quitosán.

GRÁFICO 8.3 VARIACIÓN DEL CONTENIDO DE HIERRO AL ADICIONAR DIFERENTES PORCENTAJES DE QUITOSÁN



8.4. DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE MÁS ADECUADO DE QUITOSÁN PARA EXTRAER LA MAYOR CANTIDAD DE Fe⁺⁺, Mn⁺⁺ y Mg⁺⁺

En base a los resultados anteriores de la extracción del hierro aplicando quitosán; se toma una muestra de agua reinyección de la estación de bombeo de crudo Atacapi el mes de abril 2004 (Ver tabla 8.5) y se aplica la solución ácida de quitosán en un rango de 0.2 a 6.0 %.

Tabla 8.5 Propiedades físico químicas de las aguas de reinyección estación Atacapi del mes de abril del 2004

PARÁMETRO	UNIDAD	ESTACIÓN ATACAPI
		MES DE ABRIL/2004
Sólidos suspendidos.	ppm	143.0
Dureza cálcica	ppm CaCO ₃	11900
Alcalinidad	ppm CaCO ₃	530
pH		6.5
T	°F	128
Dureza magnésica	ppm CaCO ₃	3400
Dureza total	ppm CaCO ₃	15300
Calcio (Ca ²⁺)	ppm Ca ²⁺	4760
Magnesio (Mg ²⁺)	ppm Mg ²⁺	816
Hierro (Fe ²⁺)	ppm Fe ²⁺	76.8
Manganeso (Mn ²⁺)	ppm Mn ²⁺	2.7
Bicarbonatos (HCO ₃) ⁻	ppm CaCO ₃	647

Tabla 8.6 Cuantificación de la cantidad de metales pesados al aplicar diferentes porcentajes de quitosán

pH	% quitosán	Fe, ppm	Mn, ppm	Mg, ppm	Sólidos suspendidos
6.5	0.0	76.8	2.7	816	143
6 a 7	0.2	29.6	1.9	790	114
6 a 7	0.5	14.2	1.6	720	123
6 a 7	1	29	0.85	576	64
6 a 7	2	32.3	0.36	696	61
6 a 7	3	30.6	0.13	504	60
6 a 7	4	32.6	0.63	456	59
6 a 7	5	32.6	0.77	480	129
6 a 7	6	33.2	0.66	600	129

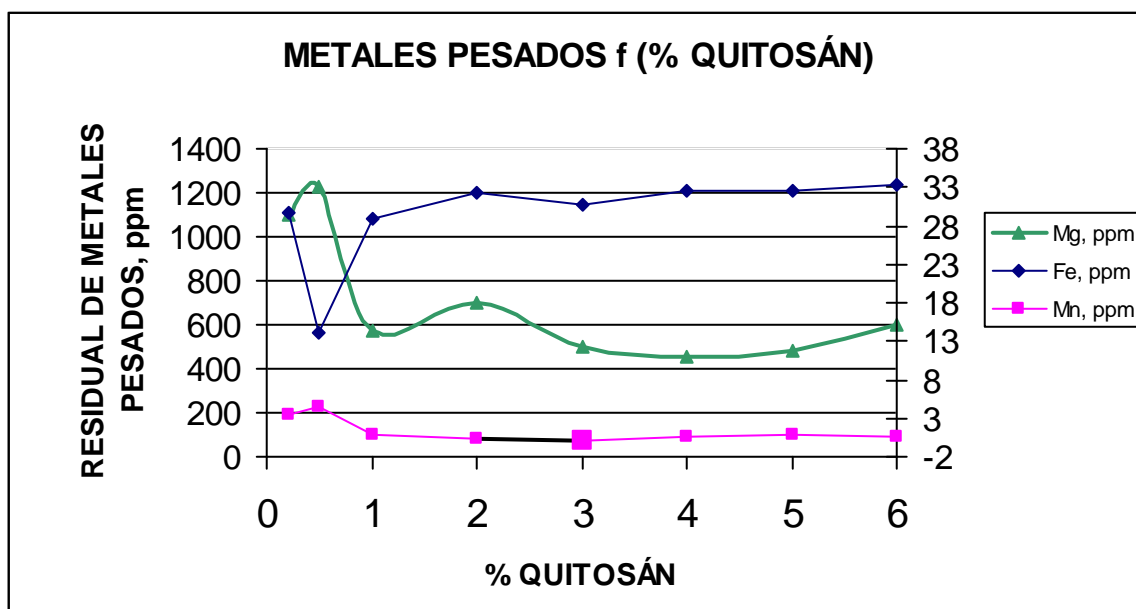
Valores más bajos

Según los datos obtenidos (Tabla 8.6), la cantidad de hierro que más se extrae es al adicionar 0.5 a 3.0 % de la solución de quitosán a pH 6

Para extraer mayor cantidad de manganeso se debe adicionar del 2 a 3% de la solución de quitosán a pH 6.

En el caso del magnesio, el rango de adición adecuado de la solución de quitosán es de 3.0 a 5.0 % a un pH de 6, para este tipo de agua. (Ver gráfico 8.4.)

GRÁFICO 8.4 VARIACIÓN DEL HIERRO, MAGNESIO Y MANGANESO EN FUNCIÓN DEL PORCENTAJE DE QUITOSÁN



Por tanto **para la extracción de la mayor cantidad de metales pesados de este tipo de aguas de reinyección, se aconseja trabajar dentro del rango de 2 a 3% de la solución ácida de quitosán y dentro del pH 6, para no modificar el pH natural de las aguas de formación del campo Libertador Oeste.**

Al tratar con quitosán dentro del rango aconsejado se obtiene una disminución de la cantidad de sólidos suspendidos, de esta manera se trata de enmarcar el agua de reinyección dentro de límites permisibles, minimizando el impacto que tienen éstas sobre el medio en que son descargadas. La alcalinidad permanece casi constante, la dureza cálcica, dureza magnésica y la dureza total están en menor concentración al ser tratadas con la solución de quitosán dentro del rango del 2 al 3%. Por tanto no posee gran cantidad de

carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos el agua de reinyección tratada (Ver tabla 8.7).

Tabla 8.7 Cuantificación de algunas propiedades físico químicas del agua de reinyección al ser tratada con diferentes concentraciones de quitosán

SÓLIDOS SUSP.	ALCALINIDAD ppm CaCO₃	DUREZA MAGNÉSICA ppm CaCO₃	DUREZA CÁLCICA ppm CaCO₃	DUREZA TOTAL ppm CaCO₃	% QUITOSÁN
143	530	3400	11900	15300	0.0
114	560	4600	10000	14600	0.2
143	560	5100	10000	15100	0.5
64	540	2400	11900	14300	1
61	570	2900	10900	13800	2
60	620	2100	10800	12900	3
59	620	1900	12000	13900	4
129	560	2000	11400	13400	5
129	560	2500	10200	12700	6

8.5. RENDIMIENTO DE LA EXTRACCIÓN DE METALES PESADOS (Mn⁺⁺, Mg⁺⁺, Y Fe⁺⁺) DEL AGUA DE REINYECCIÓN UTILIZANDO UNA SOLUCIÓN DE QUITOSÁN

Para obtener el rendimiento del tratamiento de la investigación se utiliza la siguiente ecuación:

$$\% \text{ rendimiento} = \left[\frac{\text{Concentración del metal extraído de aplicar quitosán}}{\text{Concentración del metal antes de aplicar quitosán}} \times 100 \right]$$

Relacionando los valores en ppm del hierro, manganeso y magnesio, antes (Tabla 8.6) y después del tratamiento con 2 y 3 % de la solución de quitosán se obtienen los siguientes rendimientos:

Al aplicar el 2% de una solución ácida de quitosán en el agua de reinyección de la estación Atacapi, se obtiene una extracción del:

- **14.7%** de MAGNESIO
- **57.9%** de HIERRO
- **86.7%** de MANGANESO.

Al aplicar el 3% de una solución ácida de quitosán en el agua de reinyección de la estación Atacapi, se obtiene una extracción del:

- **38.2%** de MAGNESIO
- **60.1%** de HIERRO
- del **95.2%** de MANGANESO.

Tabla 8.8 Cuantificación de algunas propiedades físico químicas del agua de reinyección de Atacapi, antes y después del tratamiento con quitosán.

PARÁMETROS	UNIDAD	ESTACIÓN ATACAPI		
		SIN QUITOSÁN *	2% QUITOSÁN	3% QUITOSÁN
Sólidos suspendidos.	ppm	143.0	61.0	60.0
Dureza cálcica	ppm CaCO ₃	11900	10900	10800
Alcalinidad	ppm CaCO ₃	530	570	620
pH		6.5	6.5	6.5
T	°F	128	-	-
Dureza magnésica	ppm CaCO ₃	3400	2900	2100
Dureza total	ppm CaCO ₃	15300	13800	12900
Calcio (Ca ²⁺)	ppm Ca ²⁺	4760	4360	4320
Magnesio (Mg ²⁺)	ppm Mg ²⁺	816	696	504
Hierro (Fe ²⁺)	ppm Fe ²⁺	76.8	32.3	30.6
Manganeso (Mn ²⁺)	ppm Mn ²⁺	2.7	0.36	0.13

- Muestra de Agua de Reinyección Tomada en el mes de Abril del 2004.

8.6. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS DATOS

Se realiza el análisis estadístico de los resultados obtenidos en la investigación, utilizando diferentes concentraciones de quitosán (Tabla 8.9) y el agua de reinyección de la estación Atacapi del campo Libertador Oeste, de las cuales ya hemos visto su comportamiento físico químico.

Resultados que nos confirma lo ya antes mencionado, en los diferentes valores obtenidos, ya sea de la cantidad de hierro, manganeso y magnesio, que a pequeñas concentraciones de la solución ácida de quitosán, si existen cambios beneficiosos fundamentales en las propiedades físico químicas de las aguas tratadas. Aceptando la hipótesis en el caso del hierro y manganeso, en donde el agua de reinyección del campo libertador Oeste (estación Atacapi) al ser tratada con una solución ácida de quitosán se extrae el 60% o más de hierro y manganeso; en tanto que para el magnesio no se cumple la hipótesis planteada a pesar de tener una buena extracción de este metal del agua tratada.

Además, se ha validado este trabajo en lo que se refiere a su objetivo fundamental, es decir en encontrar un tratamiento adecuado para extraer la mayor cantidad de metales pesados utilizando quitosán.

Tabla 8.9. Datos experimentales de residuales de metales pesados en la estación Atacapi al tratar con quitosán.

ESTACIÓN ATACAPI												
HIERRO, ppm					MANGANESO, ppm				MAGNESIO, ppm			
	1	2	3	PROM.	1	2	3	PROM.	1	2	3	PROM.
Agua FA+ 0.2 %SAQ	29.1	29.5	29.8	29.6	3.5	3.5	3.4	3.50	0	1104	1104.0	1104.0
Agua FA+ 0.5%SAQ	14.0	14.1	14.4	14.2	4.46	0.44	0.45	4.45	1223.0	1224	1224	1224.0
Agua FA+ 1.0%SAQ	28.9	29.1	29.0	29.0	0.85	0.86	0.84	0.85	574.0	578.0	576.0	576.0
Agua FA+ 2.0%SAQ	32.3	32.3	32.4	32.3	0.38	0.34	0.36	0.36	696.0	696.0	696.0	696.0
Agua FA+ 3.0%SAQ	30.7	30.6	30.6	30.6	0.13	0.13	0.13	0.13	500.0	506.0	506.0	504.0
Agua FA+ 4.0%SAQ	32.7	32.4	32.5	32.6	0.64	0.63	0.63	0.63	456.0	455.0	456.0	456.0
Agua FA+ 5.0%SAQ	32.6	32.7	32.5	32.6	0.76	0.77	0.77	0.77	476.0	482.0	481.0	480.0
Agua FA+ 6.0%SAQ	33.2	33.3	33.2	33.2	0.66	0.67	0.65	0.66	600.0	600.0	601.0	600.0
FA= Formación Est. Atacapi												
SAQ= Solución ácida de quitosán.												

GRÁFICO 8.5 VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE HIERRO, MANGANAESO Y MAGNESIO AL SER TRATADOS CON QUITOSÁN

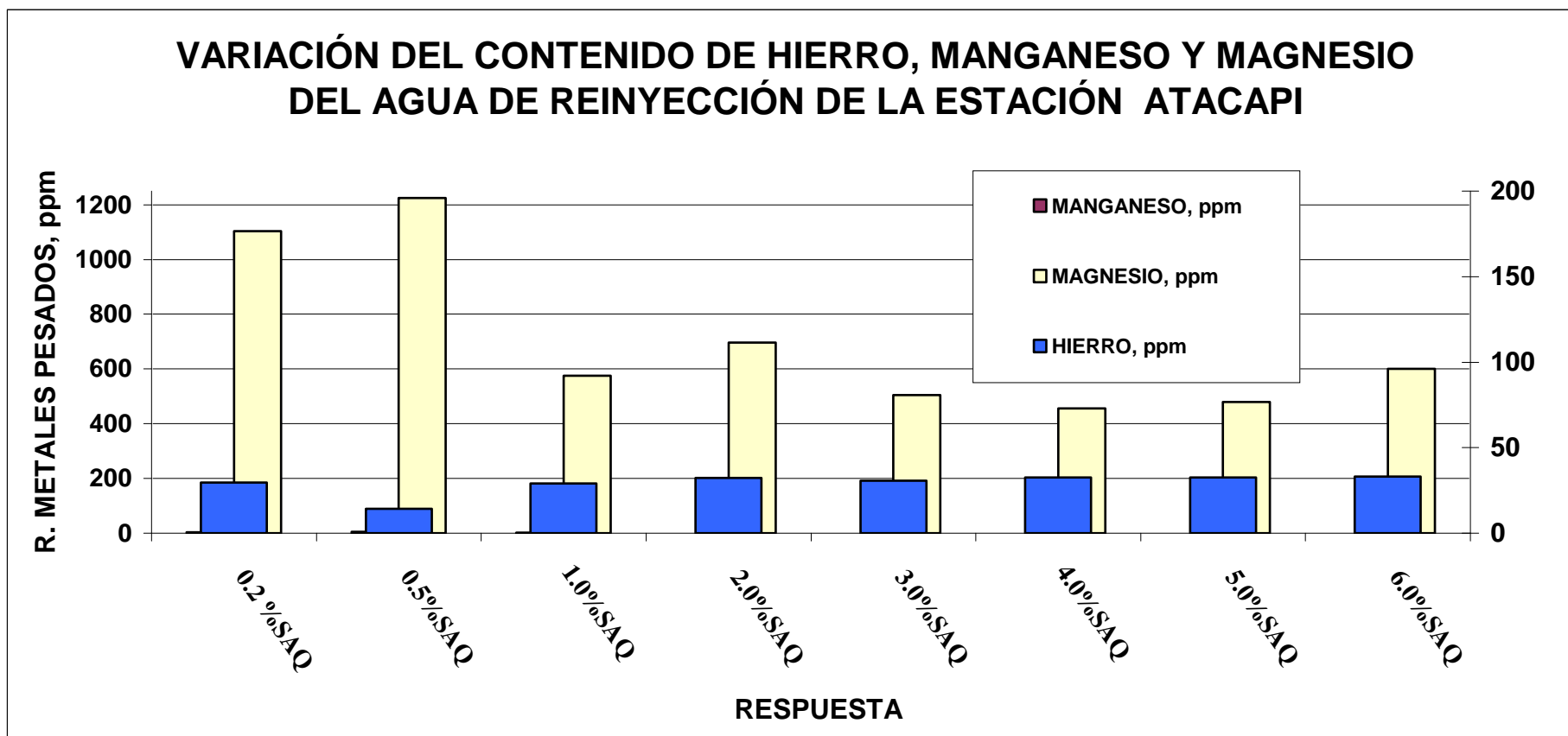


Tabla 8.10. Tratamiento estadístico y comprobación de la hipótesis

	HIERRO			MANGANESO			MAGNESIO		
TRATM.	Nº. OBSVC.		PROMEDIO	Nº. OBSVC.		PROMEDIO	Nº. OBSVC.		PROMEDIO
Agua FA+ 0.2 %SAQ	3.00	88.40	29.63	3.00	10.40	3.47	3.00	2208.00	736.00
Agua FA+ 0.5%SAQ	3.00	42.50	14.23	3.00	5.35	1.78	3.00	3671.00	1223.67
Agua FA+ 1.0%SAQ	3.00	87.00	29.03	3.00	0.84	0.85	3.00	1728.00	576.00
Agua FA+ 2.0%SAQ	3.00	97.00	32.33	3.00	1.08	0.36	3.00	2088.00	696.00
Agua FA+ 3.0%SAQ	3.00	91.90	30.60	3.00	0.39	0.13	3.00	1512.00	504.00
Agua FA+ 4.0%SAQ	3.00	97.60	32.50	3.00	1.90	0.63	3.00	1367.00	455.67
Agua FA+ 5.0%SAQ	3.00	97.80	32.60	3.00	2.30	0.77	3.00	1439.00	479.67
Agua FA+ 6.0%SAQ	3.00	99.70	33.23	3.00	1.98	0.66	3.00	1801.00	600.33
TOTAL	24.00	701.90	234.17	24.00	24.24	8.65	24.00	15814.00	5271.33

MEDIA	29.27	2.06	658.92
D. ESTANDART	6.264094	1.07827	249
NIVEL DE SIGNIFICANCIA	0.005	0.05	0.05
NUMERO DE DATOS, n	8	8	8
TOTAL MUESTRAS OBSV.	24	24	24
VARIANZA	43.11711	43.1171	43.11711

TEST t DE STUDENT, permite constatar la hipótesis

t	-0.966753323	
t*	3.5	-3.5
DECISIÓN.	ACEPTA	

2.395463384
3.5 3.5
ACEPTA

3.5

3.533156283
3.5 -3.5
RECHAZA

8.7. ANÁLISIS COMPARATIVO DEL MÉTODO UTILIZADO EN ESTA INVESTIGACIÓN CON OTROS, PARA EXTRAER METALES Y TRATAR AGUAS RESIDUALES

Es necesario realizar un análisis comparativo entre los métodos más utilizados para el tratamiento de aguas industriales y el aplicado en esta investigación; el tratamiento del agua de reinyección resultante de la explotación y producción de crudo con la solución de quitosán es experimental e innovador, pues en la actualidad las propiedades y características que posee el quitosán están siendo aplicadas en las áreas de la medicina, cosmética, etc. y en este caso en el área ambiental con resultados alentadores.

El proceso de ósmosis inversa, intercambio iónico y electrodiálisis, necesitan un pretratamiento, en el cual eliminan partículas coloidales, moléculas altamente oxidantes, se debe tener una baja dureza y baja cantidad de cloro el agua a ser tratada; pues en la ósmosis inversa y en la electrodiálisis se taponan las membranas haciendo que el método falle, en tanto que en el intercambio iónico las resinas utilizadas sólo actuarán como filtros, perdiendo su actividad y se llegarán a tapar. Los métodos indicados anteriormente son altamente selectivos y sensibles, presentan un rendimiento del 90-99% (ver tabla 8.11, 8.12 y 8.13).

La coagulación/floculación solo necesita una filtración previa antes de añadir las sales coagulantes, se extrae todas las partículas coloidales las cuales oscilan de tamaño entre $1\mu\text{m}$ y 0.2μ ; teniendo en cuenta la velocidad y el tiempo de agitación se obtiene excelentes resultados (ver tabla 8.4).

Tabla 8. 11. Ventajas y desventajas que presenta la ósmosis inversa

Método	Material	Extrae	Ventajas	Desventajas
Ósmosis inversa. Trata de 568 – 557 L/d	Membranas semipermeables de acetato de celulosa y compuestos de poliamidas.	S. disueltos. Orgánicos Pirógenos Coloides Virus y bacterias	Extrae TDS del 95 al 99%. Elimina el 99% de bacterias. Retira del agua partículas finas < a 1 micra.	Requiere presión. Hay que mantener la permeabilidad de la membrana. El agua debe tener baja dureza. Las aguas a tratar deben tener baja salinidad.

Tabla 8.12. Ventajas y desventajas que presenta la electrodiálisis

Método	Material	Extrae	Ventajas	Desventajas
Electrodiálisis	Lote de membranas alternas catiónicas y aniónicas que retiene los iones a extraerse.	Extrae iones selectivos en función de su índice de movilidad y de la concentración de equilibrio de los metales. Reduce o aumenta la concentración de electrolitos de una disolución	Es un método de ion selectivo y automatizado. Recuperación de ácidos y bases, aminoácidos, etc. de soluciones muy salinas (5 000 ppm). Recupera valiosos metales. Desalinización de efluentes residuales industriales y urbanos. Desmineralización del plasma sanguíneo, etc.	Requiere una corriente eléctrica Presenta una eficiencia de 20-25%, con un tiempo de residencia de 10-20s de los iones a transferir Necesita un pretratamiento el agua para eliminar sustancias oxidantes como hierro, manganeso y sólidos. Debe limpiarse periódica de las membranas invirtiendo la polaridad del campo eléctrico. Se taponan los poros de las membranas en presencia de oxidantes (< 0.3mg/L).

TDS: Sólidos totales disueltos.

Tabla 8.13. Ventajas y desventajas que presenta el intercambio iónico

	Material	Extrae	Ventajas	Desventajas
Intercambio Iónico (II). Trata de 15-1000 kg/m³	Resinas de intercambio iónico, son esferas plásticas a base de estireno y divinilbenceno (DVB). Pueden ser gelatinosas o macroporosas. Utilizamos también la zeolita.	Extrae iones de la misma carga que los iones de las resinas. Elimina las impurezas iónicas. Produce suavización, desalcalinización, desmineralización, control de contaminantes, pulición de condensados, etc.	Las resinas de intercambio iónico, presentan una alta capacidad para los iones que se encuentran en bajas concentraciones. Las resinas son estables y se regeneran fácilmente. La temperatura no afecta. Presentan alta selectividad.	Las esferas de la resina deben tener tamaño uniforme que varia entre 16 y 50 “USMesh” y sus sitios activos deben ser permanentes. El agua a tratar debe estar libre de turbidez y sustancias orgánicas, los sulfatos menores a 120mg/L y con bajos niveles de Fe porque la resina se tapan. Ocurre el efecto de competencia entre iones. Difícil reciclar el agua residual, es una solución saturada de sales. Se extrae especialmente Ca y Mg.

Tabla 8.14. Ventajas y desventajas que presenta la coagulación y floculación

Método	Material	Extrae	Ventajas	Desventajas
<p>Coagulación</p> <p>y</p> <p>Floculación</p> <p>Son pasos seguidos.</p>	<p>Son sales de aluminio o hierro.</p> <p>Generalmente se aplica sulfato de aluminio o cloruro férrico y polímeros catiónicos para mejorar los resultados.</p>	<p>Sólidos disueltos o partículas coloidales que oscilan de tamaño entre $1\mu\text{m}$ y $0.2\mu\text{m}$.</p>	<p>No necesita una microfiltración.</p> <p>Neutraliza la carga eléctrica del coloide, anulando la carga electrostática, produciendo partículas de mayor tamaño.</p> <p>Se extrae los microflóculos en la coagulación y flóculos en la floculación por sedimentación.</p> <p>Se trata aguas muy turbias y coloreadas.</p> <p>El pH de trabajo es amplio.</p>	<p>En la coagulación debe darse una difusión rápida del coagulante en el agua, utilizando agitación rápida en el orden de 1 a 3 min.</p> <p>La floculación necesita una agitación lenta, uniéndose los microflóculos, los cuales alcanzan la densidad y cohesión adecuada, sino los flóculos rotos son difíciles de retornar a su tamaño inicial, necesitando adicionalmente un coadyuvante.</p> <p>Generan flóculos muy densos y difíciles de tratar y se pueden convertir en residuos peligrosos</p>

Sabiendo las ventajas, desventajas, alcances y rendimiento de la ósmosis inversa, de la electrodiálisis y la floculación/coagulación, se puede determinar que tan buenos resultados se ha obtenido al tratar el agua de reinyección del campo Libertador Oeste para extraer metales pesados (hierro, manganeso y magnesio).

El método utilizado en esta investigación presenta muchas ventajas, pues el quitosán actúa como floculante, eliminando las partículas coloidales; además actúa como quelante formando complejos con los metales pesados, absorbiéndolos en diferentes grados dependiendo del tipo de metal, de la carga electrostática que posee; El agua de reinyección presenta aceite residual y como sabemos el quitosán es encapsulador de grasas y aceites (Ver tabla 8.15).

El complejo formado por el quitosán y el metal es fácilmente separable al cambiar el pH a básico, regenerándose el quitosán, el cual puede ser reutilizado y no pasa a ser un sólido residual peligroso difícil de tratar y además el metal libre se extrae, el cual se aplica en la industria metalúrgica, etc.

El quitosán es de fácil adquisición, pues a nivel comercial se vende por la gran cantidad de propiedades y aplicaciones que presenta y lo más importante es que se lo puede extraer y obtener de cáscara de camarón de los caparzones de los crustáceos, que son residuos contaminantes en ciertos lugares donde se exporta camarones, conchas, ostiones, cangrejos, etc. Estos residuos tienen un alto porcentaje de quitina, el segundo polímero más abundante en la naturaleza, y como mencionamos en los capítulos anteriores la quitina es el precursor del quitosán

Tabla 8.15. Ventajas y desventajas que presenta la extracción con quitosán

Método	Material	Extrae	Ventajas	Desventajas
Extracción con solución ácida de quitosán.	Solución al 3% de quitosán en ácido acético al 3%.	Metales pesados: Fe del 58-60% Mg del 15-38% Mn del 87-95% Residual de aceite. Partículas coloidales.	Forma complejos con los metales, extrayéndose por sedimentación. Encapsula la grasa y aceite. Se recupera el quitosán y el metal al cambiar a pH básico, reutilizando el quitosán y obteniendo el metal puro, listo para otras aplicaciones. Se aplica al agua con alto contenido de salinidad.	Es un método en estudio en los países desarrollados y todavía necesitamos pulir más su aplicación en el Ecuador.

8.8 COTIZACIONES DE LOS MÉTODOS MÁS UTILIZADOS PARA EXTRAER LOS METALES PESADOS

A más de comparar las cualidades, beneficios y limitaciones de las ósmosis inversa, de la electrodiálisis y la floculación/coagulación frente al tratamiento con una solución de quitosán, es necesario analizar desde el punto económico para ver cuan factible es aplicar nuestro trabajo de investigación a nivel de campo.

Se ha realizado una serie de cotizaciones a empresas nacionales y extranjeras, pues como sabemos países como España, México, Argentina, etc., se encuentran mucho más avanzados tecnológicamente; En las tablas 8.16 a 8.19 observamos cotizaciones de empresas como Quimipac S. A. Ecuatoriana, Tecnología Colibrí S. A., Aquarent,S.A, Aqua Purification Systems empresas Mexicanas, Ispana empresa Argentina, Grupo Heineken empresa Española de Valencia y Corporation Kylan empresa Mexicana.

Tabla 8.16 Cotización de planta purificadora y equipo de ósmosis inversa

Método	Empresa	Capacidad	Costo (\$)	Propiedades y Alcance
Ósmosis inversa.	Tecnología Colibrí S.A.	Equipo purificador de agua produce desde 133 Lpd*	18 000,00 + IVA	Posee filtro para sedimentos, filtros de carbón activado, membrana semipermeable, y luz ultravioleta.
	Aquarent,S.A.	Planta purificadora * 100GFV, trata 19375 Lpd en 10 h de trabajo.	43,000.00 + IVA	Posee filtro de lecho profundo 13’’x54’’, de carbón activado, planta de fibra de vidrio, posee esterilizador ultravioleta, etc.
	Aqua Purification Systems	Planta* paquete en acero inoxidable AQUA800; posee una capacidad de 2000L por hora o 4000 L en 8 horas de trabajo.	37 500.00 + 15% de IVA.	Posee filtros de lecho fundido, de carbón activado, microfiltro, esterilizador por luz ultravioleta, equipo generador de ozono

Lpd = litros por día *Plantas que no poseen trabajo continuo. EL FLETE DEL EQUIPO VA POR CUENTA DEL CLIENTE.

Continuación:

Método	Empresa	Sustancias	Costos (\$)	Características
<p>Ósmosis Inversa</p>	<p>Ispana (Argentina)</p>	<p>Módulo constituido por membrana semipermeable, el soporte semipermeable y el colector de líquido perneado. Se aplica una presión de 14 a 65 atm</p> <p>Membrana de acetato de celulosa y poliamidas , asimétrica, de alto poder separador, con capa densa microporosa, con capa soporte esponjosa de poros, de diferentes materiales poliméricos</p>	<p>Puede variar mucho según la instalación, el caudal tratado, etc. Se tiene un costo estimado de 0.0004\$/L de agua a tratar.</p>	<p>La Planta de tratamiento consta de tres secciones:</p> <p>Sección pretratamiento, aquí se elimina sustancias incrustantes, se realiza una oxidación previa.</p> <p>Sección de sistema hidráulico y de bombeo, aquí se provee la presión necesaria para un caudal adecuado.</p> <p>Sección modular o separador, son conjunto de módulos ordenados para obtener una producción determinada, rendimiento del 95 a 99%.</p>

Tabla 8.17 Cotización de planta de electrodiálisis

Método	Compañía	Capacidad	Costos (\$)	Características.
Electrodiálisis	Grupo Heineken (Valencia)	Planta electrodiálisis 6500000 L/día	0.0006\$/L	Presenta alto costo por el gasto de electricidad, posee un rendimiento del >99% Se utiliza más para sistemas pequeños de tratamiento donde se desea obtener excelentes resultados.

Tabla 8.18. Cotización del tratamiento del agua utilizando el intercambio iónico

Método	Empresa	Sustancias	Costos (\$)	Características.
Intercambio Iónico.	Ispana (Argentina)	Resinas iónicas de poliestireno, se regeneran con cloruro de sodio. Planta de intercambio iónico	Resina costo 7.1 \$/L 0.0004\$/L de agua a tratar.	Unidad intercambiadora de aniones de base fuerte de tipoII, Reduce los metales de un 95 a 97%, la regeneración del medio se calcula en 160 g de sal por litro de resina.

Tabla 8.19. Cotización del tratamiento del agua utilizando un coagulante y floculante

Método	Empresa	Sustancias	Costo (\$)	Dosis Aplicable
Coagulación y Floculación.	Ispana (Argentina)	FeSO ₄ .7H ₂ O	28\$/kg.	30-40 mg/L*
		Al ₂ (SO ₄) ₃ .7H ₂ O	28\$/kg.	100 mg/L*
		Resinas	28\$/kg.	
	Quimipac S.A. (Ecuatoriana)	FeSO ₄ .7H ₂ O	9\$/L	

* Aguas con contenido de metales de 2-3 mg/L.

Tomando en cuenta la cotización que se obtuvo de la empresa Ispana, el floculante cuesta 28 dólares el kilogramo y que la dosificación es de 30-40 mg/L para aguas con un contenido de metales de 2-3 mg/L; por tanto para el agua de reinyección que estamos tratando que el contenido de metales es de 640 mg/L (tomando en cuenta el contenido de Mg, por ser la concentración más alta) se necesitara 8 533.0 mg/L de floculante, tomando en cuenta una dosis de 40 mg/L; por tanto el **tratamiento cuesta 0.24\$/L**

Tabla 8.20. Cotización del tratamiento del agua utilizando quitosán comercial y obtenido en la investigación

Método	Empresa	Sustancias	Costo (\$)	Dosis Aplicable y Características
Extracción con solución ácida de quitosán.	Corporación Kylan	Quitosán comercial, pureza el 90%.	4.4 \$/Kg	
	Planta de tratamiento con Quitosán obtenido en la investigación (pureza el 80%)	Solución de quitosán al 3% en ácido acético al 3%, preparada con Quitosán con una al pureza el 80%.	9 051.71 \$/Kg y 3.999\$/m ³ o 0.000039\$/L	2-3% de una solución de quitosán Planta consta de : Sección de filtrado Sección de tratamiento con quitosán Sección de Control de calidad de las aguas Sección de recuperación del metal y el quitosán. Con un rendimiento del Fe del 58-60%, Mg del 15-38% y Mn del 87-95%

Como se determina en la tabla 8.21 y se visualiza mejor en el gráfico 8.5 los tratamientos más económicos para aguas industriales son el de ósmosis inversa, intercambio iónico y el tratamiento con quitosán, pero los dos primeros necesitan un pre-tratamiento como: ablandar el agua, eliminar compuestos oxidantes, eliminar los sólidos suspendidos, etc. y esto implica costos adicionales aunque son métodos muy sensibles con buenos rendimientos. El tratamiento con electrodiálisis, es un poco más costoso que los anteriores pues necesita electricidad y un pretratamiento, se utiliza en aplicaciones específicas.

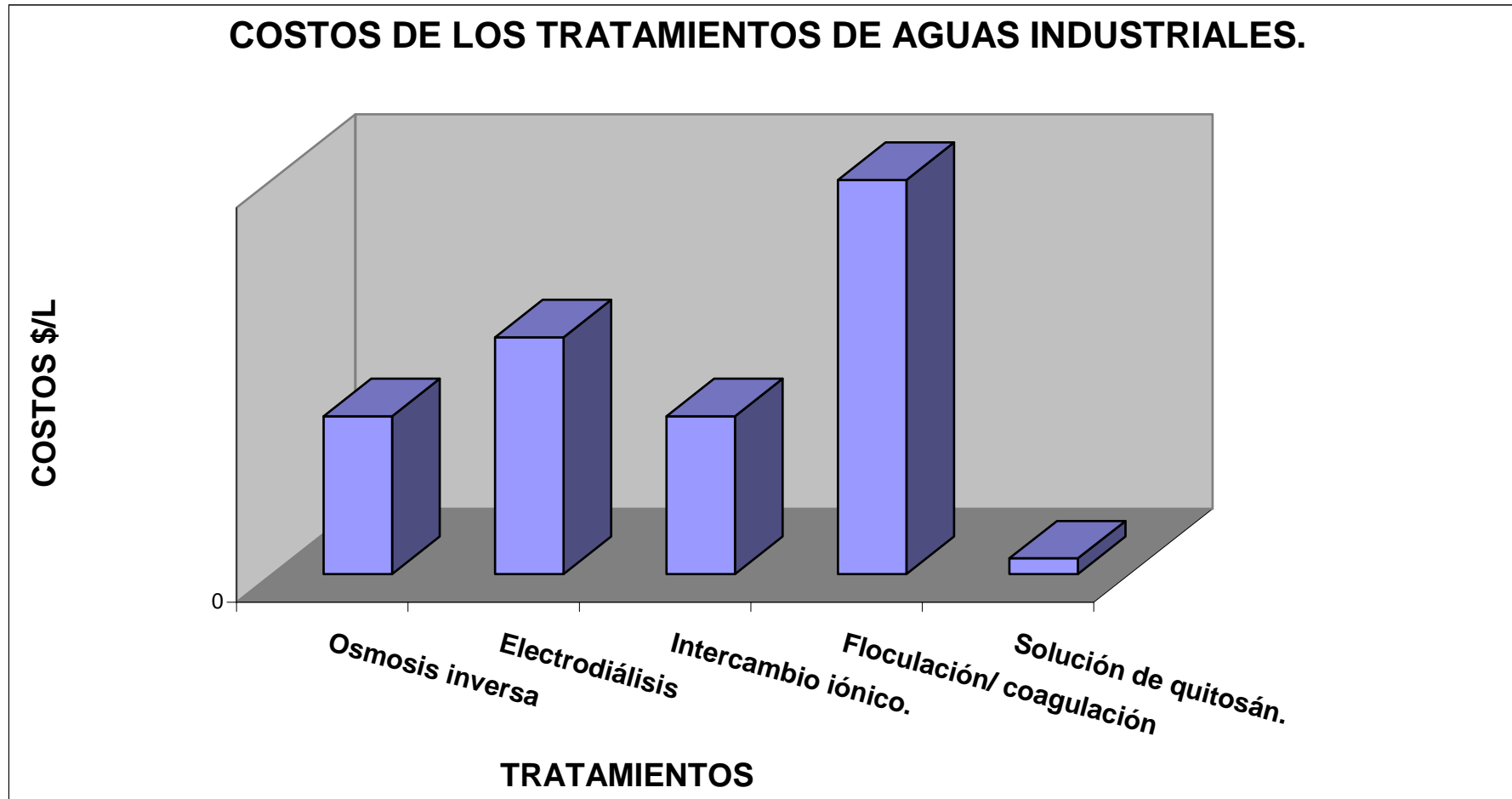
Por último tenemos los floculantes y coagulantes con un costo de 0.24 dólares por litro de agua, aunque es un método fácil de aplicar ya que depende principalmente del grado y tiempo de agitación para obtener buenos resultados.

Con todo lo mencionado anteriormente se puede decir que el mejor método encontrado para este tipo de aguas petroleras, es aplicando quitosán, sin ningún pretratamiento adicional y con buenos rendimientos.

Tabla 8.21. Cuadro comparativo de costos de los diferentes tratamientos analizados

Tratamiento	Costo (\$/L)
Ósmosis inversa	0.0004
Electrodiálisis	0.0006
Intercambio iónico.	0.0004
Floculación/ coagulación	0.24
Solución de quitosán.	0.000039

GRAFICO 8.6 COMPARACIÓN DE COSTOS DE LOS DIFERENTES TRATAMIENTOS DE AGUAS INDUSTRIALES MAS UTILIZADOS EN LA ACTUALIDAD



9. CONCLUSIONES

1. Realizando un seguimiento de las propiedades físico-químicas incluido los metales pesados de las aguas de reinyección del campo Libertador Oeste, desde mayo a diciembre del 2003, no se da una variación significativa. Por tanto se podría decir que los sistemas de reinyección de agua son estables.
2. Aplicando el proceso de extracción y purificación de la quitina y quitosán, desarrollada por la Corporation Kylan, se obtiene el quitosán con un 80.0% de pureza, el cual es aplicado en el tratamiento de las aguas de reinyección en la presente investigación.
3. El rango óptimo de aplicación para extraer mayor cantidad de metales pesados al aplicar la solución de ácida de quitosán en el agua de reinyección del campo Libertador Oeste, es del 2 al 3%, con un rendimiento para el hierro del 57.90 al 60.16%; magnesio del 14.70 al 38.20% y la mejor extracción que es del manganeso con un rendimiento del 86,70 al 95,20 %.
4. Después de haber realizado una evaluación económica del proyecto de investigación aplicado en esta tesis, se determina que es factible y rentable, con un VPN (valor presente neto) positivo y con un TIR (tasa interna de retorno) de 16.373%.

10. RECOMENDACIONES

- Sería ideal aplicar esta investigación en el campo petrolero, tomando conciencia del efecto tóxico y el bajo nivel de degradación de los metales pesados, al encontrarse en concentraciones fuera del rango permisible para los seres vivos y el ambiente.
- Continuar con el estudio, perfeccionando este sistema de extracción, además se puede aplicar para mejorar la calidad no solamente de las aguas de reinyección sino también en aguas industriales, mineras, y domésticas.
- El quitosán no sólo tiene la capacidad para extraer los metales pesados sino que también mejoran otras propiedades del agua de reinyección, tales como la cantidad de sólidos suspendidos, alcalinidad, dureza cálcica y total, el color y la cantidad de aceite; tratando de enmarcar el agua dentro de los límites permisibles para que al ser vertida no sea un potencial contaminante.

11. BIBLIOGRAFÍA

1. Aguamarket., Diccionario del agua, Electrodiálisis.,2004,
<http://www.aguamarket.com>
2. Aldaz A., Electrodiálisis., Universidad de Alicante., Unidad de desarrollo experimental y planta piloto., 2004. e-mail aldaz@ua.es
3. Arguello S, Aprovechamiento de la quitina y quitosán., Cuba., 2004,
<http://evven.su.com/text/sobre-chitin-y-quitosan.htm>
4. ASTM., Annual Book of ASTM standards.- Normas internacionales ., 2003.,
Vol 04.03. 1146-1150 p
5. Avilla J., Biotecnología., 2005 [www./b.rpi.edu/dept/chem-eneg/biotech-
viron/spanish/cama.htm](http://www.b.rpi.edu/dept/chem-eneg/biotech-viron/spanish/cama.htm)
6. Ayres G., Análisis Químico Cuantitativo., copyright© 1970., Segunda edición., impreso en México; 115-145 p
7. Baca Urbina G., Evaluación de proyectos., UPIICSA instituto Politécnico nacional., 2000., Cuarta edición. Impreso en México. 10-209p
8. Bamgay M., Mixed bed exchangers, basic chemical engineering, 1989., 10-25p
9. Benalcázar E., Curso operaciones de producción de petróleo en superficie., 2003., Tomo I., 12-32 p

10. Benalcázar E., Curso operaciones de producción de petróleo en superficie., 2003., Tomo II., 1-150 p
11. Bonatura., Ósmosis inversa., 2004., biblioteca virtual;
<http://www.bautura.com/>.
12. Celdas Molina M., Preparación y evaluación de proyectos, 1991., Manual práctico., Tercera edición., Publicaciones “H”., Editado por: el centro de investigación de la Escuela de Comercio Exterior Universidad Tecnológica Equinoccial., 1-181 p
13. Cuenca F., Coagulación y floculación de contaminantes del agua., 2005., Publicación en “Ciencia abierta de la Universidad de Chile”.
<http://cabierta.uchile.d/revista/15/revisi3nes/i/hpi/hi.htm>
14. Chic3n L., Metales pesados en lodos de aguas residuales de origen urbano y aplicaci3n de lodos dirigidos como mejoradores del suelo., 2000-2003., Trabajo de investigaci3n., Programa de doctorado en investigaci3n ambiental de la Universidad de Málaga
15. Corrales P., Metales Pesados y su toxicidad, 2004.
<http://www.es/users/higrieros/mam/MAM7.htm>
16. Ecuador-online., Provincia de Sucumbíos., Copyright© 1999., Servida @hoy.com

17. Empresa Agua pura., Equipos de tratamiento de agua., 2004.,
www.aguapurificación.com/resinas-de-intercambio-iónico.htm.
18. Empresa Dona Mariana productos cosméticos Ltda., Tesis de eficiencia referente a principios activos., 1983., Pathan (Brasil)
www.previous.com.br/m-pro-capilar.1.htm.
19. Empresa Polymar., Quitosán y sus aplicaciones.,2004., www.polymar.com.
20. EPA; Agenda de protección ambiental, 2002
<http://www.es/info/crismine/geologia/mineria/mineria.toxicidad.htm>
21. EPA., Agenda de protección ambiental., 2002.,
<http://www.es/info/crismine/geologia/mineria/toxicología.htm>
22. EPA., Límite de Toxicidad,2001., :
<http://h2osparc.wq.ncsu.edu/info/wetlanda/wetloss.html>
23. FUNDACIÓN NATURA., Potencial impacto ambiental de las Industrias en el Ecuador., 1991., Explotación preliminar y soluciones., Quito, Edunat III. 5 -588 p.
24. Gonzáles V, Guerrero C, Ortiz U., Estructura química y compatibilidad de poliamidas con quitina y quitosán., 2004.,
http://www.uanl.mx/publicaciones/ciencia-uanl/vol5/1/pdfs/estruc_quimica.pdf.

25. Gonzáles G., Métodos estadísticos de diseño experimental., 1985., Segunda edición., Universidad Central del Ecuador; 159-227 p
26. HACH., Manual del espectrofotómetro HACH DR/2500., Adoptado por el método estándar para análisis de agua y aguas residuales, 2003., aprobado por la USEPA, 30-52 p
27. HACH., Manual del titulador automático HACH., Adoptado por el método estándar para análisis de agua y aguas residuales., 2001., aprobado por la USEPA;15-30 y 45-52 p
28. Hann J., Water quality characteristics of Hazardous materials. 1974., Enviro. End. Div., Texas A&m, vol.3.. 1-5p., <http://www.lenntech.com/espanol/formulario-de-consulta.htm>
29. Holding B.V., Agua residual & purificación del aire. 1998.,Rotterdamseweg 402 M. 20-23 p.
30. Hunt D. y Johnson C., Sistema de Gestión Ambiental., 1998., Serie McGraw-Hill de Management., Impreso en Colombia,42-49 p.
31. Industria Agua pura., Ósmosis inversa., 2005., www.gratiswed.com/agua_purificada2/ósmosis2.htm
32. Industria Poseidón., Quitosán absorbente de grasas y metales pesados., México 2002., www.poseidon.com.mx., correo chitofiber@mirealbox

33. Jiménez A, Intercambio Iónico., 2004.
<http://www.biotechnolocus.com/articulos/remocióndesolidos.htm>
34. Kylan Buletin., Moretex chemical products ., 1958., Inc., México, second edition, 24-29 p
35. Kirk E. Raymond., Enciclopedia de tecnología química., México, 1963 ., Tomo XIII. Primera edición., 425-431 p
36. KIRK E. Raymond., Enciclopedia de tecnología química., Tomo XII Primera edición. México, 1963., 555-561 p
37. Kemmer F., Manual del agua, su naturaleza, tratamiento y aplicaciones., 1971., NALCO. Nueva Cork., Tomo I. capítulo 1-12. y tomo II. Capítulo 31.
38. Laottss., Floculación-coagulación en el proceso de tratamiento de agua residuales., 2001., <http://usuario.lycos.es/drinkingwater/coagulación-floculación.htm/15/revisiónes/i/hpi/hi.htm>.
39. Lenntech., Electrodiálisis., 2004., [hppt://www.lenntech.com/español/ques-es-electrodialisis.htm](http://www.lenntech.com/español/ques-es-electrodialisis.htm).
40. Lenntech., metal pesado., Mayo 2003.,
<http://www.lenntech.com/espanol/tabla-periodica/Fe.htm>
41. Lenntech., Ósmosis inversa., 2002., [hppt://www.lenntech.com/español/ques-es-osmosis-invesa.htm](http://www.lenntech.com/español/ques-es-osmosis-invesa.htm).

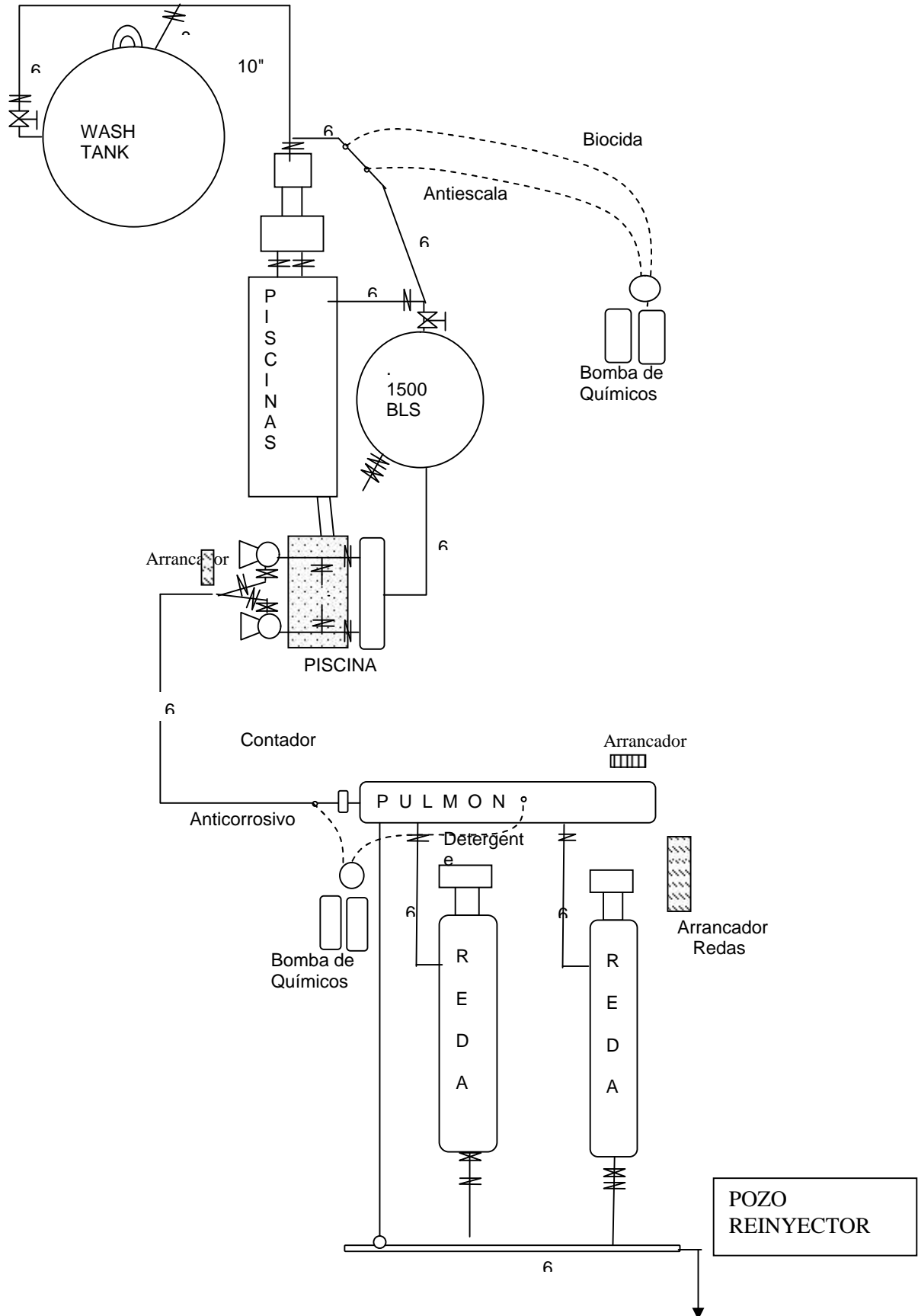
42. Lon Mathias., Quitina y quitosán., 1995., <http://evven.5u.com/text/sobre-chitin-y-quitosan.htm>
43. Ministerio de Turismo del Ecuador, 2001., más información llamar al 1 800-00-4887. [http:// ministerioturismoecuador.com](http://ministerioturismoecuador.com)
44. Miranda P., La quitina y su potencial industrial., 2000., Periodismo de ciencia y tecnología .
<http://www.invdes.com.mx/suplemento/anterioes/noviemb>.
45. Muñoz C, Torres E, Maldonado F, Castro M, Vásquez M., Una historia desconocida del petróleo., Junio 2002., Una producción de unidad de relaciones institucionales de Petroecuador., impresiones: Senefelder., 25-40 p
46. Murria R, Spiegel.- Estadística Shaum., México.-1991., Segunda Edición., Impreso en. 35-48 p
47. Nemerón, N. L., Aguas residuales industriales: Teorías, aplicaciones y tratamientos., Madrid 1980., Ediciones H Blume., 10-28 p
48. Normas Ecuatorianas INEN 2 168:98 calidad del agua, muestreo y conservación de muestras. 2002., 1-6 p
49. Normas Ecuatorianas INEN 2 176:98 calidad del agua, muestreo y técnica de muestreo. 20002., 1-6 p

50. Patton Ch., Applied Water Technology., September 1995., Campbell Petroleum Series., Ist Printing., Texas., Second Edition., 20-130 p
51. Petroecuador., El petróleo en el Ecuador., Mayo 2001., Una producción de unidad de relaciones institucionales de Petroecuador., Impresiones: Senefelder., 20-32 p
52. PETROECUADOR, El Petróleo en el Ecuador, su historia y su potencia en la economía nacional., Mayo 2002., 5-25 p
53. Petroindustrial., Hoja diaria de producción. Campo libertador oeste., mayo – octubre, 2004
54. Petroproducción., explotación, producción y transporte de crudo en el Ecuador., junio 2002., Impresiones: Senefelder., Una producción de unidad de relaciones institucionales de Petroecuador., 1-10 p
55. ProMinent Dosiertechnik., Ósmosis Inversa., Febrero 03, 2004., El estándar de los profesionales en tratamientos., <http://www.miagua.com>.
56. Quimipac. Aguas de reinyección y su tratamiento químico., Octubre 2002. 10-53 p
57. Ramos I., Producción de *Pleurotus ostreatus var. florida* sobre residuales de cacao., Riobamba., 1999., Tesis de grado., ESPOCH
58. Registro oficial., Tribunal Constitucional., Quito, 13 de Febrero del 2001 ., Tomo II., Editorial Nacional.,– N° 265., 34 p

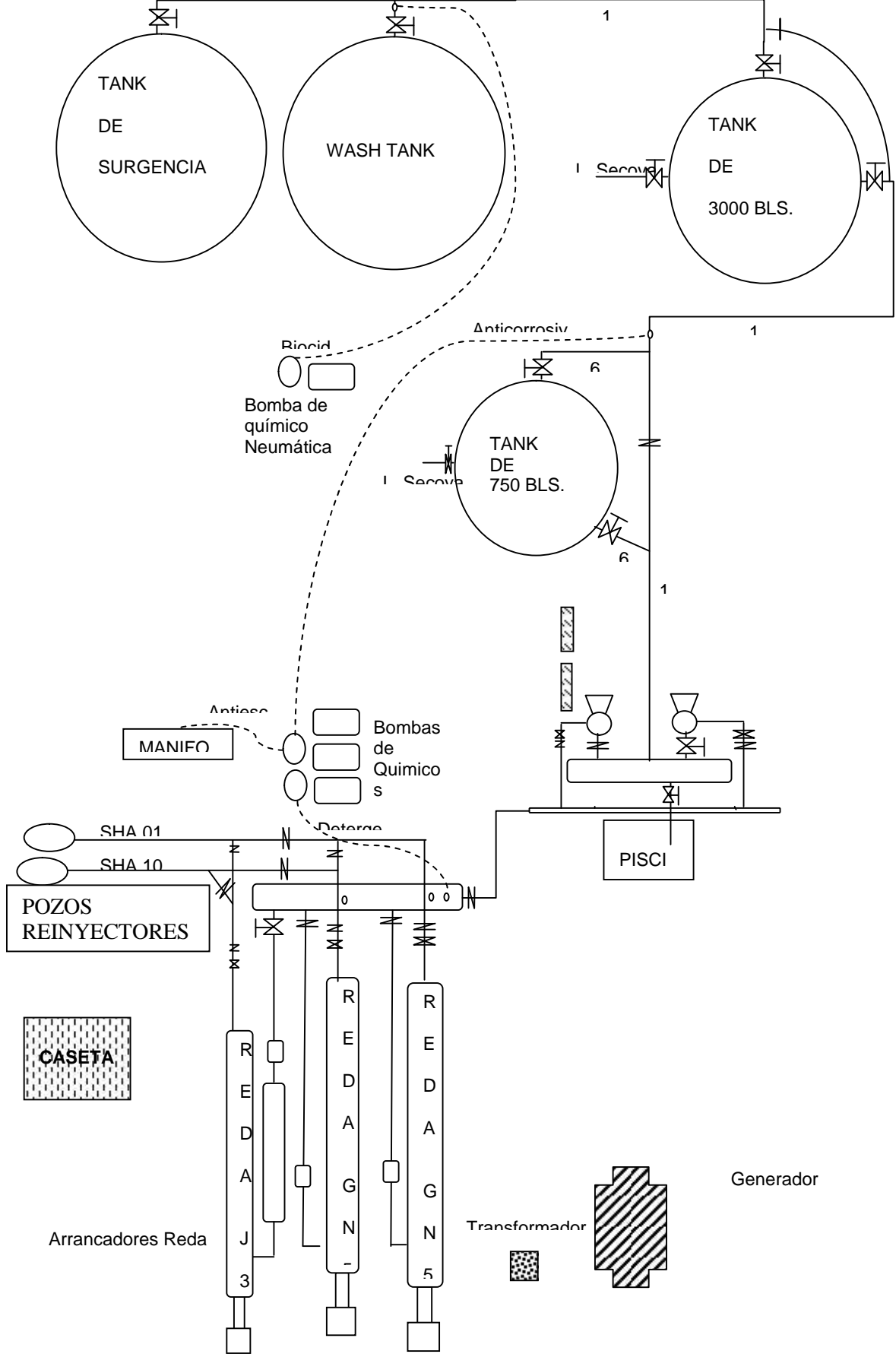
59. Representations Stanhope-Seta., Quality control instruments for the petroleum and other industries. 1984., 105-107 p
60. Ruza, E.F., San J.M., Tratado de medio ambiente. 1998., Tomo I y II., Edi. E.R. Lafer. 437p
61. Salinas J., Polímeros y sus Aplicaciones., 2002., Departamento de vinculación y gestión tecnológica del instituto Tecnológico de la ciudad de Madero., 1-20 p
62. Sanz M., Tratado de medio ambiente., 1975, Tomo I. Edición E. R. Madrid Lafer.- 473 p
63. Thakur G., Setter A., Integrated waterflood asset management , Penn well. Tulsa 1998. 34-52 p
64. Maurts la Riviere, J. W., UNESCO. El agua, esa maravilla., 1985., El correo, XXVIII.-. Investigación y ciencia, N° 158 : 54-62 p
65. Velásquez Láres C. Algunos usos del quitosán en sistemas acuosos., Abril 2003II Escuela Iberoamericana celebrada en Mérida (Venezuela)
66. Revista Iberoamericana de polímero., Octubre del 2002. Volumen 4., <http://www.ehu.es.revibepol/pdf/abr03>
67. Yaulema F., Gestión ambiental., Riobamba., 2001., 1 - 24p.

ANEXOS

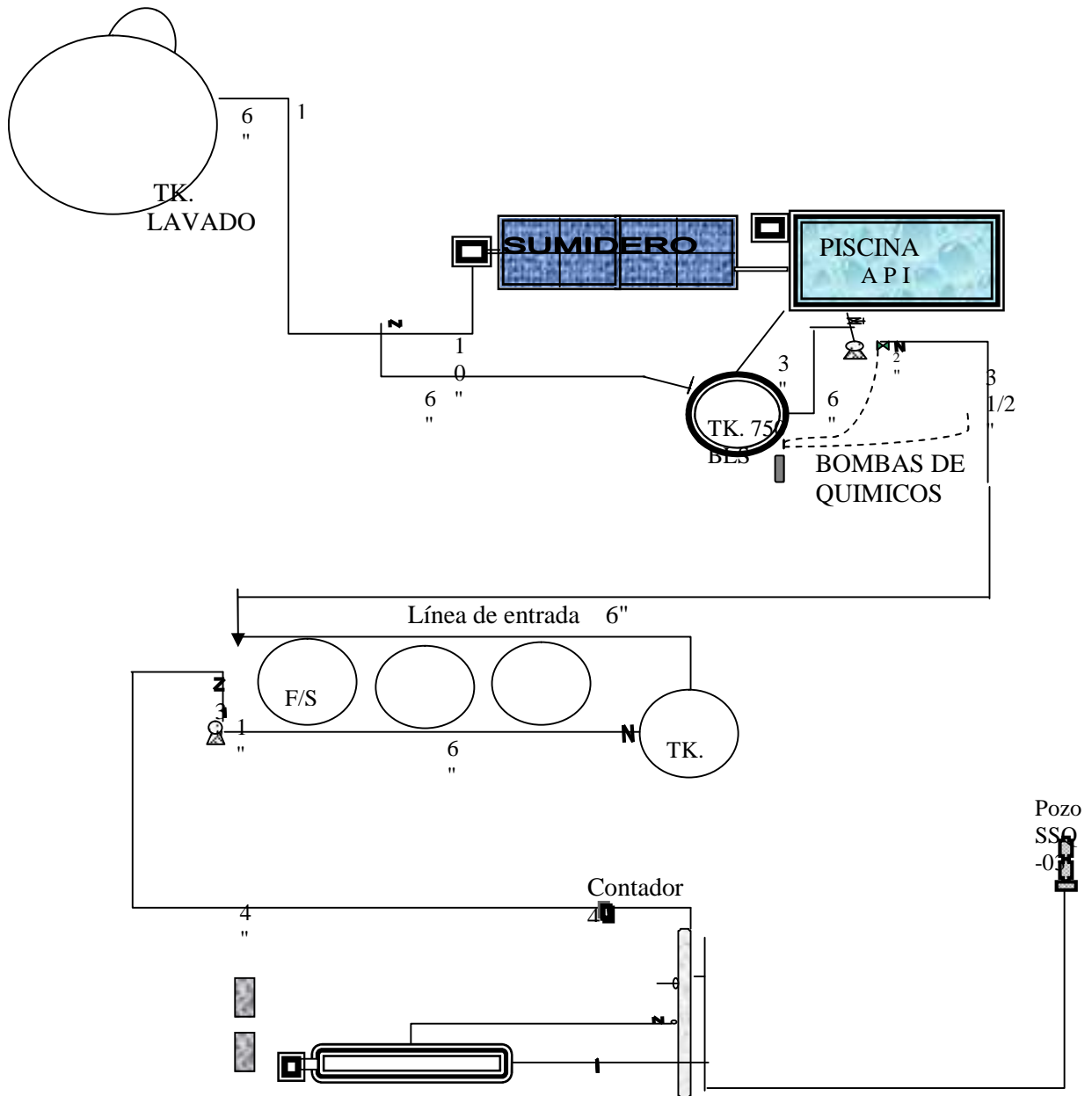
ANEXO 1 a.- ESQUEMA DEL SISTEMA DE REINYECCIÓN, ESTACIÓN PICNINCHA.



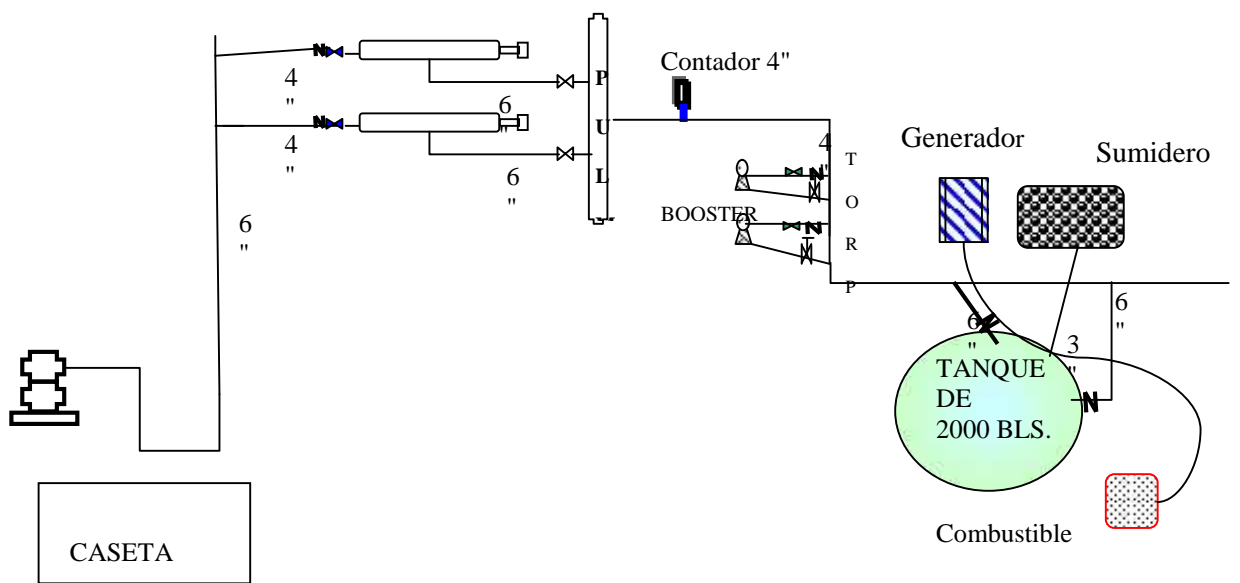
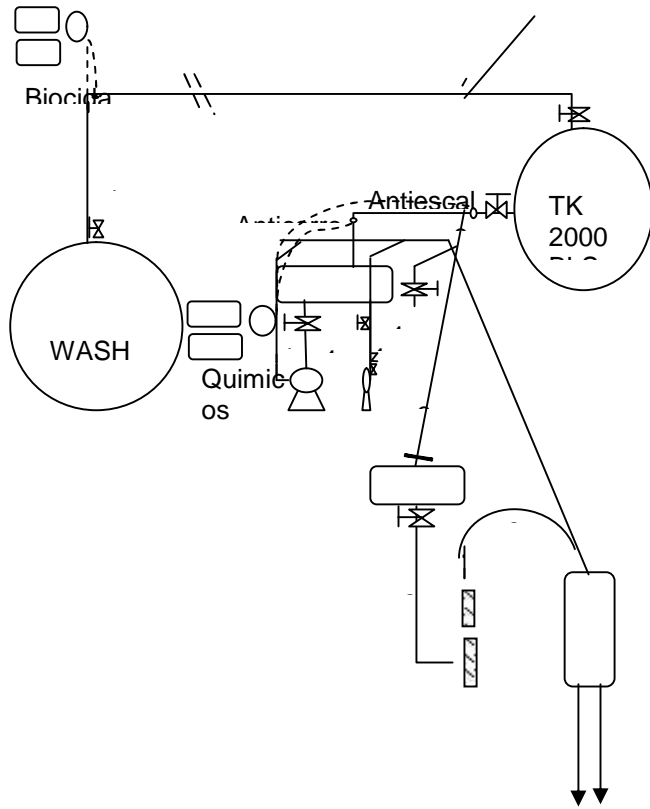
ANEXO 1b. ESQUEMA DE REINYECCIÓN DE AC LA ESTACIÓN SHUARA



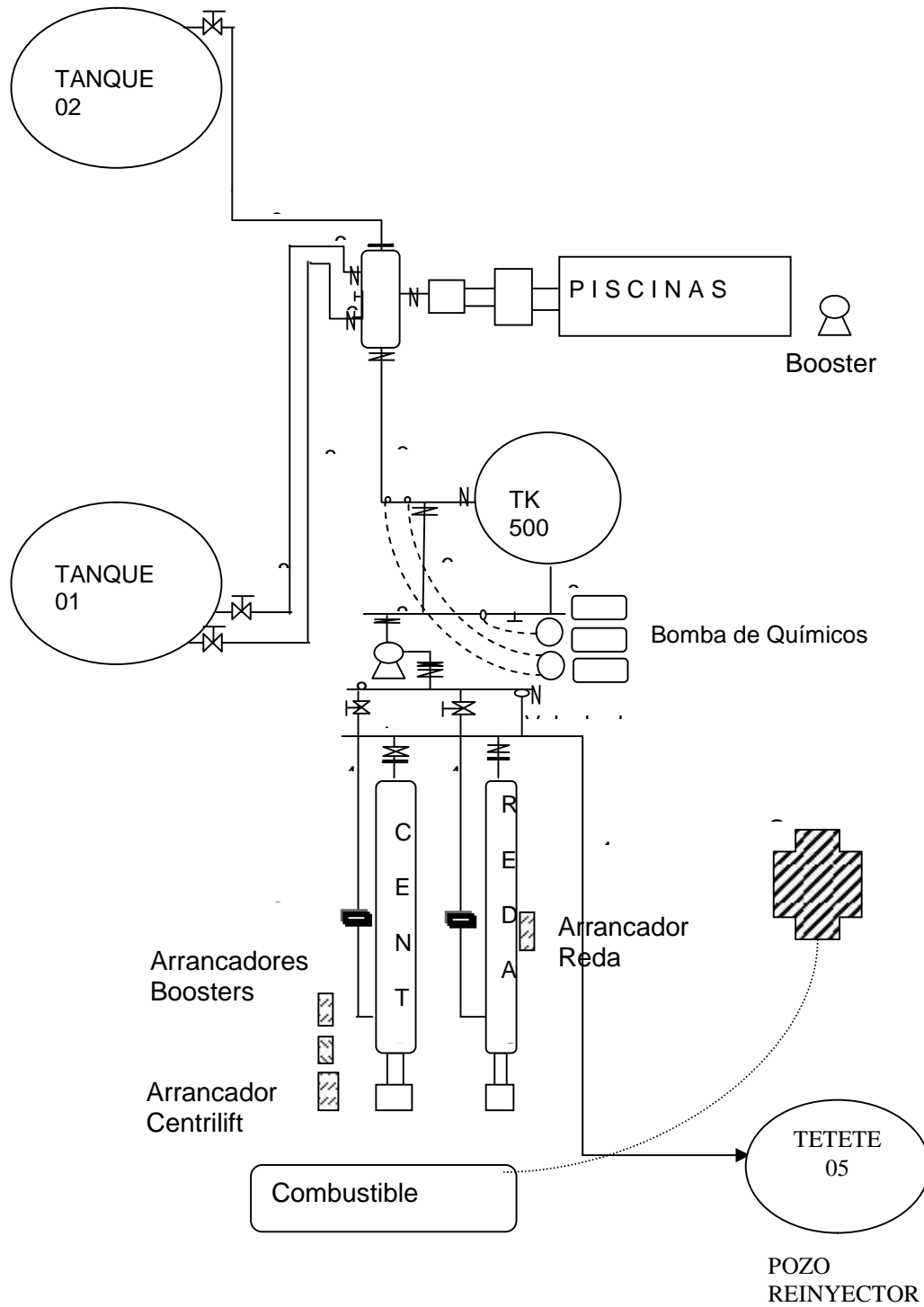
ANEXO 1c. ESQUEMA DE INYECCIÓN DE AGUA DE LA ESTACIÓN SUSHUQUI



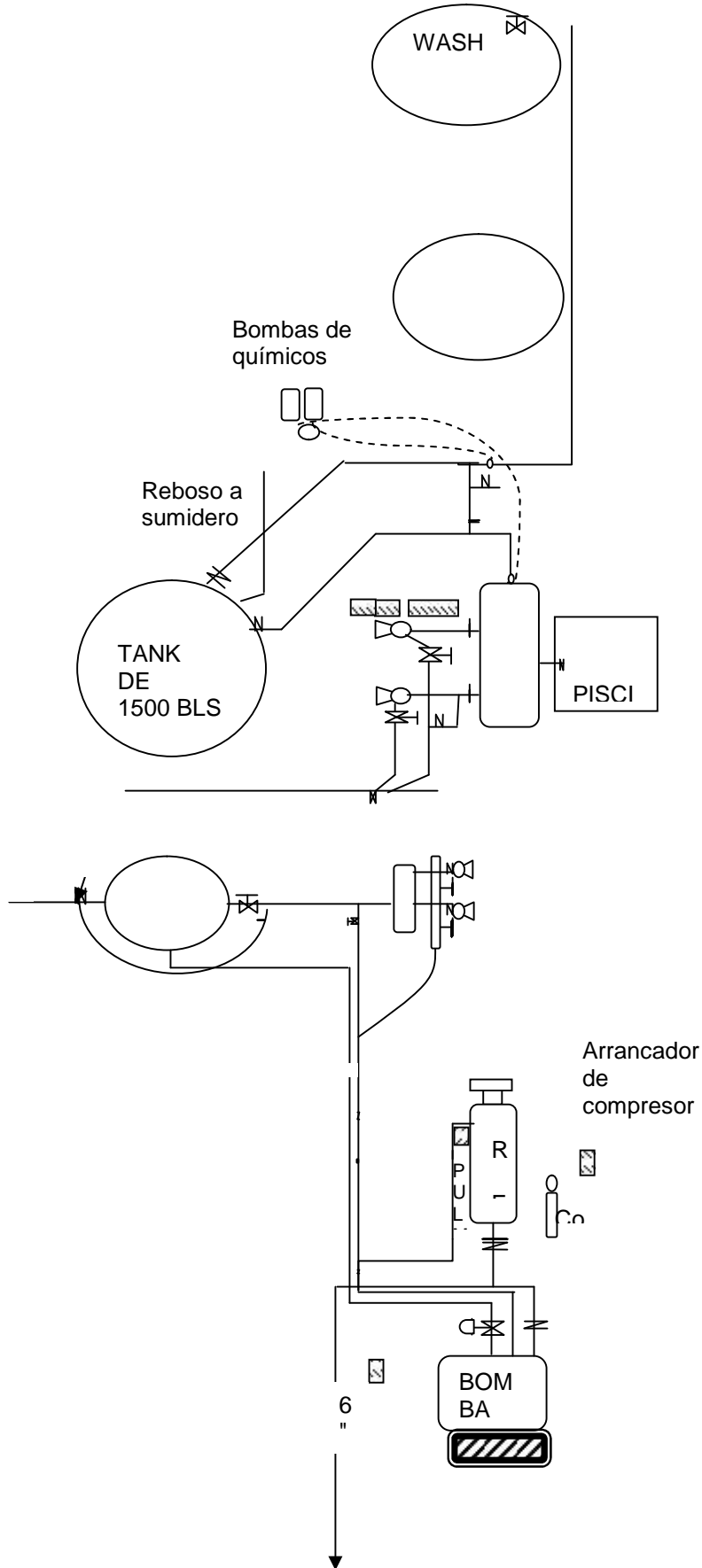
ANEXO 1d. ESQUEMA DEL SISTEMA REINYECCIÓN DE AGUA DE LA ESTACIÓN ATACAPI



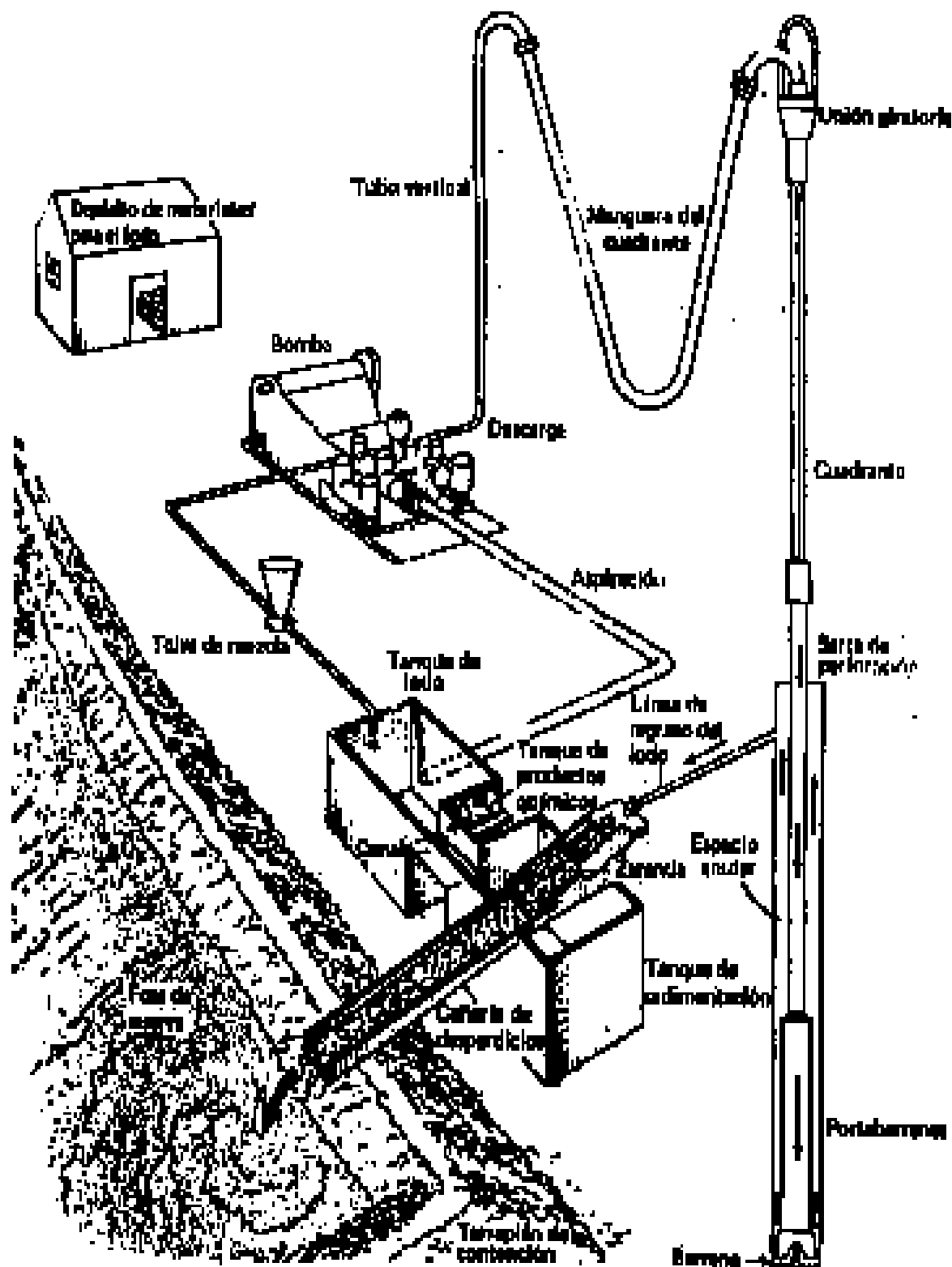
ANEXO 1e. ESQUEMA DE REINYECCIÓN DE AGUA, ESTACIÓN TETETE



ANEXO 1g. ESQUEMA DE REINYECCIÓN DE AGUA DE LA ESTACIÓN FRONTERA.



ANEXO 2. PERFORACIÓN Y EXPLOTACIÓN DEL PETROLÉO EN EL ECUADOR.



ANEXO 3.- CABEZA DE POZO.



ANEXO 4. TANQUE DE TRANSFERENCIA O SURGENCIA.



ANEXO 5 TANQUE EMPERNADO.



ANEXO 6.- LÍMITES PERMISIBLES.

Límite permisible para el monitoreo ambiental permanente de aguas y descargas líquidas en la exploración, producción, industrialización, transporte, almacenamiento y comercialización de hidrocarburos y sus derivados, inclusive lavado y mantenimiento de tanques y vehículos.

(Según registro oficial, Febrero 2001)

a) EFLUENTES (PUNTO DE DESCARGA)					
Parámetro	Expresado en	Unidad	Valor límite permisible	Promedio Anual	Destino de Descarga.
Potencial de hidrógeno	pH	-----	5<pH<9	5<pH<9	Todo
Conductividad eléctrica.	CE	uS/cm	<2500	<2000	Continente
Hidrocarburos totales.	TPH	mg/L	<20	<15	Continente
Demanda de oxígeno	DQO	mg/L	<120	<80	Continente
Sólidos totales	ST	mg/L	<1700	<1500	Todo
Temperatura		°C	+3°C		General
Metales pesados		mg/L	<0.5	<0.4	Todos

ANEXO 7. IMPORTANCIA DEL MUESTREO



I. SU IMPORTANCIA DESDE EL PUNTO DE VISTA ANALÍTICO Y ECONÓMICO.

Sin pretender exagerar la importancia de las actividades que desarrolla el personal dentro de su categoría, hemos de reconocer lo importante que es efectuar los muestreos correctamente. Una muestra bien tomada representa desde el punto de vista analítico y económico la base sobre la que se establece una secuencia de datos sobre operaciones y sobre control de calidad.

Cuando una muestra no es representativa del producto, puede conducir y generalmente así sucede, a que se produzcan erogaciones innecesarias al falsear los resultados que se obtienen en la elaboración de productos, así como al ocasionar técnicas analíticas inútiles que ocasionarían repeticiones y descontrol de operación. Con cierta razón se podría aducir que errores en el muestreo como errores en técnicas de análisis o de proceso, caen dentro de las fallas normales de trabajo; efectivamente así deben de considerarse nada más que es conveniente recordar que un error en una técnica analítica implica exclusivamente volver a repetir el trabajo cuando se dispone de una muestra pero cuando la muestra original no es representativa añade a los errores propios del muestreo las dudas en los procedimientos de análisis, que al repetirse para verificarlos ocasionan pérdidas de tiempo y costos innecesarios, pero que inevitablemente deben de hacerse para establecer que el error no ha sido de técnica de análisis o de proceso en su caso, sino del muestreo. He aquí la relevante importancia que adquiere el efectuar correctamente los muestreos para obtener muestras representativas.

II NORMAS ECUATORIANAS INEN 2 169:98 CALIDAD DEL AGUA MUESTREO MANEJO Y CONSERVACIÓN DE MUESTRAS.

1. Objetivo:

Esta norma establece las preocupaciones generales que se deben tomar para conservar y transportar muestras de agua y describe las técnicas de conservación más usadas.

2. Alcance.

Esta norma se aplica particularmente cuando la muestra (simple o compuesta) no puede ser analizada en el sitio de muestreo y tiene que ser trasladada al laboratorio para su análisis.

3. Disposición general.

Las aguas particularmente, especialmente las aguas superficiales, y sobre todo las aguas residuales, son susceptibles a cambios en diferente grado como resultado de las reacciones físicas, químicas o biológicas, las cuales tienen lugar desde el momento del muestro y durante el análisis. La naturaleza y el rango de estas reacciones son tales que, si no se toman precauciones antes y durante el transporte, así durante el tiempo en el cual las muestras son conservadas en el laboratorio serán diferentes a las existentes en el momento del muestreo.

4. Manejo y conservación.

4.1. Uso de los recipientes apropiados.

4.1.1. Es muy importante escoger y preparar los recipientes.

4.1.2. El recipiente que va a contener la muestra y la tapa no deben :

- Ser causa de contaminación (recipientes de vidrio borosilicato o los de sodio-cal, pueden incrementar el contenido de silicio y sodio).
- Absorber o adsorber los constituyentes a ser determinados (por ejemplo; los hidrocarburos pueden ser absorbidos en recipientes de polietileno; trazas de los metales pueden ser adsorbidos sobre la superficie de los recipientes de vidrio, lo cual se previene acidificando las muestras).

- Reaccionar con ciertos constituyentes de la muestra (por ejemplo: Fluoruros reaccionan con el vidrio)

4.1.3. El uso de recipientes opacos o de vidrio ámbar pueden reducir las actividades fotosintéticas considerablemente.

4.1.4. Es preferible reservar un juego de recipientes para las determinaciones especiales de forma que se reduzcan al mínimo los riesgos de contaminación cruzada.

4.1.5. Las precauciones son necesarias en cualquier caso, para prevenir que los recipientes anteriormente hayan estado en contacto con muestras de mayor concentración de algún elemento, contaminen posteriormente muestras de baja concentración. Los recipientes desechables son adecuados, si son económicos para prevenir este tipo de contaminación pero no se recomiendan para determinaciones de parámetros especiales como los pesticidas órganoclorados.

4.1.6. Las muestras blanco de agua destilada deben tomarse, conservarse y analizarse como un control de la elección

4.1.7. Cuando las muestras son sólidas o semisólidas, se deben usar jarras o botellas anchas.

4.2.1. Preparación de las muestras.

4.2.1.1. Para el análisis de trazas de constituyentes químicos de agua superficial o residual, es necesario lavar los recipientes nuevos con el fin de minimizar la contaminación de la muestra; el tipo de limpiador usado y el

material del recipiente varían de acuerdo a los constituyentes a ser analizados.

4.2.1.2. El recipiente nuevo de vidrio, se debe lavar con agua y detergente para retirar el polvo y los residuos del material de empaque con agua destilada.

4.2.1.3. Para el análisis de trazas, los recipientes se deben llenar con una solución de 1 mol/L HCL o HNO₃ y dejarlo en contacto por un día luego enjuagar completamente con agua destilado o desionizada.

4.2.1.4. Para la determinación de fosfatos, Sílice, boro, y agentes surfactantes, no debe usar detergente en la limpieza de los recientes.

4.2.1.5. Para el análisis de trazas de materia orgánica puede ser necesario un pretratamiento especial de las botellas (4.2.2.)

4.3. Llenado de recipiente.

4.3.1. En muestras que se van a utilizar para la determinación de parámetros físicos y químicos, llenar los frascos completamente taparlos de tal forma que no exista aire sobre la muestra. Esto limita la interacción de la fase gaseosa y la agitación durante el transporte (así se evita la modificación del contenidos de CO₂ y la variación en el pH, los bicarbonatos no se conviertan a la forma de carbonatos precipitables; el hierro tienda oxidarse menos, limitando las variaciones del color, etc.).

4.3.2. En las muestras que se van a utilizar para análisis microbiológicos, los recipientes no deben llenarse completamente de modo que se deje un espacio de aire después de colocar la tapa. Esto permite mezclar las muestras antes del análisis y evitar una contaminación accidental.

4.3.3. Los recipientes cuyas muestras se van a congelar como método de conservación, no se deben llenar completamente (ver 4.4).

4.4 Refrigeración y congelación de las muestras.

4.5. Filtración y centrifugación de las muestras.

4.6 Adición de preservantes.

4.6.1. Ciertos constituyentes físico o químicos se estabilizan por la adición de compuestos químicos, directamente a la muestra luego de recolectada, o adicionando al recipiente cuando aún está vacío. Los compuestos químicos así como sus concentraciones son variados. Los compuestos químicos de más uso son:

a) ácidos.

b) soluciones básicas.

c) diácidos especiales, necesarios para la conservación específica de ciertos elementos (por ejemplo: para la determinación de oxígeno, cianuro totales y sulfitos se requiere fijación para los mismos en la muestra inmediatamente en el sitio de recolección, ver tabla 1).

4.6.1.1. Precauciones.- Se debe evitar el uso de cloruro de mercurio (II) (HgCl_2) ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{HgC}_6\text{H}_5$).

4.6.2. Se debe recordar que ciertos preservantes (por ejemplo los ácidos, el cloroformo) se deben usar con precaución, por el peligro que involucra su manejo. Los operadores deben ser advertidos de esos peligros y de las formas de protección.

4.6.3. Los preservantes usados no deben interferir en la determinación; en casos de dudas se aconseja realizar una prueba para comprobar su compatibilidad. Cualquier dilución de la muestra por la adición de preservantes se debe tomar en cuenta durante el análisis y el cálculo de los resultados.

4.6.4. Es preferible realizar la adición de preservantes usando soluciones concentradas de tal forma que sean necesarios volúmenes pequeños; esto permite que la dilución de las muestras por estas adiciones no sean tomadas en cuenta en la mayoría de los casos.

4.6.5. la adición de estos agentes, puede modificar también la naturaleza físico química de los elementos, por lo tanto es importante que esas modificaciones no sean incompatibles con los objetivos de la determinación, (por ejemplo: la edificación puede solubilizar los compuestos coloidales o los sólidos, por esto, se debe usar con cuidado si la finalidad de las mediciones de la toxicidad para los animales acuáticos, se debe evitar la solubilización de ciertos elementos, particularmente de metales pesados que son tóxicos en su forma iónica. Las muestras deben ser analizadas lo más pronto posible).

4.6.6. Realizar un ensayo del blanco, cuando se determinan trazas de elementos, para evaluar la posible introducir de estos elementos en la adición

de los preservantes; (por ejemplo los ácidos pueden introducir cantidades significativas de mercurio, arsénico y plomo). En este caso se deben utilizar los mismos preservantes empleados en la muestra para preparar el ensayo del blanco.

4.7 Identificación de las muestras.

4.7.1. Los recipientes que contienen las muestras deben estar marcados de una manera clara permanente, que en el laboratorio permita la identificación sin error.

4.7.2. Anotar, en el momento del muestreo todos los detalles que ayuden a una correcta interpretación de los resultados (fecha y hora del muestreo, nombre de la persona que muestreó, naturaleza y cantidad de los preservantes adicionados, tipo análisis a realizarse, etc.).

4.7.3. Las muestras especiales con material anómalo, deben ser marcadas claramente y acompañadas de la descripción de la anomalía observada. Las muestras que contienen material peligroso o potencialmente peligroso, por ejemplo ácidos, deben identificarse claramente como tales.

4.8 Transporte de las muestras.

4.8.1. Los recipientes que contiene las muestras deben ser protegidos y sellados de manera que no se deterioren o se pierda cualquier parte de ellos durante el transporte.

4.8.2. El empaque debe proteger los recipientes de la posible contaminación externa y de la rotura, especialmente de cercana al cuello y no deben ser causa de contaminación.

4.8.3. Durante la transportación, las muestras deben guardarse en ambiente fresco y protegidas de la luz; de ser posible cada muestra debe colocarse en un recipiente individual impermeable.

4.8.4. Si el tiempo de viaje excede al tiempo máximo de preservación recomendado antes del análisis, estas muestras deben reportar el tiempo transcurrido entre el muestreo y el análisis; y su resultado analítico debe ser interpretado por un especialista.

4.9. Recepción de las muestras en el laboratorio.

4.9.1. Al arribo de laboratorio, las muestras deben, si su análisis no es posible inmediatamente ser conservadas bajo condiciones que eviten cualquier contaminación externa y que prevengan cambio en su contenido.

4.9.2. Es recomendable para este propósito de refrigeradoras o de lugares fríos y oscuros.

4.9.3. En todos los casos y especialmente cuando se requiere establecer la cadena de custodia es necesario verificar el número recibido, contra el registro del número de recipientes enviados por cada muestra.

Tabla 1.- Técnicas generales para la conservación de muestras – análisis Físico químico.

Parámetros	Tipo de recipiente	Técnicas de conservación	Tiempo máximo de conservación recomendada	Recomendación	Lugar de análisis	Método Ensayo INT INEN
Acidez y alcalinidad	P o V	Refrigeración 2 y 5 °C	24h	De preferencia analizar en el punto de muestreo (especialmente para muestras con alto contenido de gases disueltos)	Laboratorio	
Cloruros	P o V	“	1 mes		Laboratorio	976
Metales pesados (excepto el mercurio)	P o VB	Filtración en el lugar del muestreo y acidificación a pH<2	1 mes		Laboratorio	Cobre 984; Hierro Total 979.
pH	P o V		6h	Se debe realizar lo más pronto posible.	Labort.	
Sólidos en suspensión y sedimentos	P o VB		24h	Se debe realizar lo más pronto posible y en el sitio.	Labort.	
Dureza T.	P o VB	Acidificar a pH<2.	1 mes	La acidificación no con H ₂ SO ₄	Labort.	974

Nota: P= plástico; V= vidrio; VB= vidrio Borosilicatado.

Tabla 2.- Distribución de parámetros de análisis según el tipo de preservación y conservación usado (anexo a la tabla 1).

Preservación Por :	Recomendado para	No recomendado para
Alcalinización a pH >11	ioduros	La mayoría de los compuestos orgánicos, metales pesados en estado de oxidación menor, Algunos metales que toman iones solubles a estados de oxidación altos
Acidificación a pH <2.	Metales alcalinos Aluminio. Metales alcalinos T. Nitratos. Dureza Total. Fósforo Total. Metales Pesados.	Cianuros, sulfuros, carbonatos, bicarbonatos, dióxido de carbono; sulfitos, dióxido de azufre; tiosulfatos; nitritos; Fosfonatos (si la técnica indica surfactantes y ésteres); Hexametenotetramina; no utilizar ácido H ₂ SO ₄ para Estroncio, Bario, radio y Plomo; no usar ácido nítrico para estaño.
Refrigeración a 2 a 5°C.	Acidez, alcalinidad. Amonio. Bromo y sus compuestos. Clorofila. Ioduros. Nitrógeno (Kjeldahl) Conductividad. Nitrato, nitrito. Olor. Ortofosfatos, Fósforo. Sulfatos. Sufractantes. Residuos Secos. Sólidos Totales. Bioensayos.	

III NORMAS ECUATORIANAS INEN 2 176:98 CALIDAD DEL AGUA MUESTREO, TÉCNICAS DE MUESTREO.

1. Objetivo.

Esta norma establece guías sobre las técnicas de muestreo usadas para obtener los datos necesarios en los análisis de control de calidad, de las aguas naturales, poluidas y aguas residuales para su caracterización.

2. Alcance.

- 2.1. Esta norma se aplica a las técnicas de muestreo generales.
- 2.2. No se aplica a los procedimientos para situaciones especiales de muestreo.

3. Definiciones.

- 3.1. Para el propósito de estas muestras se aplican las siguientes definiciones:

3.1.1. Muestra compuestas. Es la formada por dos o más muestras, mezcladas en proporciones conocidas, de la cual se puede obtener un resultado promedio de una característica determinada. Las proporciones para la mezcla se basan en las mediciones del tiempo y el flujo.

3.1.2. Muestra instantánea, puntual, individual. Es la muestra tomada al azar (con relación al tiempo y/o de un volumen de agua).

3.1.3. Muestreador: Es el equipo usado para obtener una muestra de agua, para el análisis de varias características predefinidas.

3.1.4. Muestreo. Es el proceso de tomar una porción, lo más representativa, de un volumen de agua para el análisis de varias características definidas.

4. Tipos de muestra.

4.1 Los datos analíticos obtenidos mediante la determinación de parámetros como: las concentraciones de material inorgánico, mineral o químicos disuelto, gases disueltos, material orgánico disuelto y materia en suspensión en el agua o el sedimento en un tiempo y lugar específico o a intervalos de tiempo y en un lugar en particular son necesarios para identificar la calidad del agua.

4.1.1. Ciertos parámetros como las concentraciones de gases disueltos deben medirse “in situ” para obtener resultados exactos. Se debe tener en cuenta que los procesos para conservar la muestra se realizará en los casos específicos (ver NTE INEN 2 169).

4.1.2. Se recomienda separar las muestras que van a ser usadas en los análisis químicos, microbiológicos, biológicos. Debido a que el proceso y el equipo para la recolección y manejo de las muestras es diferente.

4.1.3. Las técnicas de muestreo varían de acuerdo a las situaciones específicas. Los diferentes tipos de muestreo son descritos en el capítulo 5.

4.1.4. Es necesario diferenciar el muestreo para agua estancada y para agua corriente.

4.1.5. El muestreo puntual (4.2) y el muestreo compuesto (4.6) se aplican a aguas estancadas y corrientes, mientras que el muestreo en serie se aplican (4.5) es más adecuado para aguas estancadas.

4.2 Muestras puntuales.

4.2.1. Las muestras puntuales son muestras individuales, corregidas de forma natural o automática, para aguas en la superficie, a una profundidad específica y en el fondo.

4.2.2. Cada muestra, normalmente, representará la calidad del agua solamente en el tiempo y en el lugar en que fue tomada. El muestreo automático equivale a una serie de muestras tomadas en un tiempo preestablecido o en base a los intervalos de flujo.

4.2.3. Se recomienda tomar muestras puntuales si: el flujo del agua a muestrear no es uniforme, si los valores de los parámetros de interés no son constantes o si el uso de la muestra compuesta presenta diferencias con la muestra individual dividido a la reacción entre las muestras.

4.2.4. La muestra puntual es adecuada para la investigación de una posible polución estudios para determinar su extensión o en el caso de recolección automática de muestras individual para determinar el momento del día cuando los polulantes están presentes. También se pueden tomar muestras individuales para establecer un programa de muestreo más extensivo. Las muestras puntuales son esenciales cuando el objetivo del programa de muestreo es estimar si la calidad del agua cumple los limites o se aparta del promedio de calidad.

4.2.5. La toma de muestras puntuales se recomienda para la determinación de parámetros inestables como: la concentración de gases disueltos, cloro residual y sulfatos solubles.

4.3. Muestras periódica.

4.3.1. Muestras periódicas tomadas a intervalos de tiempo fijos (dependientes del tiempo), estas muestras se toman usando un mecanismo cronometrado para iniciar y finalizar la recolección del agua durante un intervalo de tiempo específico. Un procedimiento común es bombear la muestra dentro de uno o más recipientes durante un período fijo, el volumen está determinado para cada recipiente (ver nota 1).

4.3.2. Muestras periódica tomadas a intervalos fijos de flujo (dependientes del volumen), estas muestras son tomadas cuando el criterio de la calidad del agua y el volumen de efluente no están relacionados. Para cada unidad de volumen del efluente se toma una muestra controlada independiente del tiempo.

4.3.3. Muestras periódica tomadas a intervalos fijos de flujo (dependientes del Flujo) estas muestras se toman cuando la variación en el criterio de calidad del agua y la variación del flujo del efluente no están relacionados. Se toman volúmenes diferentes de muestra a intervalos constantes de tiempo. El volumen depende del flujo.

4.4. Muestras continuas.

4.4.1. Muestras continuas tomadas flujo fijo, las muestras tomadas por esta técnica contienen todos los constituyentes presentes durante un período de muestreo, pero en muchos casos no proporciona información de la variación de la concentración de parámetros específicos durante el período de muestreo.

4.4.2. Muestras continuas tomadas flujo variable, las muestras de flujo proporcional son representativas de la calidad del cuerpo de agua. Si el flujo y la composición varían, las muestras de flujo proporcional pueden variar, las muestras de flujo proporcional pueden revelar variaciones las cuales no pueden ser observadas con el uso de muestras puntuales, siempre que las muestras se mantengan individuales y que el número de muestras sea suficiente para diferenciar los cambios de composición. Por lo tanto este método más preciso para el muestreo de agua corriente, aun cuando el rango de agua de flujo y la concentración de polulantes varíen significativamente.

4.5. Muestra en serie.

4.5.1. Muestra para establecer perfiles en profundidad. Es una serie de muestras de agua tomadas a varias profundidades en el cuerpo de agua en varios puntos.

4.5.2. Muestra para establecer perfiles en áreas. Es una serie de muestra de agua tomadas a una profundidad específica del cuerpo del agua en varios puntos.

4.6. Muestras Compuestas.

4.7. Muestras de grandes volúmenes.

5. Tipos de Muestreo.

5.1. hay varias situaciones de muestreo, algunas de las cuales pueden ser satisfechas tomando una simple muestra puntual en cambio otras pueden requerir de un equipo de muestreo sofisticado.

6. Equipos de Muestreo.

6.1.1. Se debe consultar la NTE INEN 2 169.

6.1.2. Línea de muestreo.

6.1.2.1 las líneas de muestreo son utilizadas especialmente en muestreos automáticos para proporcionar muestras a los analizadores continuos o monitores. Durante el tiempo de permanencia, la muestra puede considerarse como almacenada en un recipiente acoplado a la línea de muestreo. Por eso, las guías para la selección del material de los recipientes se aplican también a las líneas de muestreo.

6.2. Tipos de recipiente.

6.2.1. Recipientes normales.

6.2.2. Recipientes especiales.

6.2.3. Recipientes para el análisis de contaminantes orgánicos, en trazas.

6.2.4. Recipientes para analizas microbiológicos.

6.3. Equipos de muestreo para el análisis de características físico químicas.

6.3.1. El volumen de muestra recogida debe ser suficiente para los análisis requeridos, y para cualquier repetición de los análisis. El uso de volúmenes de muestra muy pequeñas puede no ser causa de que no sean representativos, y del incremento de los problemas de absorción debido a la relación de volúmenes relativamente pequeños al área. El muestreo para la determinación de gases disueltos, se debe realizar según 6.7.

6.3.2. Equipo para el muestreo puntual. Las muestras puntuales son usualmente tomadas manualmente de acuerdo a las condiciones descritas en 4.2.

6.3.2.1. Equipo para el muestreo puntual en superficie.

6.3.2.2. Equipo para el muestreo puntual a profundidad escogida.

6.3.2.3. Tenazas o dragas para muestrear sedimentos.

6.3.2.4. Cucharones de mordazas (excavadoras).

6.3.2.5. Muestreador del núcleo.

6.3.3. Equipo de muestreo automático.

6.4. Equipos de muestreo para análisis Biológicos.

6.5 Equipos de muestreo para análisis microbiológicos

6.6. Equipos y técnicas de muestreo para análisis de radioactividad.

6.7. Equipo de muestreo para gases disueltos (y material volátil).

7. Identificación y registros.

7.1. El origen de las muestras, las condiciones bajo las cuales han sido recogidas deben ser anotadas y esta información ser adherida a la botella inmediatamente luego de ser llenada. Un análisis de agua es de valor limitado sino está acompañado por la identificación detallada de la muestra.

7.2. Los resultados de cualquier análisis realizado en el sitio, también se deben incluir en un informe anexo a la muestra. Las etiquetas y los formatos deben llenarse al momento de la recolección de la muestra.

7.3. Deben incluir al menos los siguientes datos en el informe de muestreo:

- a) Localización (y nombre) del sitio de muestreo, con coordenadas (lagos, ríos) y cualquier información relevante a la localización.
- b) Detalle del punto de muestreo.
- c) fecha de recolección.
- e) hora de recolección.
- f) nombre del recolector.
- g) condiciones atmosféricas.
- h) naturaleza del pretratamiento.
- i) preservante o estabilizador adicionado.
- j) datos recogidos en el campo.

ANEXO 8. PROPIEDADES FÍSICO QUÍMICAS DE LAS ESTACIONES DEL CAMPO LIBERTADOR DESDE MAYO A DICIEMBRE DE 2003.

ESTACIÓN: ATACAPI		May-03	Jun-03	Jul-03	Ago-03
PARÁMETRO	UNIDAD	Salida WT	Salida WT	Salida WT	Salida WT
		Sólidos en suspensión	ppm	74.0	
Dureza cálcica	ppm CaCO ₃	12700	13000	11000	12800
Alcalinidad	ppm CaCO ₃	750	680	750	560
Hierro (Fe ²⁺)	ppm Fe ²⁺	40	43	29	34
pH		8	6.8	7.0	6.4
T	°F	128	135	132	133
Manganeso(Mn ²⁺)	ppm	2.68	2.70	2.12	1.98
Dureza magnésica	ppm CaCO ₃	2700	2000	1600	9100
Dureza total	ppm CaCO ₃	15400	15000	12600	21900
Calcio (Ca ²⁺)	ppm Ca ²⁺	5040	5200	4400	5120
Magnesio (Mg ²⁺)	ppm Mg ²⁺	648	480	384	2184
Vanadio	ppm	<1	<1	<1	<1
Manganeso(Mn ²⁺)	ppm	2.58	1.85	1.98	2.35
Cobre (Cu ²⁺)	ppm	0.19	0.25	0.15	0.08

ESTACIÓN: ATACAPI		Sep-03	Oct-03	Nov-03	Dic-03
PARÁMETRO	UNIDAD	Salida WT	Salida WT	Salida WT	Salida WT
		Sólidos en suspensión	ppm	74.0	
Dureza cálcica	ppm CaCO ₃	12700	13000	11000	12800
Alcalinidad	ppm CaCO ₃	750	680	750	560
Hierro (Fe ²⁺)	ppm Fe ²⁺	40	43	29	34
pH		8	6.8	7.0	6.4
T	°F	128	135	132	133
Manganeso(Mn ²⁺)	ppm	2.68	2.70	2.12	1.98
Dureza magnésica	ppm CaCO ₃	2700	2000	1600	9100
Dureza total	ppm CaCO ₃	15400	15000	12600	21900
Calcio (Ca ²⁺)	ppm Ca ²⁺	0	5200	4400	5120
Magnesio (Mg ²⁺)	ppm Mg ²⁺	648	480	384	2184
Vanadio	ppm	<1	<1	<1	<1
Manganeso(Mn ²⁺)	ppm	2.60	2.08	1.98	1.89
Cobre (Cu ²⁺)	ppm	0.180	0.250	0.150	0.980

ESTACIÓN PICHINCHA.		May-03	Jun-03	Jul-03	Ago-03
		Salida WT	Salida WT	Salida WT	Salida WT
Sólidos en suspensión	mg/l	25.8	25.8		
Dureza cálcica	ppm CaCO ₃	4130	4130	3925	4600
Alcalinidad	ppm CaCO ₃	720	720	670	560
Hierro (Fe ²⁺)	ppm Fe ²⁺	14.90	14.90	14.40	15.10
pH		6.95	6.95	7	7
T	°F	132	132	135	137
Residual de fosfonato	ppm	17.3	17.3	19.4	11.0
Aceite en agua	ppm	33.7	33.7		
Dureza magnésica	ppm CaCO ₃	975	975	1365	1200
Dureza total	ppm CaCO ₃	5105	5105	5300	5800
Calcio (Ca ²⁺)	ppm Ca ²⁺	1652	1652	1570	1840
Magnesio (Mg ²⁺)	ppm Mg ²⁺	234	234	327.6	288
Bicarbonatos (HCO ₃ ⁻)	ppm CaCO ₃	878	878	817	683
Manganeso	ppm	0.780	0.651	0.542	0.692
Cloruros (Cl ⁻)	ppm Cl ⁻	24100	24100	22867	21850
vanadio	ppm	<1	<1	<1	<1
Cobre (Cu ²⁺)	ppm	0.048	0.05	0.028	0.035

		Sep-03	Oct-03	Nov-03	Dic-03
		Salida WT	Salida WT	Salida WT	Salida WT
Sólidos en suspensión	mg/l				
Dureza cálcica	ppm CaCO ₃	59.73		25.8	13.2
Alcalinidad	ppm CaCO ₃	4000	3800	4130	4200
Hierro (Fe ²⁺)	ppm Fe ²⁺	670	630	720	630
H ₂ S	ppm	12.21	6.90	14.90	13.00
pH		5	5	3.7	5
T	°F	6.8	6.9	6.95	7
Residual de fosfonato	ppm	132	128	132	126
Aceite en agua	ppm	33.1	12.9	17.3	9.1
Dureza magnésica	ppm CaCO ₃	26.8	16.5	33.7	30.5
Dureza total	ppm CaCO ₃	0	1500	975	1300
Calcio (Ca ²⁺)	ppm Ca ²⁺	4000	5300	5105	5500
Magnesio (Mg ²⁺)	ppm Mg ²⁺	1600	1520	1652	1680
Bicarbonatos (HCO ₃ ⁻)	ppm CaCO ₃	0	360	234	312
Cloruros (Cl ⁻)	ppm Cl ⁻	817	769	878	769
Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	ppm (SO ₄) ₂ ⁻	39500	45300	24100	23200
Manganeso	ppm	0.635	0.710	0.652	0.781
Cobre (Cu ²⁺)	ppm	0.048	0.045	0.036	0.301
Vanadio	ppm	<1	<1	<1	<1

ESTACIÓN SHUARA		UNIDAD	Salida WT	Salida WT	Salida WT	Salida WT
Sólidos en suspensión	mg/l		10.20	5.0		
Dureza cálcica	ppm CaCO3		5200	4950	5033	4900
Alcalinidad	ppm CaCO3		990	875	783	840
Hierro (Fe2+)	ppm Fe2+		14.50	7.8	18.0	18.8
H2S	ppm		5	1.8	5.0	5.0
pH			7.5	7.5	7	7
T	°F		108	114	135	135
Aceite en agua	ppm		31.4	31.6	10.3	6.2
Dureza magnésica	ppm CaCO3		300	600	1867	2000
Dureza total	ppm CaCO3		5500	5550	6900	6900
Calcio (Ca2+)	ppm Ca2+		2080	1980	2013	1960
Magnesio (Mg2+)	ppm Mg2+		72	144	448	480
Bicarbonatos (HCO3)-	ppm CaCO3		1208	1068	955	1025
Cloruros (Cl2-)	ppm Cl-		20400	23925	24300	24300
Manganeso	ppm		0.612	0.710	0.68	0.602
Cobre (Cu2+)	ppm		0.048	0.045	0.036	0.037
Vanadio	ppm		<1	<1	<1	<1

		Sep-03	Oct-03	Nov-03	Dic-03
PARÁMETRO	UNIDAD	Salida WT	Salida WT	Salida WT	Salida WT
Sólidos en suspensión	mg/l	68.00		18.70	3.06
Dureza cálcica	ppm CaCO3	5500	5200	4500	5100
Alcalinidad	ppm CaCO3	720	730	870	820
Hierro (Fe2+)	ppm Fe2+	34	14.25	7.30	13.50
H2S	ppm	4	5	5	5
pH		6.8	6.4	6.9	6.9
T	°F	123	126	118	118
Residual de fosfonato	ppm	4.5	21.6	22.2	20.0
Aceite en agua	ppm	19.6	65.0	22.2	25.8
Dureza magnésica	ppm CaCO3	1000	1300	1000	800
Dureza total	ppm CaCO3	6500	6500	5500	5900
Calcio (Ca2+)	ppm Ca2+	2200	2080	1800	2040
Magnesio (Mg2+)	ppm Mg2+	240	312	240	192
Bicarbonatos (HCO3)-	ppm CaCO3	878	891	1061	1000
Cloruros (Cl2-)	ppm Cl-	24000	49800	22600	23100
Manganeso	ppm	0.72	0.611	0.654	0.651
Cobre (Cu2+)	ppm	0.068	0.065	0.066	0.0062
Vanadio	ppm	<1	<1	<1	<1

ESTACIÓN: SHUSHUQUI		May-03	Jun-03	Jul-03	Ago-03
PARÁMETRO	UNIDAD	Salida WT	Salida WT	Salida WT	Salida WT
		Sólidos en suspensión	ppm	18.4	20.0
Dureza cálcica	ppm CaCO ₃	8800	7480	7480	7600
Alcalinidad	ppm CaCO ₃	580	570	570	600
Hierro (Fe ²⁺)	ppm Fe ²⁺	14	11.0	11.0	6.8
H ₂ S	ppm	2	3.5	3.5	2.0
pH		6.9	7.0	7.0	7.0
T	°F	97.6	97.7	97.7	104
Aceite en agua	ppm	12.0	29.6	29.6	23.0
Dureza magnésica	ppm CaCO ₃	1100	1600	1600	1800
Dureza total	ppm CaCO ₃	9900	9080	9080	9400
Calcio (Ca ²⁺)	ppm Ca ²⁺	3520	2992	2992	3040
Magnesio (Mg ²⁺)	ppm Mg ²⁺	682	540	602	543
Vanadio	ppm	<1	<1	<1	<1
Cobre	ppm	0.098	0.102	0.945	0.932
Manganeso	ppm	1.222	1.223	1.201	1.111
Cloruros (Cl ⁻)	ppm Cl ⁻	27450	32975	32975	34000

ESTACIÓN: SHUSHUQUI		Sep-03	Oct-03	Nov-03	Dic-03
PARÁMETRO	UNIDAD	Salida WT	Salida WT	Salida WT	Salida WT
		Sólidos en suspensión	ppm	64.6	
Dureza cálcica	ppm CaCO ₃	8750	8300	8700	8200
Alcalinidad	ppm CaCO ₃	1020	460	630	650
Hierro (Fe ²⁺)	ppm Fe ²⁺	18	17	15	15
H ₂ S	ppm	2	2	2	2
pH		7.5	6.4	6.9	6.9
T	°F	117	105	98	97.3
Dureza magnésica	ppm CaCO ₃	1750	1500	1200	1700
Dureza total	ppm CaCO ₃	10500	9800	9900	9900
Calcio (Ca ²⁺)	ppm Ca ²⁺	0	3320	3480	3280
Magnesio (Mg ²⁺)	ppm Mg ²⁺	682	540	602	543
Vanadio	ppm	<1	<1	<1	<1
Cobre	ppm	0.088	0.902	0.935	0.982
Manganeso	ppm	1.232	1.123	1.211	1.129
Cloruros (Cl ⁻)	ppm Cl ⁻	27450	32975	32975	34000
Cloruros (Cl ⁻)	ppm Cl ⁻	38150	44900	27450	66650

ESTACION TETETE		May-03	Jun-03	Jul-03	Ago-03
PARÁMETRO	UNIDAD	Salida WT	Salida WT	Salida WT	Salida WT
		Sólidos en suspensión	ppm	6.0	10.0
Dureza cálcica	ppm CaCO3	1400	1540	1540	1400
Alcalinidad	ppm CaCO3	1750	1800	1800	1900
Hierro (Fe2+)	ppm Fe2+	8.3	7.5	7.5	1.0
H2S	ppm	5	5.0	5.0	5.0
pH		7.00	7.1	7.1	7.0
T	°F	1117	132	132	132.7
Cloruros (Cl2-)	ppm Cl-	10000	7500	7500	8400
Aceite en agua	ppm	20.70	49.0	49.0	13.2
Dureza magnésica	ppm CaCO3	800	660	660	602
Dureza total	ppm CaCO3	2200	2200	2200	2002
Calcio (Ca2+)	ppm Ca2+	560	616	616	560
Magnesio (Mg2+)	ppm Mg2+	192	158.4	158.4	144.48
Vanadio	ppm	<1	<1	<1	<1
Cobre	ppm	0.032	0.032	0.032	0.032
Manganeso	ppm	0.079	0.75	0.072	0.068

		Sep-03	Oct-03	Nov-03	Dic-03
PARÁMETRO	UNIDAD	Salida WT	Salida WT	Salida WT	Salida WT
		Sólidos en suspensión	ppm	38	
Dureza cálcica	ppm CaCO3	1500	1300	1300	1100
Alcalinidad	ppm CaCO3	1450	1420	1900	1390
Hierro (Fe2+)	ppm Fe2+	5	4	12.0	2.3
H2S	ppm	5	5	5	5
pH		7	6.70	7.00	6.40
T	°F	112	120	127	126
Cloruros (Cl2-)	ppm Cl-	24000	18600	10000	7250
Dureza magnésica	ppm CaCO3	600	500	900	1100
Dureza total	ppm CaCO3	2100	1800	2200	2200
Calcio (Ca2+)	ppm Ca2+	600	520	520	440
Magnesio (Mg2+)	ppm Mg2+	144	120	216	264
Vanadio	ppm	<1	<1	<1	<1
Cobre	ppm	0.032	0.032	0.032	0.032
Manganeso	ppm	0.075	0.765	0.0734	0.0742

ESTACIÓN: FRONTERA		May-03	Jun-03	Jul-03	Ago-03
		Salida WT	Salida WT	Salida WT	Salida WT
Sólidos en suspensión	ppm	14.7	10.1	10.1	
Dureza cálcica	ppm CaCO ₃	10500	9890	9890	9800
Alcalinidad	ppm CaCO ₃	580	400	400	290
Hierro (Fe ²⁺)	ppm Fe ²⁺	24.25	26.7	26.7	28.25
H ₂ S	ppm	2	2	2	2
pH		7	7	7	7
T	°F	129	137	137	135
Aceite en agua	ppm	13.6	132.0	132.0	33.0
Dureza magnésica	ppm CaCO ₃	2000.0	2110.0	2110.0	3800.0
Dureza total	ppm CaCO ₃	12500.0	12000.0	12000.0	13600.0
Calcio (Ca ²⁺)	ppm Ca ²⁺	4200.0	3956.0	3956.0	3920.0
Magnesio (Mg ²⁺)	ppm Mg ²⁺	480.0	506.4	506.4	608.0
Manganeso (Mn ²⁺)	ppm	0.330	0.320	0.3.0	0.348
Vanadio	ppm	<1	<1	<1	<1
Cobre	ppm	0.68	0.71	0.621	0.703

		Sep03	Oct.03	Nov. 03	Dic. 03
		Salida WT	Salida WT	Salida WT	Salida WT
Sólidos en suspensión	ppm	62.5		21.4	11.6
Dureza cálcica	ppm CaCO ₃	7800.0	7800.0	8900.0	8100.0
Alcalinidad	ppm CaCO ₃	1050.0	670.0	360.0	770.0
Hierro (Fe ²⁺)	ppm Fe ²⁺	22.58	22.25	25	23
H ₂ S	ppm	2	2	2	2
pH		7.5	6.6	7	6.6
T	°F	144	137	140	140
Cloruros (Cl ²⁻)	ppm Cl ⁻	23360.0	61000.0	39500.0	39100.0
Aceite en agua	ppm	32.0	16.2	53.0	36.5
Dureza magnésica	ppm CaCO ₃	1000.0	1200.0	1600.0	4200.0
Dureza total	ppm CaCO ₃	8800.0	9000.0	10500.0	12300.0
Calcio (Ca ²⁺)	ppm Ca ²⁺	3120.0	3120.0	3560.0	3240.0
Magnesio (Mg ²⁺)	ppm Mg ²⁺	240.0	288.0	384.0	1008.0
Manganeso (Mn ²⁺)	ppm	0.310	0.318	0.320	0.308
Vanadio	ppm	<1	<1	<1	<1
Cobre	ppm	0.68	0.75	0.651	0.713

ANEXO 9. CÁSCARA DE CAMARÓN LIMPIA SECA Y PULVERIZADA.



CÁSCARA DE CAMARÓN DESPUES DE LA HIDRÓLISIS ÁCIDA.



ANEXO 10. TÉCNICAS FÍSICO QUÍMICAS PARA EL ANÁLISIS DE LAS AGUAS DE LAS ESTACIONES DEL CAMPO LIBERTADOR

ANEXO 10 a. TÉCNICA PARA REALIZAR SÓLIDOS SUSPENDIDOS.

Método fotométrico 8006 HACH DR/2500.

Rango de 0 a 750 mg/L

PROCEDIMIENTO:

- Seleccionar el programa 630 para sólidos suspendidos,
- Se licua 500 mL de muestra, en una licuadora dos minutos exactos.
- Se coloca la muestra dentro de un vaso de 600 mL.
- Se vierte inmediatamente la muestra preparada en una celda de 25mL.
- Se llena la segunda celda con agua desionizada (el blanco).
- Se coloca el blanco dentro del porta celdas.
- Se encera, en la pantalla se observará **0 mg/L Susp. Solids.**
- Se agita la celda con la muestra para remover gases y se homogenizan los suspendidos y residuos.
- Se coloca la muestra dentro del porta celdas, el resultado aparecerá en mg/L Susp. Solids.

INTERFERENCIAS:

La muestra presenta una mayor absorción a 810nm, semejante a los tintes azules, puede dar falso, alta indicaciones de lecturas.

La calibración de este análisis está basada en muestras paralelas usando técnica gravimetría sobre muestras de aguas residuales de la planta municipal de agua.

Para mas muestras, esta calibración dará resultados satisfactorios. Con alta precisión, conjuntamente con determinaciones espectrofotométricas y gravimétricas con porciones de algunas muestras. La nueva calibración deberá ser hecha sobre sus muestras particulares usando técnicas gravimétricas como base.

MUESTREO Y ALMACENAMIENTO.

Recolectar la muestra en una botella limpia plástica o de vidrio. Las muestras a analizar la muestra lo más pronto posible después de recolectar. La muestra puede preservarse por siete días por refrigeración a 4°C.

RESUMEN DEL MÉTODO:

Este método determina sólidos suspendidos en una muestra, directamente mide no requiere filtración o ignición / pesando paso a paso con el método gravimétrico. La USEPA especifica el método gravimétrico para la determinación de sólidos, Hace mucho este método es usado con frecuencia para la inspección de plantas de proceso. Los resultados de este prueba son medidos a 810nm.

ANEXO 10b. TÉCNICA PARA REALIZAR DUREZA TOTAL.

Método Titulador digital HACH.

EQUIPOS:

1 Titulador digital.

1 Elenmeyer de 250mL.

1 Pipeta.

REACTIVOS:

Agua destilada.

Cartucho titulador de EDTA (ver tabla 1).

Harness 1 – solución Buffer.

Haeness 2 – ManVer 2 indicador.

PROCEDIMIENTO:

- Se selecciona el volumen de muestra y el cartucho titulador de EDTA correspondiente a la dureza total esperada como carbonato de calcio (CaCO_3). Ver tabla 1.

Tabla 1.

Rango (mg/L como CaCO_3).	Volumen de muestra (ml)	Cartucho titulador (EDTA), N	Número de catalogo	Digito Multiplicador
10-40	100	0.0800	14364-01	0.1
40-160	25	0.0800	14364-01	0.4
100-400	100	0.800	14399-01	1.0

Continuación...				
Rango (mg/L como CaCO3).	Volumen de muestra (ml)	Cartucho titulador (EDTA), N	Número de catalogo	Digito Multiplicador
200-800	50	0.800	14399-01	2.0
500-2000	20	0.800	14399-01	5.0
1000-4000	10	0.800	14399-01	10.0
3000-15000	1	0.800	14399-01	100.0

- Se sostiene el titulador digital con la punta del cartucho hacia arriba. Se gira la perilla para sacar el aire y se evacua unas gotas de EDTA. Se encera el titulador y limpie el extremo.
- Se usa una pipeta graduada para medir el volumen de la muestra de acuerdo a la tabla 1. Se trasvasa la muestra al erlenmeyer de 250 ml. Se adiciona agua destilada hasta llegar a la marca de 100 mL.
- Se adiciona un mL de una solución de Harness 1 solución Buffer. Se agita en forma circular para homogenizar.
- Se adiciona 5 gotas de Harness 2 – ManVer 2 al elenmeyer y se agita en forma circular para homogenizar.
- Se titula con EDTA hasta llegar al cambio de color de rosado a azul. Se registra el número total de dígitos requeridos.

CÁLCULO:

Dígitos requeridos x digito multiplicador = mg/L como CaCO3 Dureza total

ANEXO 10c. TÉCNICA PARA REALIZAR DUREZA CÁLCICA

Método Titulador digital HACH.

EQUIPOS:

1 Titulador digital.

1 Elenmeyer de 250ml.

1 Pipeta.

REACTIVOS:

Agua destilada.

Cartucho titulador de EDTA (ver tabla 2).

Hidróxido de potasio, 8N.

CalVer 2 Calcium, cat. No 852-99.

PROCEDIMIENTO:

- Se selecciona el volumen de muestra y el cartucho titulador de EDTA correspondiente a la dureza total esperada como carbonato de calcio (CaCO_3)

Tabla 2.

Rango (mg/L como CaCO_3).	Volumen de muestra (ml)	Cartucho titulador (EDTA), N	Número de catalogo	Digito Multiplicador
10-40	100	0.0800	14364-01	0.1
40-160	25	0.0800	14364-01	0.4

Continuación ...				
Rango (mg/L como CaCO₃).	Volumen de muestra (ml)	Cartucho titulador (EDTA), N	Número de catalogo	Digito Multiplicador
100-400	100	0.800	14399-01	1.0
200-800	50	0.800	14399-01	2.0
500-2000	20	0.800	14399-01	5.0
1000-4000	10	0.800	14399-01	10.0
3000-15000	1	0.800	14399-01	100.0

- Se sostiene el titulador digital con la punta del cartucho hacia arriba. Se gira la perilla para sacar el aire y se evacua unas gotas de EDTA. Se encera el titulador y limpia el extremo.
- Se usa una pipeta graduada para medir el volumen de la muestra de acuerdo a la tabla 2. Se trasvasa la muestra al erlenmeyer de 250 mL. Se adiciona agua destilada hasta llegar a la marca de 100 mL.
- Se adiciona 2 mL de una solución estándar de hidróxido de potasio 8N al erlenmeyer y se agita en forma circular para homogenizar.
- Se adiciona el contenido de una almohadilla de Calver 2 Calcium. Al erlenmeyer, se agita en forma circular para homogenizar
- Se titula con EDTA hasta llegar al cambio de color de rosado a azul. Se registra el número total de dígitos requeridos.

CÁLCULO:

Dígitos requeridos x digito multiplicador = mg/l como CaCO₃ Dureza cálcica.

ANEXO 10d TÉCNICA PARA REALIZAR ALCALINIDAD.

Método Titulador digital HACH.

EQUIPOS:

1 Titulador digital.

1 Elenmeyer de 250mL.

1 Pipeta.

REACTIVOS:

Agua destilada.

Cartucho titulador de ácido sulfúrico (ver tabla 3).

Verde de Bromocresol – Anaranjado de metilo (indicador).

PROCEDIMIENTO:

- Se selecciona el volumen de muestra y el cartucho titulador de EDTA correspondiente a la dureza total esperada como carbonato de calcio (CaCO_3).

Tabla 3.

Rango (mg/L como CaCO_3).	Volumen de muestra (ml)	Cartucho titulador (H_2SO_4) N	Número de catalogo	Digito Multiplicador
10-40	100	0.1600	14388-01	0.1
40-160	25	1.1600	14388-01	0.4
100-400	100	1.600	14389-01	1.0
200-800	50	1.600	14389-01	2.0
500-2000	20	1.600	14389-01	5.0
1000-4000	10	1.600	14389-01	10.0

- Se sostiene el titulador digital con la punta del cartucho hacia arriba. Se gira la perilla para sacar el aire y se evacua unas gotas de EDTA. Se encera el titulador y limpie el extremo.
- Se usa una pipeta graduada para medir el volumen de la muestra de acuerdo a la tabla 3. Se trasvasa la muestra al erlenmeyer de 250 mL. Se adiciona agua destilada hasta llegar a la marca de 100 mL.
- Se adiciona 2 mL. de una solución estándar de hidróxido de potasio 8N al erlenmeyer y se agita en forma circular para homogenizar.
- Se adiciona el contenido de una almohadilla de Verde de bromocresol-naranja de metilo al erlenmeyer, se agita en forma circular para homogenizar
- Se titula con ácido sulfúrico hasta llegar al cambio de color de azul a rosa pálido, se registra el número total de dígitos requeridos.

CÁLCULO:

Dígitos requeridos x digito multiplicador = mg/L como CaCO₃ Alcalinidad..

ANEXO 10 e TÉCNICA PARA REALIZAR HIERRO.

Método fotométrico 8008 HACH DR/2500.

Rango de 0.02 a 3.00 mg/L

Adoptado por el método estándar para análisis de agua y aguas residuales, aprobado por la USEPA.

PROCEDIMIENTO:

- Se selecciona el programa 265 para Hierro, FerroVer.
- Se llena la celda limpia con 10 ml de muestra.
- Se adiciona el contenido de un sobre de FerroVer Iron en la muestra (muestra preparada), se mezcla.
- Se activa el cronómetro, es de tres minutos el período de reacción (dejar la muestra que contiene oxidos, por 5 minutos).
- Se llena otra celda con 10 mL de muestra (el blanco).
- Se coloca el blanco dentro del porta celdas.
- Se encera, en la pantalla se observará **0 mg/L Fe**.
- Se coloca la muestra dentro del porta celdas, el resultado aparecerá en mg/L Fe

INTERFERENCIAS:

SUSTANCIAS QUE INTERFIEREN.	INTERFERENCIAS LEVES Y TRATAMIENTO.
Calcio, Ca ²⁺	No afecta a bajo de los 10,000 mg/L CaCO ₃
Cloro, Cl ⁻	No afecta a bajo de los 185,000 mg/L.
Cobre, Cu ²⁺	No afecta, contiene agentes enmascarantes el Ferrover

Continuación....	
SUSTANCIAS QUE INTERFIEREN.	INTERFERENCIAS LEVES Y TRATAMIENTO.
Altos niveles de hierro	Inhibe el color desarrollado, diluya la solución
Óxidos de Hierro	Realizar una digestión vigorosa, después de la digestión, ajustar la muestra a un pH 3-5 con NaOH, analizar.
Magnesio	No afecta a 100,000 mg/L como CaCO ₃
Molibdato Molibdeno	No afecta a 50 mg/L como Mo
Altos niveles de sulfidre, S ⁻²	*En un área ventilada o en sorbona adicionar 5ml HCl a 100 ml de muestra en un elenmeyer de 250ml de vidrio, poner a hervir por 20 minutos. *Enfriar, ajustar el pH a 3 -5 con NaOH, reajuste el volumen a 100mL. *Analizar.
Turbiedad	
Muestra con pH extremos	Ajuste el pH a 3-5
Alto buffer en la muestra.	Ajuste el pH a 3-5

MUESTREO Y ALMACENAMIENTO.

Recolectar la muestra en una botella limpia plástica o de vidrio. Las muestras a analizar la muestra lo más pronto posible después de recolectar. La muestra puede preservarse por siete días por refrigeración a 4 grados Celsius.

RESUMEN DEL MÉTODO:

FerroVer transforma todo el hierro soluble y el más insoluble a la forma de hierro ferroso soluble que contenido en la muestra, el hierro ferroso reacciona con el indicador 1,10 Fenantrolina da un color naranja en proporción de la concentración de hierro. Este resultado es analizado a 510nm.

ANEXO 10f TÉCNICA PARA REALIZAR MANGANESO.

Método fotométrico PAN 8149 HACH DR/2500.

Rango LR (de 0.007 a 0.700 mg/l.)

Adoptado por el método estándar para análisis de agua y aguas residuales, aprobado por la USEPA.

PROCEDIMIENTO:

- Se selecciona el programa 290 para Manganeso.
- Se llena la celda limpia con 10 mL de agua destilada o desionizada (el blanco).
- Se pone 10 mL en otra celda de muestra (la muestra preparada).
- Se adiciona el contenido de un sobre de ácido ascórbico en la muestra, se tapa la celda, se invierte y mezcla.
- Se adiciona 15 gotas de reactivo Alkaline-Cianide a cada celda, se tapa la celda, se invierte y mezcla.
- Se adiciona 21 gotas de reactivo PAN solución indicadora al 1% a cada celda, se tapa la celda, se invierte y mezcla. Se desarrolla un color naranja en la muestra indicativo de la presencia de manganeso.
- Se activa el cronómetro, a 2 minutos el período de reacción.
- Transcurrido el tiempo de reacción, se coloca el blanco dentro del porta celdas.
- Se encera, en la pantalla, se observa **0.000 mg/L Mn.**
- Se coloca la muestra dentro del porta celdas, el resultado aparecerá en mg/L Mn.

INTERFERENCIAS:

SUSTANCIAS QUE INTERFIEREN.	INTERFERENCIAS LEVES Y TRATAMIENTO.
Aluminio	20 mg/L
Cadmio	10 mg/L
Calcio	1000 mg/L como CaCO ₃
Cobalto	20 mg/L
Cobre	50 mg/L
Hierro	25 mg/L, (Si la muestra contiene mas de 5 mg/L de Hierro, dejar un período de 10 minutos de reacción).
Plomo	0.5 mg/L
Magnesio	300 mg/L como CaCO ₃
Níquel	40 mg/L
Zin	15 mg/L

MUESTREO Y ALMACENAMIENTO.

Se recolecta la muestra en una botella limpia plástica. No se usa las de vidrio poseen una esperada absorción de Mn. Estas muestras son acidificadas, ajustado el pH de 4-5 con 0.5 N de NaOH para el análisis. No exceder de pH 5 porque el manganeso puede precipitar.

RESUMEN DEL MÉTODO:

El manganeso en la muestra está en estado oxidado del permanganato morado por el periodato de sodio, después estabiliza con el buffer la muestra con citrato, el color morado es proporcional a la concentración de manganeso. El resultado es medido a 525nm.

ANEXO 11. OBTENCIÓN DEL QUITOSÁN EN LABORATORIO.



EN EL VASO DE PRECIPITACIÓN SE OBSERVA EN EL FONDO EL QUITOSÁN OBTENIDO

EN LA BOTELLA OBSERVAMOS LA SOLUCIÓN ÁCIDA DE QUITOSAN, LISTA PARA APLICAR EN EL AGUA DE REINYECCIÓN PARA SU TRATAMIENTO

