



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas

**“Evaluación de las descargas hídricas de los procesos de la
refinería La Libertad con respecto al contenido de metales”**

TESIS DE GRADO

Previa la obtención del Título de:

INGENIERA QUÍMICO

Presentado por:

ANDREA LORENA LAVANDA TORRES

GUAYAQUIL - ECUADOR

Año

2015

AGRADECIMIENTO

Primeramente agradezco a Dios por bendecirme cada día y permitirme superarme y ser alguien de bien. Agradezco también a mis padres, gracias a sus consejos su apoyo incondicional, su guía tanto exigente como flexible, gracias a todo lo que han hecho por mí.

Gracias a mis hermanas por siempre estar ahí en buenos y malos momentos apoyando cada uno de mis pasos desde siempre.

A mi Directora de tesis Ph.D. Olga González que Dios la bendiga siempre por ser una gran guía para sus estudiantes.

Al Ingeniero Eduardo Sandoval y al área de Control de Calidad de EP-PETROECUADOR Refinería La Libertad.

DEDICATORIA

A Dios

A mis padres, mis hermanas y mi familia.

TRIBUNAL

Ing. Oswaldo Valle
PRESIDENTE DEL TRIBUNAL

Dra. Olga González
DIRECTORA DE TESIS

Ms. Pazmiño Peña Marianita
VOCAL PRINCIPAL

DECLARACIÓN EXPRESA

La responsabilidad del contenido de esta Trabajo de Graduación, me corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma a la Escuela Superior Politécnica del Litoral.

Andrea L. Lavanda Torres

RESUMEN

La evaluación de las descargas hídricas de los procesos de la Refinería La Libertad con respecto al contenido de metales, se llevó a cabo mediante un equipo de espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) con el que cuenta el laboratorio de Control de Calidad en el área de aguas de la Refinería La Libertad.

En este estudio se evaluó las descargas con el fin de exponer mediante análisis cuantitativo, la cantidad en trazas de metales que a diario ingresan al mar y se sedimentan en dicho medio constituyéndose en alimento de los peces entrando así a la cadena trófica.

El muestreo de agua residual se recolectó en el punto de descarga situado en La Carioca, en un total de 40 muestras dos veces al día (mañana y tarde). Como parte de este trabajo de graduación se realizó un análisis estadístico previo a la evaluación de los datos en el que se determinó la confiabilidad del método para determinar los metales bario, cromo, plomo, vanadio.

Se concluyó de la evaluación de las descargas, que a diario existe contenido de los metales bario, cromo, plomo, vanadio que cumplen con el límite permisible en el Decreto No. 1215 del Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas.

ABREVIATURAS

AAS	Espectroscopia de absorción atómica
ACGIH	American Conference of Governmental Industrial
ESPOL	Escuela Superior Politécnica del Litoral
ICP-OES	de espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo
pH	Potencial de Hidrógeno
TLV-TWA	Threshold Limit Value - Time Weighted Average

SIMBOLOGIA.

%	Porcentaje
Kg	kilogramo
mg	miligramo
L	litro
h	hora
m ³	metros cúbicos
°C	Grados centígrados
ppm	partes por millón
g	gramos

INDICE GENERAL

AGRADECIMIENTO	I
DEDICATORIA	II
TRIBUNAL	III
DECLARACIÓN EXPRESA	IV
RESUMEN	V
ABREVIATURAS	VI
SIMBOLOGIA	VII
INDICE GENERAL	VIII
INDICE DE FIGURAS	XIII
INDICE DE TABLAS	XIV
CAPITULO I	
1. Introducción	1
1.1. Contaminación sistemas acuáticos	1
1.2. Antecedentes Refinería La Libertad	2
1.3. Justificación	3
1.4. Objetivos	6
1.4.1. Objetivo General	6
1.4.2. Objetivos específicos	6
1.5. Metodología general	7
CAPITULO II	

2. MARCO TEÓRICO DEL ESTUDIO.....	9
2.1. Metales pesados	9
2.1.1. Bario.....	10
2.1.1.1. Fuentes de exposición de bario.....	11
2.1.1.2. Acciones tóxicas principales.....	12
2.1.1.3. Efectos tóxicos principales.....	12
2.1.1.4. Límites de exposición laboral.....	13
2.1.2. Cromo	13
2.1.2.1. Fuentes de exposición de cromo.....	14
2.1.2.2. Efectos tóxicos principales.....	14
2.1.2.3. Límites de exposición laboral.....	15
2.1.3. Plomo	15
2.1.3.1. Fuentes de exposición de plomo.....	16
2.1.3.2. Efectos tóxicos principales.....	16
2.1.3.3. Límites de exposición laboral.....	17
2.1.4. Vanadio	17
2.1.4.1. Fuentes de exposición de vanadio.....	18
2.1.4.2. Efectos tóxicos principales.....	19
2.1.4.3. Límites de exposición laboral.....	19
2.2. Problemática de metales en agua de Refinería	20

2.3. Tratamiento de aguas efluentes	21
2.4. Validación.....	22
2.4.1. Parámetros de la validación	23
2.4.1.1. Sensibilidad.....	23
2.4.1.2. Linealidad.....	23
2.4.1.3. Límites de detección.....	25
2.4.1.4. Precisión.....	25
2.4.1.5. ANOVA.....	27
2.4.1.6. Exactitud.....	29
2.4.1.7. Veracidad.....	29
2.4.1.8 Recuperación.....	30
CAPITULO III	
3. Metodología.....	31
3.1. Muestreo	31
3.1.1. Punto de muestreo	31
3.1.2. Frecuencia de muestreo.....	31
3.1.2. Recogida, Transporte y almacenamiento de la muestra.	31
3.2. Materiales y reactivos	32
3.3. Equipos	33
3.4. Método usado.....	33
3.4.1. Reactivos y estándares	34

3.4.2. Tratamiento de la muestra para determinación de metales	35
3.5. Lectura en ICP-OES	35
3.5.1. Procedimiento para medición de concentración	36
3.5.2. Procedimiento para Análisis estadístico.	37
CAPITULO IV	
4. Resultados.....	38
4.1. Análisis estadístico	38
4.1.1. Linealidad.....	38
4.1.2. Límites de detección:.....	40
4.1.3. Veracidad	41
4.1.4. ANOVA.....	44
4.1.5. Precisión	55
4.1.6. Exactitud	57
4.1.7. Recuperación	57
4.2. Datos obtenidos.....	58
4.2.1. Datos aproximados del total de descargas de agua residuales de Refinería La Libertad.....	59
CAPITULO V	
5. Conclusiones y Recomendaciones	62
5.1. Conclusiones.....	62

5.2. Recomendaciones.....	63
BIBLIOGRAFIA.....	65

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Ubicación del punto de descarga de Refinería la Libertad. Calle A. La Libertad.....	2
Figura 2.1 Refinería La Libertad	20
Figura 3. 1 Salida de efluente de Refinería La Libertad..	32
Figura 3. 2 Equipo de espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo	35

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Límite permisible de concentración de metales en agua de efluente.....	5
Tabla 2.1 Fórmulas para análisis de varianza.....	28
Tabla 3.1 Concentración de soluciones	34
Tabla 4.1 Datos experimentales de las curvas de calibración de Bario.....	38
Tabla 4.2 Datos experimentales de las curvas de calibración de Cromo	39
Tabla 4.3 Datos experimentales de las curvas de calibración de Plomo	39
Tabla 4.4 Datos experimentales de las curvas de calibración de Vanadio	39
Tabla 4.5 Análisis de límites de detección	40
Tabla 4.6 Veracidad de bario.....	41
Tabla 4.7 Veracidad de cromo	42
Tabla 4.8 Veracidad de plomo	42
Tabla 4.9 Veracidad de vanadio	43
Tabla 4.10 Análisis de varianza para bario 0.2 ppm	44
Tabla 4.11 Análisis de varianza para bario 0.6 ppm	45
Tabla 4.12 Análisis de varianza para bario 1 ppm	46

Tabla 4.13 Análisis de varianza para cromo 0.2 ppm.....	47
Tabla 4.14 Análisis de varianza para cromo 0.6 ppm.....	48
Tabla 4.15 Análisis de varianza para cromo 1 ppm.....	49
Tabla 4.16 Análisis de varianza para plomo 0.2 ppm.....	50
Tabla 4.17 Análisis de varianza para plomo 0.6 ppm.....	51
Tabla 4.18 Análisis de varianza para plomo 1 ppm.....	52
Tabla 4.19 Análisis de varianza para vanadio 0.2 ppm	53
Tabla 4.20 Análisis de varianza para vanadio 0.6 ppm	54
Tabla 4.21 Análisis de varianza para vanadio 1 ppm	55
Tabla 4.22 Repetibilidad y reproducibilidad	56
Tabla 4.23 Porcentaje de recuperación	57
Tabla 4.24 Concentraciones medidos de la mañana (ppm)	58
Tabla 4.25 Concentraciones medidas de la tarde (ppm)	59
Tabla 4.26 Caudales de agua residual.....	60
Tabla 4.27 Concentración de metales.....	60
Tabla 4.28 Detalle de concentración aproximada de metales entrada de aljibe en un tiempo de 1 mes	61

CAPITULO I
INTRODUCCIÓN

1. Introducción

1.1. Contaminación sistemas acuáticos

En la actualidad el tema del medio ambiente y su contaminación destaca entre los problemas que afectan a la sociedad debido a los efectos negativos que comprenden. El presente trabajo se enfoca en la contaminación del medio acuático, este recurso renovable, caracterizado por estar en continua autodepuración química y biológica, está dejando de ser renovable debido a la cantidad de desechos tanto industriales como domésticos que se vierten a las aguas, que lo están convirtiendo en un bien escaso, peligroso para la naturaleza y la salud humana.

Uno de los principales problemas en el Ecuador es el uso de los cuerpos de agua como receptores acuáticos de descarga industrial, alcantarillado municipal, desperdicio agrícola sin tratamiento. Un aspecto importante para evaluar los impactos producidos por aguas residuales es la caracterización, con el conocimiento del contenido de estas aguas se puede diseñar un apropiado sistema para su tratamiento previo a la descarga. (1)

1.2. Antecedentes Refinería La Libertad

Refinería la Libertad fue la primera refinería, situada en la provincia de Santa Elena, Cantón La Libertad. Procesa crudo de 28.5 grados API, extraído del Oriente Ecuatoriano y del que se obtienen los siguientes productos: L.P.G., Gasolina base, Diesel No. 1, Diesel No. 2, Jet Fuel, JP4, Fuel Oil 4, Solvente No.1 (de uso general), Rubber Solvent (solvente de caucho), Spray Oil y Mineral Turpentine (solvente de pintura). La Refinería La Libertad con 60 años de operación en la península de Santa Elena es el centro refinador más antiguo del Ecuador. (2)



Figura 1. 1 Ubicación del punto de descarga de Refinería la Libertad.

Calle A. La Libertad; **Fuente:** Google Earth.

El punto de las descargas hídricas de La Refinería La Libertad está situado a pocos metros del Barrio La Carioca, en el Cantón La Libertad, comunidad dedicada a la pesca.

La industria petrolera desempeña un rol muy importante en la economía del Ecuador, debido a que el crudo y sus derivados son una de las principales fuentes de ingresos para nuestro país, sin embargo a la vez su actividad genera contaminación, las operaciones de la Refinería La Libertad deben realizarse protegiendo el equilibrio ecológico mediante la prevención y control de la contaminación ambiental (3).

1.3. Justificación

En el petróleo crudo se encuentran metales, en forma natural, así como también los que se añaden a los productos petrolíferos en el curso de los procesos de refinación (4). La contaminación de agua es responsable de transmitir una amplia variedad de enfermedades en los seres humanos (5). Se han realizado variedad de investigaciones en las que se ha concluido que la toxicidad de estos metales es preocupante, por las afecciones que conlleva (5-6-7).

Es motivo de inquietud los riesgos ambientales para el sector pesquero del barrio La Carioca, los metales pesados forman parte de los desechos industriales, en este caso, el agua residual al haber estado en contacto con el crudo, por ende tiene contenido de metales pesados,

los que deben estar dentro de los límites permisibles, pues son peligrosos para la biota marina, el hombre y el deterioro ambiental en general. Estos metales en los sedimentos presentan altas concentraciones, lo que altera el equilibrio ecológico y bioquímico del ecosistema, por ello surge la necesidad de evaluar la calidad de agua que se descarga al mar (7).

La Ley de Hidrocarburos, en su Art. 31, literales s) y t), obliga a PETROECUADOR, sus contratistas o asociados en exploración y explotación de hidrocarburos, refinación, transporte y comercialización, a ejecutar sus labores sin afectar negativamente a la organización económica y social de la población asentada en su área de acción, ni a los recursos naturales renovables y no renovables locales; así como conducir las operaciones petroleras de acuerdo a las leyes y reglamentos de protección del medio ambiente y de seguridad del país.

Las aguas residuales que va a ser tratada previo a descarga son de los drenes de los tanques, purgas de los procesos, desaladora y de los sistemas de enfriamiento, lo que buscamos con esta investigación es, mediante una serie de datos tomados del efluente situado en La Carioca, dos veces al día (mañana y tarde), en el lapso de tiempo de un mes, para realizar el ensayo con el equipo ICP, obteniendo datos del contenido de los metales bario, cromo, plomo y vanadio en ppm; con el

análisis de resultados evaluar las descargas hídricas en el cuerpo receptor.

El agua tratada que va al cuerpo receptor puede contener los metales vanadio, plomo, cromo y bario pero dentro de los límites permisibles según el Decreto No. 1215 del Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas, Artículo 86, Anexo No.2 Tabla #4 (8). Cuyos límites permisibles en agua de efluente se detalla en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Límite permisible de concentración de metales en agua de efluente.

Parámetro	Expresado en	Unidad	Valor límite permisible
Bario	Ba	mg·L ⁻¹	<5
Cromo	Cr	mg·L ⁻¹	<0.5
Plomo	Pb	mg·L ⁻¹	<0.5
Vanadio	V	mg·L ⁻¹	<1

Fuente: Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para Las operaciones Hidrocarburíferas, Petroecuador 2005.

Este estudio permitió determinar las concentraciones de bario, cromo, plomo, vanadio en aguas efluentes de Refinería La Libertad, mediante la técnica de espectrometría de emisión por plasma de acoplamiento

inductivo. Con este conocimiento se evaluó así el contenido diario de metales que la refinería La Libertad descarga de forma continua al mar.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo General

- Evaluar las descargas hídricas procedentes de purgas de los procesos, desaladora, drenes de los tanques y de los sistemas de enfriamiento de crudo, que van al mar, con respecto al contenido de metales pesados: Cromo, plomo, vanadio y bario.

1.4.2 Objetivos específicos

- Validar el método para la determinación de metales pesados en matriz salina por espectrometría de emisión por plasma de acoplamiento inductivo con estándar interno de ytrio.
- Determinar la concentración de metales en los efluentes de la refinería que descargan en el mar en el sector La Carioca.
- Evaluar los resultados sobre la eficiencia del tratamiento aplicado en las aguas residuales de los procesos de refinería.

1.5 Metodología general

- **FASE 1. MUESTREO**

En esta fase se tomara las muestras por el lapso de un mes, dos veces al día. Esta agua se almacena en recipientes de vidrio, se conserva la muestra acidulando con ácido nítrico hasta llegar a un $\text{pH} \leq 2$ y a temperatura de 23°C .

- **FASE 2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS**

Las muestras deben ser preparadas con mucho cuidado, para obtener buenas medidas. Se hace las soluciones patrón para la curva de calibración, y se prepara las muestras, es decir, se afora en un matraz con 1 ppm de ytrio, y 5% de HNO_3 .

- **Fase 3. ANALISIS ESTADISTICO**

Previo a la medición de concentración de las muestras debe hacerse un análisis estadístico, para indicar que el método usado es confiable, estos cálculos se los realiza con una serie de mediciones tanto de las curvas de calibración como de las concentraciones patrón.

- **Fase 4. LECTURA DE MUESTRAS**

Análisis de los metales bario, cromo, plomo y vanadio esta fase se realiza con la utilización del equipo de espectrometría de emisión por plasma de acoplamiento inductivo.

- **FASE 5. CONCLUSIÓN**

Se interpretaran los resultados obtenidos, determinando si cumple con los objetivos del presente trabajo.

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO DEL ESTUDIO

2. Marco teórico del estudio

2.1. Metales pesados

El impacto sobre el ambiente que se atribuye a las refinerías está relacionado principalmente a la eliminación de aguas residuales (por las diferencias químicas entre estos residuos y el agua) y, en menor medida, a la generación de contaminantes atmosféricos (9). Estas aguas residuales arrastran trazas de metales como bario, cromo, plomo, vanadio al estar en contacto con el crudo (10-11), los que son un serio problema ambiental, perjudiciales no solo para las personas sino también para el ecosistema, por lo que el control de las descargas de agua es estricto.

Se evidencia que la actividad petrolera provoca contaminación por el contenido de metales en el agua efluente, en trabajo de estudio realizado en el Río Lerma que es fuertemente impactado por las actividades industriales, su estudio reveló que en sus sedimentos hay contenido de metales pesados (12).

El estado del medio ambiente del Golfo Árabe se evaluó en base a los estudios realizados en Bahrein, Kuwait, Omán, Arabia Saudita, Qatar y los Emiratos Árabes Unidos (EAU) durante 1983-2011, presentando las diferentes fuentes de contaminación existentes en

concentraciones crónicas de contaminantes de petróleo y metales pesados (13).

En el caso particular de los suelos, suelen afectar la fertilidad y/o el uso posterior de los mismos, mientras que en el caso de los acuíferos y aguas superficiales, pueden comprometer seriamente el uso de este recurso como fuente de agua para el consumo humano (14). Existe un riesgo para la pesca dado que los peces se alimentan entre otras fuentes de los sedimentos. Los metales pesados puede bioacumularse en los peces que se alimentan de los sedimentos y traer implicaciones serias como intoxicación crónica, para la salud de las personas que consuman dichos peces (11-15).

2.1.1. Bario

El bario es un elemento cuyo número atómico 56, del grupo II de la tabla periódica y peso molecular 137.34. Metal blanco-plateado que toma un color plateado-amarillento cuando se expone al aire. El bario se encuentra en la naturaleza en muchas formas diferentes llamadas compuestos de bario. Estos compuestos son sólidos que existen en forma de polvos o cristales, y que no se calcinan fácilmente.

Hay dos formas del bario, el sulfato de bario y el carbonato de bario, que se encuentran a menudo en la naturaleza en forma de depósitos minerales subterráneo. Otros compuestos de bario como el acetato de bario, cloruro de bario, hidróxido de bario, nitrato de bario y sulfuro de bario, no se encuentra comúnmente en la naturaleza, generalmente no terminan en el agua potable, a menos que el agua esté contaminada con compuestos de bario liberados desde sitios de desechos.

El tiempo que el bario permanece en el aire, el suelo, el agua o los sedimentos después de ser liberado a estos medios depende de los compuestos de bario, como el sulfato de bario y carbonato de bario que no son solubles en agua y pueden permanecer en el ambiente mucho tiempo (16).

2.1.1.1. Fuentes de exposición de bario

En las industrias petroleras y de gas natural se usan los llamados fluidos de perforación, compuestos de bario que son usados para fabricar taladros especiales. Estos materiales facilitan la perforación a través de rocas ya que mantienen la barrena del taladro lubricada (16). El bario también se encuentra en manufactura de vidrio y cerámica, motores de ignición, material refractario,

pinturas, jabón, rodenticidas, insecticidas, contraste radio-opaco (17).

2.1.1.2. Acciones tóxicas principales

El bario es un antagonista fisiológico del potasio, bloquea sus canales y provoca su aumento intracelular y disminución extracelular. La hipocaliemia resultante desencadena una extracción muscular generalizada. Estimula la secreción de catecolaminas por la médula adrenal ocasionado por un aumento de calcio extracelular de calcio el que es desplazado de los huesos y en otras células a raíz de la exposición del bario.

2.1.1.3. Efectos tóxicos principales

Los compuestos insolubles utilizados como contraste pueden producir embolismo. Por inhalación provocan neumoconiosis benigna (baritosis), y los solubles, parálisis periódica familiar (paping), caracterizada por náuseas y vómito, una primera fase de estimulación muscular general con hipertensión una segunda con pérdida de reflejos, fibrilación ventricular, parálisis muscular y muerte (17).

2.1.1.4. Límites de exposición laboral

Según la ACGIH (American Conference of Governmental Industrial

$$\text{TLV-TWA} = 0.5 \text{ Mg (Ba)} \cdot \text{m}^{-3}.$$

2.1.2. Cromo

El metal de transición cromo es un elemento muy utilizado, con número atómico 24, del grupo VIB de la tabla periódica y peso molecular 51,996. Blanco plateado, brillante, duro y quebradizo, resistente a la corrosión, los principales estados de oxidación del cromo son II, III, VI.

El estado de oxidación más estable es el cromo (III), los compuestos de cromo (II) son agentes de reducción y los compuestos del cromo (VI) son agentes de oxidación fuerte (18), aunque en la naturaleza se encuentra comúnmente en su estado trivalente, tal como en el agua se encuentra hidrolizado (19), el estado hexavalente Cr (VI) el más importante toxicológicamente, lo presentan los cromatos, dicromatos y el ácido crómico (18).

2.1.2.1. Fuentes de exposición de cromo

El cromo en el petróleo se encuentra como trazas (ppm) y su presencia dependerá de los yacimientos (20). En las aguas contaminadas, el cromo se encuentra principalmente en forma de cromato Cr (VI) (19). Se puede encontrar la contaminación del cromo en aire, agua, suelo, al ser liberados por trabajos de manufactura (21), las industrias de curtiembres (18), la industria siderúrgica y galvanotecnia (20)

2.1.2.2. Efectos Tóxicos principales

Se absorbe por vía digestiva, respiratoria, cutánea, tiene gran afinidad por las proteínas orgánicas, se fija formando compuestos muy estables, se fija también a los eritrocitos, aunque no tiene selectividad acumulativa para el pulmón. El cromo trivalente y hexavalente son agentes desnaturizantes de las proteínas y precipitantes de los ácidos nucleicos. Forma parte de la molécula del factor de tolerancia a la glucosa. Se elimina muy lentamente por la orina. (22)

Los efectos locales son las ulceraciones, perforación del septum nasal, dermatitis irritativa y alérgica y

neumoconiosis; y los crónicos, necrosis tubular renal, necrosis hepatocelular, ulceración y gastritis, trombocitopenia, asma y shock cardiovascular. Hay suficiente evidencia de su carcinogenicidad en humanos.

(15)

2.1.2.3. Límites de exposición laboral

Según la ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists)

Cromo metálico:

TLV TWAA: $0,05\text{mg}/\text{m}^3$

Cromo (III), compuestos:

TLV TWA: $0,5\text{mg}/\text{m}^3$

Cromo (VI), compuestos

TLV TWA: $1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$

2.1.3. Plomo

El plomo es un elemento que se encuentra en la naturaleza de forma extensa, no se encuentra en estado puro, por lo general esta combinado con otros elementos en forma de sales (19), es

muy común en la corteza terrestre en suelos, plantas y en agua a niveles de trazas (23).

El plomo tiene número atómico ochenta y dos y un peso atómico 207,19 es un metal gris-azulado, en el medio ambiente los compuestos de este metal son transformados por la luz natural, el aire y el agua puesto que no se degradan (24).

El plomo es un elemento que no tiene ninguna función fisiológica conocida en el organismo humano (25), este elemento es muy escuchado más por sus efectos tóxicos en humanos, que por sus beneficios, pues el plomo es un contaminante ambiental (26).

2.1.3.1. Fuentes de exposición de plomo

Industria petrolera, minería, pinturas, baterías, utensilios de cocina, vasijas de cerámica y ciertos vidrios, soldadura, fundiciones y dieta. (17)

2.1.3.2. Efectos Tóxicos principales

Puede afectar a casi todos los órganos y sistemas del organismo. El más sensible es el sistema nervioso, especialmente en los niños. También daña los riñones y el sistema reproductivo (23).

El plomo trastorna fundamentalmente los procesos bioquímicos de, virtualmente, todas las células y los sistemas del organismo. Se une a las proteínas, particularmente a aquellas de los grupos del sulfhidrilo, de tal manera que puede alterar su estructura y su función, o bien competir con otros metales en los sitios de enlace (25).

El consumo de este mineral en alimentos ricos en ese elemento causa ataxia, estupor, convulsiones; y en niños que lo obtienen del medio ambiente presentan menor inteligencia acompañada de funciones motoras deficientes (26).

2.1.3.3. Límites de exposición laboral

Según ACGIH: El TLV es de 0.05 mg/m como promedio durante un turno laboral de 8 horas.

2.1.4. Vanadio

El vanadio es un metal de color grisáceo con densidad de 6.11 g/cm³. En la tabla periódica se ubica como el primer elemento de transición del grupo VB, tiene como número atómico 23, peso atómico 50.95, punto de fusión 1950°C y punto de ebullición

3600°C. Existe en diferentes estados de oxidación que van de -1 a +5, (27) a menudo se encuentra en forma de cristales y no tiene un olor especial. El vanadio se encuentra naturalmente en el petróleo combustible y el carbón. En el medio ambiente se encuentra generalmente combinado con otros elementos como oxígeno, sodio, azufre o cloruro. (28)

2.1.4.1. Fuentes de exposición de vanadio

Una de las fuentes contaminantes de vanadio son la industria de petróleo, de la combustión de petróleo, de carbón y de aceites pesado, El vanadio es usado en la industria metalúrgica en manufactura de aleaciones de alta resistencia y baja corrosión; forma amalgamas principalmente con aluminio (Al), titanio (Ti), boro (B), Cr, Ni, Mn y tungsteno (W). Se utiliza en la preparación de vidrio, de pinturas de aplicación común, en colorantes para fotografía y cinematografía. En la industria agrícola se emplea en la elaboración de fungicidas e insecticidas y como micronutriente en fertilizantes, además en la producción de ácido sulfúrico y caucho sintético. (27)

2.1.4.2. Efectos Tóxicos principales

La inhalación de compuestos de vanadio puede producir efectos tóxicos graves, cuya gravedad depende de la concentración atmosférica de los compuestos de vanadio y de la duración de la exposición. Pueden aparecer problemas de salud incluso después de una exposición breve (por ejemplo, 1 hora), y los síntomas iniciales son: lagrimeo profuso, sensación de ardor en la conjuntiva, rinitis serosa o hemorrágica, dolor de garganta, tos, bronquitis, expectoración y dolor torácico. (29)

2.1.4.3. Límites de exposición laboral

La ACGIH recomienda un límite ocupacional de 0.05 mg/m³ para pentóxido de vanadio.

2.2. Problemática de metales en agua de Refinería



Figura 2.1 Refinería La Libertad; **Fuente:** Petroecuador

A diario la Refinería La Libertad descarga aproximadamente 18360 m³ de agua efluente dato calculado mediante una estimación de los flujos de agua. La descarga contiene metales en niveles de traza debido a una serie de procesos en los que el agua entra en contacto con el crudo.

Entre los procesos de refinería, en primera instancia el crudo llega a los tanques de almacenamiento de Petroecuador, previo a la utilización del crudo de un tanque de almacenamiento se drena el agua que viene mezclada con este. El crudo se precalienta en una serie de intercambiadores. Luego fluye hasta el desalador (antes de entrar al desalador, el crudo es mezclado con agua en la válvula, la misma que produce una caída de presión, luego gana temperatura

pasando por una serie de intercambiadores de calor, luego entran al horno y posterior a eso a la torre de fraccionamiento (30)

Las aguas residuales de industrias petroleras, contiene metales pesados, estos metales al entrar en contacto con el medio acuático causan impacto pues se acumulan en los peces y pasan a la cadena alimenticia. (11)

2.3. Tratamiento de aguas efluentes

Existen diferentes tipos de tratamiento de agua previo a la descarga La refinería Hermanos Díaz, principal industria petroquímica en la ciudad de Santiago de Cuba, utiliza lagunas de Estabilización (31). Otro tipo de tratamiento son los procesos de oxidación avanzada (11), entre otros.

El sistema de tratamiento de agua residual utilizado pos la Refinería La Libertad previo a la descarga de efluente utilizado, está conformado por dos Separadores tipo Piscinas API denominados Aljbe No 1 y 2.

El Aljibe No 1 Constituye el sistema principal del proceso de Tratamiento de Aguas Efluentes, es una piscina de fondo plano donde descargan las aguas residuales de las áreas de proceso de las plantas. El flujo de entrada está conformado por la mezcla de

corrientes provenientes de los drenes de tanques de almacenamiento del área de Crucita, las descargas de Slop recirculadas desde el Aljibe No. 2 y drenaje del colchón de agua formado en los tanques de recuperación de Slop, drenajes y purgas de los equipos de procesos de las plantas Parsons y Universal, la salmuera proveniente de las desaladoras de ambas plantas, en ocasiones también ingresa el volumen de agua del proceso de lavado o retro lavado de los equipos de plantas, y también por los drenajes de agua de lluvia aceitosa que provienen de los colectores de lluvias.

Los componentes de los efluentes se separan por gravedad por las diferentes densidades de los mismos. El aceite flota sobre el agua y los lodos se depositan en el fondo. Una vez pasan por estos aljibes se descargan al Océano Pacífico, y son de control para muestreo de la calidad del agua. (32)

2.4. Validación

Se define como un proceso para establecer características y limitaciones, así como identificar las influencias que puedan modificar las características. La validación de métodos tiene el objetivo de demostrar que un método de ensayo es apto para un fin propuesto. Esto mediante exposición de evidencia objetiva de que se cumplen los requisitos. (33)

2.4.1. Parámetros de la validación

2.4.1.1. Sensibilidad

La sensibilidad corresponde a la pendiente M de la curva de calibración. Se dice, que un método es sensible cuando una pequeña variación de concentración determina una gran variación de respuesta. La sensibilidad permite observar la capacidad de respuesta instrumental frente a una determinada cantidad de analito. En el tiempo, visualiza cómo se comporta el instrumento. (34)

2.4.1.2. Linealidad

La linealidad es la capacidad de un método de análisis, dentro de un determinado intervalo, de dar una respuesta o resultados instrumentales que sean proporcionales a la cantidad del analito que se habrá de determinar en la muestra de laboratorio.

Con el fin de determinar el rango lineal se puede realizar mediante un gráfico de relación entre la concentración de analito y la señal, normalmente

llamada recta de calibrado. Esta se establece con valores cercano al cero y valores de interés planteados por el analista, por lo general 4 es el mínimo número de puntos que se utiliza. (34)

Pendiente e Intercepto:

$$M = \frac{(n) \sum_{i=1}^{i=n} (x_i y_i) - \sum_{i=1}^{i=n} x_i \sum_{i=1}^{i=n} y_i}{[n] \sum_{i=1}^{i=n} (x_i)^2 - (\sum_{i=1}^{i=n} x_i)^2} \quad \text{Ecuación 1}$$

$$B = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i)^2 \sum_{i=1}^{i=n} y_i - \sum_{i=1}^{i=n} (x_i y_i) \sum_{i=1}^{i=n} x_i}{[n] \sum_{i=1}^{i=n} (x_i)^2 - (\sum_{i=1}^{i=n} x_i)^2} \quad \text{Ecuación 2}$$

Dónde:

M: Pendiente de la curva

B: Intercepto

n: número de estándares incluido el blanco

x: concentración

y: intensidad

Coefficiente de correlación

$$r = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{\sqrt{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} \sqrt{n \sum_{i=1}^n y_i^2 - (\sum_{i=1}^n y_i)^2}} \quad \text{Ecuación 3}$$

Dónde:

n: número de estándares incluido el blanco

2.4.1.3. Límites de detección:

En términos generales, el límite de detección (LD) de un analito se puede describir como aquella concentración que proporciona una señal en el instrumento (y_B) significativamente diferente de la señal del "blanco" o "ruido de fondo". El límite de detección es la concentración de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco, y_B , más tres veces la desviación estándar del blanco, SB (35)

En la validación de la metodología se utilizó la siguiente fórmula

$$LD = 0 + 3SB \quad \text{Ecuación 4}$$

Dónde:

SB es la desviación estándar de la concentración más baja de los estándares del metal a analizar.

2.4.1.4. Precisión

Se estableció en términos de repetibilidad y reproducibilidad. La linealidad es una medida que indica

cuan dispersos o cercanos se encuentran los datos, se la expresa como desviación relativa o desviación estándar relativa.

Repetibilidad (de resultados de mediciones): Grado de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mensurando bajo las mismas condiciones de medición; es la medida de la variabilidad de los resultados cuando el método es aplicado por un solo analista, con un mismo equipo, en un corto periodo de tiempo, etc.

$$S_r = \sqrt{V_{DD}} \quad \text{Ecuación 5}$$

Dónde:

S_r es la desviación estándar de repetibilidad

V_{DD} es la varianza dentro de los días.

Reproducibilidad: grado de concordancia entre los resultados de mediciones del mismo mensurando efectuadas bajo condiciones de medición modificadas. Es el caso al realizar diversas réplicas en diversos días cambiando instrumento, analista e incluso el laboratorio.

$$S_L^2 = \frac{V_{ED} - V_{DD}}{p} \quad \text{Ecuación 6}$$

$$S_R = \sqrt{S_r^2 + S_L^2} \quad \text{Ecuación 7}$$

en donde

p es el número de repeticiones

S_L^2 representa la variación entre días.

S_R es la desviación estándar de reproducibilidad

\bar{x} es el promedio de las mediciones

Para evaluar repetibilidad y reproducibilidad se realiza un análisis de varianza ANOVA.

2.4.1.5. ANOVA

La idea central detrás de ANOVA es que cuando los resultados pueden ser agrupados, por ejemplo, por analista, por laboratorio, por método, etc. La variación total del conjunto de resultados puede ser calculada por la combinación de las varianzas dentro-grupos y entre-grupos.

Tabla 2.1 Fórmulas para análisis de varianza.

Origen de la variaciones	GL	Suma de cuadrados (SC)	Cuadrados medios (varianza)
Entre días	k-1	$SC_{ED} = \sum_{i=1}^n (\bar{y}_i - \bar{y})^2$	$V_{ED} = \frac{SC_{ED}}{k-1}$
Dentro de los días	k(n-1)	$SC_{DD} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (\bar{y}_{ij} - \bar{y})^2$	$V_{DD} = \frac{SC_{DD}}{k(n-1)}$
Total	kn-1	$SC_{ED} = SC_{ED} + SC_{DD}$	

k = número de días

n = total repeticiones

La prueba F Fisher se utiliza para comparar la varianza entre grupos y dentro de los grupos, esto a un nivel de significancia generalmente de 0,05. El valor F calculado se compara con el valor crítico para F, si el F calculado es menor que el F tabulado entonces no existe diferencia significativa entre varianzas.

2.4.1.6. Exactitud

Es el grado de concordancia entre el resultado del ensayo y el valor de referencia. Cuando se aplica a un método de ensayo, el término “exactitud” se refiere a una combinación de veracidad y precisión. Entre más veraz y preciso sea un resultado analítico, es más exacto. (34)

2.4.1.7. Veracidad

Determina el grado de coincidencia existente entre el valor medio obtenido de una serie de resultados y un valor de referencia aceptado.

La veracidad puede ser determinada mediante el sesgo, para evaluar el sesgo se debe realizar la prueba t, donde $t_{cal} < t_{crit}$

El sesgo es la diferencia entre la expectativa relativa a los resultados de un ensayo o una medición y el valor verdadero. (34)

$$S = X - X_a \quad \text{Ecuación 8}$$

$$t_{calc} = \frac{|X_a - X|}{S/\sqrt{n}} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde

$t_{\text{calc}} = t$ observado o calculado

$X_a =$ valor esperado o valor certificado en concentración

$X =$ Promedio de valores leídos

$S =$ Desviación estándar

$n =$ Número de lecturas o valores observados

$t_{\text{crit}} =$ para los grados de libertad igual a 4; y porcentaje de seguridad deseado, usualmente se trabaja con 0.05 es 2.776

2.4.1.8. Recuperación:

La recuperación permite ver el rendimiento de un método analítico en cuanto a la cantidad del analito existente en la muestra original. Por lo cual, la recuperación esta intrínsecamente relacionada a las características de la matriz de la muestra.

$$\%R = \frac{\text{valor obtenido}}{\text{valor esperado}} \times 100; \quad \text{Ecuación 10}$$

CAPITULO III

METODOLOGIA

3. Metodología

3.1. Muestreo

3.1.1. Punto de muestreo

El punto de muestreo se encuentra a nivel de la salida del efluente de las descargas de La Refinería La Libertad. Se tomó una muestra puntual, recolectando el agua residual con un balde pequeño, para luego ser envasado y llevado al laboratorio.

3.1.2. Frecuencia de muestreo

La frecuencia de muestreo establecida para evaluar la calidad de agua de efluente fue realizada en un periodo de tiempo de un mes, recolectamos un litro de agua, esto se hizo dos veces al día una vez en la mañana y otra en la tarde.

3.1.2. Recogida, Transporte y almacenamiento de la muestra.

Se recolectó el agua residual utilizando frascos de vidrio con una capacidad de un litro, previamente homogenizados lavándolos 2 a 3 veces con el agua de muestra y filtrados para eliminar sólidos suspendidos.

El punto de muestreo queda cerca del laboratorio de Control de Calidad, por lo que en el lugar de muestreo solo almacenan el agua en frascos de vidrio

Con especificaciones Standard Methods for Examinations of Waters and Wastewaters, para almacenamiento de la muestra con contenido de metales se acidificó con ácido nítrico hasta llegar a pH 2. Las muestras se almacenaron a una temperatura de 23°C.



Figura 3. 1 Salida de efluente de Refinería La Libertad. **Fuente:**

Lavanda A.

3.2. Materiales y reactivos

- ✓ Frascos de vidrio
- ✓ Papel filtro
- ✓ Embudo

- ✓ Pipetas volumétricas
- ✓ Micropipetas
- ✓ Agua desionizada
- ✓ NaCl GR
- ✓ Ácido Nítrico 100%
- ✓ Soluciones estándar de bario de la marca Scp Science; cromo, plomo, vanadio e ytrio Accu Standard

3.3. Equipos

- ✓ Balanza
- ✓ ICP-OES 5300V PerkinElmer

3.4. Método usado

Para el proceso de la determinación de los metales bario, cromo, plomo y vanadio el equipo utilizado es un ICP (Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy), es ideal. El ICP emite una fuente de alta temperatura, que permite mediciones de rango dinámico extendido sobre una base con varios elementos. El rango dinámico extendido permite el análisis de analitos a nivel de ppb en un solo paso. Es adecuado para las exigencias de la mayoría de los laboratorios ambientales, proporcionando un mayor nivel de

productividad que las determinaciones de un solo elemento tradicional por espectroscopia de absorción atómica (AAS). (36)

3.4.1. Reactivos y estándares

Tabla 3.1 Concentración de soluciones

Concentración Soluciones Curva de Calibración	Niveles de la validación
0.25ppm	0.2ppm
0.50ppm	0.6ppm
0.75ppm	1ppm
1ppm	

Para la realización de la curva de calibración, así como para la validación es necesario la preparación de soluciones patrón de valor conocido, su preparación se detalla a continuación. Se utilizó reactivos con alto grado de pureza y certificados.

Soluciones con contenido de Ba (1000ppm), Cr, Pb, V (100ppm) e ytrio (1000ppm) como estándar interno, para compensar interferencias. Utilizando la fórmula $C_1V_1 = C_2V_2$ se calcula el volumen necesario para llegar a la concentración deseada. La matriz de la muestra es agua al 3% de NaCl, 5% de HNO₃, y 1 ppm de ytrio en todas las soluciones.

3.4.2. Tratamiento de la muestra para determinación de metales

Para la medición las muestras deben ser acidificadas con ácido nítrico al 5% y 1 ppm de ytrio para compensar interferencias.

3.5. Lectura en ICP-OES

Se utilizó el equipo de espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo el cual es programado a través del software WinLab 32, instalado en el ordenador, para que cumpla con las condiciones necesarias para el análisis de cada metal.



Figura 3.2 Equipo de espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo; **Fuente:** L. Andrea

El ICP, es ideal para análisis de agua. Este equipo emite una fuente de alta temperatura que permite mediciones de rango dinámico

extendido sobre una base con varios elementos a nivel de ppb, todos en un solo paso. (36)

Las muestras ingresan como líquidos que son nebulizadas en un aerosol, como una muy fina niebla de gotitas de muestra, con el fin de ser introducidos en el ICP. El aerosol de la muestra es llevada entonces en el centro del plasma por el interior del flujo de argón. La primera función del plasma de alta temperatura es eliminar el disolvente o desolvatar el aerosol, por lo general dejando la muestra en forma de partículas microscópicas de sal.

Los próximos pasos incluyen la descomposición de las partículas de sal en un gas de moléculas individuales (vaporización), que se disocia en átomos (atomización). Una vez que la muestra ha sido desolvatada, vaporizada y pulverizada, ocurren las funciones de excitación e ionización y finalmente la medición de emisión del analito. (37)

3.5.1. Procedimiento para medición de concentración

Para determinar el contenido de metales en agua residual, se trabajó con el software WinLab 32, se escogió el método para la medición de Ba, Cr, Pb, V.

Previo a empezar con la corrida de las muestras primero se hace la curva de calibración (4 puntos), posterior a eso ingresar

la muestra, enjuague por lo menos durante 60 segundos con ácido diluido entre las muestras y blancos.

3.5.2. Procedimiento para Análisis estadístico.

- ✓ Para el análisis estadístico se prepararon valores de concentración de 0.2 ppm, 0.6 ppm, 1 ppm de bario, cromo, plomo, vanadio. Para los cálculos estadísticos se midió cada uno de estas concentraciones 5 veces, con estos datos se obtuvo: precisión, repetibilidad, reproducibilidad, exactitud, porcentaje de recuperación.
- ✓ Para calcular los límites de detección se realizó 7 medidas de la solución patrón de blanco, utilizando la fórmula de la ecuación 4
- ✓ Se tomaron los datos de 5 curvas de calibración, con las que se calculó la linealidad evaluando sus respectivos coeficientes de determinación r^2 .

CAPITULO IV

RESULTADOS

4. Resultados

Este trabajo se realizó con el fin de dar a conocer el contenido de metales bario, cromo, vanadio y plomo en el agua efluente, esta sección discute los resultados obtenidos de los análisis tanto en la parte de su análisis estadístico para la verificación de la confiabilidad del método, como los resultados obtenidos en el lapso de tiempo que se recolecto las muestras.

4.1. Análisis estadístico

4.1.1 Linealidad

Para los métodos de determinación de Bario, Cromo, Plomo y Vanadio, se realizaron lecturas de Concentración e Intensidad, con ello se obtuvo 5 curvas de calibración, las mismas que nos indicaron las ecuaciones de las rectas, pendientes (M sensibilidad), intersecciones con el eje y (B) y coeficientes de determinación (r^2), las que se utilizó en este estudio como herramienta para determinar la linealidad.

Tabla 4.1 Datos experimentales de las curvas de calibración de Bario

	M	B	r^2
1	3208000	2163.1	0.999988
2	4139000	-22755.5	0.99971602
3	3386000	-682.2	0.999976
4	4028000	-32426.3	0.999270133
5	3505000	-11583.7	0.999900003

Tabla 4.2 Datos experimentales de las curvas de calibración de Cromo

	M	B	r²
1	3208000	2163.1	0.999882003
2	4139000	-22755.5	0.999420084
3	3386000	-682.2	0.999842006
4	4028000	-32426.3	0.999926001
5	3505000	-11583.7	0.999732018

Tabla 4.3 Datos experimentales de las curvas de calibración de Plomo

	M	B	r²
1	3564	13.1	0.999784012
2	5584	-19.8	0.999604039
3	4118	34.8	0.99933811
4	4763	17.3	0.999752015
5	5103	-3.6	0.999904002

Tabla 4.4 Datos experimentales de las curvas de calibración de Vanadio

	M	B	r²
1	55460	314.8	0.999524057
2	87420	67.2	0.999906002
3	53040	304.1	0.999868004
4	80450	596.8	0.999210156
5	84740	141	0.999846006

En los resultados que se muestran en las tablas 4.1; 4.2; 4,3; 4.4 las curvas de calibración individuales de bario, cromo, plomo y vanadio, con los respectivos coeficientes de variación r^2 , el que en cada curva es mayor que 0.99, este valor

demuestra la linealidad del método y la correlación entre la concentración y la intensidad.

4.1.2. Límites de detección:

Para el análisis estadístico se realizó 7 mediciones de blanco con las que se calculó la media y desviación estándar para el cálculo del límite de detección.

Tabla 4.5 Análisis de límites de detección

Blanco de muestra	Ba	Cr	Pb	V
1	0.002	0	-0.006	-0.008
2	0.002	0	-0.008	-0.008
3	0.001	-0.001	-0.006	-0.001
4	0.001	0	-0.006	-0.008
5	0.001	-0.001	-0.008	-0.001
6	0.001	0	-0.008	-0.008
7	0.001	0	-0.008	-0.008
Media	0.00128571	-0.00028571	-0.00714286	-0.006
Desviación Estándar	0.00045175	0.00045175	0.00098974	0.00316228
Límite de Detección	0,00135526	0,00135526	0,00296923	0,0094868

Los datos obtenidos del Límite de detección establecen el límite mínimo de bario, cromo, plomo, vanadio, que se puede determinar con exactitud y precisión aceptables, útil en la determinación del intervalo de trabajo.

4.1.3. Veracidad

Para el cálculo de la veracidad de los metales que se realizó para todos los niveles, se determinó mediante el sesgo.

Tabla 4.6 Veracidad de bario

0.2 ppm			
	Tec1	Tec2	Tec3
x	0.2042	0.2034	0.2026
s	0.00083666	0.00089443	0.00167332
tcalc	1.00399203	0.76026311	0.31075944
0.6 ppm			
x	0.6046	0.6062	0.6054
s	0.00134164	0.00083666	0.00114018
tcalc	0.68572751	1.48208348	0.94722266
1 ppm			
x	0.9596	0.972	0.9958
s	0.06020216	0.00552268	0.00785493
tcalc	0.13421445	1.01400036	0.10693914

Tabla 4.7 Veracidad de cromo

0.2 ppm			
	Tec1	Tec2	Tec3
x	0.6074	0.6064	0.6062
s	0.00054772	0.00054772	0.00109545
tcalc	2.70209795	2.33694958	1.13195995
0.6 ppm			
x	0.6046	0.6062	0.6054
s	0.00134164	0.00083666	0.00114018
tcalc	0.68572751	1.48208348	0.94722266
1 ppm			
x	0.9362	0.966	0.9088
s	0.08361639	0.00696419	0.06449574
tcalc	0.15260167	0.9764231	0.28280939

Tabla 4.8 Veracidad de plomo

0.2 ppm			
	Tec1	Tec2	Tec3
x	0.2034	0.2004	0.2036
s	0.00194936	0.00054772	0.0043359
tcalc	0.34883264	0.14605935	0.16605562
0.6 ppm			
x	0.6004	0.605	0.5982
s	0.00397492	0.00187083	0.00679706
tcalc	0,02012618	0.53452248	0.05296409
1 ppm			
x	0.9306	0.969	1.0078
s	0.08471305	0.006	0.00925743
tcalc	0.16384726	1.03333333	0.1685133

Tabla 4.9 Veracidad de vanadio

0.2 ppm			
	Tec1	Tec2	Tec3
x	0.2032	0.2018	0.202
s	0.00083666	0.00083666	0.001
tcalc	0.76494631	0.4302823	0.4
0.6 ppm			
x	0.5902	0.596	0.5924
s	0.00641872	0.00158114	0.00512835
tcalc	0.30535671	0.50596443	0.9639148
1 ppm			
x	1.0072	0.99	1.016
s	0.01073313	0.0261916	0.00874643
tcalc	0.13416408	0.07636035	0.36586365

En las tablas 4.6; 4.7; 4.8; 4.9 presenta los valores obtenidos de tcal, se cumple para todos los niveles que $t_{calc} < t_{crit}$, en la que la t_{crit} es igual a 2.776. A través del ejercicio que se puede observar que para la medición de estos metales en agua el sesgo obtenido para el método utilizado es aceptable, y por lo tanto su veracidad es aceptable.

4.1.4. ANOVA

Para los cálculos de ANOVA se utilizó las formulas de la tabla 2.1, se realizó el análisis de la varianza con el fin de obtener los datos de la prueba F Fisher y las desviaciones estándar de repetibilidad y reproducibilidad.

Tabla 4.10 Análisis de varianza para bario 0.2 ppm

Análisis de varianza de un factor					
Ba RESUMEN					
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza	
Tec1	5	1.021	0.2042	7E-07	
Tec2	5	1.017	0.2034	8E-07	
Tec3	5	1.013	0.2026	2.8E-06	
ANÁLISIS DE VARIANZA					
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	GL	Promedio de los cuadrados	F	F crit
Entre grupos	6.4E-06	2	3.2E-06	2.2325	3.8853
Dentro de los grupos	1.72E-05	12	1.4E-06		
Total	2.36E-05	14			
Sr	0.00119722	SL	3.53333E-07	SR	0.00133666
%R	101.7%				

Tabla 4.11 Análisis de varianza para bario 0.6 ppm

Análisis de varianza de un factor					
Ba RESUMEN					
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza	
Tec1	5	3.023	0.6046	0.0000018	
Tec2	5	3.031	0.6062	7E-07	
Tec3	5	3.027	0.6054	0.0000013	
ANÁLISIS DE VARIANZA					
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	GL	Promedio de los cuadrados	F	F crit
Entre grupos	6.4E-06	2	3.2E-06	2.5263	3.8853
Dentro de los grupos	0.0000152	12	1.2667E-06		
Total	0.0000216	14			
Sr	0.00112546	SL	3.8667E-07	SR	0.00128582
%R	100.9%				

Tabla 4.12 Análisis de varianza para bario 1 ppm

Análisis de varianza de un factor					
Ba RESUMEN					
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza	
Tec1	5	4.798	0.9596	0.0036243	
Tec2	5	4.86	0.972	3.05E-05	
Tec3	5	4.979	0.9958	6.17E-05	
ANÁLISIS DE VARIANZA					
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	GL	Promedio de los cuadrados	F	F crit
Entre grupos	0.0033844	2	0.0016922	1.3660	3.8853
Dentro de los grupos	0.014866	12	0.00123883		
Total	0.0182504	14			
Sr	0.03519706	SL	9.0673E-05	SR	0.0364624
%R	97.58%				

Tabla 4.13 Análisis de varianza para cromo 0.2 ppm

Análisis de varianza de un factor					
Cr RESUMEN					
<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>	
Tec1	5	1.026	0.2052	7E-07	
Tec2	5	1.02	0.204	2.5E-06	
Tec3	5	1.023	0.2046	3E-07	
ANÁLISIS DE VARIANZA					
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>GL</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>F crit</i>
Entre grupos	3.6E-06	2	1.8E-06	1.5429	3.8853
Dentro de los grupos	1.4E-05	12	1.16667E-06		
Total	1.76E-05	14			
Sr	0.001080123	SL	1.26667E-07	SR	0.00113725
%R	102.3%				

Tabla 4.14 Análisis de varianza para cromo 0.6 ppm

Análisis de varianza de un factor					
Cr RESUMEN					
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza	
Tec1	5	3.037	0.6074	3E-07	
Tec2	5	3.032	0.6064	3E-07	
Tec3	5	3.031	0.6062	0.0000012	
ANÁLISIS DE VARIANZA					
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	GL	Promedio de los cuadrados	F	F crit
Entre grupos	4.1333E-06	2	2.0667E-06	3.4444	3.8853
Dentro de los grupos	7.2E-06	12	6E-07		
Total	1.1333E-05	14			
Sr	0.0007746	SL	2.9333E-07	SR	0.00094516
%R	101.1%				

Tabla 4.15 Análisis de varianza para cromo 1 ppm

Análisis de varianza de un factor					
Cr RESUMEN					
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza	
Tec1	5	4.681	0.9362	0.0069917	
Tec2	5	4.83	0.966	4.85E-05	
Tec3	5	4.544	0.9088	0.0041597	
ANÁLISIS DE VARIANZA					
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	GL	Promedio de los cuadrados	F	F crit
Entre grupos	0.0081844	2	0.0040922	1.0961	3.8853
Dentro de los grupos	0.0447996	12	0.0037333		
Total	0.052984	14			
Sr	0.06110074	SL	7.178E-05	SR	0,06168533
%R	93.7%				

Tabla 4.16 Análisis de varianza para plomo 0.2 ppm

Análisis de varianza de un factor					
Pb RESUMEN					
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza	
Tec1	5	1.017	0.2034	3.8E-06	
Tec2	5	1.002	0.2004	3E-07	
Tec3	5	1.018	0.2036	1.88E-05	
ANÁLISIS DE VARIANZA					
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	GL	Promedio de los cuadrados	F	F crit
Entre grupos	3.2133E-05	2	1.60667E-05	2.1048	3.8853
Dentro de los grupos	9.16E-05	12	7.63333E-06		
Total	0.00012373	14			
Sr	0.00276285	SL	1.68667E-06	SR	0.0030529
%R	101.2%				

Tabla 4.17 Análisis de varianza para plomo 0.6 ppm

Análisis de varianza de un factor					
Pb RESUMEN					
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza	
Tec1	5	3.002	0.6004	0.0000158	
Tec2	5	3.025	0.605	3.5E-06	
Tec3	5	2.991	0.5982	4.62E-05	
ANÁLISIS DE VARIANZA					
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	GL	Promedio de los cuadrados	F	F crit
Entre grupos	0.0001204	2	6.02E-05	2.7573	3.8853
Dentro de los grupos	0.000262	12	2.1833E-05		
Total	0.0003824	14			
Sr	0.00467262	SL	7.6733E-06	SR	0.005432
%R	100.2%				

Tabla 4.18 Análisis de varianza para plomo 1 ppm

Análisis de varianza de un factor					
Pb RESUMEN					
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza	
Tec1	5	4.653	0.9306	0.0071763	
Tec2	5	4.845	0.969	3.6E-05	
Tec3	5	5.039	1.0078	8.57E-05	
ANÁLISIS DE VARIANZA					
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	GL	Promedio de los cuadrados	F	F crit
Entre grupos	0.01489973	2	0.00744987	3.0624	3.8853
Dentro de los grupos	0.029192	12	0.00243267		
Total	0.04409173	14			
Sr	0.04932207	SL	0.00100344	SR	0.05861831
%R	96.91%				

Tabla 4.19 Análisis de varianza para vanadio 0.2 ppm

Análisis de varianza de un factor					
V RESUMEN					
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza	
Tec1	5	1.016	0.2032	7E-07	
Tec2	5	1.009	0.2018	7E-07	
Tec3	5	1.01	0.202	0.000001	
ANÁLISIS DE VARIANZA					
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	GL	Promedio de los cuadrados	F	F crit
Entre grupos	5.73333E-06	2	2.86667E-06	3.5833	3.8853
Dentro de los grupos	9.6E-06	12	8E-07		
Total	1.53333E-05	14			
Sr	0.000894427	SL	4.13333E-07	SR	0.00110151
%R	101.17%				

Tabla 4.20 Análisis de varianza para vanadio 0.6 ppm

Análisis de varianza de un factor					
V RESUMEN					
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza	
Tec1	5	2.951	0.5902	4.12E-05	
Tec2	5	0.98	0.596	0.0000025	
Tec3	5	2.962	0.5924	0.0000263	
ANÁLISIS DE VARIANZA					
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	GL	Promedio de los cuadrados	F	F crit
Entre grupos	8.5733E-05	2	4.2867E-05	1.8371	3.8853
Dentro de los grupos	0.00028	12	2.3333E-05		
Total	0.00036573	14			
Sr	0.00483046	SL	3.9067E-06	SR	0.005219195
%R	98.81%				

Tabla 4.21 Análisis de varianza para vanadio 1 ppm

Análisis de varianza de un factor					
V RESUMEN					
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza	
Tec1	5	5.036	1.0072	0.0001152	
Tec2	5	4.95	0.99	0.000686	
Tec3	5	5.08	1.016	7.65E-05	
ANÁLISIS DE VARIANZA					
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	GL	Promedio de los cuadrados	F	F crit
Entre grupos	0.0017488	2	0.0008744	2.9887	3.8853
Dentro de los grupos	0.0035108	12	0.00029257		
Total	0.0052596	14			
Sr	0.01710458	SL	0.00011637	SR	0.0202221
%R	100.44%				

4.1.5. Precisión

Se evalúa con los valores de repetibilidad y reproducibilidad, presentes en la siguiente tabla.

Tabla 4.22 Repetibilidad y reproducibilidad

Concentración	Repetibilidad (Sr)	Reproducibilidad (SR)
0.2	0.00119722	0.00133666
0.6	0.00112546	0.00128582
1	0.03519706	0.0364624
Cr		
0.2	0.001080123	0.00113725
0.6	0.0007746	0.000945163
1	0.06110074	0.06168533
Pb		
0.2	0.00276285	0.00305287
0.6	0.00467262	0.005432
1	0.04932207	0.05861831
V		
0.2	0.000894427	0,00483046
0.6	0.00483046	0,005219195
1	0.01710458	0,0202221

De los datos de la tabla 4.22 podemos observar que la dispersión aumenta con la concentración, para todos los niveles la $F_{calc} < F_{crit}$, por lo que los datos son aceptados.

4.1.6. Exactitud

Para determinar la exactitud del método se utilizó la precisión y la veracidad. Como la veracidad es aceptable y el método es preciso, entonces el método tiene exactitud.

4.1.7. Recuperación

Para el cálculo de recuperación se utilizó la media de la concentración del material patrón, con un rango de aceptabilidad de 80 – 120 %. En la tabla 4.23 se muestra el porcentaje de recuperación de los metales bario, cromo, plomo, vanadio para todos los niveles de concentración medidos.

Tabla 4.23 Porcentaje de recuperación

Concentración	%R
0.2	101.7%
0.6	100.9%
1	97.58%
Cr	
0.2	102.3%
0.6	101.11%
1	93.7%
Pb	
0.2	101.23%
0.6	100.2%
1	96.91%
V	
0.2	101.17%
0.6	98.81%
1	100.4%

4.2. Datos obtenidos

En un lapso de un mes de muestras recogidas en la mañana y tarde en el punto de descarga K2 (La Carioca), se presentaron los siguientes resultados:

Tabla 4.24 Concentraciones medidas de la mañana (ppm) .

No	MAÑANA			
	Ba	Cr	Pb	V
1	0.253	0	0	0
2	0.059	0.001	0	0
3	0.049	0.000	0	0
4	0.067	0.002	0	0
5	0.047	0.000	0	0
6	0.062	0.001	0	0
7	0.034	0	0	0
8	0.023	0	0	0
9	0.020	0	0	0
10	0.023	0	0	0
11	0.015	0.008	0	0
12	0.017	0.009	0	0
13	0.016	0.009	0	0
14	0.019	0.008	0	0
15	0.021	0.009	0	0
16	0.028	0.009	0	0
17	0.022	0	0	0
18	0.011	0.010	0	0
19	0.034	0.009	0	0
20	0.032	0.010	0	0

Tabla 4.25 Concentraciones medidas de la tarde (ppm)

No	TARDE			
	Ba	Cr	Pb	V
1	0.038	0	0	0
2	0.045	0	0	0
3	0.054	0	0	0
4	0.048	0	0	0
5	0.042	0	0	0
6	0.054	0	0	0
7	0.027	0	0	0
8	0.075	0	0	0
9	0.024	0	0	0
10	0.016	0	0	0
11	0.041	0.010	0	0
12	0.022	0.009	0	0
13	0.025	0.010	0	0
14	0.024	0.008	0	0
15	0.022	0.009	0	0
16	0.028	0.009	0	0
17	0.023	0.009	0	0
18	0.033	0.010	0	0
19	0.041	0.009	0	0
20	0.036	0.010	0	0

4.2.1 Datos aproximados del total de descargas de agua residuales de Refinería La Libertad.

Con el fin de observar la eficiencia del tratamiento que se realiza en la refinería la libertad se hizo un cálculo de aguas de descarga a la entrada del aljibe, así como de la salida del mismo flujo aproximado de las descargas totales de agua de refinería.

Tabla 4.26 Caudales de agua residual

Origen	Caudal Estimado (m ³ ·h ⁻¹)	Promedio diario	Promedio mensual
Drenajes tanques de almacenamiento (Crucita)	2.5 – 3	60 – 72	1800 – 2160
Área de Procesos de Planta Universal	6.0 – 8	144 – 192	4320 – 5760
Área de Procesos Planta Parson	6 – 8	144 – 192	4320 – 5760
Salmuera De Desaladoras	4.7	112.8	3384
Condensados De Procesos	3.1	74.4	2232
Total	23 – 28	552 - 672	16560 - 20160

Tabla 4.27 Concentración de metales

	K2	Área de procesos	ALJIBE 1	Tanque
Ba	0.001	0.012	0.108	3.597
Cr	0.004	0.006	0.008	0.050
Pb	0	0	0	0.027
V	0	0	0	0.015

Tabla 4.28 Detalle de concentración aproximada de metales entrada de aljibe en un tiempo de 1 mes

	Concentración de entrada (mg·L⁻¹)	Total concentración en un mes kg
Ba	3.609	7.31862
Cr	0.056	1.08828
Pb	0.027	0.05346
V	0.0015	0.0297

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1. Conclusiones

- ✓ Como conclusión general del presente trabajo de evaluación de las descargas hídricas de La Refinería La Libertad con respecto a los metales cromo, bario, plomo y vanadio, con los datos obtenidos de las mediciones de las descargas comprobamos que la concentración de metales pesados cumple con las disposiciones de los límites permisibles de concentración presentes en el Decreto No. 1215 del Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas.
- ✓ Con el fin de comprobar que los datos obtenidos para la evaluación de las descargas hídricas con respecto al contenido de metales son confiables, se realizó la validación del método en el que se puede comprobar la validez de los datos.
- ✓ Para obtener más conocimiento de la cantidad de metales que la Refinería descarga al Océano Pacífico se calculó el flujo total de agua de cada proceso y se tomó una muestra de las entradas al aljibe, con ello se puede concluir que así como disminuye en gran medida la concentración de los metales, una parte de ello se debe a la dilución que da lugar al mezclarse con el total de aguas que no tienen contacto con el crudo (agua de planta de agua, agua de enfriamiento).

- ✓ Los metales plomo y vanadio se encuentran en trazas tan pequeñas que su valor medido por el equipo es cero, cuando sabemos que si existe plomo por las pruebas hechas a la entrada del aljibe, es decir que sus valores están por debajo de los límites de detección, que son 0.00136 ppm para el plomo y 0.00296 ppm el vanadio.

5.2. Recomendaciones

- ✓ Mantener un chequeo semanal de la antorcha, debido a que por el alto contenido de sólidos disueltos en la muestra esta parte del equipo que tiene contacto con la llama se ensucia rápidamente, lo que provoca un deterioro en ella, así como una lectura errónea de las muestras, de ser necesario reemplazar.
- ✓ En el sistema de introducción de la muestra se debe tener en cuenta las mangueras ya sea por signos de desgaste o de goteo si es necesario hay que reemplazar.
- ✓ Siempre después de realizar una lectura de muestra lavar la antorcha, el nebulizador con el fin de evitar que la sal haga interferencia en la lectura.
- ✓ Se recomienda que por el alto consumo de gas argón mantener más de un cilindro de repuesto.

- ✓ Previo a apagar el equipo dejar correr agua destilada por alrededor de 10 minutos antes de apagar el ICP.

BIBLIOGRAFIA

1. Giuseppina Da Ros. La contaminación de aguas del Ecuador. *Una aproximación económica: Abya-Yala*.
2. Petroecuador, Unidad de Relaciones Institucionales de. Generalidades de refinería la libertad. *El Petróleo en el Ecuador*. Quito-Ecuador, 2009.
3. EP PETROECUADOR Empresa Pública de Hidrocarburos del Ecuador. [En línea] [Citado el: 02 de Enero de 2015.] <http://www.eppetroecuador.ec/index.htm>.
4. Wauquier, J P. *El Refino Del Petróleo: Petróleo Crudo, Productos Petrolíferos, Esquemas de Fabricación*; Ediciones Díaz de Santos, 2004.
5. A. R. KHAN*, M. AKIF, MUMTAZ KHAN AND M. RIAZ. Impact of Industrial Discharges on the Quality of Kabul River Water at Amangarh, Nowshera (Pakistan). Pakistan; 1998.
6. Ambiental, ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e. *Lixiviación de Metales no Nutrientes en Suelos*.
7. *Niveles de Metales Pesados en Sedimentos Superficiales en tres Zonas Litorales de Venezuela*. Vanessa Acosta, César Lodeiros, William Senior y Gregorio Martínez. Venezuela; 2002.
8. Petroecuador, Gerencia de Protección Ambiental. *Gestión Ambiental Hidrocarburiífera*. Quito-Ecuador; Febrero 2005.

9. Escobari, Jorge, Caro, Viviana y Malky, Alfonso. *Problemática Ambiental en Bolivia*. La Paz; Diciembre de 2004. pág. 10.
10. Humberto Campos O, Miren Garmendia, Luis Ocando. Distribución de Hidrocarburos Alifáticos en Aguas Costeras Superficiales de Cumaná, Estado de Sucre. Venezuela. Idesea (Chile); Mayo - Agosto de 2005. Vol. 23, 2, págs. 23-31.
11. Castañeda Jimenez, Amparo Carolina. Procesos de oxidación avanzada aplicados en el tratamiento de agua de la industria del petróleo; Escuela Colombiana de Ingeniería Julio Garavito, 2014.
12. Elcia M.S. Brito, Magali De la Cruz Barrón, César A. Caretta, Marisol Goñi-Urriza, Leandro H. Andrade, Germán Cuevas-Rodríguez, Olaf Malm, João P.M. Torres, Maryse Simon, Remy Guyoneaud. Impact of hydrocarbons, PCBs and heavy metals on bacterial communities in Lerma River, Salamanca, Mexico: Investigation of hydrocarbon degradation potential. 2015. Vols. 521-522.
13. Afnan Mahmood Freije. Heavy metal, trace element and petroleum hydrocarbon pollution in the Arabian Gulf: Review. 2013.
14. Dra. Diana L.Vullo. Microorganismo y metales pesados. *Una interacción en Beneficio del Medio Ambiente 2003, diciembre*. Diciembre de 2003.

15. Contreras, Pérez, José B., Mendoza, , Carmen Leticia, Gómez, , Arismendis. *Determinación de metales pesados en aguas y sedimentos del Río Haina*. 29 de (enero.marzo) de 2004,.
16. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Resumen de Salud Pública. *Bario CAS#: 7440-39-3*. Agosto de 2007.
17. Camean, Ana. *Toxicología Avanzada*. [ed.] Ediciones Días Santos. 1995.
18. Esther Cuberos, Alba I. Rodríguez. *Niveles de Cromo y Alteraciones de Salud en una Población Expuesta a las Actividades de Colombia*. Bogota : Departamento de Toxicología, Departamento de Salud Pública. Universidad Nacional de Colombia- Bogota, 13 de Marzo de 2009.
19. Luis Felipe Pinzón Uribe. *Interacción de los metales pesados (Cr+6, Cd, Pb, Ni) entre el sedimento y la columna de agua en el caso del río Bogotá*. *Planeación ambiental*. 1998. 19, págs. 89-104.
20. Soto, Higinio Jacinto. *Potencial Contaminación por Cromo en el Proceso de Refinación de Petróleo*. Loma, Peru : s.n., 2006.
21. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Cromo CAS # 7440-47-3*. Septiembre de 2012.
22. Espinosa, Antonio José Fernández. *Especiación química y física de metales en la materia particulada atmosférica: aplicación al estudio de la*

contaminación ambiental de la ciudad de Sevilla. ilustrada [ed.] Universidad de Sevilla. 2001.

23. Marrugo Negrete, Jose Luis. Evaluación de la Contaminacion por Metales Pesados en la Ciénaga la Soledad y Bahía de Cispatá. Cuenca del Bajo Sinú, Departamento de Córdoba. Monteria; julio de 2011.

24. Castaño, Carolina Ospina y Zapata Moreno, Mónica. Validación de la Metodología de Deteccion de los metales Cadmio, Niquel y Plomo en Agua Tratada por Absorción Atómica de Llama en el Laboratrio de Analisis de Aguas Y alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira. Pereira; 2012.

25. Thomas D Matte, Mc, MPH. Efectos del plomo en la niñez; Salud pública Mex. Cuernavaca; Enero de 2003. Vol. 45.

26. Virginia Melo, Virginia Melo Ruiz, Oscar Cuamatzi. Bioquímica de los procesos metabólicos. [ed.] Reverte. 2007.

27. Juan Jose Rodriguez Mercado, Mario Agustin Altamirano Lozano. Vanadio: Contaminación, Metabolismo y Genotoxicidad. 2006.

28. Agencia para Sustancias tóxicas y el Registro de Enfermedades. Resumen de Salud Pública. *Vanadio CAS#:7440-62-2*. Julio de 1992.

29. Gunnar Nordberg. Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo. *Metales: Propiedades Quimicas y Toxicidad*.

30. Gerencia de Refinación de Refinería La Libertad. Manual de Operaciones de Planta Universal. Agosto de 2010.
31. Pérez, N., Marañón, A., Bermúdez, R. C., Aguilera, I., Cumbá, F., Abalos, A. Caracterización de las aguas residuales de la refinería "Hermanos Díaz". 2004. Vol. XVI, 1.
32. EPPETROECUADOR. BIBLIOTECA DE EPPETROECUADOR REFINERIA LA LIBERTAD. *Bases y Criterios de Diseño*.
33. Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED). Aspectos prácticos de la validación e incertidumbre en medidas químicas. [ed.] Cecilia D. Di Risio Ricardo O. Crubellati. 2009.
34. Instituto de Salud Publica. Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la muestra. *"Aspectos generales sobre la validación de metodos"*. Santiago; Diciembre de 2010.
35. James N. Miller, Jane C. Miller. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. Cuarta edición Madrid; 2002.
36. Sciences, Paul D. Krampitz PerkinElmer Life and Analytical. ICP Optical Emission. *Environmental Analysis Using the*. 2004.
37. Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen. Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optimal Emission Spectrometry. Second Edition [ed.] Perkin Elmer