

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE NICARAGUA

UNAN-LEÓN



FACULTAD DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**“COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS DE DOS EQUIPOS DE
MEDICIÓN, UNO DE CAMPO CON UNO DE LABORATORIO,
EMPLEANDO EL METODO TURBIDIMÉTRICO, PARA LA
DETERMINACIÓN DE SULFATOS EN MUESTRAS DE AGUAS
GEOTÉRMICAS”**

TESIS PARA OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIATURA EN QUÍMICA

AUTORAS: Br. Eloisa Nadezda Hooker Anderson

Br. Lidia Teresa Juárez Ramos

Br. Andrea Antonia Cisneros Centeno

TUTORES: Msc. Jorge Isaac Cisne Altamirano

Msc. Fabio José Pallavicini Narváez

León, 16 de Junio 2015

DEDICATORIAS:

A Dios nuestro creador por permitirme estar con vida, por brindarme sabiduría, la fuerza necesaria que hicieron posible el llegar a la culminación de mi carrera y por todas sus bendiciones.

A mis padres, Víctor Hooker C, y Eloisa Anderson L. Por ser tan especiales y brindarme su apoyo en todas mis decisiones, por todos esos sacrificios, que hicieron posible la culminación de mis estudios; gracias por depositar su fe y esperanza en mí.

A mi hijo, Carlos Víctor Leytón Hooker. Por ser una fuente de energía y amor, para mi vida, gracias por ser parte de mi vida, por ti soy una mejor persona.

A mi esposo, Carlos Adán Leytón C. Por su amor y apoyo.

A mis hermanas: Aracely, Abigail, Magaly Jasmina, Esther Hooker Anderson, mi hermano, Víctor Daniel Hooker Anderson. Por su comprensión y apoyo que me han brindado todo este tiempo.

Br: Eloisa Nadezda Hooker Anderson

DEDICATORIAS:

A Dios por ser siempre mi guía espiritual y permitirme vivir día a día con salud y darme la fuerza, voluntad hacia mis estudios, brindándome la sabiduría y conocimiento necesario para lograr mis metas.

A mis padres, dos seres tan maravillosos que dios me ha regalado por brindarme su amor, comprensión, paciencia en apoyarme incondicionalmentey económicamente para ser posible la culminación de mis estudios ya que sin su ayuda no hubiese sido posible.

A mis hermanos, que han sido tan especial conmigo gracias por su apoyo y comprensión que me brindaron todos estos años.

Br: Lidia Teresa Juárez Ramos

DEDICATORIAS:

A Dios, por brindarme la oportunidad de vivir y permitirme disfrutar cada momento de mi vida y guiarme por el camino que ha trazado para mí.

A mis padres, por darme la vida y ayudarme en todo lo que me he propuesto ya que sin su ayuda no fuese llegado hasta aquí en cumplir mis metas y sueños, gracias por su apoyo, disposición, comprensión, paciencia, su amor, confianza, ejemplo y por los sacrificios que han hecho para lograr mi formación todos estos años.

A mi hija, por ser la luz que guía mi camino, ya que tú eres uno de mis motores que me impulsaron a ser cada día mejor y seguir adelante para que siempre te sientas orgullosa de mí.

A mi hermano y mi abuelita, por brindarme su apoyo, comprensión y perseverancia a lo largo de mi vida en salir adelante.

A mis maestros que compartieron conmigo sus conocimientos para convertirme en una profesional gracias por su tiempo dedicación y paciencia.

Br: Andrea Antonia Cisneros Centeno

AGRADECIMIENTOS:

A la Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua (UNAN- León) por el apoyo brindado, para la realización de este trabajo.

A nuestros profesores por su dedicación y asesoramiento ofreciendo siempre sus críticas y consejos en el área de experiencia.

En especial a nuestros tutores: Msc. Jorge Isaac Cisne Altamirano, Msc. Fabio José Pallavicini Narváez; por su colaboración asesoría y tiempo, para la realización de este trabajo.

Al profesor, Msc. Haylell Emilio Escoto López, por su colaboración para la realización de este trabajo.

A nuestros compañeros y amigos, por su presencia y apoyarnos en los momentos buenos y malos en el transcurso de nuestra carrera y siempre estar presente ahí, las experiencias vividas se ven reflejadas en este trabajo.

A todas aquellas personas, que su paso en nuestras vidas han dejado algo que no enlistamos por miedo a olvidarnos de alguno, ustedes saben quiénes son, gracias por darnos de su tiempo y un recuerdo.

Las autoras.

ÍNDICE

CONTENIDO	PAGINAS
I. RESUMEN.....	1
II. INTRODUCCIÓN	2
III. OBJETIVOS.....	3
III.1 Objetivo General.....	3
III.2 Objetivos Específicos	3
IV. JUSTIFICACIÓN.....	4
V. MARCO TEORÍCO	5
V.1 La Geotermia.	5
V.2 Energía Geotérmica.	6
V.3 Estudios geoquímicos.	6
V.4 Muestreo de análisis de fluidos Geotérmicos.	9
V.5 Constitución de un campo geotérmico.....	9
V.6 Origen de las aguas termales.....	10
V.6.1 Beneficios de las aguas termales.....	10
V.6.2 Características físicas de las aguas termales.	11
V.7 Generalidades de sulfato.	11
V.7.1 Sulfatos orgánicos e inorgánicos más comunes y sus características.	12
V.8 Importancia del análisis de sulfato en aguas geotérmicas.	14
V.9 Principales métodos recomendados para el análisis de sulfatos en aguas.	16
V.10 Fundamento de la turbidimetría y la nefelometría.	18
V.10.1 Selección de la longitud de onda.....	20
V.11 Parámetros de desempeño del método.	20
V.11.1 Linealidad.....	20
V.11.2 Precisión	21
V.11.2.1 Repetibilidad	21
V.11.2.2 Precisión Intermedia.....	21
V.11.2.3 Reproducibilidad	21
V.11.3 Exactitud.....	22

V.11.4 Límite de detección	22
V.11.5 Límite de cuantificación	22
VI. PARTE EXPERIMENTAL.....	24
VI.1 Equipo y materiales	24
VI.2 Reactivos	24
VI.3 Procedimiento	25
VI.3.1 Preparación de soluciones.....	25
VI.3.2 Calibrado interno del turbidímetro HACH 2100N	25
VI.3.3 Calibrado interno del turbidímetro HANNA C-102.....	25
VI.3.4 Tratamiento de la muestra.....	26
VI.3.5 Estudios de los parámetros de desempeño del método.....	27
VI.3.5.1 Estudio de la linealidad de la curva de calibración normal.....	27
VI.3.5.2 Repetibilidad de la señal de los equipos (turbidímetros)	27
VI.3.5.3 Repetibilidad del Método.....	27
VI.3.5.4 Exactitud.	27
VII. ANÁLISIS DE RESULTADOS	28
VII.1 Verificación de la lectura de los equipos (Turbidímetros) HACH 2100N y HANNA C-102.....	28
VII.2 Linealidad.....	31
VII.3 Repetibilidad de la señal de los equipos (Turbidímetros).....	36
VII.4 Repetibilidad del Método.....	39
VII.5 Exactitud del método.....	41
VII.6 Límite de detección y límite de cuantificación.	44
VII.7 Determinación de sulfato en muestras de aguas geotérmicas	44
VIII. CONCLUSIONES.....	50
IX. Recomendaciones.....	51
X. Bibliografía	52
XI. ANEXO	54

I. RESUMEN

Nicaragua posee un gran potencial geotérmico asociado a la cordillera de los maribios y a la zona de subducción en la costa pacífica del país. El sulfato es un parámetro muy importante en la geotermia ya que es uno de los que determina la acidez de los fluidos y por ende es importante en la determinación del diseño de la planta, tipo de material a usar en las tuberías. En el presente trabajo se realiza la comparación de los resultados de dos equipos de medición (uno de campo con una de laboratorio) empleando el método turbidimétrico, para la determinación de sulfato en muestras de aguas geotérmicas. Se llevó a cabo la verificación de la medición de los equipos HANNA C-102 equipo de campo y HACH 2100N equipo de laboratorio; utilizando un patrón de referencia interna, formazina de 4000 unidades nefelométricas de turbidez (NTU); se demostró que el método presenta buena linealidad al utilizar ambos equipos ($r^2_{HANNA}=0.9982$ y $r^2_{HACH}=0.9997$), la exactitud se evaluó a través del sesgo demostrándose la exactitud de ambos métodos; para la repetibilidad del equipo se obtuvieron valores de ($CV_{HACH}=1\%$ y $CV_{HANNA}=5\%$), con respecto a la repetibilidad del método se obtuvieron valores de ($CV_{HACH}=1\%$ y $CV_{HANNA}=3\%$); se determinó los límites de detección y límite de cuantificación ($LD_{HACH}=0.50$ y $LC_{HACH}=1.53$ ppm), ($LD_{HANNA}=2.50$ y $LC_{HANNA}=7.59$ ppm). Se analizaron tres muestras diferentes, aguas de condensado, de pozos productores, encontrándose que presentaban concentraciones (Equipo HACH, $MT23 \pm 162.84$ ppm, $MT26 \pm 183.14$ ppm y $MT42 \pm 52.38$ ppm), (Equipo HANNA, $MT23 \pm 163.97$ ppm, $MT26 \pm 183.28$ ppm y $MT42 \pm 54.51$ ppm), se aplicó como control de calidad ANOVA de dos factores; demostrándose que no existen diferencias significativas entre los factores equipo y los factores días de análisis, para las concentraciones de sulfato.

II. INTRODUCCIÓN

La energía geotérmica es una pequeña pero importante recurso energético cuya explotación ha demostrado tener un impacto ambiental relativamente insignificante. El uso de la energía geotérmica ha probado tener un costo efectivo en muchos países donde las condiciones geológicas, hidrológicas y geofísicas son favorables para la formación de sistemas geotérmicos. La geoquímica es una de las maneras más efectivas de estudiar los reservorios geotérmicos. La composición química de las aguas y vapores geotérmicos proporcionan una variada y útil información acerca del reservorio. ^[1,2]

El contenido de sulfato es de gran importancia ya que desde su formación en el ciclo de azufre, puede llegar a formar compuestos químicos altamente tóxicos con el medio ambiente que los contiene. En un pozo productor sí el fluido geotérmico es ácido, neutro o alcalino; puede ser producto del contenido de sulfato en diferentes concentraciones, esto también asociados al estudio de saturación de algunos compuestos del azufre y otros minerales, deben de ser tomados en cuenta durante la prospección, y la explotación del recurso geotérmico. ^[8,9]

Es por ello que aplicaremos uno de los métodos recomendados para el análisis de agua potable y residual en la determinación del contenido de sulfato en muestras de agua geotérmicas (el método turbidimétrico) el cual es aplicable a las aguas con un contenido de sulfato entre 0 ppm y 40 ppm. El método turbidimétrico cuenta con dos técnicas relacionadas: nefelometría y turbidimetría estos son dos campos analíticos estrechamente relacionados con la colorimetría, tanto en el aspecto teórico como experimental. Cuando se utilizan estas técnicas con fines cuantitativos se suelen construir curvas de calibrado con muestras de concentraciones conocidas. Estas muestras (precipitados o suspensiones) deben prepararse bajo condiciones rigurosamente controladas, ya que la cantidad de luz dispersada depende no solo de la concentración sino también del tamaño y número de partículas implicadas. ^[10,11]

III. OBJETIVOS

III.1 Objetivo General

- ❖ Comparar los resultados de dos equipos de medición, uno de campo con uno de laboratorio, empleando el método turbidimétrico, para la determinación del sulfato en muestras de aguas geotérmicas.

III.2 Objetivos Específicos

- ❖ Verificar la señal de los instrumentos HACH 2100N y HANNA C-102 (equipos de laboratorio y de campo respectivamente).
- ❖ Evaluar algunos parámetros de desempeño del método como: linealidad, curva de calibración, límite de detección, límite de cuantificación, repetibilidad, exactitud.
- ❖ Determinar la concentración de sulfato en muestras de aguas geotérmicas.

IV. JUSTIFICACIÓN

Nicaragua es un país dotado de un gran potencial geotérmico el cual está íntimamente ligado con la presencia de la cordillera de los Maribios la cual se extiende por toda la costa del pacífico; en la actualidad cuenta con dos campos geotérmicos: Momotombo y San Jacinto-tizate. El aprovechamiento exitoso de un recurso geotérmico particular depende en gran medida de la aplicación adecuada de las modernas tecnologías, caracterización y evaluación del recurso. Por la importancia que presenta la generación de la energía geotérmica en nuestro país, se necesita conocer el comportamiento de dichos reservorios, lo cual puede hacerse únicamente interpretando el contenido químico de los fluidos geotérmicos, así como los estudios geofísicos y geológicos. ^[1,2]

El sulfato es un parámetro muy importante en la geotermia ya que es uno de los que determina la acidez de los fluidos y por ello importante en la determinación del diseño de la planta, tipo de material a usar en las tuberías, además que nos proporciona información importante acerca del comportamiento del reservorio. Puede condicionar los cambios de pH en los fluidos geotérmicos y por ende en los reservorios, provocando de esta forma la formación de incrustaciones de algunos minerales como la calcita y la sílice en las tuberías de acarreo en las plantas geotérmicas lo cual incurre en elevados costos de operación. ^[8,9]

El desarrollo del presente trabajo fue realizado en base a que en la Facultad de Ciencias y Tecnología de la UNAN- León no se había realizado una investigación donde se pudiera comparar dos técnicas relacionadas: turbidimetría y nefelometría para la cuantificación del contenido de sulfato en muestras de aguas geotérmicas.

Es por ello que se necesita conocer el cumplimiento de los parámetros de desempeño de dichos métodos analíticos, para el análisis de las muestras geotérmicas y así obtener unos resultados más exactos y precisos que garanticen la credibilidad de las mediciones. Y luego estos resultados ayudaran a la toma de decisiones a los proyectos futuros a realizar en los campos geotérmicos.

V. MARCO TEORÍCO

V.1 La Geotermia. ^[1]

Geotermia es una palabra de origen griego, derivada de “geos” que quiere decir tierra, y de “thermas” que significa calor: el calor de la tierra. Se emplea indistintamente para designar tanto a la ciencia que estudia los fenómenos térmicos internos del planeta, como al conjunto de procesos industriales que intentan explotar ese calor para producir energía eléctrica y/o calor útil al ser humano.

Desde el centro hasta la superficie, el globo terrestre está constituido por tres capas sucesivas de temperatura decreciente:

- El **núcleo**, solido en su parte interna y liquido en su parte exterior. Su temperatura puede alcanzar los 4200 °C.
- El **manto** que lo envuelve, con temperaturas que van desde los 3000 °C a 1000 °C, de textura plástica hacia el centro, se vuelve solido hacia la superficie.
- La **corteza**, que corresponde a la envoltura superficial. Su temperatura varía desde los 1000 °C en su contacto con el manto, hasta los 15-20 °C de la superficie terrestre. Su espesor varía desde 5 a 20 km en las profundidades oceánicas, y desde 30 a 70 km bajo los continentes. Con la parte solida del manto constituye la litosfera, fragmentadas en varias placas litosféricas que se desplazan lentamente, unas con relación a otras, pudiendo dar lugar a importantes anomalías térmicas en sus bordes.



Figura V.1 estructura interna de la tierra. ^[1]

V.2 Energía Geotérmica. ^[1]

La energía geotérmica es aquella que se obtiene mediante la extracción y aprovechamiento del calor interno de la tierra que a nivel global pueda considerarse continuo e inagotable a escala humana. Este calor del interior de la tierra se debe a varios factores, principalmente al gradiente geotérmico y al calor radio-génico.

Cuando las reservas de los combustibles fósiles en vía de agotamiento acaparan la atención de mucha gente, unos pocos empiezan a interesarse por una forma de energía duradera y exenta de emisiones contaminantes que se encuentra justo debajo de nuestros pies: el calor de la tierra.

La energía geotérmica se muestra como una de las energías más prometedoras y suscita un interés creciente en el conjunto de las estrategias que promueven la explotación de fuentes de energías versátiles y renovables. Sus ventajas son que su generación es limpia, por lo que su uso reduce las emisiones que contaminan la atmosfera producto de la quema de combustible fósiles. Además la energía geotérmica ofrece un flujo constante de producción de energía a lo largo del año, porque no depende de variaciones estacionales como lluvias, caudales de ríos, viento, sol, etc.

La energía geotérmica es la energía almacenada en forma de calor por debajo de la superficie solida de la tierra.

El concepto de recursos geotérmicos están amplio que engloba desde el calor que se puede encontrar en los horizontes más superficiales del suelo, para los que, el calor que proviene del interior de la tierra tiene una importancia insignificante, pues es el propio suelo que actúa como una masa térmica que absorbe energía solar, hasta el calor almacenado en rocas situadas a las profundidades que se podrían alcanzar con técnicas de perforación de pozos petrolíferos que actualmente son de unos 10 km. Los recursos geotérmicos dependen de las condiciones geológicas. El recurso geotérmico es aquella parte de la energía geotérmica contenida en las rocas del subsuelo que puede ser aprovechada por el hombre.

V.3 Estudios geoquímicos. ^[1,2]

Los estudios de prospección geoquímica pueden dividirse en dos grandes grupos. El primero consiste en determinar las propiedades químicas de las manifestaciones geotérmicas, manantiales, fumarolas, pozas ácidas, así como caracterizar los productos de

alteración hidrotermal o de depositación; estos estudios son los más comunes y los que generalmente se llevan a cabo.

Otro grupo consiste en determinar, en un área relativamente grande, la presencia de algún elemento traza o de algún gas o compuesto volátil, en el suelo. Para ello se coloca una malla o se hacen mediciones en cada nodo. Generalmente los yacimientos geotérmicos no son sistemas cerrados, por lo que existen descargas superficiales en forma de manantiales, fumarolas, pozas ácidas o suelos vaporizantes. Se suele catalogar a los manantiales como: a) templados, b) calientes, c) hirvientes.

Los **manantiales templados** son aquellos cuya temperatura no excede de 45 °C. La concentración de sales es baja y es de tipo bicarbonatado. Estos manantiales están asociados a sistemas termales de temperaturas bajas o moderadas y que no están relacionados con intrusiones magmáticas.

Los **manantiales calientes** presentan temperaturas superiores 45 °C e inferiores al punto de ebullición correspondiente al lugar. La salinidad y la composición química de estos manantiales son muy variables y depende del tipo de sistema hidrotermal a que están asociados.

Los **Manantiales hirvientes** son, por regla general del tipo clorurados sódicos con concentraciones altas de potasio, bajas concentraciones de calcio y muy bajas de magnesio, el pH es neutro o ligeramente alcalino. Estos manantiales son de descarga líquida de los reservorios y por ello se localizan en las partes bajas de los campos geotérmicos como se muestra en la figura V.2.

Los Geiser son un caso particular de manantiales hirvientes. Se caracterizan por lanzar un chorro de agua y vapor a intervalos regulares de tiempo. La explicación más aceptada de este fenómeno es que, debido a la configuración de las fracturas en el subsuelo, se forma una bolsa de

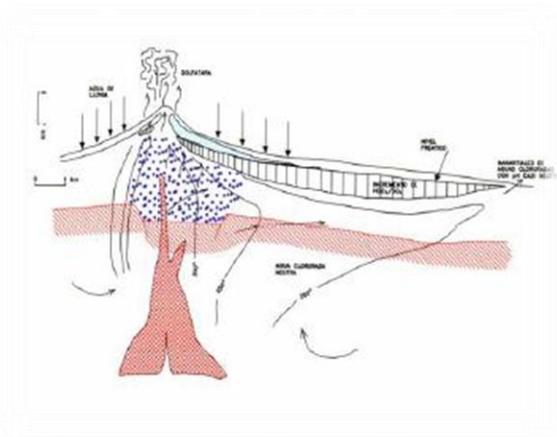


Figura V.2 Reservorio geotérmico con descarga de líquido y vapor. [2]

rompimiento se expulsa a la superficie. Las fumarolas son descargas de vapor saturado o ligeramente sobrecalentado. Se localizan en las partes altas de los campos geotérmicos. Estas descargas tienen una presión algo mayor que la atmosférica, de tal forma que emiten un “chiflido” y lanzan un chorro de vapor apreciable, aunque sea pequeño.

Las fumarolas volcánicas, en comparación con las geotérmicas, presentan temperaturas más altas y presencia de SO_2 , HCl y HF . En ocasiones, las fumarolas descargan a través de suelo saturado de agua, dando lugar a la formación de pozas ácidas con lodo. Esto se debe a que parte del H_2S se disuelve en agua y mediante la acción catalizadora de bacterias, se oxida como H_2SO_4 , que es un ácido fuerte. Al reaccionar este fluido ácido con la roca, la altera y se obtiene caolinita y otras arcillas similares que le dan la apariencia lodosa a estas charcas. Como resultado de la disociación del ácido sulfúrico, el pH es muy bajo, lo que significa una alta concentración de H^+ y por otra parte, el anión predominante es el SO_4^- . Cuando una fumarola es rica en H_2S y, como consecuencia se deposita azufre elemental a su alrededor se le conoce como solfatara, en cambio si abunda el CO_2 se le llama Mofeta. Los suelos vaporizantes, que no deben confundirse con las fumarolas, son descargas difusas de vapor sin presión y en áreas amplias. Por lo general, se trata de descargas secundarias de un reservorio geotérmico.

El calor de este se transporta de manera conductiva hacia el suelo saturado de humedad produciendo la vaporización. La información química sirve para determinar el origen del fluido geotérmico, las temperaturas probables del reservorio, las características corrosivas o incrustantes entre otras cosas.

V.4 Muestreo de análisis de fluidos Geotérmicos. [1,2]

Obtener una muestra representativa de fluidos geotérmicos requiere una específica técnica de muestreo, en la cual se debe tomar en cuenta, la elevada temperatura, ebullición, exposición a la atmosfera y enfriamiento de la muestra. Aunque algunos componentes en los fluidos geotérmicos son estables al

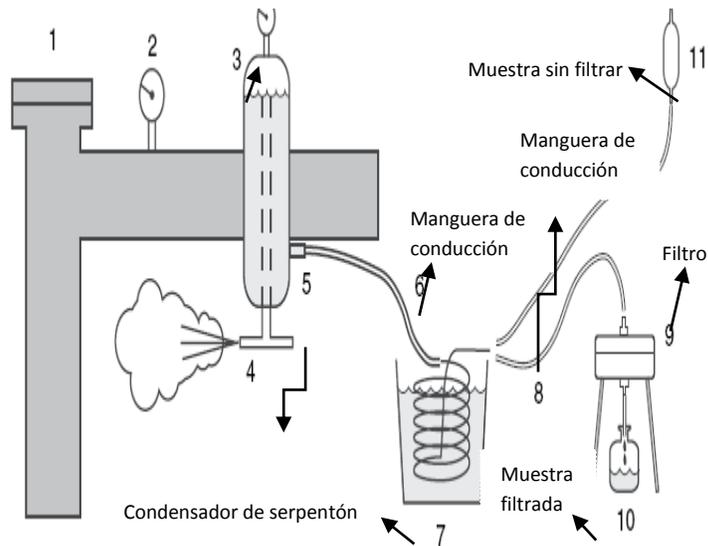


Figura V.3. Esquema de muestreo en pozos geotérmico productor [2]

preservarse otros pueden reaccionar y cambiara su concentración. Todo esto debe tomarse en cuenta durante el muestreo y el tratamiento y preservación adecuada de la muestra. Para algunos componentes los mejores resultados pueden ser obtenidos por análisis en el sitio. El tratamiento de la muestra durante el muestreo para su preservación depende del método analítico a usarse. Es por eso que es esencial tener en cuenta que componente se va analizar antes de proceder al muestreo. La elevada temperatura del agua es necesario tenerla en cuenta ya que se puede producir evaporación cuando se colectan las muestras en botellas de vidrio tales como para la determinación de isotopos estables en agua pH, y carbonatos totales.

V.5 Constitución de un campo geotérmico. [3]

Un campo geotérmico está formado por cinco componentes básicos que se mencionan a continuación:

1. Capa sello.
2. Reservorio geotérmico.
3. Recarga para el reservorio.
4. Basamento.
5. Fuentes de calor.

Los usos directos de la energía geotérmica se definen como aquellas aplicaciones de la energía calorífica contenidas en los fluidos geotérmicos que se extraen del interior de la tierra para fines distintos a la generación eléctrica y que mediante procesos industriales generan valor agregado.

A continuación los principales usos:

- Balneología.
- Extracción de minerales
- Generación de energía eléctrica.
- Calefacción, suministro de agua caliente y acondicionamiento de aire.
- Cultivos agrícolas y acuicultura.
- Bombas de calor.
- Aplicaciones industriales.

V.6 Origen de las aguas termales. ^[4]

Aguas termales son manantiales naturales del que emana agua a la superficie con una temperatura de 5 °C más alta que la temperatura media anual del lugar. Estas aguas proceden de las capas subterráneas de la tierra que se encuentran a mayor temperatura, las cuales son ricas en diferentes componentes minerales que le confieren propiedades terapéuticas a dichas aguas; y permiten su utilización en terapia como baños inhalaciones, irrigaciones y calefacción. También permiten su utilización en las industrias geotérmicas. Según su origen pueden ser volcánicas, telúricas (acuíferos subterráneos que se enriquecen de las lluvias). Por lo general se encuentra a lo largo de líneas de fallas, ya que en estas pueden introducirse las aguas subterráneas que se calientan al llegar a cierta profundidad y suben después en forma de vapor (que pueden condensarse al llegar a la superficie, formando un geiser) o de agua caliente.

Según su composición pueden ser sulfatadas, cloruradas, bicarbonatadas, ferruginosas, carbónicas o gaseosas, radioactivas ó radiónicas.

V.6.1 Beneficios de las aguas termales. ^[4]

Los beneficios de las aguas termales son debidos a la existencia de minerales en su composición obtenidos de su disolución.

Agua minero-medicinal es aquella que en su composición se encuentran minerales con características terapéuticas obtenidos de distintos procesos biológicos y geológicos. Las aguas termales son a la vez minero-medicinales, pero no todas las aguas mineromedicinales son termales, ya que podemos encontrar agua mineromedicinal fría.

V.6.2 Características físicas de las aguas termales. ^[5]

Existen dos tipos de aguas termales de acuerdo a su origen geológico, las magmáticas y las telúricas. El tipo de terreno del que aparecen es una de las principales diferencias entre ambas las aguas magmáticas nacen de filones metálicos o eruptivos, mientras que las telúricas pueden aparecer en cualquier lugar.

La temperatura de las aguas magmáticas es más elevada que la de la telúrica. Las magmáticas tienen por lo general temperaturas mayores a los 50 °C mientras que las de origen telúrico pocas veces lo hacen. Por otro lado, gracias a que las aguas telúricas son filtradas, están poseen menor cantidad de mineralización que las magmáticas. Los elementos más comúnmente encontrados en las magmáticas son arsénico, boro, bromo, cobre, fosforo y nitrógeno. Las aguas telúricas tienen por lo general bicarbonatos, cloruros, sales de cal y otros.

Una característica importante de las aguas termales es que se encuentran ionizadas. Existen dos tipos de iones, los positivos y los negativos. Contrario a su nombre, los positivos no le traen beneficios al cuerpo humano, y por el contrario, son irritantes. En cambio, los iones negativos tienen la capacidad de relajar el cuerpo. Las aguas termales se encuentran cargadas con iones negativos.

V.7 Generalidades de sulfato. ^[6]

Los **sulfatos** son las sales o los ésteres del ácido sulfúrico. Contienen como unidad común un átomo de azufre en el centro de un tetraedro formado por cuatro átomos de oxígeno.

Los sulfatos se pueden clasificar como sulfatos inorgánicos y orgánicos.

Los sulfatos inorgánicos son las sales del ácido sulfúrico. En la naturaleza se encuentran en forma de yeso, o aljez, (sulfato de calcio di-hidratado $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), baritina (sulfato de bario) o sulfato de sodio (Na_2SO_4). Por oxidación se forma de los sulfuros de muchos elementos cuando estos entren en contacto con el oxígeno del aire.

Gran parte de los sulfatos se genera a partir de una base y del ácido sulfúrico, o por reacción del ácido sulfúrico con el metal esto puede generar trasplantes en el átomo de oxígeno.

En la mayor parte de las aguas subterráneas existen sulfatos, comúnmente se encuentran como sulfatos alcalinos (de sodio y potasio), pero no es raro encontrarlos como sulfato de magnesio, si esta sal se encuentran en cantidades muy elevadas le confieren al agua un sabor desagradable.

El ion sulfato está sometido a proceso de reducción especialmente en presencia de bacteria y de manera orgánica. En ambientes reductores a pH menor que 7, la forma reducida estable es el H_2S , mientras que en soluciones alcalinas predomina el ion HS^- . La mayoría de las aguas subterráneas sulfurosas presentan contenido apreciable de HS^- o H_2S que, incluso a concentraciones bajas, confieren el agua el típico olor a huevos podridos.

En aguas dulces la concentración normal de sulfatos pueden variar entre 2 y 150 mg/L; en aguas salinas, asociado al Ca^+ , puede llegar a 5,000 mg/L; asociado con Mg^+ y Na^+ , en salmueras, pueden alcanzar hasta 200,000 mg/L.

Los sulfatos alcalinos y alcalino-térreos son muy estables. Los sulfatos alcalinos son sustancias iónicas con altos puntos de fusión y bastante solubles en agua.

V.7.1 Sulfatos orgánicos e inorgánicos más comunes y sus características. ^[6]

- **Sulfato de Sodio**

Su forma $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (sal Glauber) se utiliza en la fabricación de vidrio. Si se calienta a 32 °C, es decir, a temperatura ambiente un poco alta, se disuelve en las aguas de cristalización. El proceso absorbe una gran cantidad de calor debido a su elevado calor latente de fusión; esto permite utilizarlo como una forma de almacenar el calor generado por el sol. El calor diurno se puede utilizar para disolver el sulfato, que cuando, recristaliza por la noche libera ese calor. La forma anhidra se utiliza como desecante.

- **Sulfato de Magnesio**

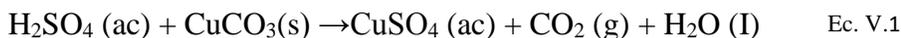
Se utiliza como laxante, previene la absorción de agua en el cuerpo; al haber más agua de lo normal en los intestinos se produce esa acción laxante. En su forma deshidratada es un poderoso desecante.

- **Sulfato Cálcico**

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ conocido vulgarmente como yeso. Las famosas rosas del desierto son cristales de sulfato de calcio cristalizado, por calentamiento a $150\text{ }^\circ\text{C}$ pierde parte del agua de cristalización convirtiéndose en el hemihidrato, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, que es el constituyente del material de construcción (al recuperar las moléculas de agua se endurece en el fenómeno denominado fraguado). Una de las formas del yeso es el alabastro que es relativamente blanco lo que lo convierte en un excelente material para hacer esculturas.

- **Sulfato de Cobre**

El sulfato de cobre cristaliza en unos cristales de un azul intenso, se puede obtener haciendo reaccionar ácido sulfúrico con carbonato de cobre.



Se utiliza ampliamente como fungicida. Se utilizaba antiguamente para prevenir la putrefacción de las semillas antes de que pudieran ser utilizadas. Previene la formación de verdina en las piscinas, la forma deshidratada (de color blanco) se utiliza como agente desecante.

- **Los tiosulfatos**

El anión tiosulfato $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ recuerda al sulfato, excepto que un oxígeno se ha sustituido por un S (tio, significa azufre). Los dos átomos de S están en entornos químicos diferentes, uno es central y el otro terminal. El más utilizado de todos los tiosulfatos es el **tiosulfato sódico**.

- **Sulfatos orgánicos**

Los sulfatos orgánicos son ésteres del ácido sulfúrico con la fórmula genérica $R-O-SO_2-O-R'$. Se pueden formar directamente del alcohol correspondiente y del ácido sulfúrico o del trióxido de azufre o a partir del alcohol y el cloruro de sulfurilo (Cl_2SO_2) en presencia de una base. Se trata de sustancias probablemente cancerígenas. El sulfato orgánico más conocido es el sulfato de di-metilo $(CH_3)_2SO_4$ que se utiliza en algunas reacciones de metilación.

V.8 Importancia del análisis de sulfato en aguas geotérmicas. [7, 8]

La geoquímica es una de las maneras más efectivas de estudiar los reservorios geotérmicos. La composición química de las aguas y vapores geotérmicos proporcionan una variada y útil información acerca del reservorio, el sulfato es un parámetro muy importante en la geotermia ya que es uno de los que determina la acidez de los fluidos y por ende es importante en la determinación del diseño de la planta, tipo de material a usar en las tuberías, además que nos proporciona información importante acerca del comportamiento del reservorio, por medio de la utilización de geotermómetros.

El sulfato es el que evidencia un tipo de agua geotérmica llamada aguas sulfatadas, las que en el diagrama comparativo de Gigembach (es un diagrama triangular utilizado, para caracterizar las aguas de acuerdo al contenido químico, estos diagramas pueden ser realizados en una hoja de Excel) nos determina su origen profundo, o producto de erosión de rocas, este anión sulfato en altas concentraciones evidencia el contenido de aguas profundas en áreas de manantiales.

Los manantiales termales se caracterizan por tener temperatura y caudales constantes, pero el sulfato determinara su origen de agua profunda, las aguas geotermales también presentan estabilidad de la composición química, esto determina en un estudio geotérmico la fase de interpretación de su origen geotérmico).

Existen tipos de aguas geotérmicos llamadas; cloruradas, bicarbonatadas, sulfatadas (el análisis del contenido determina el tipo de agua geotérmico).

- ¿Qué afectación puede tener el exceso de sulfato en el agua geotérmica y al ingreso a la turbina, y que beneficios tiene?

En el agua geotérmica los excesos de sulfato asociados con un catión divalente, ejemplo, calcio, magnesio, podrán crearle muchos problemas de incrustación, podrían formar sulfatos de calcio (anhidrita), es un tipo de depósitos (incrustación) que se van adhiriendo a las superficie de la tuberías y ranuras de la tubería de producción ocasionando pérdidas cuantiosas por la disminución de fluidos productivos y puede llegar a cerrarse por incrustación.

En un pozo productor sí el fluido geotérmico es ácido, neutro o alcalino; puede ser producto del contenido de sulfato en diferentes concentraciones, esto también asociados al estudio de saturación de algunos compuestos del azufre y otros minerales, deben de ser tomados en cuenta durante la prospección, y la explotación del recurso geotérmico.

El sulfato en un reservorio ácido: formara una concentración de ácido sulfúrico aun de concentración baja deberá de tratar químicamente el flujo de agua geotérmica con (soda caustica) de lo contrario perderá por oxidación la tubería de producción, y en la turbina al ingresar el vapor con pH muy ácido debido al incremento de sulfato como ácido sulfhídrico (H_2S), tendrá oxidación en el metal constituido de la turbina lo cual le crea mucho daño estructural y muchas pérdidas en reparación, o el diseño de una metalurgia de metal, de acuerdo al tipo de reservorio que va a explotar.

Los gases incrementados (sulfhídricos) en la producción- generación de una turbina, son asociados al diseño de la producción del equipo, ya que son causantes de pérdidas en el proceso de extracción de estos gases incondensables.

El Azufre está presente en toda la cadena de producción relacionada a la geotérmica, es abundante en la roca-magmáticas. Así que se presenta en estado gas, como ácido sulfhídrico, y es un gas incondensable presente en el vapor ingreso a la turbina.

En líquido salmuera se encuentra como una sal: sulfato, cuando reacciona con otra especie química, como la anhidrita que es una de las mayores reacciones que experimenta y es objeto de incrustación en los tubos de conducción.

Una vez que el vapor realiza su trabajo en la turbina pasa al sistema de enfriamiento, convirtiéndose en agua, que puede poseer altos contenidos de sulfato orgánico, que es alimento y procreador de vida microscópica tales como; algas, bacterias, protozoos,

líquenes entre otros. Los cuales pueden provocar grandes problemas en las torres de enfriamiento.

V.9 Principales métodos recomendados para el análisis de sulfatos en aguas. ^[9]

La determinación del contenido de sulfatos puede hacerse por diferentes métodos dependiendo de la cantidad de sulfatos que esté presente en la muestra. Puede realizarse el análisis por cromatografía de iones, por métodos gravimétricos, método turbidimétrico y el método automatizado de metiltimol (métodos normalizados).

En el **Método gravimétrico**, el sulfato precipita en una solución de ácido clorhídrico como sulfato de bario por adición de cloruro de bario, donde la precipitación se realiza cerca de la temperatura de ebullición y tras un periodo de digestión, el filtrado se filtra se lava con agua hasta eliminar los cloruros, se somete a combustión seca y se pesa como sulfato de bario. Para este tipo de análisis hay que tomar en consideración las posibles interferencias que producen resultados elevados como son la materia en suspensión, Sílice, cloruro de bario precipitante, nitratos y sulfatos. También hay que tomar en consideración los interferentes que producen resultados bajos como son los sulfatos de metales alcalinos. Este método es aplicable a concentraciones de sulfatos superiores a 10 mg/L.

En el **Método automatizado del azul de metiltimol** se da la reacción del sulfato con cloruro de bario a pH bajos formándose el sulfato de bario. A pH altos el exceso de bario reacciona con azul de metiltimol y produce un quelado de color azul. El azul de metiltimol no acomplejado es de color gris. La cantidad de azul de metiltimol sin complejar indica la concentración de sulfatos.

El **Método turbidimétrico**, mediante turbidímetro nefelométrico, es menos preciso que el gravimétrico para concentraciones inferiores a 10 mg/L. Se recomienda, preferentemente, para la determinación de sulfatos en un rango de 0 a 40 mgSO₄²⁻/L y siempre que se disponga de turbidímetro. Este método no es recomendable para aguas con color, materias en suspensión o con elevado contenido en materias orgánicas.

El ion sulfato SO_4^{2-} precipita, en un medio de ácido acético, con el ion Ba^{2+} de modo que forma cristales de sulfato de Bario (BaSO_4) de tamaño uniforme, los que deben mantenerse en suspensión homogénea durante un periodo de tiempo que resulte suficiente para medir la absorbancia que la misma produzca. El contenido de SO_4^{2-} de cada muestra se obtiene a partir de la curva de calibrado previamente obtenida.

Na^+

K^+



Mg^{2+}

Formación del Sulfato de Bario

En esta técnica interfieren fundamental mente el color y la turbidez. Esta puede eliminarse por filtración o centrifugación. La interferencia del color puede soslayarse utilizando la muestra coloreada como testigo, a la que o se le agrega reactivo de la disolución precipitante de bario, o empleando como instrumento de medida un nefelómetro de doble posición de cubeta, con lo que elimina la influencia del color.

Otra interferencia es la materia suspendida en gran cantidad. Parte de la materia en suspensión puede ser eliminada por filtración. Interferirá también un exceso de sílice superior a 500 mg/L, y en las aguas con gran cantidad de materia orgánica puede no ser posible precipitar el BaSO_4 satisfactoriamente.

El **Método volumétrico** consiste en la determinación de los iones sulfatos por volumetría en presencia de sulfato de bario y en medio alcohólico. Este método es aplicable para la determinación de sulfatos en concentración inferior a 100 mg/l. El contenido de sulfatos se determina por valoración con sal sódica del EDTA, del cloruro de bario que no se utilizó en la precipitación de los sulfatos. Este método es recomendable para los casos que no se disponga del equipo necesario para aplicar el método gravimétrico.

En el siguiente cuadro se pueden resumir los métodos propuestos y el rango de aplicación.

Tabla V.1. Métodos utilizados para la determinación de sulfatos en aguas.

Método	Recomendaciones
Método gravimétrico	Concentraciones de sulfato superiores a 10 mg/L
Método automatizado del azul de metiltimol	Para un gran número de muestras
El método Turbidimétrico	Concentraciones de sulfato en un rango de 0 a 40 mg SO ₄ ²⁻ /L
Método volumétrico	Concentraciones de sulfato inferiores a 100 mg/L

V.10 Fundamento de la Turbidimetría y la nefelometría. [10,11]

La turbidimetría y la nefelometría son dos técnicas relacionadas en las que la fuente de radiación incidente sufre una dispersión elástica ejercida por una suspensión de partículas coloidales.

Turbidimetría: técnicas en el que se mide la disminución de la radiación transmitida debido a la dispersión.

Nefelometría: técnicas para medir la intensidad de una radiación dispersa en un ángulo de 90° con respecto a la fuente de radiación.

La elección entre turbidimetría y nefelometría depende de dos factores.

1. El más importante es la intensidad de la radiación transmitida o dispersada en relación con la intensidad de la radiación procedente de la fuente. Cuando la concentración de partículas dispersantes presentes en la solución es pequeña, la intensidad de la radiación transmitida (I_t), será muy similar a la de la fuente de radiación (I_0) lo cual nos llevaría a una notable incertidumbre. Por tanto, la mejor elección cuando la muestra contiene pocas partículas dispersantes es la nefelometría, por contrario la turbidimetría es una técnica mejor para las muestras que contiene concentraciones elevada de partículas dispersantes.
2. La segunda consideración a tener en cuenta para la elección entre la turbidimetría y la nefelometría es el tamaño de las partículas. En el caso de la nefelometría, la

intensidad de la radiación dispersada a 90° será mayor si las partículas son lo bastante pequeñas para que se produzca una dispersión Rayleigh (dispersión de la luz visible), si las partículas son mayores la intensidad de la dispersión a 90° disminuirá. El tamaño de las partículas dispersantes es menos importante en la turbidimetría, en la que la señal consiste en la disminución relativa de la radiación transmitida.

La determinación de la concentración mediante turbidimetría y nefelometría se pueden ver a través de las siguientes ecuaciones.

Turbidimetría \longrightarrow $A = \log T = \frac{I_T}{I_0} kIC$ Ec.V.3

Nefelometría \longrightarrow $I_s = KsI_0C$ Ec. V.4

Donde:

A: absorbancia.

T: transmitancia.

I_T : intensidad de la transmitancia.

I_0 : intensidad de la transmitancia inicial.

K_s : constante empírica que depende de una curva de calibración.

I_s : intensidad de la radiación dispersada.

C: concentración.



Figura V.4. Turbidímetro de laboratorio HACH 2100N



Figura V.5. Turbidímetro de campo HANNA C-102

V.10.1 Selección de la longitud de onda. ^[10,11]

La selección depende principalmente de la necesidad de reducir al mínimo las posibles interferencias. En el caso de la turbidimetría, la radiación incidente se transmite a través de la muestra, hay que evitar la radiación absorbida por otros componentes de la muestra utilizando para ello un filtro o un selector monocromático para una selección correcta de la longitud de onda. En el caso de la nefelometría; la absorción de la radiación incidente no constituye un problema, a menos que la muestra induzca fluorescencia. Si la muestra no es fluorescente, no será necesario seleccionar una longitud de onda determinada. Cuando se usa un filtro o un selector monocromático, otros factores a tener en cuenta son la dependencia de la intensidad de la dispersión, la sensibilidad de transductor y la intensidad de la fuente de radiación en la longitud de onda. Por ejemplo muchos transductores convencionales de fotones son más sensibles a la radiación de 400 nm que a los 600 nm.

V.11 Parámetros de desempeño del método. ^[12,13]

V.11.1 Linealidad

La linealidad de un método es su capacidad para obtener resultados que son proporcionales a la concentración del analito en la muestra de un rango determinado, bien directamente o a través de una transformación matemática. En general la linealidad se determina realizando de 3 a 6 medidas de 5 o más estándares cuyas concentraciones cubran entre el 80 y 120 % de del rango esperado. La evaluación de la linealidad se realiza de forma gráfica o, de forma alternativa, matemáticamente. El método grafico utilizado es a través del gráfico de los residuales en donde se representan las diferencias entre los valores medidos experimentalmente y los valores predichos por el modelo teórico lineal en función de la concentración del analito. Si los residuales no muestran una tendencia estando los valores positivos y negativos igualmente distribuidos y el error aleatorio es bajo la linealidad puede aceptarse. Por otro lado existen también métodos matemáticos para evaluar la linealidad:

- Valor de coeficiente de determinación r^2 , entre 0.98 y 1, aunque este criterio debe ser verificado con algunos de los criterios gráficos antes descritos.
- El valor de n como exponente en la ecuación de regresión: $y = mx^{n+b}$ debe de estar entre 0.9 y 1.1

- Test de falta de ajuste (lack of fit F – test) el cual evalúa la probabilidad de que la diferencia o sesgo entre los valores experimentales o predichos por el modelo (residuales) sea debida exclusivamente al error aleatorio experimental y no a la existencia de la curvatura.

V.11.2 Precisión

La precisión se define como el grado de concordancia entre un grupo de resultados obtenidos al aplicar repetitiva e independientemente el mismo método analítico a alícuotas de la misma muestra. Desde un punto de vista estadístico la precisión mide la dispersión de un grupo de resultados alrededor de la media.

Se distinguen tres contextos en el estudio de la precisión: Repetibilidad, precisión intermedia y reproducibilidad.

V.11.2.1 Repetibilidad

Es la precisión obtenida analizando alícuotas de una muestra homogénea sometidas independientemente a todo el proceso analítico en las condiciones más favorables; mismo método, mismo analista mismo equipo, mismos volúmenes, mismas condiciones y repetidas en un corto periodo de tiempo en un día si es posible.

V.11.2.2 Precisión Intermedia

Llamada también reproducibilidad intralaboratorio y se determina comparando los resultados de precisión de un método a lo largo del tiempo en un mismo laboratorio. La precisión intermedia puede reflejar diferencias entre diferentes días, operadores, instrumentos o alguna combinación de ellos en un mismo laboratorio.

V.11.2.3 Reproducibilidad

Es la precisión obtenida analizando alícuotas de muestras homogéneas en las condiciones menos favorables, distintos analistas, diferentes instrumentos, diferentes periodos de tiempo... en diferentes laboratorios. El objetivo es verificar si el método dará los mismos resultados en los diferentes laboratorios. La evaluación de la precisión se fundamenta en parámetros estadísticos basados en las distribuciones normales o gaussianas.

V.11.3 Exactitud

La exactitud se define como el grado de concordancia entre el resultado de un ensayo y el valor verdadero o el valor de referencia aceptado (ISO). La exactitud está relacionada con términos como veracidad y vías o sesgo que caracterizan los errores sistemáticos. Desafortunadamente hay bastante confusión sobre ellos ya que las definiciones dadas por diferentes organismos son algunas veces contradictorias

V.11.4 Límite de detección

El límite de detección es la mínima concentración, que proporciona una señal significativamente diferente a la del blanco, es decir que puede considerarse causada por el analito con una confianza de $(1-\alpha)$ 100%, si la señal es inferior solo puede decirse con una confianza de $(1-\beta)$ 100%, que la concentración del componente es menor que un determinado valor.

Recordando que α o error de 1a especie es la posibilidad de que la señal del blanco sea considerada como señal de la muestra lo que origina falsos positivos (error: rechazo de una hipótesis cierta) mientras que el error β o de 2a especie es la probabilidad de que la señal de la muestra sea considerada como señal del blanco originándose los falsos negativo (error: aceptación de hipótesis falsas).

V.11.5 Límite de cuantificación

Se define como la mínima concentración de analito que origina medidas cuantitativas con aceptable exactitud y precisión que puede considerarse como el límite inferior del rango lineal.

Los cálculos para el límite de detección y cuantificación pueden efectuarse de tres manera:

1. A partir de la curva de calibración normal (CCN). Se prepara una serie de estándares de concentraciones próxima al blanco y se evalúan los parámetros de regresión. Se utiliza el desviación del intercepto (Sb_0) y la pendiente (b_1).

$$Ld = \frac{3.29Sb_0}{b_1} \quad \text{Ec.V.5}$$

$$Lc = \frac{10Sb_0}{b_1} \quad \text{Ec.V.6}$$

2. A partir de la CCN de la serie de patrones que se utilizan para la cuantificación del analito, se utiliza la desviación residual ($S_{x/y}$).

$$Ld = \frac{3.29S_{x/y}}{b_1} \quad \text{Ec.V.7}$$

$$Lc = \frac{10S_{x/y}}{b_1} \quad \text{Ec.V.8}$$

3. A partir de lecturas del blanco y un estándar diluido.

Se realizan las lecturas al blanco y de un estándar diluido donde la señal es aproximadamente tres veces mayor que la del ruido.

$$Ld = \frac{3.29S_y b}{Y_d - Y_b} * C_E \quad \text{EC.V.9}$$

$$Y_A = Y_d - Y_b \quad \text{Ec. V.10}$$

$$Lc = \frac{10S_y b}{Y_d - Y_b} * C_E \quad \text{Ec.V.11}$$

VI. PARTE EXPERIMENTAL

VI.1 Equipo y materiales

- Balanza analítica 120g SARTORIUS AC2105
- Turbidímetro de laboratorio HACH 2100N
- Turbidímetro de campo HANNA C-102
- Agitador magnético TACUSSEL AGIMAX
- Celdas para turbidímetro HACH 2.5 cm
- Celdas para turbidímetro HANNA
- Pipeta de 10 mL
- Matraz de 1000mL
- Pizetas
- Espátula
- Matraz de 50 mL

VI.2 Reactivos

- Sulfato de hidracina. (FISHER)
- Hexametil-entetramino. (MERCK)
- Sulfato de sodio anhídrido.(MERCK)
- Acetato de sodio hexahidratado. (MERCK)
- Nitrato de potasio. (MERCK)
- Ácido acético. (MERCK)
- Cloruro de Bario. (MERCK)
- Agua desionizada.

VI.3 Procedimiento

VI.3.1 Preparación de soluciones.^[9]

- **Solución de formazina de 4000 unidades nefelométricas de turbidez (NTU).**

Se toma 1 gramo de sulfato de hidracina ($N_2H_4.H_2SO_4$) y se disuelve en 100 mililitros de agua desionizada.

Se toman 10 gramos de Hexametil-entetramino y se disuelve en 100 mililitros de agua desionizada. Luego de preparar las soluciones antes mencionadas se procede a mezclar equitativamente y se deja reposar por 24 horas para que se produzca la turbidez, la cual tendrá una turbidez de aproximadamente 4000 NTU la cual es estable para aproximadamente 1 año.

- **Sulfato de sodio anhidro de 100 ppm**

Se toman 0.1479 gramos de sulfato anhidro y se afora a 1000 mililitros $1mL=10\mu g$ de SO_4^{2-} la cual tendrá una concentración de 100 ppm de SO_4^{2-} .

- **Solución Buffer**

Se disuelven 30 gramos de cloruro de magnesio $MgCl_2.6H_2O$; 5 gramos de acetato de sodio $CH_3COONa.3H_2O$; 1 gramo de nitrato de potasio KNO_3 , y 20 mL de ácido acético CH_3COOH en 500 mL de agua desionizada y se completa a 1000 mL.

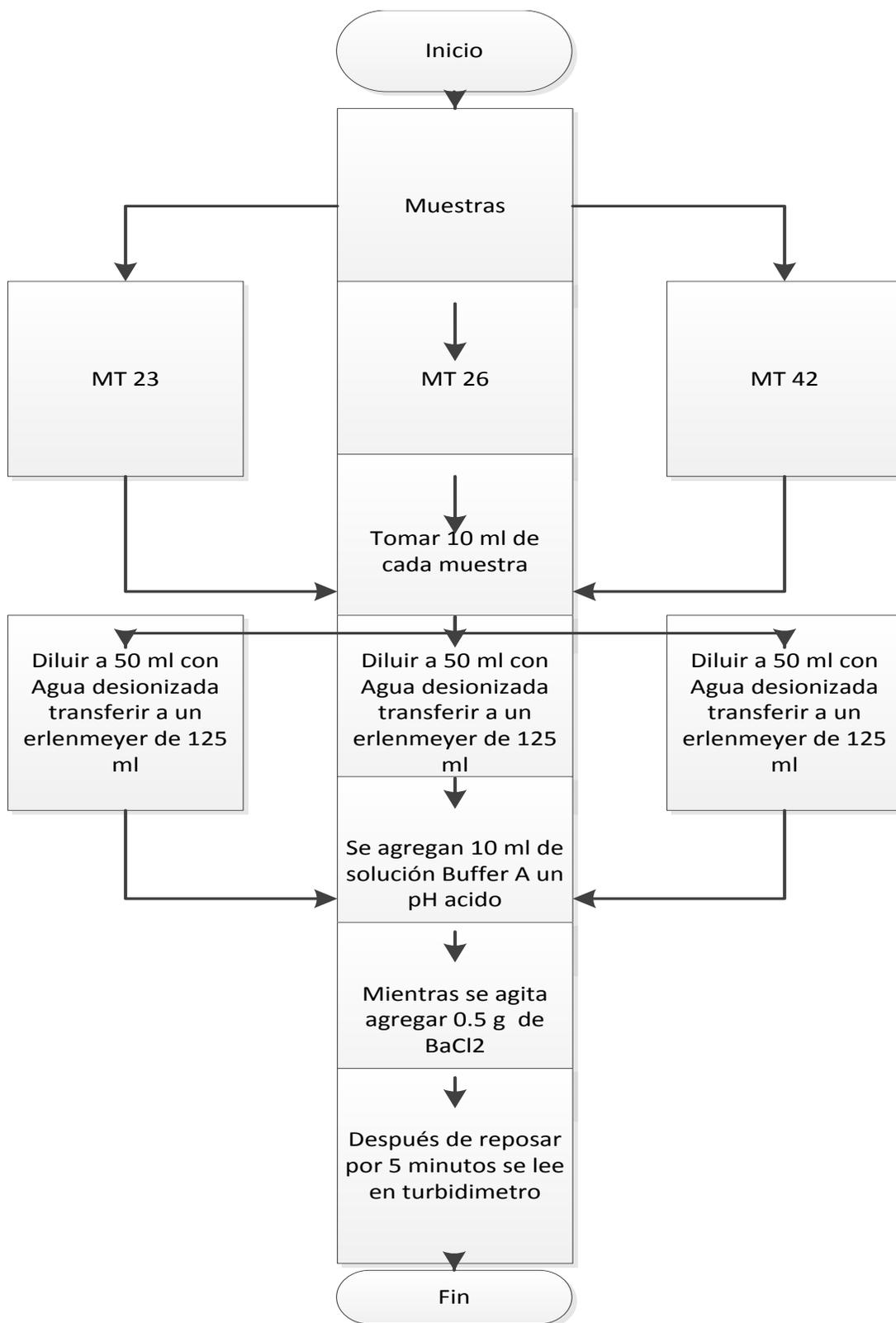
VI.3.2 Calibrado interno del turbidímetro HACH 2100N.^[15]

A partir de la solución de formazina de 4000 NTU se preparan disoluciones de 0, 20, 200, 1000 y 4000 NTU.

VI.3.3 Calibrado interno del turbidímetro HANNA C-102.^[16]

A partir de la solución de formazina de 4000 NTU se prepara una solución de formazina de 50 NTU.

VI.3.4 Tratamiento de la muestra. [9]



VI.3.5 Estudios de los parámetros de desempeño del método. ^[12, 13]

VI.3.5.1 Estudio de la linealidad de la curva de calibración normal

Se toman 5 matraces volumétricos de 50 mL, limpios y secos, posteriormente Se les agregaron a cada una de las alícuotas del estándar de sulfato de 100 ppm y luego se trató de la misma manera que la muestra (VI.3.4), para obtener una concentración final de 5, 10, 20, 30, y 40 ppm de sulfato, luego se realiza la lectura en el turbidímetro también de la misma manera de la muestra. Este procedimiento se realizó durante 3 días consecutivos.

VI.3.5.2 Repetibilidad de la señal de los equipos (turbidímetros)

Se prepararon dos soluciones estándar de 10 ppm y 30 ppm de sulfato a partir de la solución madre de 100 ppm de sulfato y se les realizo 5 réplicas durante tres días consecutivos.

VI.3.5.3 Repetibilidad del Método.

Para la repetibilidad del método se utilizó una de las muestras tratadas (VI.3.4) el MT23 y se le realizo la lectura durante tres días consecutivos.

VI.3.5.4 Exactitud.

Para la exactitud se utilizó una muestra de referencia de 20 ppm se trató de la misma manera que la muestra (VI.3.4) y se le realizó la lectura durante tres días consecutivos.

VII. ANÁLISIS DE RESULTADOS

VII.1 Verificación de la lectura de los equipos (Turbidímetros) HACH 2100N y HANNA C-102.

- **Verificación de la lectura del equipo HACH 2100N.**^[15]

Para verificar la veracidad de la señal equipo (HACH 2100N) se utilizó un estándar primario de formazina en el cual ya se conocen los valores de referencias correspondientes de cada solución, para ello se prepararon soluciones de formazina que reportan lecturas de 0, 20, 200, 1000 y 4000 unidades nefelométricas de turbidez (NTU). Si bien en el turbidímetro se realiza la verificación automáticamente al realizar la lectura de cada solución. Se verificó la validez de los resultados anotando los valores en NTU de cada solución y se comparó con los valores de referencias. Las soluciones fueron preparadas y leídas durante tres días consecutivos. Los valores de referencias y los valores experimentales se presentan en la siguiente tabla.

Tabla VII.1. Señales en NTU de los estándares de formazina.

<i>Valor experimental por día (NTU)</i>				
<i>Valor de referencia(NTU)</i>	<i>DIA 1</i>	<i>DIA 2</i>	<i>DIA 3</i>	<i>PROMEDIO</i>
0	0.169	0.173	0.138	0.16
20	20.13	20.3	20.1	20.176
200	200.5	200.8	200.3	200.53
1000	998.1	996.6	998.5	997.73
4000	4000.4	3999.4	3999	3999.6

Una forma de verificar la exactitud de las lecturas es por medio de la test de Student, tanto para el intercepto como para la pendiente. Para ello nos planteamos la siguiente hipótesis.

$$H_0: t_{cb_0} = 0 \quad H_0: t_{cb_1} = 0$$

$$H_a: t_{cb_0} \neq 0 \quad H_a: t_{cb_1} \neq 0$$

El criterio es que se acepta la hipótesis nula cuando el valor del intercepto debe dar cero y el valor de la pendiente debe dar 1 cuando los resultados son exactos. Para realizar esta comparación se utilizan las siguientes ecuaciones. [12,13]

$$tcb_0 = \frac{(b_0-0)}{Sb_0} \qquad tcb_1 = \frac{(b_0-1)}{Sb_1} \qquad \text{Ec. V.12}$$

Los resultados de los parámetros de regresión de la curva de calibración se presentan en la siguiente tabla.

Tabla VII.2. Valores de los parámetros de regresión en la verificación de la señal.

<i>Parámetros/días</i>	<i>Día 1</i>	<i>Día 2</i>	<i>Día 3</i>
<i>Intercepto (b₀)</i>	-0,18834	-0,29437	-0,08708
<i>Pendiente (b₁)</i>	1,00005	0,99976	0,99971
<i>Desvío Intercepto (Sb₀)</i>	0,62162	1,01554	0,67192
<i>Desvío Pendiente (Sb₁)</i>	0,00034	0,00055	0,00036
<i>t_{b0}</i>	0,30298	0,28986	0,12961
<i>t_{b1}</i>	0,13694	0,43710	0.80350

Como se puede observar tanto para el t calculado del intercepto como de la pendiente estos valores son menores que el valor de tabla a un nivel de confianza del 95 % y tres grados de libertad (3.18) se acepta la hipótesis nula, por lo que se puede afirmar que los valores del intercepto son iguales a cero y los valores de las pendientes son iguales a 1 por lo que podemos concluir que el equipo HACH presenta lecturas exactas obtenidas experimentalmente al compararlas con las de referencia.

Otra manera de confirmarlo es por medio de los gráficos de los límites de confianza tanto del intercepto como de la pendiente. Presentados en los siguientes gráficos.

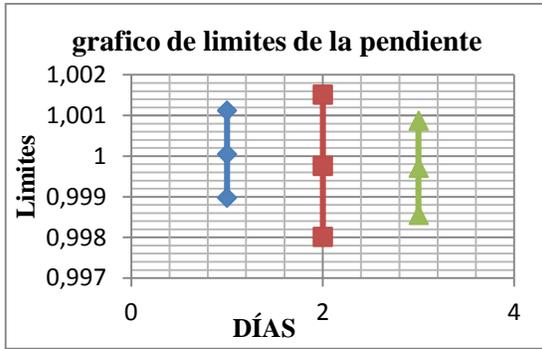
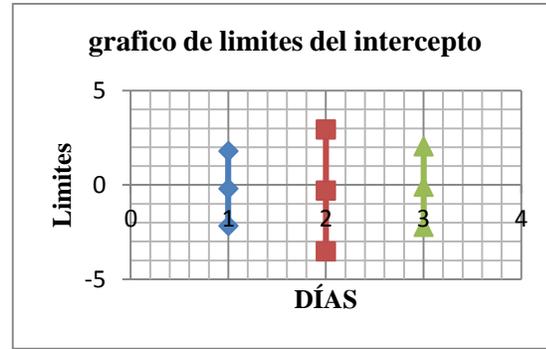


Grafico VII.1. a) Límites de la pendiente



b) Límites del intercepto

Como se puede observar el intercepto de la curva de cada día pasa por el cero, de la misma manera la pendiente de cada curva pasa por el valor de uno para todos los días, por lo que podemos confirmar la exactitud de las mediciones cuando utilizamos el equipo HACH 2100 N.

- **Verificación de la lectura del equipo HANNA C-102.** [16]

Para verificar la veracidad de la señal del equipo (HANNA C-102) esta se realizó cinco replicas para las lecturas de un estándar de formazina de 20 ppm, el equipo recomienda un estándar, las lecturas fueron en FTU (unidades de turbidez de formazina), se realizó la conversión a unidades de ppm a partir de regresión lineal debido a que no se tenía un valor de referencia en FTU para comparar los resultados por lo que se tuvo que pasar estas lecturas a unidades de concentración (ver en anexos Tabla XI.1 resultados de parámetros de la Curva de calibración), los resultados se presentan en la siguiente tabla:

Tabla VII.3. Resultados para un estándar de formazina de 20 ppm.

<i>replicas</i>	<i>FTU</i>	<i>ppm</i>
<i>1</i>	<i>0.21</i>	<i>19.810</i>
<i>2</i>	<i>0.22</i>	<i>20.614</i>
<i>3</i>	<i>0.22</i>	<i>20.614</i>
<i>4</i>	<i>0.21</i>	<i>19.810</i>
<i>5</i>	<i>0.21</i>	<i>19.810</i>
	<i>desviación</i>	<i>0.440</i>
	<i>LS</i>	<i>20.678</i>
	<i>promedio</i>	<i>20.131</i>
	<i>LI</i>	<i>19.584</i>

Como se puede observar existen valores que están próximos a los valores esperados de 20 ppm y una vez que calculamos los límites de confianza observamos que este intervalo pasa por el valor de 20 ppm (se seleccionó este punto porque el manual del instrumento recomienda hacerlo en un punto de la recta de calibrado) por lo cual confirmamos la veracidad de la lectura del equipo HANNA C-102.

Una vez evaluado la veracidad lo que se hizo fue antes de realizar un análisis, ya sea lectura para la recta de regresión o para las lecturas de las muestras, realizábamos primeramente la lectura de un estándar de formazina y verificábamos si estaba entre los límites de confianza utilizados como cartas de control. Las lecturas en tres días diferentes fueron de 19.81, 19.81 y 20.64 a como se observa en la siguiente gráfica, (grafico VII.2)

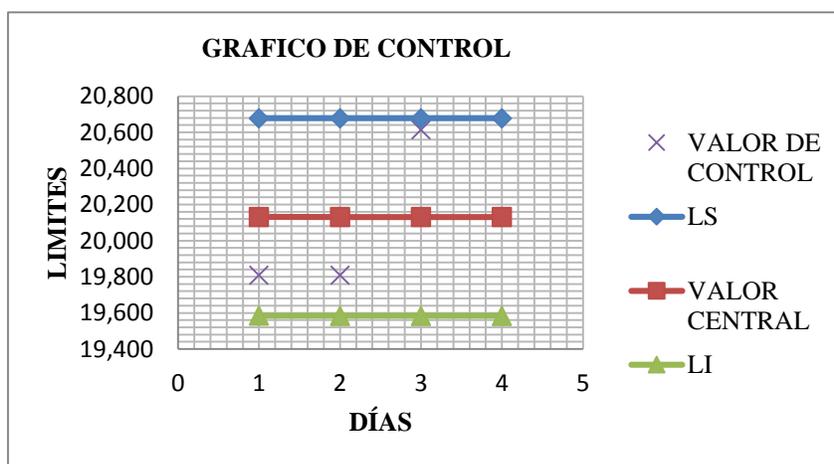


Gráfico VII.2. Gráfico de control de los límites de confianza equipo HANNA C-102

Donde se observa que los valores de control se encuentran entre los límites de confianza encontrados previamente, por lo cual podemos confirmar la veracidad de la lectura del equipo HANNA C-102.

VII.2 Linealidad.

Para evaluar la linealidad del método se prepararon una serie de soluciones estándares de sulfatos en un rango de concentraciones de 0 a 40 ppm, estas soluciones fueron preparadas durante 3 días consecutivos y realizados sus lecturas en dos equipos diferentes HACH

2100N equipo de referencia y el HANNA C-102, el cual es utilizado como equipo para un método de campo.

- **Linealidad utilizando el equipo HACH 2100N.**

Primero evaluamos la linealidad del equipo HACH 2100N los resultados de las lecturas de cada estándar durante tres días consecutivos se presentan en la tabla VII.4.

TablaVII.4. Resultados de la lectura de los estándares de la CCN. HACH 2100N.

<i>CONC/PPM</i>	<i>DIA 1/NTU</i>	<i>DIA 2/NTU</i>	<i>DIA 3/NTU</i>	<i>NTU PROM</i>
<i>5</i>	<i>23.56</i>	<i>24.88</i>	<i>22.86</i>	<i>23.77</i>
<i>10</i>	<i>47.54</i>	<i>46.36</i>	<i>45.96</i>	<i>46.62</i>
<i>20</i>	<i>98.50</i>	<i>99.39</i>	<i>97.25</i>	<i>98.38</i>
<i>30</i>	<i>148.91</i>	<i>146.47</i>	<i>144.89</i>	<i>146.76</i>
<i>40</i>	<i>196.95</i>	<i>193.68</i>	<i>195.80</i>	<i>195.48</i>

Con el fin de verificar si existe una relación lineal entre las concentraciones de los estándares preparados, esta se evalúa a través de los resultados obtenidos de los parámetros de regresión (tabla VII.5), las gráficas de las curvas de calibración.

Tabla VII.5. Resultados de los parámetros de la CCN. HACH 2100N.

<i>Parámetros de regresión</i>	<i>DIA 1</i>	<i>DIA 2</i>	<i>DIA 3</i>	<i>promedio</i>
<i>Coefficiente de determinación (r^2)</i>	<i>0.9999</i>	<i>0.9994</i>	<i>0.9998</i>	<i>0.9997</i>
<i>Intercepto (b_0)</i>	<i>-1.4928</i>	<i>-0.0474</i>	<i>-2.5120</i>	<i>0.1288</i>
<i>pendiente (b_1)</i>	<i>4.9803</i>	<i>4.8668</i>	<i>4.9459</i>	<i>4.9310</i>
<i>Desviación residual(Sx/y)</i>	<i>0.8864</i>	<i>1.9183</i>	<i>1.0451</i>	<i>1.6585</i>
<i>Desvío intercepto (Sb_0)</i>	<i>0.7614</i>	<i>1.6478</i>	<i>0.8977</i>	<i>1.4246</i>
<i>Desvío pendiente (Sb_1)</i>	<i>0.0310</i>	<i>0.0670</i>	<i>0.0364</i>	<i>0.0579</i>
<i>tc</i>	<i>160.88</i>	<i>72.65</i>	<i>135.52</i>	<i>123.018</i>

En los valores de los coeficientes de determinación de cada curva durante cada día todos presentan un valor próximo a uno (1) por lo que podemos afirmar que existe una relación lineal entre las concentraciones de los estándares de sulfato y las respuestas en unidad

nefelométricas de turbidez (NTU). También se observa en los gráficos de las curvas de calibración normal (grafico VII.3) se encuentra los puntos experimentales prácticamente sobre la recta de mejor ajuste, al mismo tiempo para confirmar la linealidad se le realizó la prueba de correlación para lo cual nos planteamos las siguientes hipótesis:

Ho: No existe relación lineal entre las variables concentración de sulfatos y las respuestas en NTU.

Ha: existe relación lineal entre las variables concentración de sulfatos y las respuestas en NTU.

El criterio es si el valor de t calculado es mayor que la t, a un nivel de significancia y 3 grados de libertad, se acepta la hipótesis alternativa. El valor de tc para las rectas de los tres días (160.88, 72.65 y 135.52 para cada uno de los días) son mayores que el t de tabla (3.18) por lo que podemos afirmar que existe relación lineal entre las dos variables de estudio (concentración de sulfatos y lecturas de en NTU).

- *Gráficos de regresión ajustada equipo HACH 2100N (Grafico VII.3. Días a)1, b)2, c)3).*

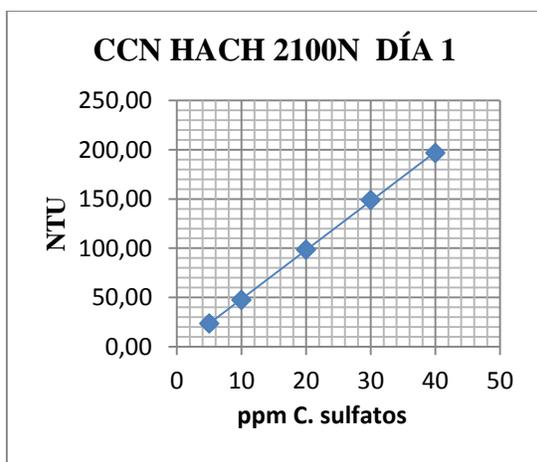
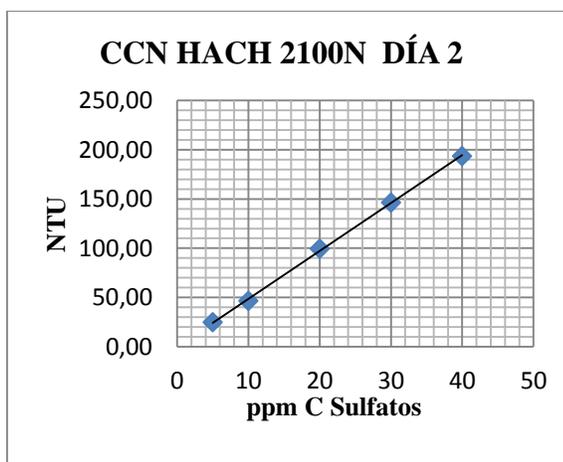
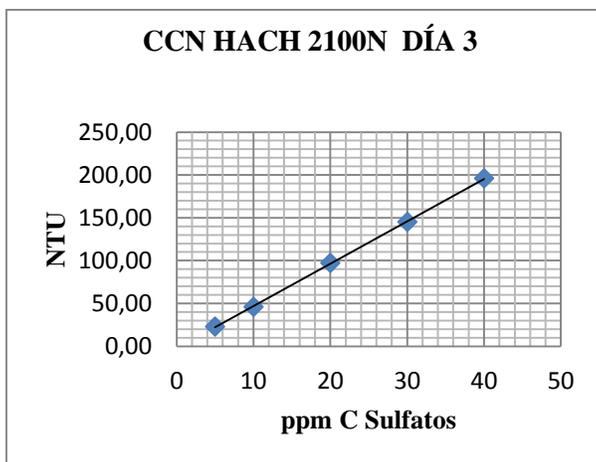


Grafico VII.3 a) día 1



b) día 2



c) día 3

- **Linealidad utilizando el equipo HANNA C-102**

En la tabla. VII.6. Se presentan los resultados de las lecturas de cada estándar durante tres días consecutivos.

Tabla VII.6. Resultados de la lectura de los estándares de la CCN.HANNA C-102.

<i>CONC/PPM</i>	<i>Día1/FTU</i>	<i>Día2/FTU</i>	<i>Día3/FTU</i>	<i>FTU PROM</i>
<i>5</i>	<i>0,036</i>	<i>0,038</i>	<i>0,034</i>	<i>0,036</i>
<i>10</i>	<i>0,08</i>	<i>0,096</i>	<i>0,08</i>	<i>0,0853</i>
<i>20</i>	<i>0,212</i>	<i>0,214</i>	<i>0,215</i>	<i>0,21367</i>
<i>30</i>	<i>0,326</i>	<i>0,342</i>	<i>0,362</i>	<i>0,3433</i>
<i>40</i>	<i>0,47</i>	<i>0,462</i>	<i>0,504</i>	<i>0,4787</i>

Para verificar si existe una relación lineal entre las concentraciones de los estándares preparadas, esta se evalúa a través de los resultados obtenidos de los parámetros de regresión (tabla VII.7), las gráficas de las curvas de calibración.

Tabla VII.7. Resultados de los parámetros de la CCN. HANNA C-102.

Parámetros de regresión	Día 1	Día 2	Día 3	Promedio
Coefficiente de determinación(r^2)	0,9972	0,9998	0,9975	0,9982
intercepto (b_0)	-0,0363	-0,0251	-0,0436	-0,0349
pendiente (b_1)	0,0124	0,0122	0,0135	0,0127
desviación residual(S_x/y)	0,0109	0,0031	0,0097	0,0079
desvío intercepto (Sb_0)	0,0094	0,0026	0,0084	0,0068
desvío pendiente (Sb_1)	0,0004	0,0001	0,0003	0,00027
tc	32.40	114.11	34.97	60.4929

Se puede observar que los coeficientes de determinación son próximos a uno (1) por lo que podemos afirmar que existe una relación lineal entre las concentraciones de los estándares de sulfato y las respuestas en unidades de turbidez de formazina (FTU). También se observa en los gráficos de las curvas de calibración normal (grafico.VII.4) se encuentra prácticamente los puntos experimentales sobre la recta de mejor ajuste, al mismo tiempo para confirmar la linealidad también se le realizó la prueba de correlación para lo cual nos planteamos las siguientes hipótesis:

Ho: No existe relación lineal entre las variables concentración de sulfatos y las respuestas en FTU.

Ha: existe relación lineal entre las variables concentración de sulfatos y las respuestas en FTU.

El criterio es si el valor de t calculado es mayor que la t, a un nivel de significancia de 0.05, para este caso, y 3 grados de libertad, se acepta la hipótesis alternativa. El valor de tc (32.40, 114.11 y 33.99 para cada uno de los días) para las rectas de los tres días son mayores que el t de tabla (3.18) por lo que podemos afirmar que existe relación lineal entre las dos variables de estudio (concentración de sulfatos y lecturas de en FTU).

- Gráficos de regresión ajustada equipo HANNA C-102 (Grafico VII.4. Días a)1, b)2, c)3

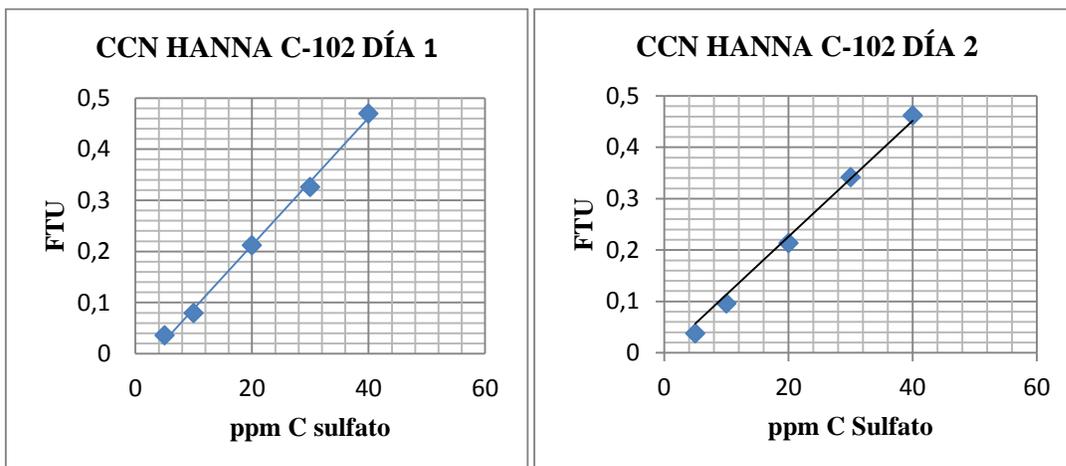
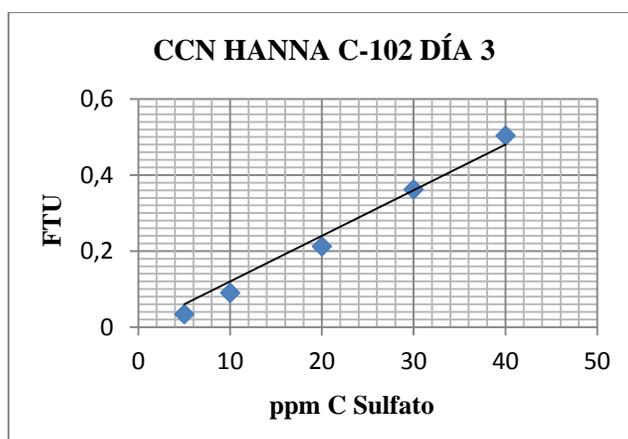


Grafico VII.4. a) día 1

b) día 2



c) día 3

VII.3 Repetibilidad de la señal de los equipos (Turbidímetros).

Para evaluar la repetibilidad de la señal del equipo se realizaron las lecturas de dos estándares de concentración diferente de sulfato, una 10 ppm y la otra de 30 ppm, para las cuales se prepararon las soluciones durante tres días consecutivos y se les realizó las lecturas en ambos equipos (HACH 2100N equipo de laboratorio y HANNA C-102 equipo de campo).

- **Resultados del equipo HACH 2100N.**

Tabla VII.8. Repetibilidad de la lectura de los estándares de sulfato de 10 ppm y 30 ppm.

<i>replicas/días</i>	<i>Estándar de 10 ppm de sulfato</i>			<i>Estándar de 30 ppm de sulfato</i>		
	<i>día 1</i>	<i>día 2</i>	<i>día 3</i>	<i>día 1</i>	<i>día 2</i>	<i>día 3</i>
<i>1</i>	47.75	47.88	47.64	147.85	147.32	146.80
<i>2</i>	47.72	46.77	47.54	147.85	146.31	146.95
<i>3</i>	46.76	46.62	47.55	147.93	147.32	147.97
<i>4</i>	46.84	46.67	46.56	147.94	147.32	147.95
<i>5</i>	47.04	46.68	47.46	146.84	146.31	147.97
<i>promedio</i>	47.22	46.92	47.35	147.68	146.92	147.53
<i>S</i>	0.47939545	0.5358784	0.4455263	0.4726204	0.551199329	0.59918002
<i>S²</i>	0.22982	0.2871657	0.1984937	0.22337	0.3038207	0.3590167
<i>CV</i>	0.48667994	0.6119961	0.4192124	0.1512507	0.206797793	0.24334968

A las lecturas de cada estándar de cada día primeramente se verifico si las varianzas de cada día eran o iguales o diferentes, este se realizó mediante la prueba de Cochran.

Para eso nos planteamos las siguientes hipótesis:

Ho: $S^2_1 = S^2_2 = S^2_3$ Las varianzas de los tres días son iguales.

Ha: $S^2_1 \neq S^2_2 \neq S^2_3$ Las varianzas de los tres días son diferentes.

Los resultados para los datos de estándar de 10 ppm y de 30 ppm de sulfato en la prueba de Cochran nos da un valor calculado de 0.48 y 0.40 respectivamente que comparado con el valor de tabla que es de 0.745 para k: 3 y n: 5 a un nivel de significancia 0.05, se acepta la hipótesis nula, no existen diferencias significativas en las lecturas al realizarlo por los tres diferentes días y se afirma que las varianzas son iguales, para las lecturas de los dos estándares evaluados.

Con respecto a la precisión de las lecturas expresadas como repetibilidad, estas se evaluaron a través de sus coeficiente de variación, los resultados para ambas concentraciones (10 ppm y 30 ppm) presentaron valores menores que dos esto nos comprueba que hay una excelente repetibilidad de las señales del equipo HACH 2100N, ya que el manual de instrucciones del equipo HACH 2100N indica que el rango aceptable, para la precisión es de 2%.

- **Resultados del equipo HANNA C- 102.**

Tabla VII.9. Repetibilidad de la lectura de los estándares de sulfato de 10 ppm y 30 ppm.

<i>replicas/días</i>	<i>Estándar de 10 ppm de sulfato</i>			<i>Estándar de 30 ppm de sulfato</i>		
	<i>día 1</i>	<i>día 2</i>	<i>día 3</i>	<i>día 1</i>	<i>día 2</i>	<i>día 3</i>
1	0.09	0.09	0.09	0.34	0.35	0.35
2	0.09	0.09	0.09	0.34	0.34	0.35
3	0.10	0.10	0.10	0.35	0.34	0.35
4	0.10	0.10	0.10	0.35	0.35	0.36
5	0.10	0.10	0.10	0.34	0.35	0.36
Promedio	0.10	0.10	0.10	0.34	0.35	0.35
S	0.00460	0.00460	0.00460	0.00548	0.00548	0.00548
S²	2.1E-05	2.1E-05	2.1E-05	3.0E-05	3.0E-05	3.0E-05
CV	4.757	4.757	4.757	1.592	1.583	1.547

A las lecturas de cada estándar de cada día primeramente se verifico si las varianzas de cada día eran o iguales o diferentes, estas se realizaron mediante la prueba de Cochran.

Para eso nos planteamos la siguiente hipótesis:

Ho: $S^2_1 = S^2_2 = S^2_3$ Las varianzas de los tres días son iguales.

Ha: $S^2_1 \neq S^2_2 \neq S^2_3$ Las varianzas de los tres días son diferentes

Los resultados para los datos de estándar de 10 ppm y de 30 ppm de sulfato en la prueba de Cochran nos da un valor calculado de 0.33 y 0.34 respectivamente que comparado con el valor de tabla que es de 0.745, para K: 3 y n: 5 a un nivel de significancia 0.05, se acepta la hipótesis nula, no existen diferencias significativas en las lecturas al realizarlo por los tres diferentes días y se afirma que las varianzas son iguales, para las lecturas de los dos estándares evaluados.

Con respecto a la precisión de las lecturas expresadas como repetibilidad, estas se evaluaron a través de sus coeficiente de variación, los resultados para ambas concentraciones (10 ppm y 30 ppm) presentaron valores menores que cinco, los cuales son valores aceptables, ya que el manual de instrucciones del equipo HANNA C-102 indica que el rango aceptable, para la precisión es de 5%, por lo cual podemos afirmar que existe buena repetibilidad del equipo, no obstante presenta menor repetibilidad que las lecturas cuando se utiliza el equipo HACH 2100N.

VII.4 Repetibilidad del Método.

Para evaluar la repetibilidad del método se tomó una muestra de agua de condensado de un pozo productor MT23, esta muestra fue preparada durante tres días consecutivos y se realizó las lecturas en dos equipos diferentes uno de campo (HANNAC-102) y un equipo de laboratorio (HACH 2100N).

- **Resultados por el equipo HACH 2100N.**

Tabla VII.10. Repetibilidad del Método (las lecturas de la muestra de agua geotérmica)

<i>Repetibilidad del Método</i>			
<i>Muestra MT 23</i>			
<i>replicas/días</i>	<i>día 1</i>	<i>día 2</i>	<i>día 3</i>
<i>1</i>	<i>157</i>	<i>156</i>	<i>161</i>
<i>2</i>	<i>158</i>	<i>156</i>	<i>160</i>
<i>3</i>	<i>158</i>	<i>157</i>	<i>160</i>
<i>4</i>	<i>157</i>	<i>157</i>	<i>159</i>
<i>5</i>	<i>156</i>	<i>157</i>	<i>159</i>
<i>Promedio</i>	<i>157,2</i>	<i>156,6</i>	<i>159,8</i>
<i>S</i>	<i>0,837</i>	<i>0,548</i>	<i>0,837</i>
<i>CV</i>	<i>0,532</i>	<i>0,350</i>	<i>0,524</i>
<i>S²</i>	<i>0,700</i>	<i>0,300</i>	<i>0,700</i>

A las lecturas de una muestra de pozo MT 23, para tres días consecutivos primeramente se verifico si las varianzas de cada día eran o iguales o diferentes, estas se realizaron mediante la prueba de Cochran.

Para eso nos planteamos la siguiente hipótesis:

Ho: $S^2_1 = S^2_2 = S^2_3$ Las varianzas de los tres días son iguales.

Ha: $S^2_1 \neq S^2_2 \neq S^2_3$ Las varianzas de los tres días son diferentes.

Los resultados en la prueba de Cochran nos da un valor calculado de 0.32 que comparado con el valor de tabla que es de 0.745, para K: 3 y n: 5 a un nivel de significancia 0.05, se

acepta la hipótesis nula, no existen diferencias significativas en las lecturas al realizarlo por los tres diferentes días y se afirma que las varianzas son iguales.

Con respecto a la precisión de las lecturas expresadas como repetibilidad, estas se evaluaron a través de sus coeficientes de variación, los resultados para los tres días presentaron valores menores que uno, los cuales son valores aceptables, ya que el manual de instrucciones del equipo HACH 2100N indica que el rango aceptable, para la precisión es de 2%, por lo cual podemos afirmar que existe buena repetibilidad del método, para el equipo HACH 2100N.

- **Resultados por el equipo HANNA C-102.**

Tabla VII.11. Repetibilidad del Método (las lecturas de la muestra de agua geotérmica)

<i>Repetibilidad del Método</i>			
<i>Muestra MT23</i>			
<i>replicas/días</i>	<i>día 1</i>	<i>día 2</i>	<i>día 3</i>
<i>1</i>	<i>0.38</i>	<i>0.37</i>	<i>0.39</i>
<i>2</i>	<i>0.39</i>	<i>0.38</i>	<i>0.38</i>
<i>3</i>	<i>0.37</i>	<i>0.36</i>	<i>0.4</i>
<i>4</i>	<i>0.38</i>	<i>0.37</i>	<i>0.41</i>
<i>5</i>	<i>0.36</i>	<i>0.38</i>	<i>0.41</i>
<i>Promedio</i>	<i>0.376</i>	<i>0.372</i>	<i>0.398</i>
<i>S</i>	<i>0.011</i>	<i>0.008</i>	<i>0.013</i>
<i>CV</i>	<i>3.032</i>	<i>2.249</i>	<i>3.276</i>
<i>S²</i>	<i>0.00013</i>	<i>0.00007</i>	<i>0.00017</i>

A las lecturas de la misma muestra de pozo MT 23 también se realizó la lectura durante tres días consecutivos pero utilizando el equipo de campo HANNA C-102 primeramente se verifico si las varianzas de cada día eran o iguales o diferentes, estas se realizaron mediante la prueba de Cochran.

Para eso nos planteamos la siguiente hipótesis:

Ho: $S^2_1 = S^2_2 = S^2_3$ Las varianzas de los tres días son iguales.

Ha: $S^2_1 \neq S^2_2 \neq S^2_3$ Las varianzas de los tres días son diferentes.

Los resultados en la prueba de Cochran nos da un valor calculado de 0.40 que comparado con el valor de tabla que es de 0.745, para K: 3 y n: 5 a un nivel de significancia 0.05, se acepta la hipótesis nula, no existen diferencias significativas en las lecturas al realizarlo por los tres diferentes días y se afirma que las varianzas son iguales.

Con respecto a la precisión de las lecturas expresadas como repetibilidad, estas se evaluaron a través de sus coeficientes de variación, los resultados para los tres días presentaron valores menores que cuatro, los cuales son valores aceptables, ya que el manual de instrucciones del equipo HANNA C-102 indica que el rango aceptable, para la precisión es de 5%, por lo cual podemos afirmar que existe buena repetibilidad del método, no obstante presenta menor repetibilidad que las lecturas cuando se utiliza el equipo HACH 2100N.

VII.5 Exactitud del método.

Para la evaluación de la exactitud del método utilizamos una muestra de referencia de 20 ppm la cual nos fue facilitada por el laboratorio de agua de la UNAN-León, a esta muestra se le realizó la lectura durante tres días consecutivos y por dos equipos diferentes: uno de campo (HANNAC-102) y un equipo de laboratorio (HACH 2100N). Los resultados de las concentraciones expresadas como los límites de confianza para los tres días y por los dos equipos se presentan en la tabla (VII.12).

TablaVII.12. Exactitud del método a través del equipo HACH 2100N

	<i>Equipo HACH 2100 N</i>			<i>Equipo HANNA C-102</i>		
	<i>DÍA 1</i>	<i>DÍA 2</i>	<i>DÍA 3</i>	<i>DÍA 1</i>	<i>DÍA 2</i>	<i>DÍA 3</i>
<i>LI</i>	<i>19,13</i>	<i>19,31</i>	<i>19,06</i>	<i>19,61</i>	<i>19,83</i>	<i>19,15</i>
<i>MEDIA</i>	<i>20,16</i>	<i>20,00</i>	<i>19,72</i>	<i>21,84</i>	<i>21,86</i>	<i>21,82</i>
<i>LS</i>	<i>21,20</i>	<i>20,69</i>	<i>20,37</i>	<i>24,07</i>	<i>23,90</i>	<i>24,49</i>

Como se puede observar los resultados de las concentraciones de sulfatos en la muestra de referencia todas pasan por el valor de 20 ppm, lo que nos demuestra que los resultados de la misma para ambos equipos presentan exactitud.

Esto lo podemos confirmar al graficar los limites (grafico VII.5 y VII.6) donde se observan que los limites pasan por el valor de 20 ppm (línea de referencia vertical) para las lecturas en ambos equipos, demostrando la exactitud del método de ambos.

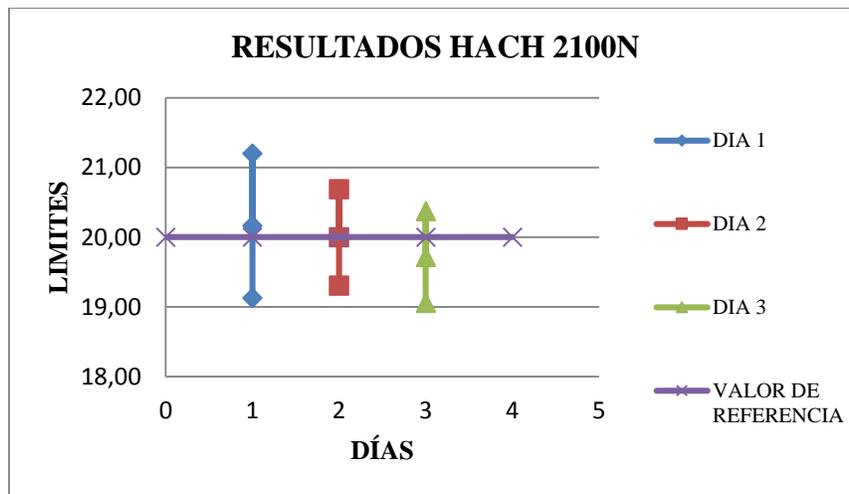


Grafico VII.5. Límites de confianza para el equipo HACH 2100N

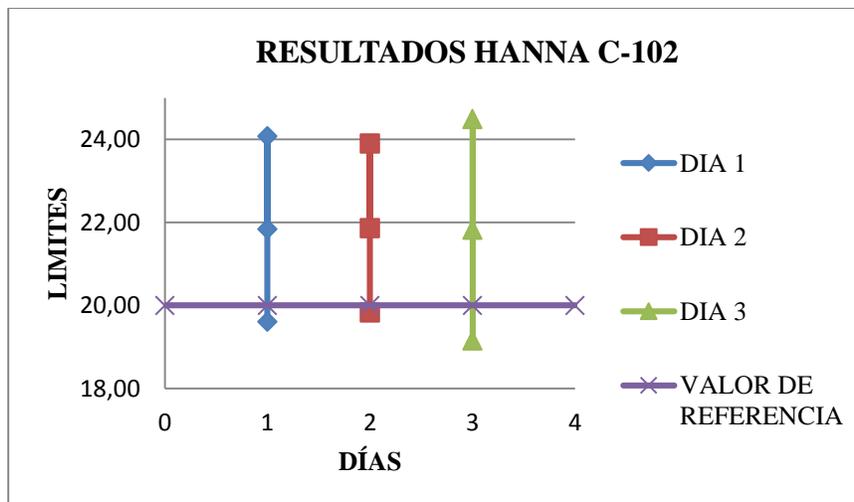


Grafico VII.6. Límites de confianza para el equipo HANNA C-102

También podemos evaluar la exactitud comparando el valor de referencia con el valor obtenido experimentalmente durante tres días y con los dos equipos diferentes por medio de la prueba de t Student. Para ello nos planteamos las siguientes hipótesis:

Ho: X promedio experimental es igual al valor de referencia.

Ha: X promedio experimental es diferente al valor de referencia.

Donde el criterio es si $t_c < t(0.05, 4 \text{ gl})$ se acepta la hipótesis nula.

Los valores de los sesgos, porcentaje de error y valores de t_c se presentan en la tabla (VII.13)

Tabla VII.13. Resultados del sesgo y porcentaje de error para ambos equipos

	<i>Equipo HACH 2100 N</i>			<i>Equipo HANNA C-102</i>		
	<i>DÍA 1</i>	<i>DÍA 2</i>	<i>DÍA 3</i>	<i>DÍA 1</i>	<i>DÍA 2</i>	<i>DÍA 3</i>
<i>Sesgo</i>	- 0.8731	- 0.6932	- 0.9423	-0.39	-0.17	-0.85
<i>% error</i>	0.81	0.01	1.42	1.96	0.84	4.23
<i>t_c</i>	0.4363	0.0074	1.2036	2.29	2.55	1.90
<i>t_{0.05}</i>	2.7764	2.7764	2.7764	2.7764	2.7764	2.7764

Como se puede observar todos los valores de t_c son menores que los de t de tabla a un nivel de significancia de 0.05 y 4 grados de libertad por lo cual aceptamos la hipótesis nula es decir no existen diferencias significativas entre nuestras concentraciones de sulfatos obtenidas experimentalmente y el valor de la muestra que se tomó como referencia. También se observa que los valores del sesgo son pequeños y presentan porcentajes de error menores de cinco por ciento por lo que podemos afirmar que existe exactitud cuando realizamos un análisis por ambos equipos.

VII.6 Límite de detección y límite de cuantificación.

Existen varias formas para determinar el límite de detección cuando se utilizan técnicas instrumentales en este estudio el límite de detección y de cuantificación se evaluó por medio de los parámetros de regresión de la curva de calibración utilizando la desviación del intercepto y la pendiente. Ec. V. 5 y V.6

$$LD = \frac{3.29 \times Sb_0}{b_1}$$

$$LC = \frac{10 \times Sb_0}{b_1}$$

Donde

Sb_0 : es la desviación del intercepto de la curva de calibración normal.

b_1 : es la pendiente de la curva de calibración normal.

El rango de la curva de calibración fue de 5 a 40 ppm de sulfato, mismas concentraciones que se utilizaron para evaluar la linealidad. Los resultados de los límites de detección y cuantificación fueron los siguientes: 0.50 (LD) y 1.53 (LC) ppm cuando utilizamos el equipo de referencia HACH 2100 N y 2.50 (LD) y 7.59 (LC) ppm cuando utilizamos el equipo HANNA C-102, por lo que podemos observar que en el primer equipo obtenemos límites de detección más bajo, que en el segundo prácticamente cinco veces menos, por lo que si tenemos concentraciones muy bajas de sulfatos en aguas se recomendaría realizar las lecturas por el HACH 2100 N.

VII.7 Determinación de sulfato en muestras de aguas geotérmicas

Para la determinación de sulfato en muestras geotérmicas se tomaron tres muestras de aguas de condensado de pozos productores (MT23, MT26, MT42), a las cuales se les realizó lecturas durante tres días consecutivos, en los equipos (HACH 2100N equipo de referencia y HANNA C-102 equipo de campo).

Los resultados de las mediciones en el equipo y las concentraciones se presentan en las siguientes tablas.

Tabla VII.14. Resultado de concentraciones de sulfato para el día 1 para ambos equipos

DIA 1						
Lecturas	HACH 2100N			HANNA C-102		
	MT-23	MT-26	MT-42	MT-23	MT-26	MT-42
1	156	180	49	0.37	0.43	0.1
2	156	179	49	0.38	0.41	0.09
3	157	180	48.8	0.36	0.45	0.09
4	157	180	48.7	0.37	0.4	0.1
5	157	180	48.5	0.38	0.4	0.09
Promedio de lecturas	156.6	179.8	48.8	0.372	0.418	0.094
Concentración.1	32.19	36.4	10.04	32.64	36.54	10.48
Factor de dilución	5	5	5	5	5	5
Concentraciones de sulfato en la muestra ppm	160.93	182.01	50.18	163.18	182.69	52.4

Tabla VII.15. Resultado de concentraciones de sulfato para el día 2 para ambos equipos

DIA 2						
Lecturas	HACH 2100N			HANNA C-102		
	MT-23	MT-26	MT-42	MT-23	MT-26	MT-42
1	161	180	51	0.39	0.43	0.1
2	160	179	51.3	0.38	0.41	0.1
3	160	179	51.3	0.4	0.45	0.1
4	160	180	51.1	0.41	0.41	0.11
5	159	180	51.1	0.41	0.4	0.11
Promedio de lecturas	159	179.6	51.16	0.398	0.42	0.104
Concentración.1	32.82	36.91	10.85	32.65	36.58	11.11
Factor de dilución	5	5	5	5	5	5
Concentraciones de sulfato en la muestra ppm	164.09	184.56	54.26	163.27	182.91	55.56

Tabla VII.16. Resultado de concentraciones de sulfato para el día 3 para ambos equipos

DIA 3						
Lecturas	HACH 2100N			HANNA C-102		
	MT-23	MT-26	MT-42	MT-23	MT-26	MT-42
1	159	178	50.9	0.39	0.42	0.1
2	159	179	50.9	0.39	0.43	0.1
3	160	178	50.6	0.38	0.44	0.1
4	159	179	50.6	0.37	0.43	0.11
5	160	178	50.5	0.38	0.43	0.1
Promedio de lecturas	159.4	178.4	50.7	0.382	0.43	0.102
Concentración.1	32.7	36.57	10.54	33.09	36.85	11.11
Factor de dilución	5	5	5	5	5	5
Concentraciones de sulfato en la muestra ppm	163.49	182.86	52.69	165.46	184.25	55.56

Como se puede observar en las tablas (VII.14, VII.15 y VII.16), las concentraciones de las muestras están sobre la recta de calibración debido a que a las muestras se les tuvo que realizar una dilución, se tuvo que multiplicar la concentración diluida por un factor de dilución ($Fd = 5$) para poder obtener las concentraciones reales de sulfatos en las muestras. A los resultados obtenidos por ambos equipos, como control de calidad se les realizó análisis de varianza de dos factores con una sola muestra por grupo, para comprobar si existen diferencias significativas en:

- A) las concentraciones de sulfato obtenidas por los diferentes equipos.
- B) las concentraciones de sulfato obtenidas en los diferentes días.

Para eso nos planteamos la siguiente hipótesis:

H_0 : Existen diferencias significativas en las concentraciones de sulfato al determinarlo por los dos equipos y los tres días de análisis.

H_a : No existen diferencias significativas en las concentraciones de sulfato al determinarlo por los dos equipos y los tres días de análisis.

El criterio es si el F calculado es menor que el F de tabla se acepta la hipótesis alternativa y se afirma que no existen diferencias significativas entre las concentraciones de sulfato al determinarlo por los dos equipos y los días de análisis.

➤ **Para la muestra MT-23**

- a) El valor de F tabla, de 18.51, para 1 grado de libertad que es mayor que el F calculado de 2.35, por lo que afirmamos que no existen diferencias significativas en las concentraciones de sulfato al determinarlo por los dos equipos.
- b) Se obtuvo un valor de F tabla, de 19 para 2 grados de libertad que es mayor que el F calculado 4.60, por lo que se comprueba o se afirma que no existen diferencias significativas en las concentraciones de sulfato al determinarlo por los tres días.

➤ **Para la muestra MT-26**

- a) El valor de F tabla, de 18.51, para 1 grado de libertad que es mayor que el F calculado de 0.023, por lo que afirmamos, que no existen diferencias significativas en las concentraciones de sulfato al determinarlo por los dos equipos.
- b) Se obtuvo un valor de F tabla, de 19 para 2 grados de libertad es mayor que el F calculado 0.0897, por lo que podemos afirmar, que no existen diferencias significativas en las concentraciones de sulfato al determinarlo por los tres días.

➤ **Para la muestra MT-42**

- a) El valor de F tabla, de 18.51, para 1 grado de libertad que es mayor que el F calculado de 1.30, por lo que podemos afirmar, que no existen diferencias significativas en las concentraciones de sulfato al determinarlo por los dos equipos.
- b) Se obtuvo un valor de F tabla, de 19 para 2 grados de libertad que es mayor que el F calculado 6.30, por lo que podemos afirmar, que no existen diferencias significativas en las concentraciones de sulfato al determinarlo por los tres días.

Las concentraciones de sulfato, para ambos equipos también se pueden observar en los siguientes gráficos (gráficos VII.7 y VII.8). Tabla de resultados de análisis de varianza Tabla XI.7, XI.8 y XI.9. Ver anexos.

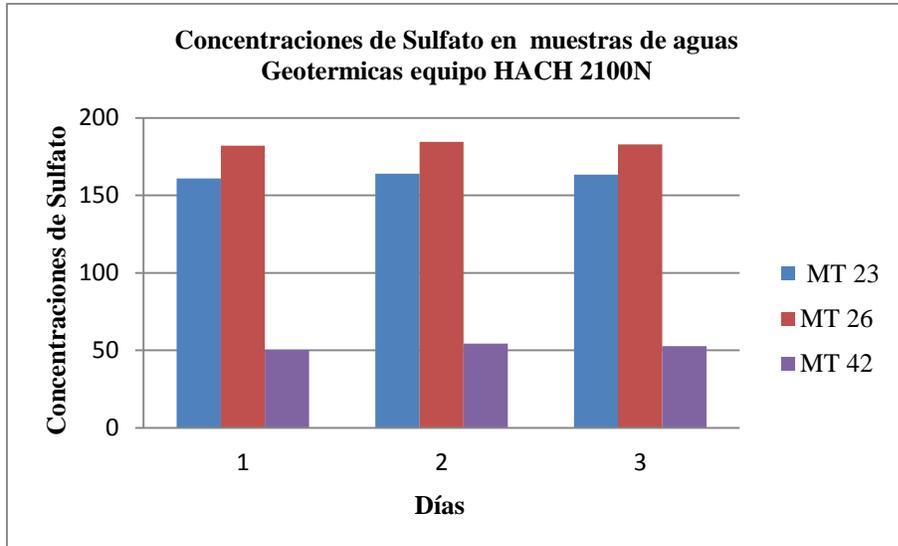


Grafico VII.7. Gráfico de la comparación de concentraciones de sulfato para el equipos HACH 2100N

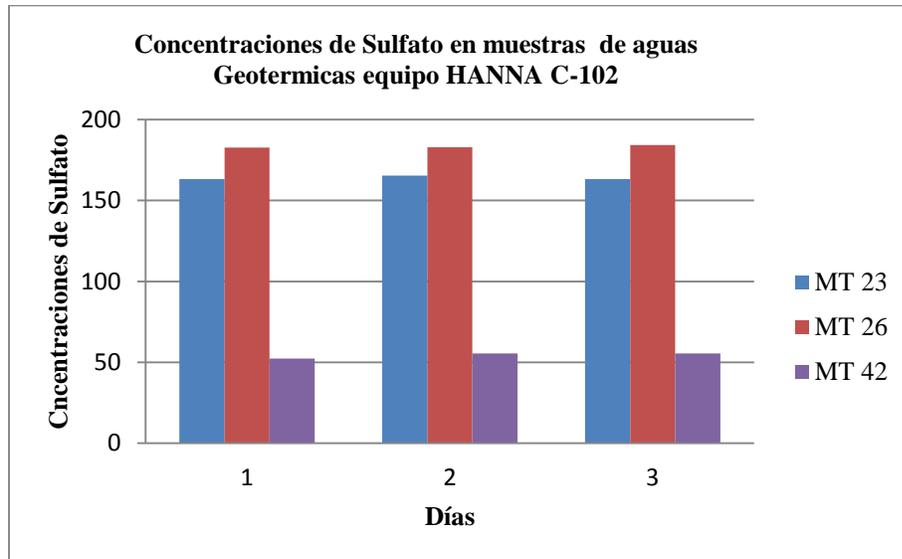


Grafico VII.8. Gráfico de la comparación de concentraciones de sulfato para el equipo HANNA C-102

Como se puede observar los valores de la muestra MT 23 son prácticamente iguales cuando se realiza el análisis por los dos diferentes equipos, lo mismo ocurre para las muestras MT26 y MT 42, por lo que podemos afirmar que un análisis en sitio se puede realizar con el equipo HANNA C-102 presentado prácticamente respuesta con precisión y exactitud.

Cabe mencionar que es difícil establecer un valor ideal de la concentración de sulfato presentes en muestras geotérmicas ya que este depende de muchos factores entre ellos (el geológico) que dependerá del tipo de formaciones rocosa en las que entre en contacto el agua y/o vapor (Interacción agua – roca), y las concentraciones característica de un analito determinado se conocen únicamente con el tiempo de explotación de un campo geotérmico.

VIII. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se realizó la comparación de los resultados de dos equipos de medición, una de campo con una de laboratorio, empleando el método turbidimétrico, para la determinación de sulfato en muestras de aguas geotérmicas. Primeramente se verificó la medición de los equipos HACH 2100N equipo de laboratorio y HANNA C-102 equipo de campo, se comprobó la veracidad de las lecturas, de ambos equipos.

Se evaluaron algunos parámetros de desempeño del método.

- Para la linealidad se obtuvieron valores de coeficientes de determinación próximos a uno ($r^2_{\text{equipo HACH}}= 0.9997$ y $r^2_{\text{equipo HANNA}}=0.9982$), se comprueba que el método es lineal utilizando ambos equipos en el rango aplicado para la curva de calibración.
- La precisión se evaluó como repetibilidad del equipo y del método. En la repetibilidad del equipo se obtuvieron valores de coeficientes de variación menores de (1% equipo HACH 2100N y 5% equipo HANNA C-102), y en la repetibilidad del método se obtuvieron valores de coeficientes de variación menores de (1% equipo HACH 2100N y 3% equipo HANNA C-102); esto indica que se tiene una buena repetibilidad al utilizar los equipos HACH 2100N y HANNA C-102, se obtuvo claramente una mejor precisión de los resultados con el equipo HACH 2100N.
- La exactitud, el cual se evaluó a través del sesgo obtenido por medio de una muestra de referencia (20 ppm) dado los resultados obtenidos, podemos afirmar que existe exactitud en los resultados cuando se realiza la medición por ambos equipos.
- Los resultados obtenidos para el límite de detección y de cuantificación fueron valores relativamente pequeños y se observó que el equipo de referencia (HACH 2100N) presenta una menor y mejor límite de detección que el equipo de campo (HANNA C-102). Dado los resultados de los parámetros de desempeño del método podemos afirmar que un análisis fuera del laboratorio lo podemos realizar perfectamente con el equipo de campo sin afectar la variabilidad de los resultados.

Con respecto a la determinación de sulfato, se realizó la lectura a tres muestras de aguas de condensado de pozos productores (MT23, MT26, MT42) y estas se analizaron por ambos equipos obteniéndose resultados similares, demostrando la utilidad del equipo HANNA C-102, para realizar los análisis en sitio sin afectar la calidad de los resultados.

IX. Recomendaciones

- Realizar los mismos estudios en otros pozos del mismo campo geotérmico.
- Analizar otros parámetros importantes en las muestras de aguas condensados como por ejemplo: metales, cloruros, H₂S, sílice, calcita.
- Evaluar otros parámetros de desempeño del método como robustez del método y su incertidumbre.

X. Bibliografía

- 1) G. Llopis, T “Guía de la energía geotérmica” proyectos de ingeniería de la escuela técnica superior de ingenieros de minas de la Universidad Politécnica de Madrid.
[http:// www.ferer.com.con/pdf/publicaciones/agua-de-la-energia-geotermica.pdf](http://www.ferer.com.con/pdf/publicaciones/agua-de-la-energia-geotermica.pdf)
[29/03/2015/.11:00am.](http://www.ferer.com.con/pdf/publicaciones/agua-de-la-energia-geotermica.pdf)
- 2) J. Cisne, validación y evaluación de la incertidumbre en la determinación de Na, K, Ca y Mg por espectrofotometría de emisión y Absorción Atómica en muestras geotérmicas y aplicación de geotermómetros para estimar de temperatura del reservorio.
- 3) H. Armstead, H. Christopher “Geothermal Energy” 2^{da}edición, LONDON NEW YORK, 1983.
- 4) Aguas termales. <http://www.geologia.com.ar/aguas-termales-origen-clasificación-y-composición/28/03/2014/>. 3:20 pm.
- 5) Aguas termales. [http://www.termasdebasivilbaso.com. ar/-propiedad](http://www.termasdebasivilbaso.com.ar/-propiedad) 03/06/2014
[11:00am.](http://www.termasdebasivilbaso.com.ar/-propiedad)
- 6) Sulfatos.[http://www.bvsde.paho.org/SD-GDWQ//docs quimicos/sulfatos. Pdf.](http://www.bvsde.paho.org/SD-GDWQ/docs_quimicos/sulfatos.Pdf)
[03/06/2014 11:00am](http://www.bvsde.paho.org/SD-GDWQ/docs_quimicos/sulfatos.Pdf)
- 7) A. Rodríguez, “Efecto del azufre en aguas termales”.http://www.agua.igme.es/igme/publica/libro43/pdf/lib43/1_1-pdf.
- 8) Incrustación de sulfato en tuberías.http://www.sib.com/~media/files/resouces/oilfiel_riview/spanish99/aut99/p30_49.pdf.25/09/2014 11:00am.
- 9) APHA, AWWA, WPCF “Métodos normalizados para el análisis de agua potables y residuales” Días de santos XVII edición 1992.
- 10) Douglas A. Skoog, F. James, Holler. Timothy A. Nieman “principios de análisis instrumental”. 5^{ta}edición. McGraw-Hill/interamericana de España S.A.2001.
- 11) James. W Robinson “principios de análisis instrumental”. 2^{da} edición. Baton, Rouge. Luciana. Traducido por Dr. Santos Lacara Zaragoza. España, 1974.

- 12) A. González, C. “Requerimientos de Calidad para la Acreditación de Laboratorio de Análisis Químico” Universidad Internacional de Andalucía, la Rábida, Huelva (del 23 de febrero al 7 de abril de 2004). Tomo II
- 13) Miller, N.J. Y Miller, J.C. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. 4^{ta} edición 2000.
- 14) David Harvey. “Química analítica moderna”. McGraw-Hill Higher, education. 2000
- 15) Manual de instrucciones del turbidímetro de laboratorio modelo HACH 2100N.
- 16) Manual de instrucción del turbidímetro de campo modelo HANNA C-102.

XI. ANEXO

❖ Verificación de la lectura del equipo HANNA C-102.

Tabla XI.1. Parámetros de regresión de la curva de calibración equipo HANNA C-102.

Parámetros de regresión	DIA 1	DIA 2	DIA 3
Coefficiente de determinación (r^2)	0.9972	0.9998	0.9975
intercepto (b_0)	-0.0363	-0.0251	-0.0436
pendiente (b_1)	0.0124	0.0122	0.0135

❖ Exactitud del método

Con una muestra de referencia de 20 ppm, se realizó la conversión a unidades de ppm a partir de regresión lineal; se expresaron como límites de confianza en el gráfico.

- Exactitud del método para el equipo HACH 2100N.

Tabla. XI. 2. Valores experimentales para la muestra de referencia de 20 ppm por medio del equipo HACH 2100N.

Muestra/replicas	Día 1	Día 2	Día 3
1	19,03	20,17	19,73
2	19,76	19,76	19,86
3	20,08	19,16	20,50
4	20,83	20,29	19,38
5	21,11	20,61	19,10

Tabla XI.3. Parámetros de regresión lineal para el Equipo HACH 2100N.

Parámetros de regresión	Día 1	Día 2	Día 3
Coefficiente de determinación (r^2)	0.99988433	0.99943192	0.99983647
Intercepto (b_0)	- 1.49580488	- 0.04741463	- 2.51188415
Pendiente (b_1)	4.98040976	4.86682927	4.94587829

- Exactitud del método para el equipo HANNA C-102.

Tabla. XI.4. Valores experimentales para la muestra de referencia de 20 ppm por medio del equipo HANNA C-102.

Muestra/replicas	Día 1	Día 2	Día 3
1	22,65	24,79	23,39
2	22,65	21,13	19,47
3	22,65	21,13	23,39
4	22,65	21,13	19,47
5	18,62	21,13	23,39

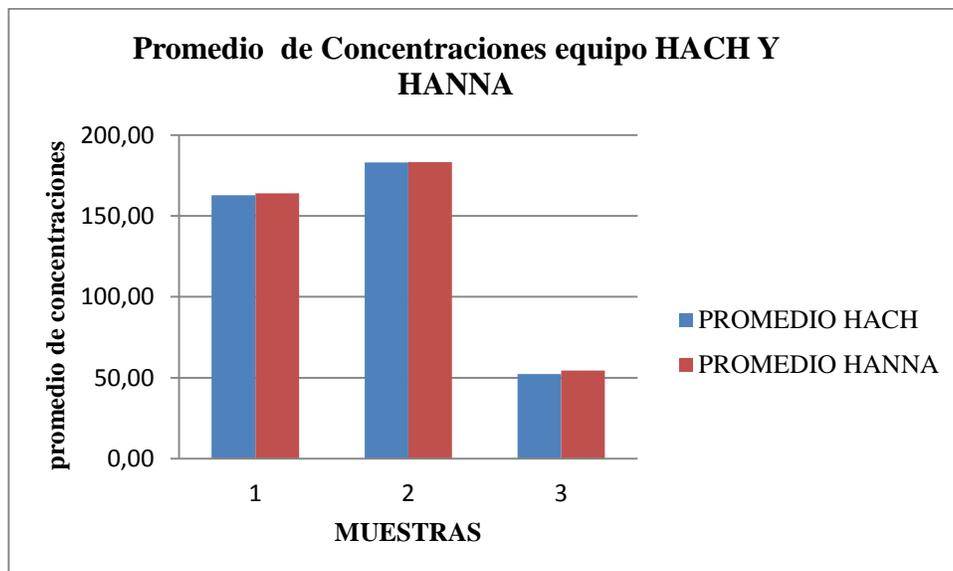
Tabla XI.5. Parámetros de regresión lineal para el Equipo HANNA C-102.

Parámetros de regresión	Día 1	Día 2	Día 3
Coefficiente de determinación (r^2)	0.997154	0.999769	0.997409
Intercepto (b_0)	-0.036317	-0.025134	-0.04770
Pendiente (b_1)	0.01243	0.01216	0.01365

❖ **Concentraciones de sulfato en muestras de aguas geotérmicas.**

Tabla XI.6. Promedio de concentraciones de sulfato para ambos equipos.

<i>MUESTRA</i>	<i>Promedio HACH</i>	<i>Promedio HANNA</i>
<i>23</i>	<i>162,84</i>	<i>163,97</i>
<i>26</i>	<i>183,14</i>	<i>183,28</i>
<i>42</i>	<i>52,38</i>	<i>54.51</i>



- **Análisis de varianza de dos factores con una sola muestra por grupo.**

Tabla.XI.7.Análisis de varianza de dos factores para la muestra MT-23.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Días	7.4017333	2	3.70086667	4.60268634	0.178486	19
Equipos	1.8928167	1	1.89281667	2.35405439	0.264705	18.51282
Error	1.6081333	2	0.80406667			
Total	10.902683	5				

Tabla.XI.8.Análisis de varianza de dos factores para la muestra MT-26.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Días	2.2684333	2	1.13421667	0.89693303	0.527167	19
Equipos	0.0294	1	0.0294	0.02324938	0.892803	18.51282
Error	2.5291	2	1.26455			
Total	4.8269333	5				

Tabla.XI.9.Análisis de varianza de dos factores para la muestra MT-42.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Días	9.7588	2	4.8794	6.30250581	0.1369393	19
Equipos	1.0086	1	1.0086	1.30276414	0.3719501	18.512821
Error	1.5484	2	0.7742			
Total	12.3158	5				