



CARTA DE AUTORIZACIÓN

CÓDIGO

AP-BIB-FO-06

VERSIÓN

1

VIGENCIA

2014

PÁGINA

1 de 2

Neiva, Marzo 24 de 2017

Señores

CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

Ciudad

El (Los) suscrito(s):

Miguel Angel Ballesteros Suaza, con C.C. No. 1110543767,

Julio Cesar Camacho Martínez, con C.C. No. 1082215803,

autor(es) de la tesis y/o trabajo de grado

titulado Estudio de la salinidad en campos de producción de petróleo en el Departamento del Huila en la validación del método normalizado de la norma ASTM D3230-13. Prueba estándar para la determinación de sales en el crudo (método electrométrico)- Potenciómetro NSB 210.

presentado y aprobado en el año 2017 como requisito para optar al título de

Ingeniero de Petróleos;

Autorizo (amos) al CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN de la Universidad Surcolombiana para que con fines académicos, muestre al país y el exterior la producción intelectual de la Universidad Surcolombiana, a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Los usuarios puedan consultar el contenido de este trabajo de grado en los sitios web que administra la Universidad, en bases de datos, repositorio digital, catálogos y en otros sitios web, redes y sistemas de información nacionales e internacionales "open access" y en las redes de información con las cuales tenga convenio la Institución.
- Permita la consulta, la reproducción y préstamo a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato Cd-Rom o digital desde internet, intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer, dentro de los términos establecidos en la Ley 23 de 1982, Ley 44 de 1993, Decisión Andina 351 de 1993, Decreto 460 de 1995 y demás normas generales sobre la materia.
- Continúo conservando los correspondientes derechos sin modificación o restricción alguna; puesto que de acuerdo con la legislación colombiana aplicable, el presente es un acuerdo jurídico que en ningún caso conlleva la enajenación del derecho de autor y sus conexos.

De conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, "Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores", los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

Vigilada Mineducación

La versión vigente y controlada de este documento, solo podrá ser consultada a través del sitio web Institucional www.usco.edu.co, link Sistema Gestión de Calidad. La copia o impresión diferente a la publicada, será considerada como documento no controlado y su uso indebido no es de responsabilidad de la Universidad Surcolombiana.



CARTA DE AUTORIZACIÓN

CÓDIGO

AP-BIB-FO-06

VERSIÓN

1

VIGENCIA

2014

PÁGINA

2 de 2

EL AUTOR/ESTUDIANTE:

Miguel Angel Ballesteros Suaza

Firma:

EL AUTOR/ESTUDIANTE:

Julio Cesar Camacho Martínez

Firma:



DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO

CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	1 de 4
---------------	---------------------	----------------	----------	-----------------	-------------	---------------	---------------

TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO:

Estudio de la salinidad en campos de producción de petróleo en el Departamento del Huila en la validación del método normalizado de la norma ASTM D3230-13. Prueba estándar para la determinación de sales en el crudo (método electrométrico)- Potenciómetro NSB 210.

AUTOR O AUTORES:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Ballesteros Suaza	Miguel Angel
Camacho Martínez	Julio Cesar

DIRECTOR Y CODIRECTOR TESIS:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Morales Mondragón	Haydee

ASESOR (ES):

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Corredor	Diana Carolina

PARA OPTAR AL TÍTULO DE: Ingeniero de Petróleos

FACULTAD: Ingeniería

PROGRAMA O POSGRADO: Ingeniería de Petróleos

CIUDAD: Neiva

AÑO DE PRESENTACIÓN: 2017

NÚMERO DE PÁGINAS: 103

TIPO DE ILUSTRACIONES (Marcar con una X):

Diagramas_X_ Fotografías_X_ Grabaciones en discos___ Ilustraciones en general_X_ Grabados___
Láminas___ Litografías___ Mapas_X_ Música impresa___ Planos___ Retratos___ Sin ilustraciones___
Tablas o Cuadros_X_

Vigilada mieducación

La versión vigente y controlada de este documento, solo podrá ser consultada a través del sitio web Institucional www.usco.edu.co, link Sistema Gestión de Calidad. La copia o impresión diferente a la publicada, será considerada como documento no controlado y su uso indebido no es de responsabilidad de la Universidad Surcolombiana.



DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO

CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	2 de 4
---------------	---------------------	----------------	----------	-----------------	-------------	---------------	---------------

SOFTWARE requerido y/o especializado para la lectura del documento:

MATERIAL ANEXO: Informe de validación, curvas de calibración y tablas con resultados de salinidad.

PREMIO O DISTINCIÓN (*En caso de ser LAUREADAS o Meritoria*):

PALABRAS CLAVES EN ESPAÑOL E INGLÉS:

	<u>Español</u>	<u>Inglés</u>		<u>Español</u>	<u>Inglés</u>
1.	Validación	Validation	6.	Prueba Estándar	Standard Test
2.	Salinidad	Salinity	7.	Electrometric	Electrométrico
3.	Analito	Analyte	8.	Crudo	Crude Oil
4.	Regresión	Regression	9.	Calibración	Calibration
5.	Huila	Huila	10.		

RESUMEN DEL CONTENIDO: (Máximo 250 palabras)

La validación se hace para demostrar estadísticamente que un método analítico es idóneo para un uso previsto y cumple con las especificaciones establecidas dentro del laboratorio. Para llevar a cabo la validación de un método se realiza un diseño experimental apropiado que involucra el planteamiento de ciertos parámetros de validación y unos criterios de aceptación que después de ser evaluados y analizados permiten concluir si el método es adecuado o no para el uso previsto a las condiciones específicas.

El proyecto se fundamenta en el método electrométrico de prueba estándar para determinar la sal en el crudo que establece la norma ASTM D3230-13, el cual se propone validar en el laboratorio de crudos y derivados de la Universidad Surcolombiana con el potenciómetro nuevo NSB 210 de Normalab y a condiciones operacionales que se describen a lo largo del documento. Para tal fin se utilizaron materiales de referencia predeterminados del equipo, un blanco, seis soluciones estándar a determinadas concentraciones de cloruros y reactivos de grado analítico según describe la norma mencionada; esto en términos de calibración. Se obtuvieron parámetros: LOD=0.566, LOQ=1.103, repetibilidad=0.85, veracidad=101.6%.

Adicionalmente, debido a la trascendencia histórica del Departamento como contribuyente importante a la producción petrolera Nacional, en términos de medición, se evaluaron muestras de crudo de campos representativos del Huila para comprobar la confiabilidad de las mediciones y realizar de esta manera un estudio objetivo de la salinidad de estos crudos a condiciones de venta y transporte. Se obtuvieron salinidades cuyo rango oscila entre 4 y 17 PTB.



DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO

CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	3 de 4
--------	--------------	---------	---	----------	------	--------	--------

ABSTRACT: (Máximo 250 palabras)

Validation is the most useful tool available to guarantee and demonstrate statistically that an analytical method is suitable for an expected purpose and meets the specifications settled in a laboratory. In order to carry out a quantitative method validation; an appropriate experimental design is arranged and it involves the proposal of some validation parameters as well as some acceptance criteria that after being evaluated and analyzed allow for a conclusion that determines whether the method is adequate for purpose with the specified conditions or not.

This project is based on the electrometric method for salts in crude oil described in the American Society for Testing and Materials ASTM D3230-13 standard test method; which purpose is to validate in South Colombian's University crude oil laboratory with the Normalab salt in crude oil analyzer NSB 210 and within the operational conditions described along the document. For that purpose were used reference materials predetermined by the equipment provider, a blank, six standard solutions with certain chlorides concentrations and reagent grade chemicals specified in the standard guide; this in calibration terms. The calculated parameters were $LOD=1.103$, $LOQ=0.566$, $repeatability=0.85$, $trueness=101.6\%$.

Additionally, in terms of measurement, crude oil samples from representative oilfields in Huila were assessed to verify the reliability of the equipment measurements and analogously an objective study was carried out with a special focus on the salinity of these samples at transport and market conditions. Salinities between 4 and 17 PTB were obtained.



DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO

CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	4 de 4
--------	--------------	---------	---	----------	------	--------	--------

APROBACION DE LA TESIS

Nombre Presidente Jurado:

Hortensia Morales

Firma:

[Handwritten signature]

Nombre Jurado: Jaime Rojas Puentes

Firma:

[Handwritten signature]

Nombre Jurado: Luz Marina Botero Rojas

Firma:

ESTUDIO DE LA SALINIDAD EN CAMPOS DE PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO EN EL
DEPARTAMENTO DEL HUILA EN LA VALIDACIÓN DEL MÉTODO NORMALIZADO
DE LA NORMA ASTM D3230-13. PRUEBA ESTÁNDAR PARA LA DETERMINACIÓN
DE SALES EN EL CRUDO (MÉTODO ELECTROMÉTRICO)- POTENCIÓMETRO NSB
210.

MIGUEL ANGEL BALLESTEROS SUAZA

JULIO CESAR CAMACHO MARTÍNEZ

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS

NEIVA

2016

ESTUDIO DE LA SALINIDAD EN CAMPOS DE PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO EN EL DEPARTAMENTO DEL HUILA EN LA VALIDACIÓN DEL MÉTODO NORMALIZADO DE LA NORMA ASTM D3230-13. PRUEBA ESTÁNDAR PARA LA DETERMINACIÓN DE SALES EN EL CRUDO (MÉTODO ELECTROMÉTRICO)- POTENCIÓMETRO NSB 210.

Trabajo para optar por el título de:

INGENIERO DE PETRÓLEOS

Autores:

MIGUEL ANGEL BALLESTEROS SUAZA

JULIO CESAR CAMACHO MARTÍNEZ

Director:

Ing. HAYDEE MORALES MONDRAGÓN

Asesor:

DIANA CAROLINA CORREDOR

Ing. Química- Parex Resources.

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS

NEIVA

2016

DEDICATORIA

Este libro tiene para mí un significado muy especial y es por eso que lo dedico a quienes admiro y me han marcado de forma especial. Por eso mi dedicatoria va a Dios todopoderoso por darme las facultades para salir adelante, a mi mamá; quien desde que me tuvo en su vientre ha depositado su fe en mí y tengo la certeza de que siempre será así, a mi papá; quien me ha dado su confianza en la misma magnitud y nunca ha dejado de brindarme su apoyo. Sus enseñanzas me han enriquecido y me han dado la fuerza para llegar hasta aquí.

A mi hermanita, a quien quiero siempre darle un ejemplo de motivación para que nunca deje de soñar y buscar lo que quiere; siempre me ha brindado su afecto.

A mi novia, que nunca dejó de brindarme su cariño y sus palabras de aliento en momentos difíciles; siempre la he admirado.

A Yari y Raul, por ser ejemplo de fortaleza en momentos de crisis y por contribuir en gran medida en que este proyecto sea una realidad.

A nuestra directora de tesis, quien no solo me ha brindado su apoyo en esta etapa sino desde el principio de la carrera mediante la construcción de los cimientos de la formación profesional y personal.

A mis abuelos que han dejado un legado de orgullo a su paso y merecen un gran reconocimiento.

A mis compañeros 20111, a mis colegas, a mis amigos de Izcande, a mis amigos sooners y en general a quienes en algún momento de mi vida, a través de sus consejos y acciones han contribuido para llegar a ser un mejor ser humano.

Miguel Angel Ballesteros Suaza.

DEDICATORIA

Este libro va dedicado a Dios, mi familia, mi novia y mis amigos; todos me apoyaron y lo valoro muchísimo.

Julio Cesar Camacho Martínez.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos especialmente a la Universidad Surcolombiana y la Facultad de Ingeniería por haber aportado en nuestra formación como profesionales. Damos también un agradecimiento especial a la Vicerrectoría Administrativa por ayudarnos con reactivos para las pruebas experimentales y al laboratorio de Química, especialmente a la coordinadora del laboratorio Yeimis Montealegre, por su disposición y su ayuda con la obtención de unas muestras de cloruros para poder iniciar la etapa de calibración.

A Ecopetrol, especialmente al Ingeniero Pedro Gaitán Suaza por ayudarnos con la gestión y obtención de las muestras de crudo de los campos representativos del Huila y por la gran colaboración.

A Parex Resources, especialmente a la Ingeniera Carolina Corredor por ayudarnos con indispensable asesoría y con la obtención de reactivos y muestras de crudo para las pruebas; recursos que fueron muy importantes para la validación. Al ingeniero Raúl Rodríguez por colaborarnos con la comunicación entre la Universidad y la Empresa; y al Ingeniero Miguel Porras por su gestión y asesoría.

A la Profesora Haydee Morales por brindarnos siempre una excelente retroalimentación y recomendaciones en cada etapa del proyecto. Igualmente a la Ingeniera Yaritza Acededo por brindarnos su apoyo y colaboración.

Agradecemos de igual manera a nuestros jurados los profesores Jaime Rojas y Luz Marina Botero por haber contribuido siempre con sus aportes constructivos para llevar a cabo el proyecto.

A nuestros padres, quienes nunca dejaron de darnos su apoyo nutriéndonos con sus enseñanzas y consejos.

RESUMEN

TÍTULO

ESTUDIO DE LA SALINIDAD EN CAMPOS DE PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO EN EL DEPARTAMENTO DEL HUILA EN LA VALIDACIÓN DEL MÉTODO NORMALIZADO DE LA NORMA ASTM D3230-13. PRUEBA ESTÁNDAR PARA LA DETERMINACIÓN DE SALES EN EL CRUDO (MÉTODO ELECTROMÉTRICO)- POTENCIÓMETRO NSB 210.

AUTORES

Ballesteros S. Miguel Angel, Camacho M. Julio Cesar.

PALABRAS CLAVE

Validación, Salinidad, Analito, Regresión, Huila, prueba estándar, electrométrico, crudo, ASTM.

DESCRIPCIÓN

La validación es la herramienta más útil que se tiene para garantizar y demostrar estadísticamente que un método analítico es idóneo para un uso previsto y cumple con las especificaciones establecidas dentro de un laboratorio. Para llevar a cabo la validación de este método normalizado de carácter cuantitativo ya que se mide la concentración de un analito conductivo como variable independiente como respuesta a una señal de corriente que actúa como variable dependiente; se realiza un diseño experimental apropiado que involucra el planteamiento de ciertos parámetros de validación y unos criterios de aceptación que después de ser evaluados y analizados permiten concluir si el método es adecuado o no para el uso previsto a las condiciones específicas.

El presente proyecto se fundamenta en el método electrométrico de prueba estándar para determinar la sal en el crudo que establece la norma ASTM D3230-13, el cual se propone validar en el laboratorio de crudos y derivados de la Universidad Surcolombiana con el potenciómetro nuevo con referencia NSB 210 de Normalab y a condiciones operacionales que se describen a lo largo del documento. Para tal fin se utilizaron materiales de referencia predeterminados del equipo, un blanco, seis soluciones estándar a determinadas concentraciones de cloruros y reactivos de grado analítico según describe la norma mencionada; esto en términos de calibración.

Adicionalmente, en términos de medición, se obtuvieron muestras de crudo de 1 litro de volumen de los campos San Francisco (Baterías Satélite y Monal), Dina Cretaceos, Tempranillo, Mangos, Tenay- Tenax entre otros, para un total de 7 muestras obtenidas de operadores de los distintos campos; las cuales se encontraban a condiciones de transporte.

Por lo tanto, el propósito de dicha validación es asegurar que el equipo se encuentra en condiciones óptimas para realizar mediciones de salinidad a diferentes crudos en condiciones de venta y comercialización incluyendo el estudio de salinidad de los campos mencionados y cuantificar el rango aceptable de este; además del porcentaje de error y todo lo que incluye el plan de validación descrito en el presente trabajo.

ABSTRACT

SALINITY STUDY IN OIL PRODUCTION FIELDS LOCATED IN HUILA DEPARTMENT WITHIN THE VALIDATION OF THE STANDARD TEST METHOD FOR SALTS IN CRUDE OIL (ELECTROMETRIC METHOD) ASTM D 3230-13- SALT IN CRUDE OIL ANALYZER NSB 210.

AUTHORS

Ballesteros S. Miguel Angel, Camacho M. Julio Cesar.

KEY WORDS

Validation, Salinity, Analyte, Regression, Huila, Standar Test, electrometric, oil, ASTM.

SUMMARY

Validation is the most useful tool available to guarantee and demonstrate statistically that an analytical method is suitable for an expected purpose and meets the specifications settled in a laboratory. In order to carry out this quantitative method validation, cause the concentration of a conductive analyte is measured as the independent variable as a response to a current signal that behaves as the dependent variable, an appropriate experimental design is arranged and it involves the proposal of some validation parameters as well as some acceptance criteria that after being evaluated and analyzed allow for a conclusion that determines whether the method is adequate for purpose with the specified conditions.

This project is based on the electrometric method for salts in crude oil described in the ASTM D3230-13 standard test method; which purpose is to validate in South Colombian's University crude oil laboratory with the Normalab salt in crude oil analyzer NSB 210 and within the operational conditions described along the document. For that purpose were used reference materials predetermined by the equipment provider, a blank, six standard solutions with certain chlorides concentrations and reagent grade chemicals specified in the standard guide; this in calibration terms. Additionally, in terms of measurement, crude oil samples from representative oilfields in Huila were assessed to verify the reliability of the equipment measurements and analogously an objective study was carried out with a special focus on the salinity of these samples at transport and market conditions.

TABLA CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	17
1. MARCO TEÓRICO	18
1.1. Petróleo	18
1.1.1. Composición Química del Petróleo.....	18
1.2. Origen del Petróleo.....	19
1.2.1. Origen Abiótico.....	19
1.2.2. Origen Biótico	19
1.3. Clasificación del crudo.....	19
1.3.1. Según gravedad API.....	19
1.3.2. Según contenido de azufre.	20
1.3.3. Según base composicional.....	20
1.4. Impurezas en el crudo	21
1.4.1. Sales en el crudo.....	21
1.4.1.1. Métodos de Deshidratación del Crudo.	21
1.4.1.1.1. Métodos Químicos	21
1.4.1.1.2. Métodos Eléctricos	22
1.4.1.1.3. Métodos Térmicos.....	22
1.4.1.1.4. Métodos Mecánicos.....	23
1.4.1.1.4.1. Centrifugación.....	23
1.4.1.1.4.2. Sedimentación	23
1.4.1.1.4.3. Separación Gravitacional	23
1.4.1.2. Desalado	23
1.4.2. Azufre.....	24
1.4.3. Metales Pesados	24
1.5. Actividad Petrolera en el Huila	24
1.5.1. Campos y Estaciones Petroleras representativos del Huila.....	26
1.5.1.1. San Francisco	26
1.5.1.1.1. Satélite	27
1.5.1.1.2. Monal	28
1.5.1.2. Cretáceo.....	29
1.5.1.3. Tempranillo	30

1.5.1.4.	Los Mangos	30
1.5.1.5.	Tenay-Tenax.....	31
1.5.1.6.	Palermo.....	31
1.5.1.7.	Brisas.....	32
1.5.1.8.	Palogrande-Cebú.....	32
1.6.	Validación	33
1.6.1.	Definiciones.....	33
1.6.2.	Plan de Validación	33
1.6.2.1.	Fases del plan de validación.....	33
1.6.3.	Parámetros de Validación.....	34
1.6.3.1.	Sensibilidad Analítica.....	34
1.6.3.2.	Selectividad /Especificidad.....	34
1.6.3.3.	Exactitud.....	35
1.6.3.4.	Robustez.....	35
1.6.3.5.	Valor Crítico.....	35
1.6.3.6.	Límite de Detección.....	36
1.6.3.7.	Límite de Cuantificación.....	37
1.6.3.8.	Intervalo lineal y de trabajo.....	37
1.6.3.9.	Reproducibilidad.....	37
1.6.3.10.	Repetibilidad.....	37
1.6.3.11.	Incertidumbre.....	38
1.6.3.12.	Recuperación.....	39
1.6.4.	Herramientas de Validación.....	40
1.6.4.1.	Blancos.....	40
1.6.4.2.	Muestras de Rutina.....	41
1.6.4.3.	Soluciones.....	41
1.6.4.4.	Materiales pre-adicionados.....	41
1.6.4.5.	Patrones de Medida.....	41
1.6.4.6.	Estadística.....	42
1.6.4.6.1.	Media (\bar{x}).....	42
1.6.4.6.2.	Mediana (Me).....	42
1.6.4.6.3.	Moda.....	43
1.6.4.6.4.	Desviación Estándar (σ).....	43

1.6.4.6.5. Coeficiente de Variación (CV).....	43
1.6.4.6.6. Varianza.	44
1.6.5. Proceso de Validación.....	44
2. PARTE EXPERIMENTAL EN LA VALIDACIÓN Y EL ESTUDIO DE LAS MUESTRAS DE CRUDO DE CAMPOS REPRESENTATIVOS DEL HUILA.	46
2.1. Sujetos y Unidades de Análisis.	46
2.2. Instrumentos y Materiales.	47
2.3. Reactivos.	53
2.4. Procedimiento.	54
2.4.1. Alcance.....	54
2.4.2. Diseño Experimental.	54
2.4.3. Elección de Parámetros de Validación y Fijación de Objetivos.....	56
2.4.4. Procedimiento de Calibración.	57
2.4.5. Procedimiento de Medición.....	60
2.4.6. Datos Experimentales.....	61
2.4.6.1. Datos experimentales de las soluciones estándar para la calibración.....	61
2.4.6.2. Datos experimentales de las muestras de crudo para el estudio de salinidad en el Huila. 62	
3. CÁLCULOS.....	65
3.1. Tratamiento estadístico de las curvas de calibración.	65
3.1.1. Regresión simple o no ponderada.	66
3.1.1.1. Determinación de parámetros estadísticos básicos.....	66
3.1.1.2. Determinación de la pendiente.	68
3.1.1.3. Determinación de la ordenada al origen.	68
3.1.1.4. Determinación del coeficiente de correlación momento-producto.....	68
3.1.1.5. Determinación del error.....	68
3.1.1.6. Error aleatorio en el valor de la pendiente.....	69
3.1.1.7. Error aleatorio en el valor de la ordenada.	69
3.1.1.8. Error global.	70
3.1.2. Regresión ponderada.	70
3.1.2.1. Error aleatorio en el valor de la pendiente.....	73
3.1.2.2. Error aleatorio en el valor de la ordenada.	74
3.1.2.3. Error global.	74
3.2. Tratamiento estadístico para la determinación del valor crítico.....	75

3.3.	Tratamiento estadístico para la determinación del límite de detección.....	75
3.4.	Tratamiento estadístico para la determinación del límite de cuantificación.	75
3.5.	Determinación de la veracidad.....	76
3.5.1.	Determinación del porcentaje de recuperación.	76
3.5.2.	Determinación de la desviación estándar de la veracidad.....	77
3.6.	Determinación de la repetibilidad (r).....	77
3.7.	Estimación de la incertidumbre del método.	79
3.8.	Tratamiento estadístico de las muestras de crudo del Huila.....	80
4.	RESULTADOS.....	84
4.1.	Resultados de la linealidad de la curva de calibración por los dos métodos de regresión. ...	84
4.2.	Resultados salinidad muestras de crudo del Huila a 125V.....	85
5.	DISCUSIÓN.....	86
1.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	88
	BIBLIOGRAFÍA.....	91
	ANEXOS.....	92

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición química general del petróleo.....	18
Tabla 2. Clasificación según gravedad API.....	20
Tabla 3. Instrumentos utilizados en la metodología.....	47
Tabla 4. Materiales utilizados en la Metodología.....	49
Tabla 5 Reactivos Utilizados en la Metodología.....	53
Tabla 6. Diseño experimental y estadístico del ensayo.....	55
Tabla 7. Lecturas de corriente para los voltajes establecidos del blanco y las soluciones patrón.....	61
Tabla 8. Lecturas de corriente a los diferentes voltajes para las muestras de crudo.....	62
Tabla 9. Lecturas de corriente a los diferentes voltajes para los materiales de referencia aportados por la compañía fabricante del equipo. (Norma Lab).....	63
Tabla 10. Lecturas de corriente a 125 V del blanco y las soluciones patrón.....	65
Tabla 11. Señal promedio corregida del instrumento para cada concentración estándar a 125 V.....	67
Tabla 12. Cálculo y Sumatoria de parámetros para llevar a cabo la linealidad simple.....	67
Tabla 13. Cálculo y Sumatoria de parámetros adicionales para determinar erro de linealidad simple..	69
Tabla 14. Desviaciones estándar promedio para el blanco y las concentraciones estándar.....	71
Tabla 15. Cálculo y Sumatoria de Parámetros para la linealidad ponderada.....	71
Tabla 16. Resultados de %CV para cada nivel de concentración a 125 V.....	77
Tabla 17. Resultados del valor de la incertidumbre para cada nivel de concentración a 125 V.....	79
Tabla 18. Resultados de la linealidad de la curva de calibración por los dos métodos de regresión.....	84
Tabla 19. Resultados salinidad muestras de crudo del Huila a 125V.....	85
Tabla 20. Intervalos de confianza en el cálculo de salinidad a 125 V para las muestras de crudo del Huila por el método no ponderado.....	85
Tabla 21. Intervalos de confianza en el cálculo de salinidad a 125 V para las muestras de crudo del Huila por el método ponderado.....	85
Tabla 22. Resultados salinidad muestras crudo del Huila a 25V.....	102
Tabla 23. Resultados salinidad muestras crudo del Huila a 50V.....	102
Tabla 24. Resultados salinidad muestras crudo del Huila a 200V.....	103
Tabla 25. Resultados salinidad muestras crudo del Huila a 250V.....	103

LISTA DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1. Ubicación general de los campos de estudio.....	26
Ilustración 2. Diagrama de flujo de la batería Satélite.	28
Ilustración 3. Esquemático del sistema de producción en la batería Monal.....	29
Ilustración 4. El proceso de validación de un método: desde la necesidad del cliente hasta la decisión del laboratorio sobre la idoneidad del método.	45

LISTA DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Comparación de los dos métodos de regresión en la curva de calibración a 125V.....	84
Gráfica 2. Curva de Calibración a 25V.....	100
Gráfica 3. Curva de Calibración a 50V.....	100
Gráfica 4. Curva de Calibración a 200V.....	101
Gráfica 5. Curva de Calibración a 250V.....	101

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1: Preguntas que pueden plantearse para formalizar un requisito analítico.	92
ANEXO 2: Muestras Estándar para la preparación de las soluciones patrón.	94
ANEXO 3. Informe de Validación.....	95
ANEXO 4. La distribución t.	99
ANEXO 5. Curvas de Calibración a 25V, 50V, 200V y 250V.	100
ANEXO 6: Resultados salinidad muestras de crudo del Huila a 25V, 50V, 200V y 250V.....	102

INTRODUCCIÓN

El contenido de cloruros en el petróleo crudo es uno de los componentes más problemáticos y de mayor cuidado en el transporte y las operaciones realizadas en la industria petrolera. La naturaleza de estas sales es ser conductivas. Si no se trata adecuadamente, podría causar graves daños de corrosión y taponamiento. Consiguientemente, el control de calidad juega un rol clave en las diferentes operaciones de producción y refinamiento. Por un lado, en las facilidades de producción, se separan grandes cantidades de agua principalmente cuando la producción tiene altos cortes de agua; sin embargo, después de los diferentes procesos de deshidratación, el crudo podría aun contener cantidades apreciables de sales lo cual es perjudicial para los equipos en la refinería y podría no cumplir con las especificaciones legales e internacionales; además de las exigencias de los clientes.

Por tal razón, un gran número de los campos ubicados en el Departamento del Huila cuentan con su propia batería con el fin de hacer un tratamiento temprano del fluido de producción. Así, resulta importante estudiar algunas muestras representativas de estas baterías y de estos campos ubicados en puntos estratégicos de la región. Caracterizar la salinidad en algunos de estos campos petroleros permitirá dar una idea general de las diferentes concentraciones de sales que se manejan en esta parte de la cuenca del valle superior del Magdalena y así investigar y proporcionar información de esta propiedad que es muy escasa y casi nula en las diferentes publicaciones y estudios que existen hasta el día de hoy.

Sin embargo, no solo basta con realizar las mediciones respectivas y registrar los diferentes valores de salinidad de las muestras estudiadas. También resulta indispensable garantizar la confiabilidad de los resultados adquiridos por el potenciómetro NSB 210 del laboratorio de crudos y derivados de la Universidad Surcolombiana debido a que este necesita ser calibrado y estandarizado; lo cual es uno de los objetivos del presente proyecto. Pero lo que puede considerarse como más importante de este trabajo es la validación interna del método cuyo procedimiento está descrito en la norma ASTM D3230-13. Una validación implica un análisis con evidencias objetivas y el planteamiento de unos requisitos de aceptabilidad que serán respaldados por la evaluación de distintos parámetros de desempeño que son detallados a lo largo del documento.

1. MARCO TEÓRICO

1.1.Petróleo

Mezcla de hidrocarburos y otros compuestos orgánicos de origen natural; acumulados en el subsuelo como combustible fósil y fuente de energía no renovable debido a los millones de años necesarios para su formación. Este se acumula en trampas petrolíferas a varios miles de pies de profundidad; siendo su exploración y explotación todo un reto. Se encuentra en tres estados (líquido, gaseoso y sólido), aunque su forma más común es como líquido y es comúnmente denominado petróleo crudo o crudo. En el proceso de su refinación, la destilación fraccionada permite obtener diversos derivados cuyos usos suplen múltiples necesidades diarias.

1.1.1. Composición Química del Petróleo

Aunque el petróleo está compuesto en su mayoría por cadenas de hidrocarburos debido a la tetra-valencia del carbono y su afinidad por el hidrógeno; también contiene una menor proporción de metales pesados que dependen del tipo de crudo y ciertas impurezas típicas como los sulfuros, nitrógeno y oxígeno.

Tabla 1. Composición química general del petróleo.

Elementos	Petróleo crudo (% en peso)
Carbono	82.2-87.1
Hidrógeno	11.7-14.7
Sulfuro	0.1-5.5
Nitrógeno	0.1-1.5
Oxígeno	0.1-4.5

Fuente. Paris de Ferrer, Magdalena. Fundamentos de Ingeniería de Yacimientos. Maracaibo (Venezuela), 2009.

1.2. Origen del Petróleo

1.2.1. Origen Abiótico

Esta teoría se basa en el origen inorgánico de los hidrocarburos, la cual destaca que la abundancia de metano en la atmósfera terrestre tiene una fundamental composición que aporta en sí a la estructura de este significativo elemento como precursor de los hidrocarburos en la Tierra hace billones de años desde la creación del planeta. Sostiene que luego de una serie de procesos biológicos, los hidrocarburos formados han emigrado hasta superficie y algunos han quedado acumulados en yacimientos petrolíferos.

Otros afirman que su origen proviene de la reacción entre el agua y otros compuestos inorgánicos como carburos metálicos y dióxido de carbono. Como consecuencia, se formaron hidrocarburos de cadenas cortas como el acetileno y posteriormente, luego de escapar por diversas grietas porosas, se convirtieron en hidrocarburos más complejos gracias a reacciones de polimerización.

1.2.2. Origen Biótico

Inicialmente, millones de años atrás, animales y vegetales principalmente marinos murieron y empezaron a sufrir descomposición. Estos fueron enterrándose en una cuenca sedimentaria y cubriéndose por capas de sedimentos que ejercían presión y alteraciones para luego convertirse en materia orgánica. Esta materia acumulada ha sido lentamente transformada principalmente por factores como la temperatura y la presión con evidencia de cambios físicos y químicos. Estas transformaciones incluyen procesos como la diagénesis, la metagénesis y la catagénesis que son propias de la ventana de generación. Adicionalmente, estas condiciones a grandes profundidades han contribuido a la formación de diversos tipos de kerógeno que posteriormente darían origen a diferentes tipos de hidrocarburos.

1.3. Clasificación del crudo

1.3.1. Según gravedad API

El Instituto Americano del Petróleo ha desarrollado una escala de medición de la gravedad específica del petróleo y sus derivados con el fin de clasificar los hidrocarburos en un rango manejable a nivel comercial. La gravedad API se expresa en grados y generalmente oscila entre valores de 10° y 70°.

Tabla 2. Clasificación según gravedad API.

Tipo de Crudo	°API
Extrapesado	Hasta 9.9
Pesado	10-21.9
Mediano	22-29.9
Ligero	Más de 30

Fuente. Paris de Ferrer, Magdalena. Fundamentos de Ingeniería de Yacimientos. Maracaibo (Venezuela), 2009.

1.3.2. Según contenido de azufre.

Uno de los contaminantes de mayor restricción en la industria petrolera es el sulfuro, el cual está presente en la mayoría de hidrocarburos pesados. Además, se encuentra en hidrocarburos más ligeros como H_2S . El grado de concentración del azufre es directamente proporcional al grado de acidez y al costo de refinación. Si el porcentaje en peso del azufre es mayor o igual al 1%, se considera un crudo ácido. Por el contrario, si el porcentaje en peso del azufre es menor al 0.5%, se considera un crudo dulce.

1.3.3. Según base composicional.

Dependiendo de la naturaleza del crudo, este se puede clasificar de acuerdo al contenido de diferentes bases composicionales tales como parafínicos, nafténicos, aromáticos o incluso mezclas de estos (mixtos). Por consiguiente, no existe una clasificación mundialmente aceptada sino que existen algunas aproximaciones como el factor de correlación Kuop, que se fundamenta en algunos parámetros como densidad, punto de ebullición, entre otros factores que son correlacionados para obtener unos valores específicos que dan una aproximación de la base composicional dominante para el crudo.

Los autores Nelson, Watson y Murphy de la sociedad U.O.P (Universal Oil Products); propusieron la siguiente ecuación para calcular el factor de caracterización:

$$K_{UOP} = \frac{3\sqrt{T}}{sp.gr\ 60/60} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde,

$T \rightarrow$ Temperatura de ebullición ($^{\circ}R$)

$sp. gr\ 60/60 \rightarrow$ Gravedad específica a $60^{\circ}F$

Según el factor de caracterización K_{UOP} , los crudos se clasifican en:

- Base parafínica $\rightarrow K_{UOP} > 12.2$.
- Intermedio $\rightarrow 12.2 \geq K_{UOP} \geq 11.45$.
- Base nafténica $\rightarrow 10.5 \leq K_{UOP} < 11.5$.
- Base aromática $\rightarrow K_{UOP} < 10.5$.

1.4. Impurezas en el crudo

Para el proceso de refinación del crudo, se necesita que este cumpla con algunos estándares de calidad y comercialización. Se han determinado ciertas referencias para la venta de este recurso; algunas de ellas son la WTI, que especifica un porcentaje en peso de azufre de 0.24% y la BRENT, que especifica un porcentaje de 0.37%. Adicionalmente, existen otros contaminantes comunes como metales pesados, nitrógeno, cloruros provenientes del agua de formación, entre otros; que de no ser removidos, podrían repercutir notoriamente en un aumento de los costos operacionales y daño de equipos principalmente en refinerías.

1.4.1. Sales en el crudo

Cuando el crudo producido llega a cabeza de pozo, por lo general está acompañado por agua de formación, sales contenidas en el agua, sólidos, entre otros contaminantes corrosivos. Las sales se encuentran en forma de cloruros y principalmente son de sodio, calcio y magnesio. Es de vital importancia conocer y tratar los crudos que posean una salinidad mayor a 16lb/ 1000 barriles de crudo; lo cual representa la máxima cantidad aceptable de sales en procesos de transporte y refinación.

1.4.1.1. Métodos de Deshidratación del Crudo.

Se sabe que el agua de formación contiene cantidades significativas de sales y por lo tanto surge la necesidad de separarla del crudo una vez llega a superficie. Existe una variedad de métodos para deshidratar el crudo dependiendo de sus características.

1.4.1.1.1. Métodos Químicos

En operaciones de campo, se lleva a cabo mediante la inyección de surfactantes denominados desemulsificantes, en el fondo del pozo o en las líneas de superficie; ya sea después del manifold o de un proceso de separación, dependiendo del crudo que se esté tratando.

La función de estos químicos es debilitar la interface agua-crudo y permitir una mejor coalescencia entre las gotas de agua. Por tal razón, es recomendable adicionar el desemulsificante en una etapa temprana para prevenir la posterior formación de emulsiones no deseadas gracias a un contacto temprano con el crudo.

1.4.1.1.2. Métodos Eléctricos

Este método consiste en aplicar un campo eléctrico cuyo propósito es aumentar el proceso de acercamiento mutuo de las gotas de la fase dispersa. Cuando las gotas poseen en la interfase una carga eléctrica, su acercamiento está inhibido por una repulsión de tipo eléctrico. Es importante tener en cuenta que puede existir un efecto electroviscoso o un aumento en la viscosidad interfacial que limita el acercamiento entre las gotas. Por esta razón se utilizan equipos denominados deshidratadores electrostáticos para hacer posible el acercamiento de las gotas de agua y su posterior separación del crudo.

Esta fuerza hace que la gota cargada migre hacia el electrodo de carga opuesta y así se inicie el contacto con otras gotas de agua, permitiendo así la coalescencia. Las gotas polarizadas tenderán a colisionar entre sí, por lo cual la coalescencia ocurre más rápido. Es necesario resaltar que este método requiere mayor temperatura comparado con otros métodos; además de una mayor presión.

1.4.1.1.3. Métodos Térmicos

Esta técnica se base en el aprovechamiento de los cambios de las propiedades físicas de las dos fases. Se realiza un calentamiento de la mezcla con el fin de romper las emulsiones de crudo-agua por efecto de reducción de la tensión superficial de la partícula interfacial. La adición de calor reduce la viscosidad del crudo y aumenta su solubilidad en el agente emulsionante; debilitando así la película emulsionante que rodea las gotas de agua debido a una mayor interacción de las moléculas de agua causada por el aumento de la energía cinética y el incremento de la diferencia de densidad entre las dos fases.

El proceso de calentamiento puede llevarse a cabo de forma directa o indirecta. Cuando se realiza de forma directa, se utilizan intercambiadores de calor conocidos en la industria como tratadores térmicos. Sin embargo, su uso puede estar limitado debido a los efectos secundarios que puede acarrear tales como migración de volátiles, incremento en costos de combustible, depósitos de coke, entre otros efectos no deseados.

1.4.1.1.4. Métodos Mecánicos

Se caracteriza por una combinación de técnicas de separación que involucran filtración, sedimentación, centrifugación y separación gravitacional; lo cual se logra mediante la utilización de equipos de separación dinámica que facilitan la dispersión de las fases de la emulsión.

1.4.1.1.4.1. Centrifugación

Existen otros métodos para aumentar la velocidad de contacto y/o el tamaño de la gota además de la fuerza de gravedad. Esta es la denominada fuerza centrífuga.

La fuerza centrífuga, que resulta del cambio de dirección de una corriente a velocidades altas, tiene el mismo efecto que el aumento de la densidad. La velocidad que adquieren los fluidos dentro del separador centrífugo hace que se forme un vórtice en el cual su parte central tendrá menor presión que la parte del cuerpo del vórtice, haciendo que el líquido menos denso fluya por el centro del vórtice, separándose del líquido más denso.

1.4.1.1.4.2. Sedimentación

Es uno de los mecanismos de rompimiento de emulsiones que se caracteriza por la caída de gotas de agua en el crudo. Este consiste en dejar un volumen determinado del crudo con contenido de agua en ciertos tanques que al estar en reposo un tiempo específico, se obtiene la separación de una fracción del agua que permanece en el fondo por sus características de densidad y coalescencia. La velocidad de sedimentación no solo permite separar el agua sino también algunos sedimentos que son gradualmente drenados.

1.4.1.1.4.3. Separación Gravitacional

La deshidratación de crudo por tratamiento gravitacional remueve el agua por la fuerza de gravedad, lo cual permite ahorrar combustible en los calentadores. Es usado principalmente cuando se presentan grandes cantidades de agua libre y se lleva a cabo en diferentes etapas realizadas en tanques de lavado, “gun barrels” y eliminadores de agua libre.

1.4.1.2. Desalado

El contenido en las sales de un mismo crudo puede variar en el tiempo, dependiendo de las condiciones de extracción en el yacimiento, y por lo tanto su determinación es siempre necesaria antes de su procesamiento. Existe una gran diversidad de métodos para determinar la cantidad de sal en el petróleo crudo y así determinar si se necesita un proceso de desalado.

El proceso de desalado consiste en la eliminación de cloruros y demás elementos conductivos presentes en el petróleo mediante el lavado del crudo con agua dulce; bien sea directamente inyectada en los oleoductos, pasando el petróleo a través de un colchón lavador simple o una serie de colchones llamado lavado en cascada.

1.4.2. Azufre

Durante su origen y formación, el crudo contiene pequeñas cantidades de azufre, el cual se relaciona también con su potencial corrosivo. La presencia de este elemento inorgánico juega un papel determinante en la calidad del crudo y muchos de sus derivados. Anteriormente se mencionó la existencia de crudos dulces y ácidos dependiendo de la concentración de azufre. Suele estar principalmente en forma de ácido sulfhídrico (H_2S) y se caracteriza por su desagradable olor y el peligro que representa en los campos petroleros cuando está presente en el ambiente.

1.4.3. Metales Pesados

Otro elemento que afecta el valor y la calidad del petróleo crudo es atribuido a la presencia de metales pesados. El porcentaje de estos elementos se considera como contaminante y algunos de estos son Vanadio, Hierro, Níquel, Cromo, Cobalto, entre otros. Estas impurezas se eliminan del petróleo y posteriormente se recuperan como óxidos metálicos mediante diferentes técnicas en la industria.

1.5. Actividad Petrolera en el Huila

La actividad Petrolera en el Departamento del Huila juega un papel fundamental para la Economía Nacional y Local. Esta industria inició en la región cuando la empresa Orinoco Petroleum Company adquirió los derechos de la International Petroleum Company Intercol de Exploración y Explotación de hidrocarburos en la jurisdicción de Carnicerías para un área de 48.000 hectáreas que hoy se localiza entre los municipios de Aipe y Neiva. Una Industrialización inminente se avecinaba aunque muchos en la región aun no tenían conocimiento de este sector energético.

La concesión Neiva y esta región de la Cuenca del Valle Superior del Magdalena en el Huila fueron precursoras de la proyección y el desarrollo de la actividad Petrolera en el Departamento un poco después de la década de los cincuenta. Esta área de más de 25.000 kilómetros cuadrados localizada entre las cordilleras Central y Oriental en la región Centro Sur del país sería una de las principales Cuencas Petrolíferas de Colombia.

La producción de hidrocarburos se concentra en formaciones de los períodos Cretácico y Terciario, con las principales unidades generadoras ubicadas en el Cretácico Superior. Se perforaría entonces en la década de los sesenta el primer pozo Dina 1 y se empezaría el desarrollo de importantes campos como Dina Cretáceos y Dina Terciarios.

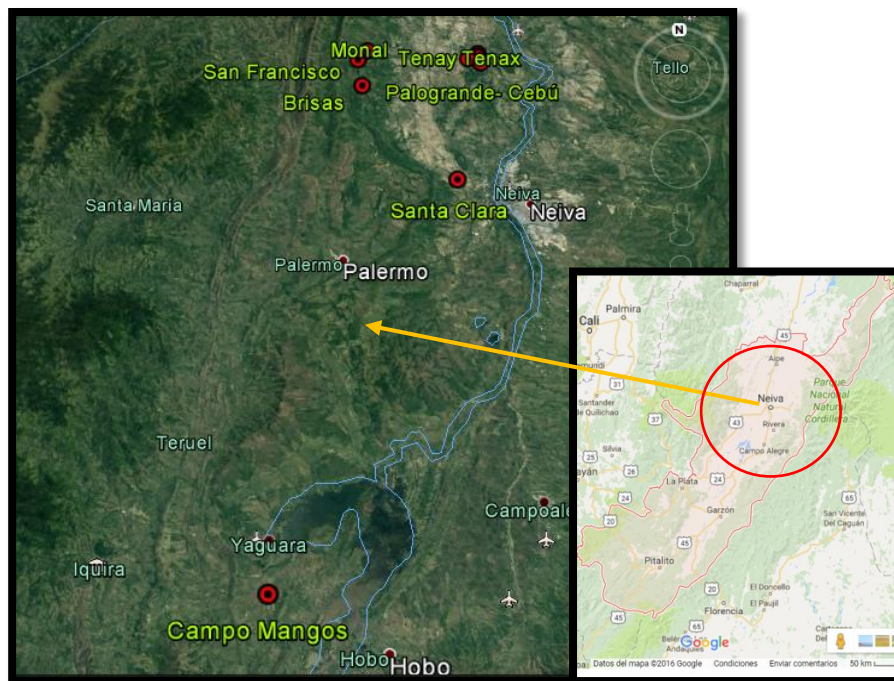
Aparecen también resultados promisorios luego de explorar los campos Palogrande, Cebú, Tello, y Brisas. Pasados los años, surge entonces un ambicioso plan exploratorio en el cual se descubren; entre otros, los campos San Francisco, Balcón, Palermo, Hato Nuevo y La Jagua; que aumentan considerablemente las reservas de la compañía HOCOL y consolidan al Huila como epicentro de la Industria atractiva Nacional. Es así como la Houston Oil Colombiana afianza su presencia en la región con estos importantes descubrimientos en el norte del Huila y la inversión extranjera. Ya alrededor de la década de los ochenta, empieza a producir el campo Andalucía; y posteriormente otros descubrimientos de campos de importancia como Las Ceibas, Los Mangos y Pijao.

Con el pasar del tiempo, en la década de los noventa, la Operadora, Empresa Colombiana de Petróleos (Ecopetrol) tomaría posesión de importantes concesiones; empezando por la concesión Dina 540 para luego contribuir notablemente al desarrollo de la región hasta el día de hoy. Tanto así que durante el año 2015 la Estatal aportó el 90% de la producción total del Departamento. El 10% restante perteneció a HOCOL, quien desde el 2004 es parte del grupo empresarial Ecopetrol.

Hasta el momento el Departamento cuenta con más de 20 campos petroleros que aportan un volumen significativo de la producción del País. Entre algunos campos no menos importantes no mencionados se destacan Tempranillo, Santa Clara, Tenay, entre otros. Así, la trascendencia petrolera del Huila no puede ignorarse y en este caso se busca estudiar un poco la propiedad del crudo denominada salinidad en algunos campos representativos de la región. En la actualidad, este cuenta con más de veinte campos que producen alrededor de veintisiete mil barriles por día y resulta importante conocer más a fondo las características de los hidrocarburos producidos; más específicamente la salinidad, la cual es requisito de calidad para su transporte y posterior refinamiento del crudo.

1.5.1. Campos y Estaciones Petroleras representativos del Huila.

Ilustración 1. Ubicación general de los campos de estudio.



Fuente. Google Earth (edición autores)

1.5.1.1. San Francisco

Este campo se encuentra en el municipio de Palermo del Departamento del Huila y fue descubierto en 1984. En 1985, bajo el contrato de asociación, se inició su exploración en un área de 10.000 hectáreas. Su ubicación es estratégica debido a su cercanía a Neiva, lo cual ha permitido mayor facilidad en la obtención de servicios y transporte a centros de refinación y consumo a través de oleoductos de la región. Consta de las baterías Balcón, Satélite y Monal; además de la estación de bombeo Tenay. Hace parte de la jurisdicción de los municipios de Neiva y Palermo.

A partir de 1984 las operaciones del campo estaban a cargo de Hocol, quien había firmado con Ecopetrol en el cual se acordaba que Hocol sería la encargada de todos los procedimientos, mantenimiento y producción del campo. Durante este período se produjeron en total 200 millones de barriles y había una participación de las empresas de 50% cada una. Este contrato

finalizó el primero de mayo de 2012, donde su explotación pasó a ser responsabilidad de Ecopetrol, quien inició a operar de desde entonces. (Rivera Maria Fernanda, 2014, pág. 29).

En San Francisco se localiza la mayoría de la infraestructura de operaciones de la asociación Palermo; y también la mayor parte de la infraestructura de soporte; incluyendo el centro de generación de potencia, bodegas y oficinas, además de las facilidades de producción que se describen en los ítems 1.5.1.1.1 y 1.5.1.1.2.

La producción fiscalizada de San Francisco en los municipios de Palermo y Neiva en junio de 2016 fue de 2995 BPDC y 2098 BPDC respectivamente.

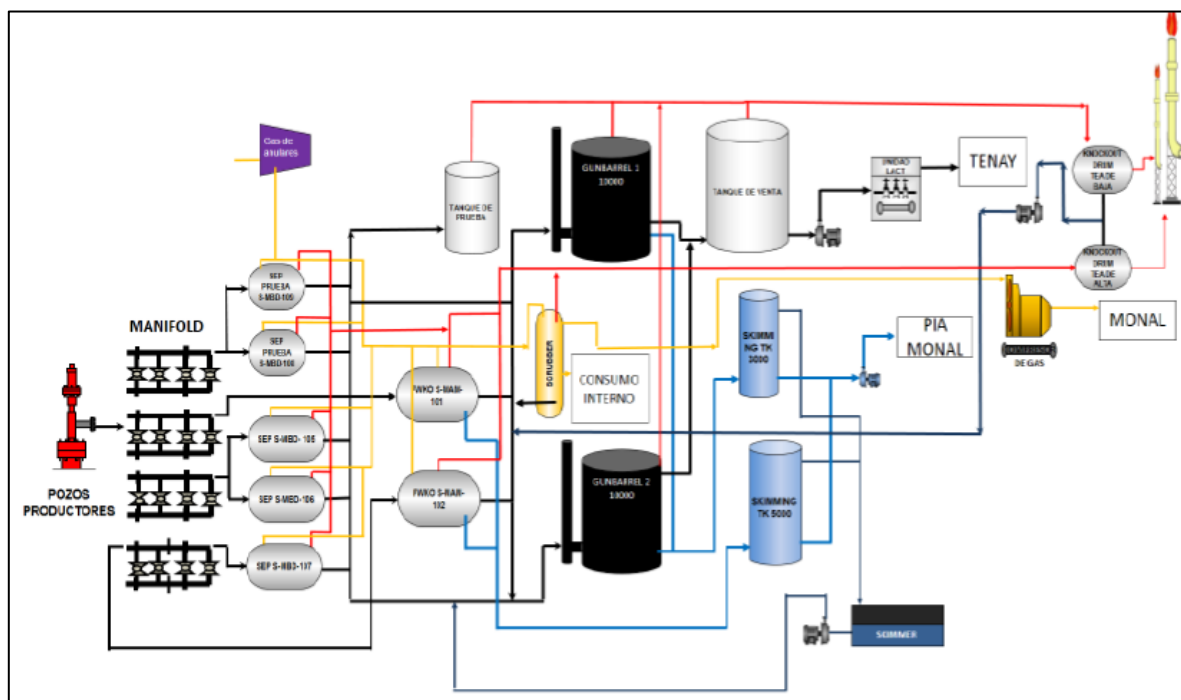
1.5.1.1.1. Satélite

Es una de las baterías del campo San Francisco y se encuentra a 38 Km de la ciudad de Neiva y a 8 Km de la batería Monal; que también hace parte de dicho campo. Tiene una producción de más de 3000 barriles de crudo por día. Más de 30 pozos cuya producción se dirige a esta estación son producidos por bombas electro-sumergibles, mientras que una menor cantidad usa otros métodos de levantamiento como bombeo mecánico y cavidades progresivas.

Cuenta con dos múltiples de recolección. El primero tiene capacidad de hasta 58 líneas donde la mayoría de líneas unen la producción de más de un pozo y un menor número de estas son independientes. El segundo múltiple cuenta con menos líneas y solo la mitad de ellas se encuentran activas. Adicionalmente, cuenta con 2 separadores trifásicos generales y con 5 separadores bifásicos (3 generales y 2 de prueba). El crudo emulsionado que sale de estos separadores de dos fases fluye a la bota de gas para luego entrar al “gun barrel”; es deshidratado y una vez limpio pasa a la unidad LACT de la batería Monal vía Estación Tenay.

En esta batería se realiza el traspaso mediante bombas de transferencia y la fiscalización de crudo limpio hacia la estación Monal. Además, el gas que sale de los separadores se depura en el “scrubber” y luego se envía al sistema de compresión, que iría al centro de generación Monal. Por último, el agua retirada de los separadores trifásicos y de los “gun barrel” es enviada al skimming tank donde se separan las partículas de crudo y así poder despacharla a la planta de inyección de agua bajo especificaciones.

Ilustración 2. Diagrama de flujo de la batería Satélite.



Fuente. Tesis-Manual de Operaciones de la batería Satélite. Campo San Francisco- SOH Ecopetrol. Maria Fernanda Rivera e Ismael Alexis Perez (2014).

1.5.1.1.2. Monal

Esta batería está ubicada a 30 Km de la ciudad de Neiva y consta de un sistema de recepción y separación de crudo: En el manifold de crudo se recibe la producción (más de 50 pozos) y entra al sistema de separación. En este se retira el gas y se envía al sistema de compresión de gas. El crudo con agua es enviado al “gun barrel” y decantado por gravedad. El agua es enviada a la planta de inyección de agua para su posterior uso en la extracción de crudo, en pozos.

El crudo limpio es enviado a través de las bombas de transferencia, hacia el oleoducto con destino de bombeo Tenay. El bombeo de crudo hacia la estación Tenay se realiza independientemente del bombeo de crudo de la batería Satélite por medio de un sistema de válvulas donde se direcciona hacia el contador 101A ya que la el crudo de la batería Satélite se envía hacia otros dos contadores separados. Una buena parte del gas producido en el campo San Francisco y de Balcón es enviada al centro de generación Monal.

Aquí el gas que sale de los compresores es despachado y deshidratado en una torre contactora con glicol y se utiliza para alimentar los turbogeneradores que suministran energía a todo el campo.

1.5.1.3. Tempranillo

Este campo está ubicado en la cuenca del Valle Superior del Magdalena, en la Subcuenca de Neiva, al norte del campo Tenay; en el bloque de producción de Ecopetrol S.A denominado Pijao-Potreriillo; en el municipio de Aipe del Departamento del Huila. Su descubrimiento data desde el 2008 cuando se perforó el primer pozo Tempranillo-1, el cual produjo un crudo de 38° API y 1570 barriles por día para ese entonces. Aunque años atrás se consideró un campo aparte de Tempranillo Norte, debido a que ambos provienen de la misma unidad geológica se dio su unificación en el año 2015.

Los hidrocarburos se extraen de la parte superior de la formación Caballos y se encuentran en unas trampas estructural y estratigráfica del monoclinal fallado que compone su estructura. Actualmente cuenta con tres pozos productores. Su mecanismo de producción corresponde a una combinación de empuje hidráulico con empuje por gas en solución.

En junio de 2016, este campo aportó una producción fiscalizada de 159 BPDC.

1.5.1.4. Los Mangos

El campo Yaguará fue descubierto en el año 1987 por Exxon con la perforación del pozo exploratorio Mangos-001 y posteriormente, durante los años 1989-1991 se inició la perforación de 26 pozos de desarrollo mientras se construían las facilidades de producción y el oleoducto Yaguará-Tenay. Está localizado en el sector sur de la cuenca del valle superior del Magdalena (conocida como la Subcuenca Neiva), en el centro del departamento del Huila, aproximadamente a 45km al suroccidente de la ciudad de Neiva y a 7.3Km del municipio de Yaguará; con una extensión aproximada de 15 kilómetros cuadrados. En el año 1990, la repartición de operación del campo se distribuyó con 43.75% para Exxon, 6.25% para Total y 50% para Ecopetrol.

En el área se han perforado 127 pozos; de los cuales 69 son productores activos (24 con bombeo electro sumergible, 40 utilizan bombas de cavidades progresivas, 4 funcionan con flujo natural), 32 inyectores, 7 temporalmente cerrados por actividades de operación y 19 abandonados. Es considerado como un campo maduro tanto en producción como en inyección de agua y el yacimiento es somero con una profundidad promedio de 2600 pies. Caballos es la formación productora del campo y el crudo es de 22°API. La formación Caballos se caracteriza por una porosidad entre 6-8% y una permeabilidad promedio de 30md.

La estación de Yaguará recibe la producción de los 69 pozos productores que están activos y cuenta con una batería de producción con una capacidad de separación de fluidos de 39.000 BFPD. El crudo fiscalizado se envía a través del oleoducto a la Estación de recibo Tenay y en junio de 2016 fue de 1739 BPDC.

1.5.1.5. Tenay-Tenax

Este campo está inicialmente constituido por una extensión de 400 acres. Fue descubierto en 1985 por parte de Hocol-Tenneco en el marco de la antigua Concesión Neiva 540 con una producción inicial de 1.800 BOPD del pozo Tenay-1 de un crudo de 36°API en la formación Caballos a una profundidad promedio de 12.000 pies. Se localiza en la porción SSE de Colombia en jurisdicción del municipio de Neiva, a 325Km al sur de Bogotá. Además, hace parte de los campos pertenecientes a la ex-concesión Neiva, localizada en la Cuenca del Valle Superior del Magdalena; más específicamente en la Subcuenca de Neiva, ubicada entre las cordilleras Central y Oriental.

En el año 1994 la Concesión, revirtió a la Nación y el campo pasó a ser operado por Ecopetrol. En el año 1998 se adquirió el programa sísmico 3D “Neiva” con el fin de realizar una evaluación de nuevo potencial petrolífero del área y con el cual se obtuvo cubrimiento sísmico para el campo, con un gran potencial adicional. (Posada C. R, 2006, pág. 1).

En junio de 2016, este campo obtuvo una producción fiscalizada de 155 BPDC correspondientes al contrato pijao potrerillo y de 376 BPDC correspondientes al contrato pijao potrerillo incremental, ambos en el municipio de Aipe.

1.5.1.6. Palermo

En 1982, cuando Tenneco adquiere todas las filiales del mundo de la empresa Houston Oil se descubre este y otros importantes campos gracias a un ambicioso plan exploratorio y es así como Hocol aumenta sus reservas además de ubicar al Huila como un Departamento destacado en la producción petrolera del país.

Está ubicado a 10Km al Noroeste de Neiva en la Subcuenca de Neiva de la Cuenca del Valle Superior del Magdalena al sur del campo Santa Clara. Pertenece al área de contrato de Asociación Palermo. Además, está bajo la operación compartida de Ecopetrol S.A y Hocol.

A partir del primero de mayo de 2012, su explotación pasó a ser responsabilidad de Ecopetrol, quien inició a operar desde dicha fecha ya que previamente “Hocol” contaba con una participación operacional del 50%.

Su producción proviene de la formación Caballos e inicialmente su mecanismo de producción fue de gas en solución, complementado con el empuje mediano que proporciona el acuífero. Sin embargo, hoy día es un campo maduro y el depletamiento que ha venido sufriendo se ha manejado a través de inyección de agua, trabajos de work-over, entre otros. La producción fiscalizada del campo durante junio de 2016 fue de 194 BPDC.

1.5.1.7. Brisas.

Este campo se encuentra localizado en el área de la antigua concesión Neiva-540 en la Subcuenca de Neiva en la parte sur de la cuenca del valle superior del Magdalena a 20 kilómetros de la ciudad de Neiva hacia el norte en jurisdicción del municipio de Aipe y cubre un área aproximada de siete kilómetros cuadrados.

Lo descubrió la compañía Tenneco con la perforación del pozo Brisas-1 en 1973 con una presión inicial de yacimiento de 2000 psi, el cual probó la formación productora Monserrate formada principalmente por areniscas. Aunque se han perforado un poco más de diez pozos, algunos de estos no fueron viables por producción de agua o por no encontrar la zona productora. Sin embargo, un poco más de la mitad de estos siguieron activos con un espaciamiento aproximado de entre cuarenta y sesenta acres. Su mecanismo de producción ha sido principalmente gas en solución y empuje parcial de agua aunque actualmente la presión inicial del yacimiento ha caído más del 60%.

El crudo tiene una gravedad de 23° API y aunque ha sido operado por compañías como Hocol y Shell, actualmente es administrado por la Superintendencia de Operaciones Huila-Tolima de Ecopetrol S.A. El campo corresponde a un anticlinal erodado de rumbo SE-SW limitado en su flanco este por la falla inversa de Tenay y al oeste por una serie de tres “back thrusts” de dicha falla que dividen el campo en cuatro bloques. Por tal motivo, el tope de la formación Monserrate está ausente en algunas secciones de los bloques más cercanos a la falla.

Durante el mes de junio de 2016, el campo aportó una producción fiscalizada de solo 71 BPDC bajo el contrato pijao potrerillo ya que el contrato pijao potrerillo incremental no estuvo activo.

1.5.1.8. Palogrande-Cebú.

Palogrande y Cebú son parte de un mismo yacimiento y aunque su producción fiscalizada se hace individualmente, suele estudiarse como un solo campo. Está ubicado en la Cuenca del Valle Superior del Magdalena descubierto en 1971 con formación productora Monserrate. Es un anticlinal fallado heterogéneo a 6200 pies de profundidad donde se han perforado más de 50 pozos. La presión inicial del yacimiento fue de 2650 psi y la temperatura de 143°F. La presión de burbuja inicial fue de 790 psi y el crudo tiene 20.5 grados API. Hace parte del contrato Pijao-Potrerillo.

La formación Monserrate está dividida en cinco secciones. Esas capas son: A, B1, B2, B3 y CPOR. Sin embargo, la producción proviene principalmente de B1, B2 y B3; las cuales tienen una porosidad promedio de 23% y una permeabilidad promedio de 45 md.

Durante el recobro primario, la presión inicial del yacimiento cayó hasta la presión de burbuja y se incrementó el corte de agua de un 30% a un 87%. Consiguientemente, el campo ha estado bajo recobro mejorado por inyección periférica de agua y hasta 1985 el recobro primario había sido de 10.95 millones de barriles.

El campo palogrande aportó una producción fiscalizada de 904 BPDC bajo el contrato pijao potrerillo en junio de 2016, además de 492 BPDC bajo el contrato pijao potrerillo incremental en el mismo período. Adicionalmente, el campo Cebú aportó 132 BPDC bajo el contrato pijao potrerillo y 42 BPDC bajo el contrato pijao potrerillo incremental; también en junio de 2016.

1.6. Validación

1.6.1. Definiciones.

- Confirmación, a través de la aportación de evidencia objetiva, de que se han cumplido los requisitos para un uso o aplicación específico previsto. (ISO, 2005, pág. 18)
- Confirmación, a través del examen y aportación de evidencias objetivas, de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto. (ICONTEC, 2005, pág. 17)
- Verificación, donde los requisitos especificados, son adecuados para un uso previsto. ((VIM), 2006, pág. 64)

1.6.2. Plan de Validación

Es el esquema del procedimiento documentado que se hace antes de desarrollar la parte experimental en donde se definen los parámetros de validación a medir y el diseño experimental ajustándolos a los requerimientos deseados.

1.6.2.1. Fases del plan de validación.

- I) Durante esta primera fase, se planifica el contenido del plan de validación. Los principales aspectos a definir son: la identificación del método, el alcance de la validación, el diseño experimental, el responsable de la validación, la extensión de la validación; entre otros aspectos no menos importantes dependiendo del plan a ejecutar.
- II) En la siguiente fase se realizan las pruebas experimentales acorde al procedimiento planificado previamente (número de repeticiones, tiempo de ejecución, etc) y se evalúan los parámetros de desempeño con la ayuda de herramientas estadísticas con los resultados obtenidos.

- III) Se evalúan los resultados obtenidos para cada parámetro de validación y se determina si estos cumplen o no con los requisitos de aceptabilidad y el control de calidad definido.
- IV) Por último se presenta el informe de validación; el cual contiene una recapitulación del trabajo de validación y sus resultados. En esta última etapa se presentan las conclusiones respectivas y se define si el método es adecuado para el propósito previsto.

1.6.3. Parámetros de Validación.

Los parámetros de una validación completa de un método analítico son (pero no se reducen a):

1.6.3.1. Sensibilidad Analítica.

Se define como sensibilidad analítica al cambio que se refleja en la medida tomada por el instrumento usado en el método al realizar una variación en la cantidad o concentración de analito estudiado. En algunos casos la conceptualizan como el límite de detección del equipo, pero en general este concepto no se encuentra aprobado. Matemáticamente se puede determinar la sensibilidad analítica como “el cociente entre el cambio en la indicación de un sistema de medición y el cambio correspondiente en el valor de la cantidad objeto de la medición”. En la regresión de la curva de calibración este parámetro representa la pendiente que se determina de la siguiente manera:

$$m = \frac{\sum X_i Y_i - (\sum X_i Y_i / n)}{\sum X_i^2 - ((\sum X_i)^2 / n)} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde,

m → Es la pendiente de la regresión

X_i → Son los valores de concentraciones conocidas

Y_i → Son los valores medidos por el instrumental

1.6.3.2. Selectividad /Especificidad.

Es el grado o la capacidad que tiene un método en la determinación de un analito cuando se encuentra en presencia de otros componentes distintos a la matriz a condiciones establecidas. Cuando el método ha sido normalizado, por lo general este parámetro ya se estudió en el proceso de normalización. La etapa de medición del proceso de validación requiere de un aislamiento para mejorar la selectividad del sistema de mediciones.

1.6.3.3.Exactitud.

Para determinar qué tan exactos son los resultados de un estudio se hace el análisis generalmente de dos componentes conocidos como veracidad y precisión. La veracidad es definida como la cercanía de un conjunto de resultados con respecto a un punto medio o valor verdadero expresándose en términos de sesgo, cabe destacar que se tiene en cuenta el error aleatorio y sistemático.

$$S = \bar{X} - X_f \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde;

S → Es el sesgo

\bar{X} → Es el valor medio de los resultados obtenidos

X_f → Es el valor de referencia o valor verdadero

La precisión es una medida de cuan distribuidos o cercanos se encuentran los resultados entre ellos mismos. Dos formas de medir la precisión son la repetibilidad y la reproducibilidad en base a la desviación estándar, estas serán expuestas en los ítems (1.6.3.8 y 1.6.3.9).

1.6.3.4.Robustez.

La robustez es la capacidad que tiene el método para no permitir la variación de los resultados ante la presencia de cambios premeditados de sus principales parámetros. Este factor también indica la confiabilidad que tienen los resultados obtenidos en condiciones normales; por ello es de gran utilidad identificar las etapas esenciales del proceso donde se pueden generar efectos significativos en los resultados, para así tener un mayor cuidado en esas fases del método.

Los ensayos de Robustez se usan como mecanismos para optimizar los procedimientos del método teniendo como principal objetivo la identificación de los distintos factores que afectarían los resultados que se obtienen de las mediciones.

1.6.3.5. Valor Crítico.

El valor de la concentración o cantidad neta que en caso de superarse da lugar, para una probabilidad de error dada α , a la decisión de que la concentración o cantidad del analito presente en el material analizado es superior a la contenida en el material testigo. (ISPC, 2010, pág. 34)

$$LC = t(1 - \alpha; \nu)S_o \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde,

$t \rightarrow$ t-student

$1 - \alpha \rightarrow$ Probabilidad de b

$\nu \rightarrow$ Grados de libertad.

$S_o \rightarrow$ Desviación estándar de las lecturas del blanco matriz o testigo reactivo.

1.6.3.6. Límite de Detección.

Es la concentración o cantidad mínima que con un cierto nivel de confianza predeterminado siendo muy cercano al valor del blanco. Para determinar este límite se calcula mediante la multiplicación de la desviación estándar por un factor adecuado.

El límite de detección se puede calcular de dos formas:

- Cuando la desviación estándar se presenta en concentraciones se calcula así:

$$LD = 3 \times \bar{S}_B \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde,

LD \rightarrow Es el límite de detección

$\bar{S}_B \rightarrow$ Es la desviación estándar de los resultados

- Cuando la desviación estándar se presenta en señal de medición del instrumento se determina así:

$$LD = \bar{y}_B + 3\bar{S}_B \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde,

$\bar{y}_B \rightarrow$ Es la lectura promedio de la señal del blanco

$S_o \rightarrow$ Es la desviación estándar de los resultados obtenidos

1.6.3.7. Límite de Cuantificación.

Basados en un nivel de confianza se puede interpretar al límite de cuantificación al valor, medida o concentración mínima del analito para un desempeño aceptable. Para calcular el límite de cuantificación se multiplica la desviación estándar por un factor establecido que generalmente es 10.

$$LQ = \bar{y}_B + 10\bar{S}_B \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde;

LQ → Es el límite de cuantificación

\bar{S}_B → Es la desviación estándar

1.6.3.8. Intervalo lineal y de trabajo.

Como su nombre lo indica es el intervalo en el cual se pueden realizar las pruebas de manera natural sin ninguna anomalía o complicación en los resultados o en el instrumento utilizado. En el límite inferior se toma el límite de cuantificación y como superior cuando el instrumento empieza a tener fallas por las altas concentraciones de analito.

La linealidad de un método aplica cuando se tiene una relación proporcional entre la concentración del analito con la respuesta en la señal del instrumento. Para conocer el intervalo de trabajo y si hay linealidad en los resultados se puede hacer un análisis gráfico con ayuda de algunos conceptos básicos de estadística y el gráfico con regresión lineal.

1.6.3.9. Reproducibilidad.

El término reproducibilidad indica el nivel de variabilidad al realizar los procedimientos de los métodos en distintos laboratorios con diferentes analistas, también se puede evaluar dicha variabilidad aplicando otros métodos diferentes pero con el fin de encontrar las mismas magnitudes de medida del analito. (ISPC, 2010, págs. 42-43).

1.6.3.10. Repetibilidad.

Para conocer el nivel de precisión de un método se da uso a la repetibilidad cuando en el mismo equipo, bajo las mismas condiciones, utilizando los mismos procesos y reactivos son

analizadas por la misma persona en lapsos de tiempos cortos la misma prueba. (Eurachem, 2016, pág. 35).

1.6.3.11. Incertidumbre.

Es usualmente conocido como el intervalo asociado con un resultado de medida que expresa el intervalo de valores que razonablemente pueden atribuirse a la cantidad que se está midiendo. (Eurachem, 2016, pág. 38).

Algunos de los componentes para hacer la medición de la incertidumbre son el muestreo, el sesgo instrumental, la calibración de equipos, las condiciones de medición entre otras. Por lo general se habla de incertidumbre estándar, la cual es calculada en base a la desviación estándar. Existen dos tipos de incertidumbre estándar:

TIPO A: Incertidumbre calculada por métodos estadísticos (normalmente por estudios de repetibilidad). (INECC-CCA, 2010, pág. 19).

TIPO B: Incertidumbre calculada por otros métodos (especificaciones del fabricante, certificados de calibración, efectos del medio ambiente, etc.) (INECC-CCA, 2010, pág. 19).

Para la evaluación de los errores tipo A se determinara la incertidumbre estándar de la media definida por la ecuación:

$$u(x_i) = \frac{S_P}{\sqrt{n}} \quad \text{Ecuación 8}$$

Dónde,

S_p → Es la desviación estándar de la medición

n → Es el número de observaciones

Para los errores tipo B se evalúan teniendo en cuenta la distribución de probabilidad a la que se refiere este valor. Así los certificados del material de referencia se evaluarán considerando una distribución normal y se empleará a la ecuación:

$$u(x_i) = \frac{U}{k} \quad \text{Ecuación 9}$$

Dónde,

U → Es la incertidumbre del certificado del material de referencia certificado

k → Es factor de cobertura del certificado

Para el caso de la incertidumbre por la resolución del equipo se aplicara una distribución rectangular y se aplicara la ecuación:

$$u(x_i) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad \text{Ecuación 10}$$

Dónde,

a → Es la resolución del equipo

Para el caso de la incertidumbre combinada se define la contribución de todas las incertidumbres estándar de las fuentes asociadas en la determinación del contenido de sal. Se aplica la siguiente ecuación:

$$u(comb) = \sqrt{\left(\frac{u(x_1)}{a}\right)^2 + \left(\frac{u(x_2)}{b}\right)^2 + \left(\frac{u(x_3)}{c}\right)^2} \quad \text{Ecuación 11}$$

Dónde,

$u(x_1), u(x_2)$ → Son las incertidumbres estándar de cada fuente

a, b, c → Son las medidas de las fuentes de incertidumbre

Además de las incertidumbres anteriores también se puede determinar una incertidumbre extendida, que es calculada por medio de la incertidumbre combinada al multiplicarla por un factor de cobertura.

El factor de cobertura asegurara estimar el valor obtenido como resultado de la medida en probabilidad en la que se encuentre el valor verdadero en nuestro caso del 95% en una distribución normal que le corresponde un factor de cobertura (k) con el valor de 2.

$$u(ext) = k \times u(comb) \quad \text{Ecuación 12}$$

Dónde,

k → Es el factor de cobertura

$u(comb)$ → Es incertidumbre combinada

1.6.3.12. Recuperación.

En algunos escritos definida como la fracción de analito que se agrega a una muestra de ensayo (fortificada o “spiked”) antes del análisis. El objetivo de la recuperación es evaluar la

eficiencia del método para detectar todo el analito presente en una muestra, permitiendo observar el rendimiento de un método.

Este parámetro está muy relacionado con las propiedades de la matriz base de la muestra y se puede estimar de la siguiente manera;

$$R = \frac{C_e - C_o}{C_a} \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde,

C_e → Es la concentración de analito de la muestra enriquecida.

C_o → Es la concentración de analito medida en la muestra sin adicionar.

C_a → Es la concentración de analito adicionado a la muestra enriquecida.

Otra forma de calcular la recuperación se hace mediante el porcentaje de recuperación, el cual consiste en el cociente de las concentraciones de un Material de Referencia Certificado y las concentraciones obtenidas al realizar las mediciones.

$$\% \text{ RECUPERACION} = \frac{C_{obs}}{C_r} \times 100 \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde,

C_o → Es la concentración de analito observada

C_r → Es la concentración real del analito

1.6.4. Herramientas de Validación.

Existen diversas herramientas que sirven para validar métodos dependiendo del plan de validación, el tiempo y la disponibilidad de recursos:

1.6.4.1. Blancos.

Una de las herramientas más útiles para evaluar la señal atribuible al analito y distinguirla de la señal atribuible a otras fuentes o causas ajenas es la utilización de un blanco de reactivos o un blanco de muestra. Los más comunes son los blancos o muestras matriz y se caracterizan porque no contienen el analito de interés y de esta manera se puede obtener una estimación más real de las interferencias que pueden aparecer en las mediciones y su posterior análisis.

1.6.4.2. Muestras de Rutina.

Las muestras de rutina son útiles ya que proporcionan información sobre precisión, interferencias, etc., que pueden aparecer durante el trabajo diario. Si se conoce adecuadamente el analito contenido en el material de ensayo, se puede realizar una evaluación del sesgo de medida. El uso de un método de referencia puede proporcionar una estimación precisa sobre el contenido del analito, aunque estos métodos no siempre están disponibles. (Eurachem, 2016, pág. 15)

1.6.4.3. Soluciones.

También se conoce con el nombre de material fortificado. Esta herramienta consiste en agregar soluciones en donde el analito ha sido adicionado en cantidades conocidas; lo cual permite incrementar la respuesta del analito medido. Cabe resaltar que el analito de control agregado no se limita solo al analito de interés sino que también se pueden adicionar otros componentes para medir el efecto de la adición. Es una herramienta muy útil a la hora de calcular el sesgo de la medición.

1.6.4.4. Materiales pre-adicionados.

Comparado con la herramienta anterior, en este caso también hay un analito pero no es adicionado como material fortificado sino que se incorpora en algún momento anterior al muestreo. Además, el analito de interés puede ser extraño y está más estrechamente ligado en la matriz. Es importante aclarar primero en qué medida puede caracterizarse el analito pre-adicionado ya que a través de los diferentes procesos químicos/físicos que se realicen pueden ocurrir pérdidas de este.

1.6.4.5. Patrones de Medida.

Los Patrones de Medida están íntimamente ligados con la calibración, la cual es una comparación entre lo que indica un equipo y su valor verdadero con base a un patrón de referencia con valor conocido. Así, también son conocidos como herramientas calibrantes relacionados con la trazabilidad metrológica; es decir, son sustancias empleadas con fines de identificación o calibración. Es una importante herramienta ya que al tener un valor de referencia viable es posible evaluar el sesgo; preferiblemente con materiales de referencias certificados con la misma matriz y en concentraciones del analito similares a las muestras reales.

1.6.4.6. Estadística.

Agrupar un conjunto de técnicas esenciales para la recopilación e interpretación de un grupo de datos obtenidos en un estudio para poder hacer comparaciones y sacar conclusiones. El análisis objetivo de datos permite deducir las características y las diferencias entre conjuntos de datos; además de la cuantificación y significación de diferentes parámetros estadísticos. Por consiguiente, los analistas deben estar familiarizados con los elementos básicos de la teoría estadística como ayuda para la evaluación de tales parámetros. Algunos parámetros característicos ya han sido descritos anteriormente en la sección de parámetros de validación.

1.6.4.6.1. Media (\bar{x}).

Más específicamente se refiere a la media aritmética y corresponde a la suma de todas las medidas dividida por el número de medidas. Su significado está en que la cantidad total de la variable (muestra) es distribuida en partes iguales entre cada observación.

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde,

$x_i \rightarrow$ cada una de las observaciones o mediciones

$n \rightarrow$ espacio muestral

1.6.4.6.2. Mediana (Me).

Es el valor del elemento intermedio cuando todos los elementos del conjunto de datos se ordenan. Es decir, se calcula ordenando los datos de menor a mayor y tomando justo el valor del medio. Cuando la población es de un número impar de valores, la mediana será justo el valor central, cuya frecuencia absoluta acumulada coincida con $\frac{n}{2}$; por el contrario, si hay un número par de valores, la mediana debe hallarse primero con base al cálculo de $\frac{n}{2}$. Su valor representa el valor de la variable de posición central en un conjunto de datos.

$$\text{Si } N_{i-1} < \frac{n}{2} \leq N_i \rightarrow Me = x_i \quad \text{Ecuación 16}$$

$$\text{Si } \frac{n}{2} = N_i \rightarrow Me = \frac{x_i + x_{i+1}}{2} \quad \text{Ecuación 17}$$

Donde,

$N \rightarrow$ frecuencia acumulada anterior y de la clase mediana.

$x \rightarrow$ cada una de las observaciones o mediciones.

1.6.4.6.3. Moda

Es el valor más frecuente del conjunto de datos; es decir, el que más se repite y que correspondería al máximo punto en el histograma. Se puede calcular tanto para variables cualitativas como cuantitativas ya que es el valor con mayor frecuencia absoluta.

1.6.4.6.4. Desviación Estándar (σ).

Es una medida de la variabilidad de los datos mucho más representativa que el intervalo (el cual es la diferencia entre el valor más bajo y el más alto). Esta desviación típica incluye todos los valores para el cálculo de la dispersión de estos. A grandes rasgos, representa la lejanía de los valores obtenidos respecto al valor promedio.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{Ecuación 18}$$

Donde,

$x_i \rightarrow$ cada una de las observaciones o mediciones.

$\bar{x} \rightarrow$ media aritmética.

$n \rightarrow$ espacio muestral

1.6.4.6.5. Coeficiente de Variación (CV).

Es conocido como la desviación estándar relativa y es otra medida de variabilidad de los datos muy común. Se expresa como porcentaje y es una medida del error relativo; es decir, una estimación del error dividida por una estimación del valor absoluto de la cantidad medida.

$$\%CV = \frac{\sigma}{\bar{x}} * 100 \quad \text{Ecuación 19}$$

Donde,

$\sigma \rightarrow$ desviación estándar.

$\bar{x} \rightarrow$ media aritmética.

1.6.4.6.6. Varianza.

Otro parámetro estadístico muy importante que caracteriza el grado de dispersión de los datos. Representa otro grado de variabilidad definido por el cuadrado de la desviación estándar.

$$S = \sigma^2 \quad \text{Ecuación 20}$$

Donde,

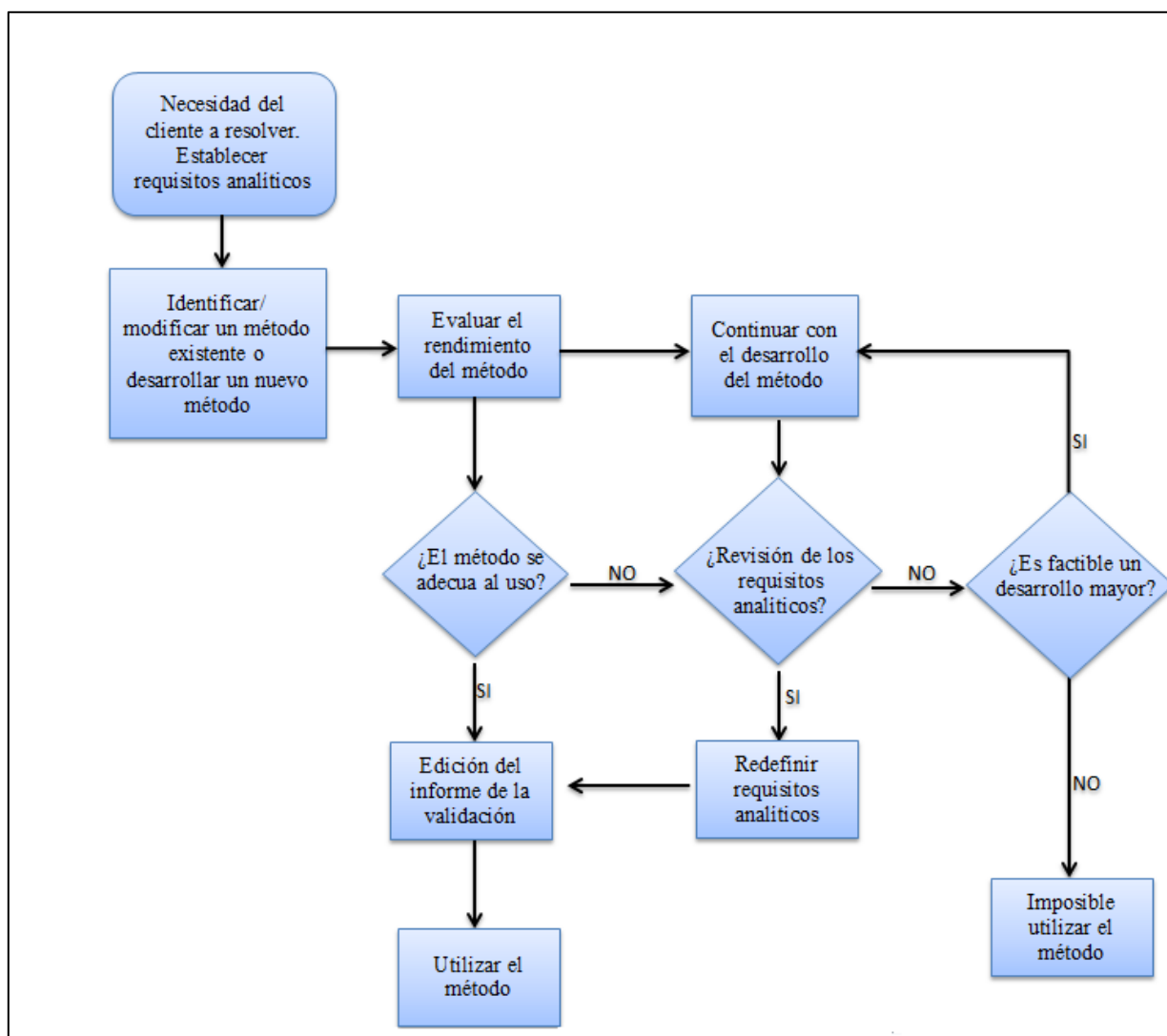
$\sigma \rightarrow$ *desviación estándar*.

1.6.5. Proceso de Validación.

El proceso de validación de métodos no solo abarca el ámbito experimental y lo incluido en el plan de validación descrito anteriormente, sino que se enfoca en el trasfondo de todo el proceso; es decir, el poder garantizar las condiciones óptimas para realizar la validación. Por consiguiente, se trata de asegurar que el estudio para determinar las características de desempeño del método está respaldado por la utilización de equipos que funcionan correctamente; además de estar debidamente calibrados y estandarizados. Adicionalmente, los analistas que llevan a cabo el procedimiento deben estar familiarizados y ser competentes en el campo de trabajo, de manera que al contar con los conocimientos suficientes sean capaces de tomar decisiones pertinentes al estudio en circunstancias que lo ameriten.

La validación es siempre un equilibrio entre costos, riesgos y posibilidades técnicas. (NTC-ISO/IEC, 2005, pág. 18). Una cuidadosa descripción analítica en el alcance del procedimiento a ser validado es una buena base para la planificación del proceso de validación. El laboratorio y los analistas deben hacerlo lo mejor posible teniendo en cuenta las diferentes limitaciones, las exigencias del cliente, la disponibilidad de herramientas, etc.

Ilustración 4. El proceso de validación de un método: desde la necesidad del cliente hasta la decisión del laboratorio sobre la idoneidad del método.



Fuente. Eurolab España. P. P. Morillas y Colaboradores. Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos- Una guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados (1ªed. 2016).

2. PARTE EXPERIMENTAL EN LA VALIDACIÓN Y EL ESTUDIO DE LAS MUESTRAS DE CRUDO DE CAMPOS REPRESENTATIVOS DEL HUILA.

2.1. Sujetos y Unidades de Análisis.

Para llevar a cabo la investigación se contó con la asesoría de Ecopetrol S.A, Parex Resources y la profesora Haydee Morales; además, se acudió a diferentes fuentes bibliográficas.

Sujetos.

- Personas que tienen experiencia en el campo de estudio. Ing. Haydee Morales Mondragón (Profesora de la Universidad Surcolombiana, coordinadora del laboratorio de Crudos y Derivados con numerosos años de experiencia en el uso de equipos para caracterización de crudos), Ing. Diana Carolina Corredor (Ingeniera Química con amplia experiencia en el área de laboratorio de producción de Parex Resources y validación de métodos).

Unidades de Análisis.

Fueron muchas las unidades de análisis para la investigación y redacción del presente proyecto. Sin embargo, a continuación se describen las más trascendentales para el desarrollo del proyecto de grado.

- Norma ASTM D3230-13, “Standard Test Method for Salts in Crude Oil (Electrometric Method)”. Con base a esta norma desarrollamos todas las pruebas experimentales al ser un método normalizado.
- Norma ISO 17025, “Requisitos generales para la competencia de laboratorios de ensayo y calibración”. Con base a esta norma y la NTC-ISO/IEC de ICONTEC se determinaron los parámetros a evaluar durante la validación del método.
- Guía de Laboratorio para la validación de métodos de Eurachem, “La Adecuación al Uso de los Métodos Analíticos”. Esta completa guía fue esencial para plantear el plan y el informe de validación.
- Cuarta edición del libro de James N. Miller y Jane C. Miller, “Estadística y Quimiometría para Química Analítica”. Prentice Hall. Este libro ha sido fundamental para aclarar y aplicar los diferentes parámetros estadísticos medidos; además de la realización de la curva de calibración ajustando valores anómalos y determinando un criterio de aceptabilidad de los resultados experimentales obtenidos.

2.2. Instrumentos y Materiales.

Tabla 3. Instrumentos utilizados en la metodología.

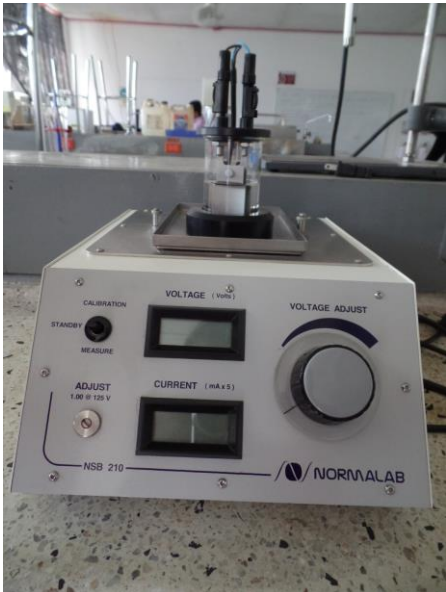
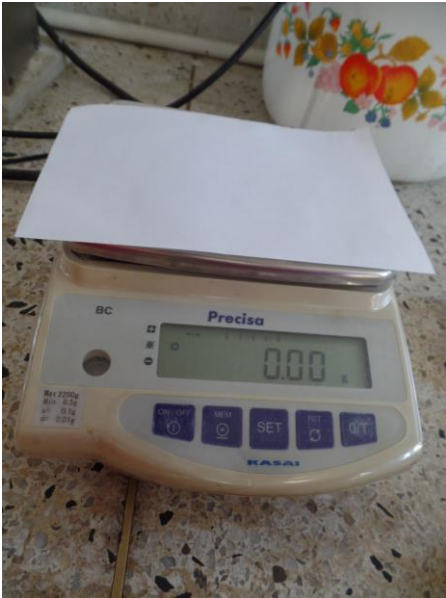
Equipo	Descripción	Imagen
Potenciómetro	<p>“Salts in Crude Oil Analyzer” NSB 210 / ref. 942287 pf NORMALAB Nannine- Belgium</p> <p>SN: 100637009</p> <p>115V-5A- 50-60 Hz #4828701</p>	
Balanza Analítica	<p>Balzana Precisa Instruments AG</p> <p>CH-8953 Dietikon. KASAI.</p> <p>Series 260 TYP: BC2200C S/N066830151</p> <p>Máx 2200g</p> <p>Min 0.5g</p>	

Tabla 3 (Continuación).

<p>Ultra-turrax</p>	<p>Homogenizador</p> <p>Dispensador altas T 25 Digital Ultra turrax MOD T25</p> <p>IKA ® T25 digital ULTRA-TURRAX®</p> <p>1/min x 1000</p>	
<p>Baño de María</p>	<p>Baño de María para tubos tipo Zanahoria “memmert” 854 Schwabach</p>	
<p>Cabina de Extracción</p>	<p>Extractor CEX 200 (Cabina Extractora de Gases y Humos) Estándar.</p> <p>C4 Control de Contaminación Ltda. Modelo CEX 200. Serie 100806, Voltaje 220V.</p>	

Tabla 4. Materiales utilizados en la Metodología.

Elemento	Descripción
A. Beaker 600 ml	Beaker BRIXCO de 600 ml utilizados para muestreo de crudo, acumulación de residuos.
B. Beaker 100 ml	Beaker BRIXCO 100 ml utilizados para muestreo de aceite mineral y crudo.
C. Beaker 100 ml	Beaker de prueba KIMAX® KIMBLE de 100 ml N° 14020 con uso exclusivo para preparación de mezcla de para el potenciómetro tanto durante la calibración como durante la medición.
D. Probeta 10 ml	Probeta de 10 ml Brand Eterna (Silber Brand) Duran Germany. 10:0, 2 ml. 20°C ± 0,15 ml utilizada para medir los 10 ml de crudo en el procedimiento de medición antes de verterlos al beaker de prueba KIMAX® KIMBLE.
E. Pipeta 1 ml	Pipeta BRAND ISO 835 (Blau Brand) Eterna. 1± 0,07 ml utilizada para medir los volúmenes equivalentes de mezcla diluida de sales para 1 PTB y 3 PTB.
F. Pipeta 2 ml	Pipeta MC BRIXCO Ex 20°C de 2ml utilizada para medir volúmenes equivalentes de mezcla diluida de sales para 5 PTB.
G. Pipeta 5ml	Pipeta MC BRIXCO Ex 20°C de 2ml utilizada para medir volúmenes equivalentes de mezcla diluida de sales para 10 PTB y 16 PTB.
H. Pipeta 10 ml	Pipeta BRAND ISO 835 (Blau Brand) AS Ex+5s 20°C Germany Grado B de 100± 0,05 ml utilizada para medir volúmenes equivalentes de mezcla diluida de sales para 21 PTB y 40 PTB.

Tabla 4. (Continuación)

I. Pipeta 25 ml	Pipetas LMS Germany Grado B 25 0,11±0,2 ml DIN Ex 20°C utilizadas para la medición del xileno y del solvente mezclado de alcoholes.
J. Agitador	Agitador manual para homogeneizar las muestras de crudo demasiado viscosas.
K. Beaker potenciómetro 10ml	Beaker de 100 ml Normalab exclusivo para calibración del equipo con xileno.
L. Termómetro.	Termómetro ASTM 9C-85. KESSLER USA 619706 57 MM I MM. Escala de -5°C a 110°C utilizado para medir la temperatura ambiente y de realización de calibración y medición.
M. Pipeteador.	Pipette Controller PH01-14-1 Cat # PH01-R SN N°: GI618608 Accumax Pipet Help TUV NORD ISO 9001 utilizado para controlar de manera precisa y efectiva los volúmenes de succión y depositación respectivos.
N. Balones aforados 100 ml	Balones Boro3,3 LMS Germany NS 12/21 100 ml ±0,1 in 20°C ISO grado A y NS12 Superior MARIENFELD Germany 100 ml±0,1 in 20°C utilizados para preparar las tres soluciones individuales de sales según la norma y la mezcla concentrada de sales.
O. Balón aforado 1000 ml	Balón aforado VIDRIEQUIPOS 1000 ml ±0,8 at 20°C.

Tabla 4. (Continuación)

Evidencia Fotográfica de elementos utilizados:

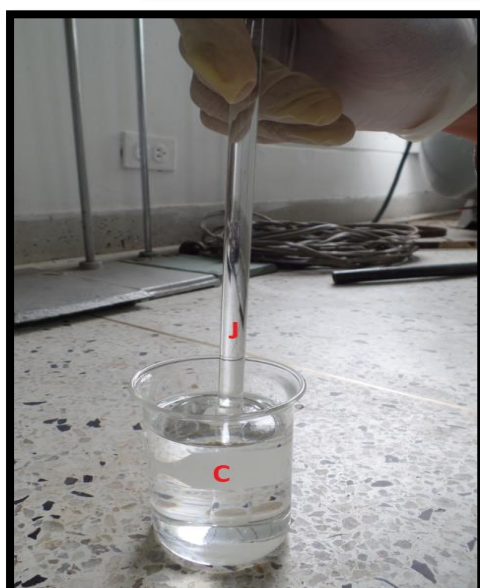
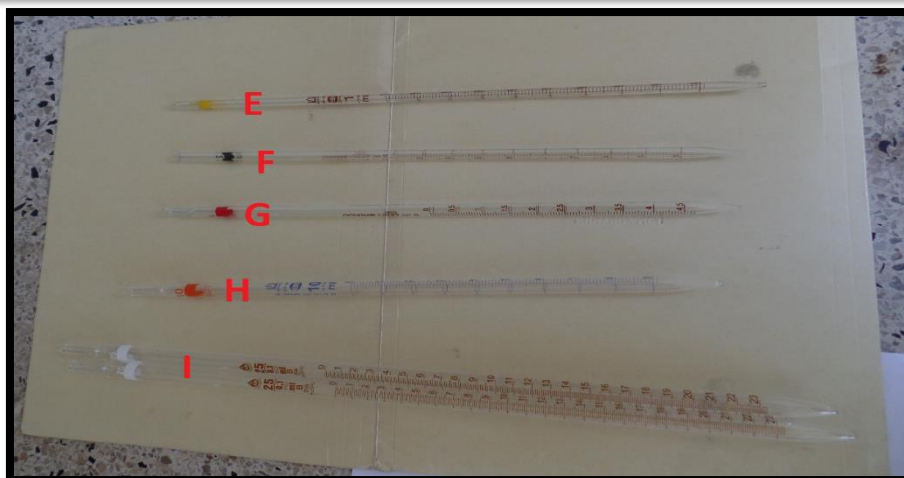
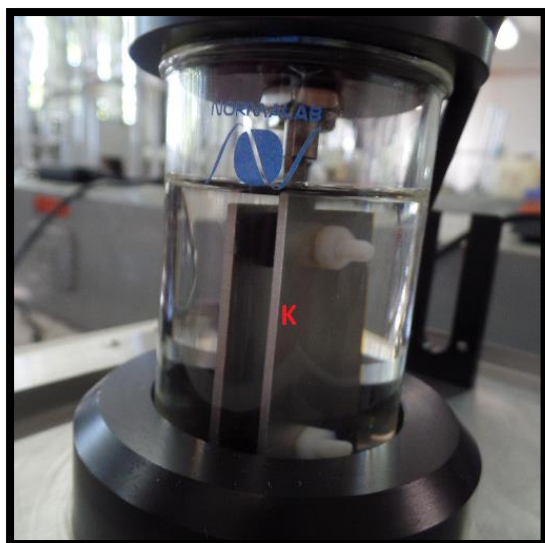


Tabla 4. (Continuación)



2.3. Reactivos.

Tabla 5 Reactivos Utilizados en la Metodología.

Reactivo	Descripción
Xileno	Xileno, 98,5% Mezcla de Isómeros C_8H_{10} . M=106,17g/mol. Applichem- Panreac ITW Companies. Lot: 0000480100. Retest Date: 02/2020.
Solvente Mezclado de Alcoholes.	Mezcla de Solvente (Sales en Crudo ASTM) Chemi. Referencia 4000ml MCLAS-4000. Contenido: Metanol (CH_4O) P.M 32,04 g/mol CAS: 67-56-1, Butanol ($C_4H_{10}O$) P.M 74,12g/mol CAS: 71-36-3.
Aceite Mineral	Aceite Mineral (Cristal) USP Productos Químicos. D. T. Henry Mogollón Reg No. 01168491805940720 CNQFC. Res. Invima 243630 de 30/09/99.
Crudo	Muestras de crudo condiciones de batería o venta.
Agua Destilada	Obtenida del laboratorio de Suelos de la Facultad proveniente de destilador.
Cloruro de Sodio	Sodio Cloruro para análisis NaCl R-A Chemicals 500g. P.M= 40.00 CAS: [1310-73-2]. N° 340801. Riqueza Mínima (Arg.) 99,0%
Cloruro de Calcio	Calcio Cloruro dihidratado, polvo, para análisis, Scharlau Chemie S.A. ISO 9001 registered, 1Kg. CA0194. ACS. $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, M=147,02
Cloruro de Magnesio.	Cloruro de Magnesio hexahidratado para análisis E Merck. N° 5833, 1Kg. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, M=203,30 g/mol. Riqueza Mínima 99,0-102,0%.

Tabla 5 (Continuación)

Material de Referencia del proveedor del equipo.	Disponibilidad de soluciones estándar a ciertas concentraciones de cloruros con la misma matriz de las soluciones estándar preparadas en el laboratorio pero provenientes del proveedor.
--	--

2.4. Procedimiento.

2.4.1. Alcance

Se hace una validación parcial del método normalizado establecido por la ASTM D3230-13 cuyo analito es el contenido de cloruros y elementos conductivos en el crudo.

Se busca alcanzar los requerimientos de calidad que todo laboratorio debe tener para demostrar que tiene la competencia técnica para validar los métodos de ensayo o calibración; en este caso el método electrométrico denominado prueba estándar para la determinación de sales en el crudo y así confirmar que el método puede aplicarse correctamente para obtener resultados confiables en el laboratorio de crudos y derivados, con el potenciómetro NSB-210 y los analistas competentes.

2.4.2. Diseño Experimental.

Se realiza el análisis de la determinación de sales en el crudo a una temperatura de $28^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$ ya que es la temperatura ambiente y de calibración. La etapa de calibración se realiza durante dos semanas en horarios de 08:00 a 12:00 y de 14:00 a 18:00 para sacar un máximo provecho de la luz diurna y además se lleva a cabo durante el mes de Julio debido a la disponibilidad del laboratorio antes del inicio de clases del segundo semestre académico del 2016. Se espera llevar a cabo 10 repeticiones diarias para cada concentración establecida con el fin de tener igualdad de condiciones ambientales y operacionales. Posteriormente, se evaluarían crudos con diferentes características de viscosidad y se desarrollan 5 repeticiones por cada muestra. El anterior procedimiento experimental permite evaluar la repetibilidad del método; además de la estimación de su precisión.

Las muestras a analizar inicialmente consisten de las soluciones patrón para la construcción de la curva de calibración y posteriormente, una vez tenida la referencia de comparación, se mide la salinidad de muestras de crudo de Ecopetrol en el Huila, además de otras muestras de la operadora Parex Resources. Adicionalmente, el blanco matriz utilizado es aceite mineral

debido a su neutralidad. Los demás reactivos y sus respectivas proporciones se utilizarán exactamente como estipula la norma.

También se analizaron siete muestras de crudo adquiridas de los campos petroleros Palogrande-Cebú-Brisas, Los Mangos, Tempranillo, Tenay-Tenax y Cretáceo; y las estaciones Monal y Satélite.

El único lugar de trabajo experimental será el laboratorio de crudos y derivados de la Universidad Surcolombiana.

Tabla 6. Diseño experimental y estadístico del ensayo.

<p>Diseño experimental</p>	<p>Condiciones de Repetibilidad:</p> <p>Se realiza la determinación del contenido de Sal en aceite neutro, con seis niveles de concentración (seis volúmenes de mezcla de sales diluida adicionadas al aceite), 10 veces por cada nivel.</p> <p>Se realiza la determinación del contenido de Sal en el crudo, 5 veces por cada muestra.</p> <p>Veracidad:</p> <p>Se hace el proceso para determinar el porcentaje de recuperación a partir de los materiales de referencia, seguidamente la desviación estándar de la veracidad y su coeficiente de variación.</p>
<p>Muestras</p>	<p>Materiales de Referencia Internos: Siete niveles de concentración:</p> <ul style="list-style-type: none"> • 1 blanco reactivo (0 PTB) • 2 bajos (1 PTB y 3 PTB) • 3 medios (5 PTB, 10 PTB y 16 PTB) • 2 altos (21 PTB y 40 PTB) <p>Materiales de Referencia Proveedor: (Normal Lab). Niveles de concentración: 0 PTB, 1 PTB, 5 PTB Y 21 PTB.</p> <p>Muestras de crudo: 7 muestras en condiciones de venta (concentraciones esperadas < 16PTB).</p>

Tabla 6 (Continuación)

Procesamiento	Se realiza la tabulación de los datos obtenidos para los diferentes voltajes de medición para cada nivel en las condiciones propuestas de repetibilidad.
Tratamiento estadístico	Análisis de varianza simple de los resultados obtenidos para la obtención de la precisión por cada nivel de concentración. Obtención del intervalo de trabajo y el análisis de incertidumbre.

2.4.3. Elección de Parámetros de Validación y Fijación de Objetivos.

Los parámetros de desempeño a evaluar son:

- Linealidad.
- Límite de Detección.
- Límite de Cuantificación.
- Veracidad.
- Repetibilidad.

Los criterios de aceptabilidad establecidos son:

PARÁMETRO	CRITERIO DE ACEPTABILIDAD
Linealidad	$R^2 > 0.99$
Límite de Detección	Límite de detección al menos 20% por debajo del límite de cuantificación en unidades de corriente (respuesta del potenciómetro).
Veracidad	Recuperación: Si el %R se encuentra dentro del rango de %R 95%-105% para el nivel de fortificación realizado (Ca); es aceptable.
Criterio de aceptabilidad de Horwitz para precisión de Repetibilidad	$CV_r\% \text{ obtenido debe ser } < (CV_h\%/2)$

Los analistas responsables de realizar las pruebas analíticas son:

- Miguel Angel Ballesteros Suaza.
- Julio Cesar Camacho Martínez.
- Directora del proyecto, Prof. Haydee Morales Mondragón.

2.4.4. Procedimiento de Calibración.

La calibración se llevó a cabo utilizando aceite mineral como aceite neutro, un solvente mezclado de alcoholes prefabricado cuya composición es 63% de 1-butanol y 37% metanol; además de tres mezclas concentradas de cloruros según especificaciones de la norma ASTM D3230-13 y algunas equivalencias.

Cuantificación y equivalencia de cloruros.

Aproximadamente 1.32 g de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 24.7 ml de agua destilada; disueltos en el solvente mezclado de alcoholes hasta la marquilla de un balón aforado de 100 ml.

Aproximadamente 2.14 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 23.9 ml de agua destilada; disueltos en el solvente mezclado de alcoholes hasta la marquilla de un balón aforado de 100 ml.

Aproximadamente 1 g de $NaCl$, 25 ml de agua destilada; disueltos en el solvente mezclado de alcoholes hasta la marquilla de un balón aforado de 100 ml.

Preparación de soluciones concentradas.

Posteriormente se preparó una solución concentrada de cloruros en proporciones 10:20:70 como especifica la norma y en el orden de cloruros descrito en la lista anterior (10% $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 20% $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ y 70% $NaCl$).

Preparación de solución diluida.

Se preparó una solución diluida de sales al transferir 10 ml de la solución concentrada a un balón aforado de 1000 ml y disolverla hasta la marquilla con solvente mezclado de alcoholes.

Preparación y medición del blanco.

- 1) Comprobar que el interruptor de seguridad de la parte trasera está en posición “normal”.
- 2) Conectar el equipo a una fuente de energía de 110V.
- 3) Poner el interruptor principal de encendido en modo “on”.
- 4) Asegurarse de que el equipo se encuentra calibrado cuando el interruptor de selección esté en modo “calibration” ya que la corriente debería ser de $1\text{ mA} \times 5$ a 125 V de voltaje.
- 5) Registrar la temperatura base de la calibración.
- 6) Comprobar que los electrodos estén correctamente conectados a sus respectivos terminales en el panel trasero del equipo.
- 7) Verter en un beaker de prueba 15 ml de xileno previamente medidos en una pipeta de aforada con dicho volumen.
- 8) Medir 10 ml de aceite neutro en una probeta de dicho volumen y verterlo en el beaker de prueba.
- 9) Medir aproximadamente 25 ml de xileno en una pipeta y enjuagar la probeta del paso anterior hasta que quede libre de aceite; y luego depositar en el beaker de prueba hasta completar 50 ml de solución.
- 10) Agitar la solución en el ultra-turrax durante 1 minuto .
- 11) Completar los 100 ml del beaker de prueba con el solvente mezclado de alcoholes.
- 12) Agitar la solución en el ultra-turrax durante 30 segundos .
- 13) Dejar reposar durante 5 minutos y colocar el beaker con la solución a analizar en el compartimiento del potenciómetro.
- 14) Ubicar los electrodos en el beaker que contiene la solución a analizar.
- 15) Usar el botón de ajuste de voltaje, configurándolo a valores de 25V , 50V , 125V , 200V y 250V en el display de voltaje.
- 16) Leer la corriente obtenida en el display de corriente.
- 17) Liberar el interruptor de selección para volver al modo “standby”.
- 18) Poner el interruptor principal de encendido en modo “off”.
- 19) Retirar los electrodos de la solución, enjuagar con xileno, seguido de nafta; y permitir su secado.

Nota: Cuando la lectura de corriente de los electrodos sea mayor a 0.25 mA a 125 V ac ; es muy probable que alguna impureza conductiva como el agua está presente y debe eliminarse antes de que la calibración pueda ser completada. De ser así, volver al paso 1 del procedimiento anterior.

Preparación y medición de las soluciones patrón con concentraciones conocidas de sales.

Una vez preparada la solución final diluida de sales, se utilizaron diferentes volúmenes equivalentes a diferentes concentraciones de sales para llevar a cabo el procedimiento según el ítem 10 de la norma mencionada anteriormente y así construir la curva de calibración mediante repetibilidad de mediciones específicas. El procedimiento a seguir fue el siguiente:

- 1) Comprobar que el interruptor de seguridad de la parte trasera está en posición “normal”.
- 2) Conectar el equipo a una fuente de energía de 110V.
- 3) Poner el interruptor principal de encendido en modo “on”.
- 4) Asegurarse de que el equipo se encuentra calibrado cuando el interruptor de selección esté en modo “calibration” ya que la corriente debería ser de $1\text{ mA} \times 5$ a 125 V de voltaje.
- 5) Registrar la temperatura base de la calibración.
- 6) Comprobar que los electrodos estén correctamente conectados a sus respectivos terminales en el panel trasero del equipo.
- 7) Verter en un beaker de prueba 15 ml de xileno previamente medidos en una pipeta de aforada con dicho volumen.
- 8) Medir 10 ml de aceite neutro en una probeta de dicho volumen y verterlo en el beaker de prueba.
- 9) Medir aproximadamente 25 ml de xileno en una pipeta y enjuagar la probeta del paso anterior hasta que quede libre de aceite; y luego depositar en el beaker de prueba hasta completar 50 ml de solución.
- 10) Agitar la solución en el ultra-turrax durante 1 minuto .
- 11) Adicionar un volumen de la solución diluida de sales de acuerdo al Anexo 2.
- 12) Completar los 100 ml del beaker de prueba con el solvente mezclado de alcoholes.
- 13) Agitar la solución en el ultra-turrax durante 30 segundos .
- 14) Dejar reposar durante 5 minutos y colocar el beaker con la solución a analizar en el compartimiento del potenciómetro.
- 15) Ubicar los electrodos en el beaker que contiene la solución a analizar.
- 16) Usar el botón de ajuste de voltaje, configurándolo a valores de 25V, 50V, 125V, 200V y 250V en el display de voltaje.
- 17) Leer la corriente obtenida en el display de corriente.
- 18) Liberar el interruptor de selección para volver al modo “standby”.
- 19) Poner el interruptor principal de encendido en modo “off”.
- 20) Retirar los electrodos de la solución, enjuagar con xileno, seguido de nafta; y permitir su secado.

2.4.5. Procedimiento de Medición.

- 1) Comprobar que el interruptor de seguridad de la parte trasera está en posición “normal”.
- 2) Conectar el equipo a una fuente de energía de 110V.
- 3) Poner el interruptor principal de encendido en modo “on”.
- 4) Asegurarse de que el equipo se encuentra calibrado cuando el interruptor de selección esté en modo “calibration” ya que la corriente debería ser de $1\text{ mA} \times 5$ a 125 V de voltaje.
- 5) Comprobar que la temperatura se encuentra en un rango de $\pm 3^\circ\text{C}$ de la temperatura a la cual se hizo la calibración (en este caso ha sido de 28°C).
- 6) Comprobar que los electrodos estén correctamente conectados a sus respectivos terminales en el panel trasero del equipo.
- 7) Verter en un beaker de prueba 15 ml de xileno previamente medidos en una pipeta de aforada con dicho volumen.
- 8) Calentar ligeramente la muestra y/o agitar vigorosamente la muestra de crudo a analizar de ser necesario para un vertimiento más manejable teniendo en cuenta el rango de variación de temperatura permitido (**opcional**).
- 9) Medir 10 ml de crudo previamente agitado en una probeta de dicho volumen y verterlo en el beaker de prueba.
- 10) Medir aproximadamente 25 ml de xileno en una pipeta y enjuagar la probeta del paso anterior hasta que quede libre de crudo; y luego depositar en el beaker de prueba hasta completar 50 ml de solución.
- 11) Agitar la solución en el ultra-turrax durante 1 minuto .
- 12) Completar los 100 ml del beaker de prueba con el solvente mezclado de alcoholes.
- 13) Agitar la solución en el ultra-turrax durante 30 segundos .
- 14) Dejar reposar durante 5 minutos y colocar el beaker con la solución a analizar en el compartimiento del potenciómetro.
- 15) Ubicar los electrodos en el beaker que contiene la solución a analizar.
- 16) Usar el botón de ajuste de voltaje, configurándolo a valores de 25V, 50V, 125V, 200V y 250V en el display de voltaje.
- 17) Leer la corriente obtenida en el display de corriente.
- 18) Liberar el interruptor de selección para volver al modo “standby”.
- 19) Poner el interruptor principal de encendido en modo “off”.
- 20) Retirar los electrodos de la solución, enjuagar con xileno, seguido de nafta; y permitir su secado.

Nota: Debido a los vapores generados principalmente por el xilol y el solvente mezclado de alcoholes, es necesario el uso de elementos de protección personal tales como guantes, bata y protector de rostro. Además, se recomienda ubicar el potenciómetro dentro de la cabina de aislamiento donde estos vapores son absorbidos y así lograr evitar la contaminación del ambiente en el laboratorio por estos volátiles.

2.4.6. Datos Experimentales.

2.4.6.1. Datos experimentales de las soluciones estándar para la calibración.

Tabla 7. Lecturas de corriente para los voltajes establecidos del blanco y las soluciones patrón.

CONCENTRACION (PTB)	VOLTAJE (voltios)	CORRIENTE (mA \times 5)									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0 PTB	25	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	50	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03
	125	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
	200	0,11	0,11	0,13	0,13	0,15	0,12	0,12	0,11	0,11	0,12
	250	0,14	0,14	0,17	0,16	0,18	0,16	0,15	0,14	0,14	0,15
1.0 PTB	25	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
	50	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
	125	0,16	0,16	0,15	0,16	0,15	0,15	0,15	0,15	0,14	0,14
	200	0,26	0,25	0,25	0,25	0,25	0,24	0,24	0,24	0,23	0,23
	250	0,32	0,31	0,3	0,31	0,31	0,3	0,29	0,29	0,29	0,28
3.0 PTB	25	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
	50	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
	125	0,34	0,33	0,33	0,33	0,32	0,33	0,33	0,32	0,33	0,32
	200	0,54	0,54	0,53	0,53	0,52	0,53	0,53	0,52	0,52	0,51
	250	0,68	0,67	0,66	0,66	0,65	0,66	0,66	0,65	0,66	0,64
5.0 PTB	25	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
	50	0,18	0,19	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
	125	0,46	0,46	0,46	0,46	0,45	0,46	0,45	0,46	0,46	0,44
	200	0,74	0,75	0,74	0,73	0,72	0,73	0,72	0,74	0,73	0,71
	250	0,93	0,95	0,93	0,92	0,9	0,92	0,91	0,93	0,92	0,89
10.0 PTB	25	0,16	0,16	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16
	50	0,32	0,32	0,32	0,31	0,31	0,31	0,33	0,33	0,32	0,32
	125	0,8	0,8	0,8	0,79	0,79	0,78	0,83	0,83	0,81	0,8
	200	1,28	1,28	1,28	1,27	1,27	1,25	1,33	1,32	1,3	1,28
	250	1,62	1,61	1,6	1,59	1,59	1,58	1,67	1,65	1,63	1,6
16.0 PTB	25	0,22	0,21	0,22	0,21	0,21	0,22	0,22	0,21	0,22	0,21
	50	0,44	0,44	0,44	0,44	0,43	0,45	0,44	0,44	0,44	0,43
	125	1,11	1,11	1,13	1,09	1,08	1,14	1,12	1,12	1,11	1,09
	200	1,78	1,79	1,8	1,76	1,73	1,82	1,8	1,79	1,77	1,75
	250	2,23	2,25	2,26	2,21	2,17	2,29	2,25	2,24	2,22	2,2

Tabla 7 (Continuación)

CONCENTRACION (PTB)	VOLTAJE (voltios)	CORRIENTE (mAx5)									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
21 PTB	25	0,28	0,27	0,28	0,27	0,28	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
	50	0,56	0,55	0,56	0,55	0,56	0,55	0,56	0,57	0,55	0,55
	125	1,42	1,38	1,42	1,38	1,42	1,39	1,4	1,42	1,39	1,38
	200	2,28	2,2	2,27	2,21	2,28	2,22	2,25	2,28	2,23	2,21
	250	2,87	2,78	2,83	2,77	2,86	2,78	2,82	2,86	2,79	2,78

Fuente. Autores.

2.4.6.2. Datos experimentales de las muestras de crudo para el estudio de salinidad en el Huila.

Tabla 8. Lecturas de corriente a los diferentes voltajes para las muestras de crudo.

Muestra	VOLTAJE (voltios)	CORRIENTE (mAx5)				
		1	2	3	4	5
Tempranillo	25	0,08	0,09	0,09	0,07	0,08
	50	0,16	0,18	0,18	0,15	0,16
	125	0,41	0,44	0,45	0,38	0,40
	200	0,66	0,70	0,71	0,61	0,64
	250	0,83	0,88	0,89	0,77	0,80
Monal	25	0,23	0,24	0,23	0,23	0,22
	50	0,48	0,48	0,47	0,47	0,46
	125	1,21	1,22	1,18	1,18	1,15
	200	1,94	1,96	1,90	1,90	1,85
	250	2,43	2,45	2,38	2,38	2,32
Satélite	25	0,15	0,15	0,14	0,14	0,15
	50	0,30	0,30	0,29	0,28	0,30
	125	0,76	0,75	0,73	0,72	0,75
	200	1,22	1,21	1,17	1,16	1,21
	250	1,54	1,51	1,47	1,46	1,52
Tenay-Tenax	25	0,10	0,10	0,10	0,09	0,10
	50	0,21	0,20	0,21	0,19	0,21
	125	0,54	0,50	0,52	0,48	0,54
	200	0,87	0,79	0,83	0,77	0,87
	250	1,09	0,99	1,04	0,97	1,08

Tabla 8. (Continuación)

Muestra	VOLTAJE (voltios)	CORRIENTE (mAx5)				
		1	2	3	4	5
Cretáceo	25	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
	50	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
	125	0,82	0,84	0,84	0,85	0,82
	200	1,34	1,37	1,36	1,36	1,33
	250	1,68	1,73	1,71	1,71	1,67
Los Mangos	25	0,11	0,1	0,1	0,12	0,11
	50	0,21	0,21	0,21	0,19	0,21
	125	0,53	0,52	0,52	0,54	0,52
	200	0,85	0,83	0,84	0,82	0,84
	250	1,06	1,04	1,05	1,07	1,04
Palogrande+Cebú+Brisas.	25	0,16	0,15	0,15	0,14	0,15
	50	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31
	125	0,79	0,78	0,79	0,81	0,78
	200	1,28	1,28	1,28	1,27	1,28
	250	1,61	1,6	1,6	1,58	1,59

Fuente. Autores.

Tabla 9. Lecturas de corriente a los diferentes voltajes para los materiales de referencia aportados por la compañía fabricante del equipo. (Norma Lab).

Material de referencia	Voltaje (Voltios)	Corriente (mA)	
		1	2
0 PTB	25	0,08	0,07
	50	0,18	0,15
	125	0,45	0,4
	200	0,72	0,7
	250	0,89	0,88
1PTB	25	0,1	0,11
	50	0,21	0,21
	125	0,51	0,54
	200	0,83	0,86
	250	1,05	1,07
5 PTB	25	0,17	0,17
	50	0,34	0,34
	125	0,8	0,79
	200	1,4	1,36

Tabla 9 (Continuación)

Material de referencia	Voltaje (Voltios)	Corriente (mA)	
		1	2
5 PTB	250	1,76	1,72
21 PTB	25	0,36	0,35
	50	0,72	0,72
	125	1,82	1,82
	200	2,92	2,93
	250	3,67	3,68

Fuente. Autores.

3. CÁLCULOS

Una vez terminada la parte experimental con la obtención de los datos y lecturas experimentales, en este capítulo se procede a realizar el tratamiento estadístico, en primer lugar se realiza el tratamiento estadístico para realizar las curvas de calibración y posteriormente el proceso estadístico para determinar la veracidad, repetibilidad y porcentaje de recuperación. Por último se determina la incertidumbre de método.

3.1. Tratamiento estadístico de las curvas de calibración.

La finalidad del tratamiento estadístico de las curvas de calibración es determinar la linealidad de estas, con la determinación de la pendiente, ordenada al origen y el error tipo de la curva de calibración.

En la Tabla 10 se muestran los datos experimentales obtenidos para el voltaje de 125V con la medición de la corriente de las distintas concentraciones realizadas. Adicionalmente, se grafican las curvas para cada voltaje, las cuales están en las Gráficas 2, 3, 4 y 5; que corresponden a los voltajes de 25V, 50V, 200V y 250V respectivamente y se evidencian en el Anexo 5.

Para determinar la linealidad se aplicaron ciertos conceptos adicionales de rectas de regresión ponderadas que son usados generalmente cuando el error en un cálculo de regresión es igualmente proporcional al aumento de la concentración del analito (Miller, 2002, pág. 136). Por lo mencionado anteriormente se realizan los cálculos con regresión ponderada y no ponderada.

Tabla 10. Lecturas de corriente a 125 V del blanco y las soluciones patrón.

Corriente (mA \times 5) a 125V						
0 PTB	1 PTB	3 PTB	5 PTB	10 PTB	16 PTB	21 PTB
0,07	0,16	0,34	0,46	0,80	1,11	1,42
0,07	0,16	0,33	0,46	0,80	1,11	1,38
0,08	0,15	0,33	0,46	0,80	1,13	1,42
0,08	0,16	0,33	0,46	0,79	1,09	1,38
0,08	0,15	0,32	0,45	0,79	1,08	1,42
0,07	0,15	0,33	0,46	0,78	1,14	1,39
0,07	0,15	0,33	0,45	0,83	1,12	1,40
0,07	0,15	0,32	0,46	0,83	1,12	1,42
0,07	0,14	0,33	0,46	0,81	1,11	1,39
0,07	0,14	0,32	0,44	0,80	1,09	1,38

Fuente. Autores.

3.1.1. Regresión simple o no ponderada.

3.1.1.1. Determinación de parámetros estadísticos básicos.

Inicialmente calculamos la media o promedio de las 10 repeticiones para el blanco lo cual permitirá corregir la corriente a 125 V:

- Para 0 PTB

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = \frac{(0.07 + 0.07 + 0.08 + 0.08 + 0.08 + 0.07 + 0.07 + 0.07 + 0.07 + 0.07)}{10} \\ = 0.073 \text{ mA}$$

Posteriormente calculamos la media o promedio de las 10 repeticiones para cada concentración a 125 V:

- Para 1 PTB

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = \frac{(0.16 + 0.16 + 0.15 + 0.16 + 0.15 + 0.15 + 0.15 + 0.15 + 0.14 + 0.14)}{10} \\ = 0.151 \text{ mA}$$

- Para 3 PTB

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = \frac{(0.34 + 0.33 + 0.33 + 0.33 + 0.32 + 0.33 + 0.33 + 0.32 + 0.33 + 0.32)}{10} \\ = 0.328 \text{ mA}$$

- Para 5 PTB

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = \frac{(0.46 + 0.46 + 0.46 + 0.46 + 0.45 + 0.46 + 0.45 + 0.46 + 0.46 + 0.44)}{10} \\ = 0.456 \text{ mA}$$

- Para 10 PTB

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = \frac{(0.8 + 0.8 + 0.8 + 0.79 + 0.79 + 0.78 + 0.83 + 0.83 + 0.81 + 0.8)}{10} \\ = 0.803 \text{ mA}$$

- Para 16 PTB

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = \frac{(1.11 + 1.11 + 1.13 + 1.09 + 1.08 + 1.14 + 1.12 + 1.12 + 1.11 + 1.09)}{10} = 1.11 \text{ mA}$$

- Para 21 PTB

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = \frac{(1.42 + 1.38 + 1.42 + 1.38 + 1.42 + 1.39 + 1.4 + 1.42 + 1.39 + 1.38)}{10} = 1.4 \text{ mA}$$

Tabla 11. Señal promedio corregida del instrumento para cada concentración estándar a 125 V.

	Concentración PTB (x_i)	Corriente promedio medición mAx5	Corriente corregida mAx5 (y_i)
	1	0,151	0,078
	3	0,328	0,255
	5	0,456	0,383
	10	0,803	0,730
	16	1,110	1,037
	21	1,400	1,327
PROMEDIO	(\bar{x})=9,333	-	(\bar{y})=0,635

Fuente. Autores.

Adicionalmente, se deben calcular otros parámetros que se resumen en la siguiente tabla estructurada para la posterior determinación de la linealidad:

Tabla 12. Cálculo y Sumatoria de parámetros para llevar a cabo la linealidad simple.

	x_i^2	$y_i - \bar{y}_i$	$(y_i - \bar{y}_i)^2$	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$	$(x_i - \bar{x}_i) * (y_i - \bar{y}_i)$
	1	-0,557	0,310	-8,333	69,444	4,642
	9	-0,38	0,144	-6,333	40,111	2,407
	25	-0,252	0,064	-4,333	18,778	1,092
	100	0,095	0,009	0,667	0,444	0,063
	256	0,402	0,162	6,667	44,444	2,680
	441	0,692	0,479	11,667	136,111	8,073
$\sum i$	832	0	1,168	0	309,333	18,957

Fuente. Autores.

3.1.1.2. Determinación de la pendiente.

$$b = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{Ecuación 21}$$

$$b = \frac{18,957}{309,333} = 0,0613$$

3.1.1.3. Determinación de la ordenada al origen.

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad \text{Ecuación 22}$$

$$a = 0,635 - (0,0613)(9,333)$$

$$a = 0,0630$$

Por lo tanto la recta que mejor se ajusta por **regresión simple o no ponderada** tiene la forma de **$y = 0,0613x + 0,0630$** .

3.1.1.4. Determinación del coeficiente de correlación momento-producto.

$$r = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\{[\sum_i (x_i - \bar{x})^2][\sum_i (y_i - \bar{y})^2]\}^{1/2}} \quad \text{Ecuación 23}$$

$$r = \frac{18,957}{\sqrt{(309,333)(1,168)}}$$

$$r = 0,9975$$

3.1.1.5. Determinación del error.

Luego de hallar la curva que mejor se ajusta cuya ecuación es $y = 0,0613x + 0,0630$, es también muy importante calcular el error asociado a la pendiente, la ordenada y el error global. Para ello, primero que todo es necesario calcular los siguientes parámetros adicionales que se basan en la ecuación lineal calculada en la sección anterior; más específicamente el parámetro \hat{y}_i , que se refiere al valor de corriente obtenido al reemplazar los valores estándares de salinidad utilizados durante la calibración en la ecuación mencionada:

$$\hat{y}_i = 0,0613x_i + 0,0630 \quad \text{Ecuación 24}$$

Tabla 13. Cálculo y Sumatoria de parámetros adicionales para determinar erro de linealidad simple.

	\hat{y}_i	$ y_i - \hat{y}_i $	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
	0,1243	0,0463	0,0021
	0,2469	0,0081	6,6E-05
	0,3694	0,0136	0,0002
	0,6759	0,0541	0,0029
	1,0436	0,0066	4,3E-05
	1,3500	0,0230	0,0005
\sum_i	3,81	2,9E-16	0,0059

Fuente. Autores.

Se deben estimar los errores aleatorios en la dirección y.

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad \text{Ecuación 25}$$

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{0,0059}{6-2}} = 0,0384$$

3.1.1.6. Error aleatorio en el valor de la pendiente.

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Ecuación 26}$$

$$S_b = \frac{0,0384}{\sqrt{309,333}} = 0,0022$$

Entonces $b = 0,0613 \pm 0,0022$

3.1.1.7. Error aleatorio en el valor de la ordenada.

$$S_a = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Ecuación 27}$$

$$S_a = 0,0384 \sqrt{\frac{832}{6(309,333)}} = 0,0257$$

Entonces $a = 0,0630 \pm 0,0257$

3.1.1.8. Error global.

$$Sx_o = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_o - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Ecuación 28}$$

Por ejemplo, para la muestra de Tenay-Tenax, se realizaron cinco repeticiones y se obtuvo un valor promedio de $y_o = 0,52 \text{ mAx5}$,

$$Sx_o = \frac{0,0384}{0,0613} \sqrt{\frac{1}{5} + \frac{1}{6} + \frac{(0,52 - 0,635)^2}{(0,0613)^2 (309,333)}}$$

$$Sx_o = 0,3852$$

Reemplazando en la Ecuación Lineal $y = 0,0613x + 0,0630$ obtenemos:

$$y = 0,0613x + 0,0630$$

$$x = \frac{y - 0,0630}{0,0613}$$

$$x = \frac{0,52 - 0,0630}{0,0613} = 7,46 \text{ PTB}$$

El límite de confianza correspondiente al nivel del 95% $t_4=2,78$ (Anexo 4) es:

$$x_{o\pm}(t_{student})(Sx_o) \quad \text{Ecuación 29}$$

$$x_o = 7,46 \pm (2,78 * 0,3852)$$

$$x_o = 7,46 \pm 1,07 \text{ PTB}$$

3.1.2. Regresión ponderada.

En primera instancia se calcula la desviación estándar por individual en los resultados de cada nivel de concentración.

Se utiliza la ecuación para calcular la desviación típica:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad \text{Ecuación 30}$$

A continuación se observa la muestra de cálculo para el blanco (0 PTB):

$$\sigma = \sqrt{\frac{(0.07 - 0.073)^2 + (0.07 - 0.073)^2 + (0.08 - 0.073)^2 + (0.08 - 0.073)^2 + (0.08 - 0.073)^2 + (0.07 - 0.073)^2 + (0.07 - 0.073)^2 + (0.07 - 0.073)^2 + (0.07 - 0.073)^2 + (0.07 - 0.073)^2}{10 - 1}}$$

$$\sigma = 0,0048$$

Tabla 14. Desviaciones estándar promedio para el blanco y las concentraciones estándar.

PTB (Xi)	σ
0	0,0048305
1	0,0073786
3	0,0063246
5	0,0069921
10	0,0163639
16	0,0188562
21	0,0182574
Promedio	0,0112861

Fuente. Autores.

El siguiente paso es determinar las ponderaciones con base a la desviación estándar calculada anteriormente, por esto es necesario completar la siguiente tabla:

Tabla 15. Cálculo y Sumatoria de Parámetros para la linealidad ponderada.

xi	Yi	Si	1/si ²	wi
1	0,078	0,0074	18367,3469	1,5026
3	0,255	0,0063	25000,0000	2,0446
5	0,383	0,0070	20454,5455	1,6727
10	0.730	0,0164	3734,4398	0,3054
16	1.037	0,0189	2812,5000	0,2300
21	1,327	0,0183	3000,0000	0,2553
$\sum i$			73368,83223	6

Fuente. Autores.

Tabla 15 (Continuación)

	w_iX_i	w_iY_i	w_iX_iY_i	W_iX_i²
	1,5021	0,1172	0,1172	1,5021
	6,1340	0,5213	1,5640	18,4002
	8,3637	0,6407	3,2033	41,8186
	3,0540	0,2229	2,2294	30,5397
	3,6800	0,2385	3,8162	58,8806
	5,1521	0,3256	6,8368	108,1931
∑_i	27,8852	2,0662	17,7669	259,3342

Fuente. Autores.

Para calcular las ponderaciones W_i se usa la ecuación:

$$\text{Ponderaciones: } w_i = \frac{s_i^{-2}}{\frac{\sum s_i^{-2}}{n}} \quad \text{Ecuación 31}$$

Por ejemplo para 1 PTB:

$$W_i = \frac{18367,3469}{73368,83223/6}$$

$$W_i = 1,5021$$

Así sucesivamente se hace con los otros niveles de concentración. El paso a seguir es calcular la pendiente ponderada (b_w) la cual en su ecuación se utilizan algunos valores de la tabla anterior la cual se hizo con la finalidad de ordenar mejor la información.

Donde,

$$\bar{x}_w = \frac{\sum_i w_i x_i}{n} \quad \text{Ecuación 32}$$

$$\bar{x}_w = \frac{27,8852}{6} = 4,6475$$

$$\bar{y}_w = \frac{\sum_i w_i y_i}{n} \quad \text{Ecuación 33}$$

$$\bar{y}_w = \frac{2,0662}{6} = 0,3444$$

$$\text{Pendiente ponderada: } b_w = \frac{\sum_i w_i x_i y_i - n \bar{x}_w \bar{y}_w}{\sum_i w_i x_i^2 - n \bar{x}_w^2} \quad \text{Ecuación 34}$$

$$b_w = \frac{17,7669 - 6 * 4,6475 * 0,3444}{259,3342 - 6 * (4,6475)^2}$$

$$b_w = 0,0629$$

Por ultimo se halla la ordenada en el origen y el coeficiente de correlación :

$$\text{Ordenada en el origen ponderada: } a_w = \bar{y}_w - b_w \bar{x}_w \quad \text{Ecuación 35}$$

$$a_w = 0,3444 - 0,0629 * 4,6475$$

$$a_w = 0,0519$$

Además, se calcula el coeficiente de correlación momento producto teniendo en cuenta que las sumatorias de los términos en la fórmula se hacen con base a los promedios ponderados \bar{x}_w, \bar{y}_w .

$$r = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\{[\sum_i (x_i - \bar{x})^2][\sum_i (y_i - \bar{y})^2]\}^{1/2}} \quad \text{Ecuación 36}$$

$$r = \frac{27,1282}{\sqrt{(441,0734)(1,6745)}}$$

$$r = 0,9982$$

La ecuación final obtenida por **regresión ponderada** es:

$$y = 0,0629x + 0,0519$$

Podemos determinar entonces el error en la regresión con base a

$$\hat{y}_i = 0,0629x_i + 0,0519 \quad \text{Ecuación 37}$$

Se deben estimar los errores aleatorios en la dirección y.

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

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{0,0068}{6 - 2}} = 0,0338$$

3.1.2.1. Error aleatorio en el valor de la pendiente.

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$S_b = \frac{0,0338}{\sqrt{441,0734}} = 0,0016$$

Entonces $b_w = 0,0629 \pm 0,0016$

3.1.2.2. Error aleatorio en el valor de la ordenada.

$$S_a = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$S_a = 0,0338 \sqrt{\frac{832}{6(441,0734)}} = 0,0189$$

Entonces $a_w = 0,0519 \pm 0,0189$

3.1.2.3. Error global.

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

Por ejemplo, para la muestra de Tenay-Tenax, se realizaron cinco repeticiones y se obtuvo un valor promedio de $y_o = 0,52 \text{ mAx5}$,

$$Sx_o = \frac{0,0338}{0,0629} \sqrt{\frac{1}{5} + \frac{1}{6} + \frac{(0,52 - 0,3444)^2}{(0,0629)^2(441,0734)}}$$

$$Sx_o = 0,3327$$

Reemplazando en la Ecuación Lineal $y = 0,0629x + 0,0519$ obtenemos:

$$y = 0,0629x + 0,0519$$

$$x = \frac{y - 0,0519}{0,0629}$$

$$x = \frac{0,52 - 0,0519}{0,0629} = 7,44 \text{ PTB}$$

El límite de confianza correspondiente al nivel del 95% $t_4=2,78$ (Anexo 4) es:

$$x_{o\pm}(t_{student})(Sx_o)$$

$$x_o = 7,44 \pm (2,78 * 0,3327)$$

$$x_o = 7,44 \pm 0,92 \text{ PTB}$$

3.2. Tratamiento estadístico para la determinación del valor crítico.

$$LC = t(1 - \alpha; \nu)\bar{S}_B$$

Se considera una probabilidad de b de 0,05 que equivale a un intervalo de confianza de 95% y por lo tanto $t_9=2,26$ (Anexo 4):

$$LC = 2,26(0,0048)$$

$$LC = 0,01085 \text{ mA}$$

3.3. Tratamiento estadístico para la determinación del límite de detección.

$$LD = \bar{y}_B + 3\bar{S}_B$$

$$LD = 0,073 + (3)(0,0048)$$

$$LD = 0,0875 \text{ mA}$$

Como el valor de interés es una unidad de concentración, reemplazamos en la ecuación de regresión ponderada $y=0,0629x+0,519$ y se obtiene:

$$LD = 0,524503 \text{ PTB}$$

3.4. Tratamiento estadístico para la determinación del límite de cuantificación.

$$LQ = \bar{y}_B + 10\bar{S}_B$$

$$LQ = 0,073 + (10)(0,0048)$$

$$LQ = 0,1213 \text{ mA}$$

Reemplazando en la ecuación de regresión ponderada $y=0,0629x+0,519$ se obtiene:

$$LQ = 0,526629 \text{ PTB}$$

3.5. Determinación de la veracidad.

3.5.1. Determinación del porcentaje de recuperación.

Para calcular el porcentaje de recuperación se tomarán los datos de corriente de 21 PTB a 125V convirtiéndolos en concentración y determinándose el porcentaje para cada uno de estos.

✓ A 125V

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{n} = \frac{(1,82 + 1,82)}{2} = \mathbf{1,82 mA}$$

$$y \text{ correg} = 1,82 - 0,425 = \mathbf{1,395 mA}$$

- Regresión ponderada:

$$y = 0,0629x + 0,0519$$

$$x \text{ (PTB)} = \frac{Y \text{ correg} - 0,0519}{0,0629}$$

$$x \text{ (PTB)} = \frac{1,395 - 0,0519}{0,0629} = \mathbf{21,35 PTB}$$

Calculando el porcentaje de recuperación:

$$\% R = \frac{21,35 \text{ PTB}}{21 \text{ PTB}} \times 100 = \mathbf{101,6\%}$$

- Regresión simple o no ponderada

$$y = 0,0613x + 0,0630$$

$$x \text{ (PTB)} = \frac{Y \text{ correg} - 0,0630}{0,0613}$$

$$x \text{ (PTB)} = \frac{1,395 - 0,0630}{0,0613} = \mathbf{21,72 PTB}$$

Calculando el porcentaje de recuperación:

$$\% R = \frac{21,72 \text{ PTB}}{21 \text{ PTB}} \times 100 = \mathbf{103,42\%}$$

3.5.2. Determinación de la desviación estándar de la veracidad.

Para cada nivel de concentración se calcula el coeficiente de variación de la veracidad mediante la siguiente ecuación;

$$\%CV = \frac{\sigma}{\bar{x}} * 100 \quad \text{Ecuación 38}$$

De las tabla 11 y 14 se obtienen los valores de desviación estándar y promedio:

- Para 1 PTB

$$\%CV = \frac{0,0073786}{0,151} * 100 = 4,89\%$$

- Para 3 PTB

$$\%CV = \frac{\sigma}{\bar{x}} * 100$$

$$\%CV = \frac{0,0063246}{0,328} * 100 = 1,93 \%$$

Tabla 16. Resultados de %CV para cada nivel de concentración a 125 V

PTB	CV%
1	4,89
3	1,93
5	1,53
10	2,04
16	1,69
21	1,30

Fuente. Autores

3.6. Determinación de la repetibilidad (r).

La diferencia entre resultados sucesivos obtenidos por un mismo operador, con el mismo equipo, bajo condiciones operacionales constantes sobre materiales de ensayo idénticos, deberían exceder este valor una vez por cada veinte casos, en condiciones donde el método de funciona normal y correctamente. Para este caso en específico se obtiene la siguiente ecuación de la norma ASTM D3230-13:

$$r\left(\frac{mg}{kg}\right) = 0,3401X^{0,75} \quad \text{Ecuación 39}$$

$$r\left(\frac{lb}{1000bbl}\right) = 0,2531Y^{0,75} \quad \text{Ecuación 40}$$

Donde,

X→Promedio del resultado de dos pruebas en mg/Kg.

Y→Promedio del resultado de dos pruebas en lb/1000bbl (PTB).

De las lecturas obtenidas del material de referencia de 5 PTB a 125 V se obtuvieron los siguientes valores en mA, para ello mediante la regresión ponderada se obtienen los valores de concentración.

125 V	0,80	0,79
-------	-------------	-------------

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{n} = \frac{(0,80 + 0,79)}{2} = \mathbf{0,795 \text{ mA}}$$

$$Y_{\text{correg}} = 0,795 - 0,425 = \mathbf{0,37 \text{ mA}}$$

- Regresión ponderada:

$$y = 0,0629x + 0,0519$$

$$x \text{ (PTB)} = \frac{0,37 - 0,0519}{0,0629} = \mathbf{5,05 \text{ PTB}}$$

$$r\left(\frac{\text{lb}}{1000\text{bbl}}\right) = 0,2531(5,05)^{0,75} = \mathbf{0,85 \text{ PTB}}$$

Para validar el criterio de aceptación de Repetibilidad es necesario calcular el coeficiente de variación de Howirtz.

$$CVh\% = 2^{(1-0,5\text{Log}C)} \quad \text{Ecuación 41}$$

Donde;

C→ Es el valor nominal del analito expresado en potencia de 10, ejemplo 1ppm = 1mg/L =10⁻⁶

Para este cálculo vamos a tomar como ejemplo los mismos valores anteriores de 5 PTB a 125 V, primero se calcula la desviación estándar de estos dos valores,

$$\bar{y} = 0,795$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{(0,8 - 0,795)^2 + (0,79 - 0,795)^2}{2 - 1}} = 0,007071$$

Luego el coeficiente de variación porcentual es igual a,

$$CVR\% = \frac{\sigma}{\bar{y}} \times 100 = \frac{0,007071}{0,795} \times 100 = \mathbf{0,889\%}$$

Por último el coeficiente de variación de Repetibilidad de Horwitz, 5 PTB \approx 14,26 ppm

$$\frac{CVh}{2}\% = \frac{2^{(1-0,5 \cdot \log(1,426 \times 10^{-5}))}}{2} = \mathbf{5,36\%}$$

De acuerdo a Horwitz el CVr% para repetibilidad debe ser menor que Cvh/2 % Por lo cual se cumple el criterio de aceptabilidad establecido.

3.7. Estimación de la incertidumbre del método.

Dado que el trabajo realizado se hizo con un estudio de Repetibilidad se determinará la incertidumbre estándar de la media para cada nivel de concentración:

$$u(x_i)(0 \text{ PTB}) = \frac{0,0048305}{\sqrt{10}} = 0,00153$$

$$u(x_i)(1 \text{ PTB}) = \frac{0,0073786}{\sqrt{10}} = 0,00233$$

Tabla 17. Resultados del valor de la incertidumbre para cada nivel de concentración a 125 V

PTB	U
0	0,00153
1	0,00233
3	0,00200
5	0,00221
10	0,00517
16	0,00596
21	0,00577

Fuente. Autores

De la Tabla 14. Desviaciones estándar promedio para el blanco y las concentraciones estándar se obtiene la media de la desviación estándar de todas las lecturas.

3.8. Tratamiento estadístico de las muestras de crudo del Huila.

Como se ha mencionado anteriormente el fin de hacer el estudio de la salinidad en algunas muestras de crudo de los campos del departamento del Huila, es confirmar la confiabilidad de los datos reportados por el equipo en muestras de crudo. Por ello se procede con un tratamiento estadístico de estos resultados en unidades de concentración (PTB).

Primero se determina el promedio de los valores de corriente y se le resta el valor del blanco al voltaje correspondiente, luego con las funciones lineales determinadas de la curva de calibración (ponderada y no ponderada), se calcula los valores en PTB para cada muestra de crudo:

- **Tempranillo**

A 125 V

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{n} = \frac{(0,41 + 0,44 + 0,45 + 0,38 + 0,4)}{5} = \mathbf{0,416 \text{ mA}}$$

$$y \text{ correg} = 0,416 - 0,073 = \mathbf{0,343 \text{ mA}}$$

- Regresión ponderada:

$$y = 0,0629x + 0,0519$$

$$x \text{ (PTB)} = \frac{Y \text{ correg} - 0,0519}{0,0629}$$

$$x \text{ (PTB)} = \frac{0,343 - 0,0519}{0,0629} = \mathbf{4,63 \text{ PTB}}$$

- Regresión simple o no ponderada

$$y = 0,0613x + 0,0630$$

$$x \text{ (PTB)} = \frac{Y \text{ correg} - 0,0630}{0,0613}$$

$$x \text{ (PTB)} = \frac{0,343 - 0,0630}{0,0613} = \mathbf{4,57 \text{ PTB}}$$

- **Monal**

A 125 V

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{n} = \frac{(1,21 + 1,22 + 1,18 + 1,18 + 1,15)}{5} = \mathbf{1,188 mA}$$

$$y_{\text{correg}} = 1,188 - 0,073 = \mathbf{1,115 mA}$$

- Regresión ponderada:

$$y = 0,0629x + 0,0519$$

$$x (PTB) = \frac{y_{\text{correg}} - 0,0519}{0,0629}$$

$$(PTB) = \frac{1,115 - 0,0519}{0,0629} = \mathbf{16,9 PTB}$$

- Regresión simple o no ponderada:

$$y = 0,0613x + 0,0630$$

$$x (PTB) = \frac{y_{\text{correg}} - 0,0630}{0,0613}$$

$$(PTB) = \frac{1,115 - 0,0630}{0,0613} = \mathbf{17,16 PTB}$$

- **Satélite**

A 125 V

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{n} = \frac{+(0,76 + 0,75 + 0,73 + 0,72 + 0,75)}{5} = \mathbf{0,742 mA}$$

$$y_{\text{correg}} = 0,742 - 0,073 = \mathbf{0,669 mA}$$

- Regresión ponderada:

$$y = 0,0629x + 0,0519$$

$$(PTB) = \frac{0,669 - 0,0519}{0,0629} = \mathbf{9,81 PTB}$$

- Regresión simple o no ponderada:

$$y = 0,0613x + 0,0630$$

$$(PTB) = \frac{0,669 - 0,0630}{0,0613} = \mathbf{9,89 PTB}$$

- **Tenay-Tenax**

A 125 V

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{n} = \frac{+(0,54 + 0,50 + 0,52 + 0,48 + 0,54)}{5} = \mathbf{0,516 mA}$$

$$y_{\text{correg}} = 0,742 - 0,073 = \mathbf{0,443 mA}$$

- Regresión ponderada:

$$y = 0,0629x + 0,0519$$

$$(PTB) = \frac{0,443 - 0,0519}{0,0629} = \mathbf{6,22 PTB}$$

- Regresión simple o no ponderada:

$$y = 0,0613x + 0,0630$$

$$(PTB) = \frac{0,443 - 0,0630}{0,0613} = \mathbf{6,20 PTB}$$

- **Cretáceos**

A 125 V

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{n} = \frac{+(0,82 + 0,84 + 0,84 + 0,85 + 0,82)}{5} = \mathbf{0,834 mA}$$

$$y_{\text{correg}} = 0,834 - 0,073 = \mathbf{0,761 mA}$$

- Regresión ponderada:

$$y = 0,0629x + 0,0519$$

$$(PTB) = \frac{0,761 - 0,0519}{0,0629} = \mathbf{11,27 PTB}$$

- Regresión simple o no ponderada:

$$y = 0,0613x + 0,0630$$

$$(PTB) = \frac{0,761 - 0,0630}{0,0613} = \mathbf{11,39 PTB}$$

- **Los Mangos**

A 125 V

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{n} = \frac{+(0,53 + 0,52 + 0,52 + 0,54 + 0,52)}{5} = \mathbf{0,526 \text{ mA}}$$

$$y \text{ correg} = 0,526 - 0,073 = \mathbf{0,453 \text{ mA}}$$

- Regresión ponderada:

$$y = 0,0629x + 0,0519$$

$$(PTB) = \frac{0,453 - 0,0519}{0,0629} = \mathbf{6,38 \text{ PTB}}$$

- Regresión simple o no ponderada:

$$y = 0,0613x + 0,0630$$

$$(PTB) = \frac{0,453 - 0,0630}{0,0613} = \mathbf{6,36 \text{ PTB}}$$

- **Palogrande+ Cebú+ Brisas**

A 125 V

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{n} = \frac{+(0,79 + 0,78 + 0,79 + 0,81 + 0,78)}{5} = \mathbf{0,79 \text{ mA}}$$

$$y \text{ correg} = 0,79 - 0,073 = \mathbf{0,717 \text{ mA}}$$

- Regresión ponderada:

$$y = 0,0629x + 0,0519$$

$$(PTB) = \frac{0,717 - 0,0519}{0,0629} = \mathbf{10,57 \text{ PTB}}$$

- Regresión simple o no ponderada:

$$y = 0,0613x + 0,0630$$

$$(PTB) = \frac{0,717 - 0,0630}{0,0613} = \mathbf{10,67 \text{ PTB}}$$

En la sección de resultados se adjuntan los valores de salinidad a este voltaje de 125 V (Tabla 19). En el anexo 6 se presentan los valores de salinidad a otros voltajes (25 V, 50 V, 200 V y 250 V).

4. RESULTADOS

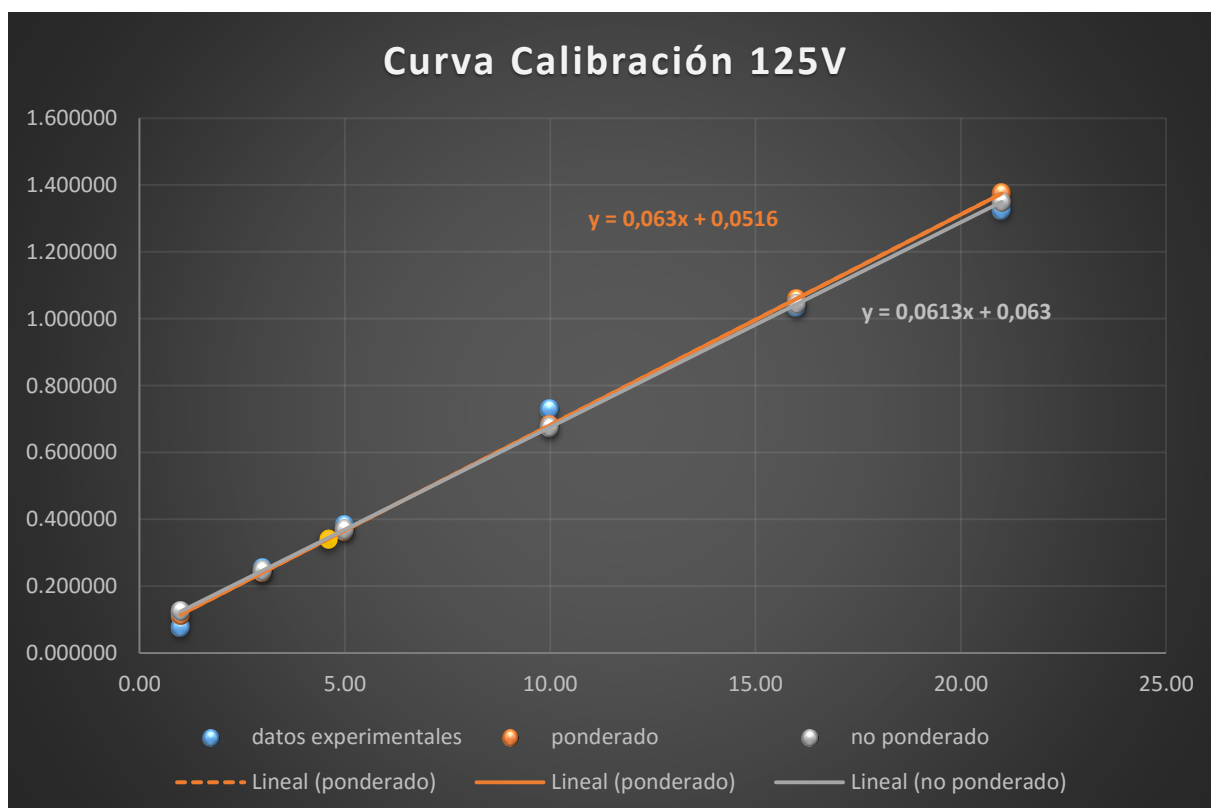
4.1. Resultados de la linealidad de la curva de calibración por los dos métodos de regresión.

Tabla 18. Resultados de la linealidad de la curva de calibración por los dos métodos de regresión

Parámetros	Simple	Ponderado
coeficiente de correlación r^2	0,9975	0,9982
pendiente	0,0613	0,063
origen a la ordenada	0,0630	0,0516
Error global (para $y_o = 0,52$)	7,46±1,07 PTB	7,44±0,92 PTB

Fuente. Autores.

Gráfica 1. Comparación de los dos métodos de regresión en la curva de calibración a 125V.



Fuente. Autores.

4.2. Resultados salinidad muestras de crudo del Huila a 125V

Tabla 19. Resultados salinidad muestras de crudo del Huila a 125V.

Muestra	Salinidad (PTB) método no ponderado	Salinidad (PTB) método ponderado
Tempranillo	4,6	4,6
Monal	17,2	16,9
Satélite	9,9	9,8
Tenay-Tenax	6,2	6,2
Cretáceo	11,7	11,3
Los Mangos	6,4	6,4
Palogrande+Cebú+Brisas	10,7	10,6

Fuente. Autores.

Tabla 20. Intervalos de confianza en el cálculo de salinidad a 125 V para las muestras de crudo del Huila por el método no ponderado.

Muestras	PTB	NO PONDERADO			
		Intervalo 95% (PTB)		Intervalo 99% (PTB)	
		-	+	-	+
Tempranillo	4,57	3,98	5,15	3,60	5,54
Monal	17,17	16,60	12,73	16,24	18,10
Satélite	9,89	9,56	10,22	9,34	10,44
Tenay-Tenax	6,2	5,67	6,73	5,33	7,08
Cretáceo	11,39	11,12	11,66	10,94	11,84
Los Mangos	6,36	6,18	6,55	6,06	6,66
Palogrande+Cebú+Brisas	10,67	10,42	10,92	10,26	11,08

Fuente. Autores.

Tabla 21. Intervalos de confianza en el cálculo de salinidad a 125 V para las muestras de crudo del Huila por el método ponderado.

Muestras	PTB	NO PONDERADO			
		Intervalo 95% (PTB)		Intervalo 99% (PTB)	
		-	+	-	+
Tempranillo	4,62	4,06	5,19	3,68	5,57
Monal	16,87	16,33	17,43	15,97	17,79
Satélite	9,80	9,48	10,12	9,26	10,34
Tenay-Tenax	6,21	5,70	6,73	5,36	7,06
Cretáceo	11,26	11,00	11,53	10,82	11,70
Los Mangos	6,37	6,19	6,55	6,08	6,66
Palogrande+Cebú+Brisas	10,56	10,32	10,80	10,16	10,96

Fuente. Autores.

5. DISCUSIÓN

La sensibilidad es la proporción del cambio en la respuesta del instrumento con el cambio en concentración. La concentración característica es definida como la concentración, en solución, del elemento a ser determinado, la cual produce un cambio, comparado al blanco. Cuanto más alta es la pendiente de la curva de calibrado, más sensible es la determinación, y más baja es la concentración característica.

En el informe de validación se presenta una concentración característica de 0,57 PTB, el cual corresponde a un 20% extra de la señal transmitida por el blanco, ya que este fue el criterio de aceptabilidad utilizado para asegurar que el cambio comparado al blanco sea significativo.

Se deduce que el método es más sensible a altas concentraciones y por este motivo se toman los seis primeros puntos de la norma ASTM D3230-13 para la calibración.

La regresión lineal establece la mejor relación lineal entre las dos variables. Sin embargo, se aclara que esta calibración se hizo mediante una regresión de “y” sobre “x” ya que se asume que todos los errores durante el procedimiento reposan sobre “y” siendo esta la variable de respuesta del potenciómetro y por lo tanto los errores en los valores de “x” son insignificantes.

Resulta importante comparar la Tabla 7 y la Tabla 9 ya que muestran las lecturas de corriente obtenidas a los 5 voltajes diferentes para las soluciones preparadas en el laboratorio y las soluciones de referencia prefabricadas. Se observa que estos valores difieren notablemente lo cual se debe a que las condiciones de preparación son distintas y por lo tanto el blanco de corrección es también distinto. No obstante, la proporción del aumento en el paso de corriente a mayor voltaje se mantiene constante a las 2 condiciones. Para 1 PTB, por ejemplo, el paso de corriente en la solución prefabricada es aproximadamente el 30% del paso de corriente de las solución preparada para cualquier voltaje; para el caso de 5 PTB la proporción es de aproximadamente 57,5% y para el caso de 21 PTB la proporción es de 77,5% aproximadamente. Así, a mayor conductividad el grado de variación disminuye.

En la industria petrolera, existe una gran variedad de contenido de sales en los crudos lo cual depende principalmente de la fuente de formación y posiblemente de las zonas y pozos dentro de cada campo. El rango de salinidad obtenido para las 7 muestras oscila entre 4,6 PTB y 17,2 PTB; lo cual se puede atribuir a diversos factores. La composición química de estas las varía, pero la mayor parte casi siempre está compuesta por cloruro de sodio con cantidades menores de cloruro de calcio y magnesio.

Para la calibración inicialmente no se dispuso de cloruros anhidros para Magnesio y Calcio ya que estaban hexahidratados y dihidratados respectivamente. Consiguientemente, se hizo la equivalencia con las concentraciones anhidras que establece la norma agregando una mayor cantidad de estas sales con una pequeña reducción de agua como se describió en el

procedimiento. Lo anterior puede estar sujeto a errores en la preparación de las mezclas concentradas y diluida lo cual es importante para tener en cuenta.

Otras posibles fuentes de error son las mediciones de la balanza analítica, el volumen restante del pipeteador que no arrojaba todo el contenido, la formación de burbujas de crudo, entre otros. Además, el solvente se evapora y por tal razón es recomendable usarlo todo una vez se ha sacado del recipiente original en el menor tiempo posible ya que pierde su naturaleza por pérdida de volátiles.

Se concluye que el modelo de regresión presenta cierta homocedasticidad ya que los errores en la dirección de “y” son aproximadamente iguales en proporción para todos los puntos. No obstante, el error en la dirección de “y” atribuido por la respuesta de medición del potenciómetro aumenta cuando aumenta la concentración “x”, pero con menos rapidez que la concentración.

Es evidente el comportamiento lineal obtenido durante la construcción de la curva de calibración para cada uno de los cinco voltajes. Sin embargo, aunque el método de regresión lineal ponderado es usualmente el más recomendable; este no se ajusta para los voltajes más bajos de 25V y 50V lo cual puede observarse en las gráficas de estas curvas en los anexos ya que tiende a estar por encima de la curva no ponderada que en este caso es la más acertada. Los motivos de este desfase en la regresión ponderada que se traducen en valores de salinidad mucho más bajos que los reales no son del todo conocidos pero podrían atribuirse a que el paso de corriente es demasiado bajo y aunque aparentemente la dispersión en las mediciones del instrumento es menor a estos voltajes, no es lo suficientemente confiable para medir la conductividad del analito además de que el método ponderado se utiliza para la determinación de un único analito y es más complejo al requerir de más información y utilizar más supuestos. Como se dice en el libro de Miller: “Habitualmente un analista solo puede aprender de la experiencia si son adecuados los métodos ponderados o no ponderados”; así, las predicciones resultan difíciles y para esta validación en específico se concluye que el método ponderado es confiable y real solo para los voltajes de 125V, 200V y 250V. Por tal motivo las muestras de cálculo para el informe de validación a 125V se hicieron con base a la regresión ponderada.

La validación es la herramienta más potente para demostrar objetivamente que un método arroja resultados confiables a unas condiciones de uso específicas. Todo laboratorio debería considerar validar los métodos como certificación de calidad y confiabilidad; ahí radica la importancia del presente proyecto.

1. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Existen cuatro factores que pueden afectar en mayor proporción la precisión de la medición del método: tiempo (si el intervalo entre mediciones sucesivas es corto o largo), calibración (si el mismo equipo está o no calibrado entre grupos sucesivos de mediciones), operador (si los mismos o diferentes operadores realizan las mediciones sucesivas) y equipo (si se usa el mismo equipo o uno diferente; además de los reactivos, en las mediciones).

El error aleatorio global de los resultados surge de la combinación de las contribuciones de error de varias etapas del análisis. Se hizo una muestra de cálculo del error global para Tenax-Tenax, cuyo promedio de respuesta del instrumento fue de $0,52 \text{ mA} \times 5$ y se obtuvo un valor de $7,46 \pm 1,07 \text{ PTB}$ para el método no ponderado y un valor de $7,44 \pm 0,92 \text{ PTB}$ para el método ponderado (Tabla 16). Así, se puede observar que el intervalo de confianza para el resultado de salinidad obtenido es bueno teniendo en cuenta que este cálculo encierra todos los errores posibles en una sola ecuación para dar una idea del impacto global de toda una serie de errores que pudieron haberse cometido durante la validación; por lo tanto es aceptable (Ecuación 28).

Una gráfica simple fue necesaria para dar un indicativo casi inmediato de la naturaleza de la relación lineal entre la respuesta del equipo y la concentración. Por tal motivo se hizo el ajuste de regresión lineal.

Los efectos de la matriz son despreciables ya que sus constituyentes no tienen el potencial suficiente para alterar la respuesta del equipo ante la concentración del analito.

El método se considera sensible y por lo tanto es capaz de distinguir pequeños cambios en la concentración de sales. Sin embargo, también significa que su rango dinámico no es tan grande. Adicionalmente, el límite de detección instrumental que hace parte del límite de detección disminuye ya que también disminuye el ruido instrumental por la alta sensibilidad del método.

La Norma Técnica Colombiana NTC-ISO/IEC 17025 establece que el laboratorio debe confirmar que puede aplicar correctamente los métodos normalizados como el descrito por la norma ASTM D3230-13 del presente proyecto.

Todas las muestras de crudo obtenidas provienen de la Cuenca del Valle Superior del Magdalena y tienen ciertas similitudes en cuanto a las formaciones productoras y las condiciones de venta. Además de la concentración del analito, la salinidad del crudo es una propiedad que puede verse afectada por diversos factores ligados a características geológicas de la formación productora de los campos petrolíferos, a características petrofísicas del yacimiento, a propiedades características del crudo, entre otros. En el Cuenca del Magdalena, específicamente en la Cuenca del Valle Superior del Magdalena, las rocas del Cretáceo son la principal fuente petrolífera y están compuestas por cuatro formaciones productoras

principales: Caballos, Monserrate, Villeta y Guaduas. De las muestras estudiadas en el presente proyecto las formaciones productoras fueron Caballos y Monserrate, las cuales están debajo del basamento de la región denominado formación Saldaña.

Las muestras Cretáceo y Palogrande-Cebú-Brisas tienen Monserrate como formación productora y su salinidad se encuentra dentro de las más altas de las muestras evaluadas con un promedio de 11 PTB y menos del 10% de diferencia entre estas lo cual comprueba su relación de proveniencia. La formación Monserrate data de edad Maastrichtiano-Campaniano del Cretáceo Superior caracterizado por areniscas someras marinas y consta de 5 unidades de las cuales las unidades B1, B2 y B3 poseen las mejores características petrofísicas de porosidad y permeabilidad asociadas a depósitos deltaicos de areniscas limosas, arcillosas, arenosas y de cuarzo de depósitos marinos que atribuyen las características de salinidad de estos crudos. Adicionalmente, la salinidad del agua de formación de Monserrate oscila entre 5800-7500 ppm lo cual es otro indicativo de las características conductivas de estas muestras.

Las muestras Tempranillo, Tenay-Tenax y Los Mangos poseen los valores de salinidad más bajos lo cual puede relacionarse con que estos campos tienen a Caballos como su principal formación productora. Adicionalmente, los crudos de los campos Tempranillo y Tenay-Tenax tienen características similares y son los crudos más livianos de todas las muestras con más de 30°API lo cual indica que una alta gravedad API generalmente está ligada a un bajo contenido de sales. La formación Caballos data de edad la Aptiana-Albiana del Cretáceo Inferior constituida por areniscas productoras con algunas cantidades de minerales principalmente arcillas en forma de capas entre los intervalos productores. A diferencia del ambiente marino de la formación Monserrate, la formación Caballos tiene un ambiente litoral evidenciado por la sucesión depositada de un ambiente fluvial dominado por ríos meandriformes representado por la alternancia de lodolitas y arenitas en secuencias granodecrecientes. Así, los crudos provenientes de esta formación productora estarían ligados a una menor concentración de sales.

Dos de las muestras estudiadas pertenecen a las baterías del campo San Francisco: Satélite y Monal. Este campo produce también de la formación Caballos, la cual está compuesta de sedimentos de fuente terrígena. Sin embargo, este campo posee la peculiaridad de daños externamente inducidos e internamente inducidos. Dentro de los daños inducidos externamente se encuentran los bloques de agua y emulsiones causados por invasión de agua en los lodos base agua y las salmueras de completamiento/workover; y los precipitados tales como carbonato de calcio a causa del mezclado entre el filtrado del cemento con el agua de formación. Por otro lado, dentro de los daños inducidos internamente se encuentran algunos precipitados inorgánicos principalmente en la unidad superior de la formación Cretáceos debido a la pérdida de solubilidad de los iones de calcio del agua de formación a medida que el yacimiento se depleta; además de precipitados inorgánicos como parafinas. Todos estos daños serían los que atribuyen las propiedades conductivas al crudo de este campo y por tal razón las muestras de Monal y Satélite poseen valores de salinidad altos sobre todo para el

caso de la batería Monal, que está ligeramente por encima del límite recomendable de cloruros con una salinidad aproximada de 17 PTB.

En cuanto a los intervalos de confianza para muestras pequeñas en el cálculo de la salinidad de las muestras de crudo del Huila por ambos métodos de regresión, se concluye que la distribución presentada es normal o Gaussiana. Ya que alrededor del 68% de los resultados caen dentro del $\pm 2\sigma$ y aproximadamente el 99% de los resultados caen dentro de $\pm 3\sigma$.

Se acepta la validación y se concluye que el método se ajusta a su propósito a las condiciones descritas en el laboratorio de Crudos y Derivados de la Universidad Surcolombiana y con el potenciómetro NSB 210.

BIBLIOGRAFÍA

- ANH. (2016). Informe Estadísticas de Producción Fiscalizada Primer Semestre 2016.
- Castro Ruben, S. M. (2011). Diseño y Ejecución de un Proceso de Inyección de Geles de Dispersión Coloidal en el Campo Dina Cretáceo. *ACIPET*.
- Eurachem. (2016). *La Adecuación al Uso de los Métodos Analíticos- Una Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados* (1 ed.). España: Eurolab.
- ICONTEC. (2005). *Norma Técnica NTC-ISO/IEC Colombiana 17025* (1 ed.). Bogotá: Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación.
- INECC-CCA. (2010). *Guía para Implantación, Validación y Verificación del Desempeño Continuo de un Método Analítico*. México.
- ISO, I. S. (2005). *Sistemas de Gestión de la Calidad*. Ginebra: ATR.
- ISPC. (2010). *Validación de Métodos y Determinación de la Incertidumbre de Medición. "Aspectos Generales sobre la Validación de Métodos"*. (1 ed.). Santiago: Instituto de Salud Pública de Chile.
- Marfisi, S., & Salager, J. L. (2004). *Deshidratación de Crudo. Principios y Tecnología*. Mérida: Laboratorio FIRP.
- Miller, J. (2002). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica* (4 ed.). Madrid: Prentice Hall.
- NTC-ISO/IEC, 1. (2005). *Requisitos Generales para la Competencia de los Laboratorios de Ensayo y Calibración*. Bogotá: ICONTEC.
- Posada C. R, L. M. (2006). Perforación de Avanzada del Campo Tenay (VSM). Aplicación de Modelamiento Geológico en la Definición de una Trampa Sutil. *AAPG*.
- Rivera Maria Fernanda, P. I. (2014). *Manual de Operaciones de la Batería Satélite. Campo San Francisco- SOH Ecopetrol*. Neiva, Huila, Colombia.
- Rubera Gabriela, de la Cabaña Lourdes. (n.d). *Deshidratación y Desalado- Definiciones Fundamentales- Estudio y Tratamiento de Emulsiones Agua/Crudo (W/O)*. Disponible en el sitio web: <http://www.slideshare.net/DumarRiao/63746851deshidratacionydesaladodecrudos>
- (VIM), I. V. (2006). *Basic and General Concepts and Associated Terms* (3 ed.). JCGM/WG2

ANEXOS

ANEXO 1: Preguntas que pueden plantearse para formalizar un requisito analítico.

Pregunta	Característica de desempeño
¿Hay restricciones en los recursos y cómo se aplican-el personal, el tiempo, el dinero, los equipos y los reactivos, las instalaciones de laboratorio?	
¿Se requiere muestreo y submuestreo (y se realiza por el laboratorio)?	
¿Hay limitaciones en el tamaño o disponibilidad de la muestra?	
¿Cuál es la naturaleza química, biológica y física de la matriz?	
¿El analito está disperso o localizado?	
¿Se requiere una respuesta cualitativa o cuantitativa?	Selectividad LOD y LOQ
¿Cuáles son los analitos de interés presentes y los niveles probables ($\%$, $\mu\text{g g}^{-1}$, ng g^{-1} , etc)? ¿Están presentes en más de una forma química (i.e. estados de oxidación, estereoisómeros), y es necesario distinguir entre las diferentes formas?	Selectividad LOD y LOQ Intervalo de trabajo y linealidad
¿Qué magnitud requiere ser medida ('el mesurando')? ¿Interesa medir la concentración 'total' del analito presente o la 'cantidad extraída' bajo condiciones concretas?	Recuperación
¿Qué veracidad y precisión se requieren? ¿Cuál es la incertidumbre objetivo y cómo debe expresarse?	Veracidad y recuperación, repetibilidad, precisión intermedia, reproducibilidad, incertidumbre.
¿Cuáles son las interferencias más probables del analito(s)?	Selectividad

Anexo 1 (Continuación).

¿Se han establecido tolerancias para los parámetros críticos de desempeño del análisis (i.e. tiempo de extracción, temperatura de incubación)?	Robustez
¿Los resultados necesitan ser comparados con los de otros laboratorios?	Incertidumbre
¿Los resultados necesitan ser comparados con especificaciones externas?	Incertidumbre
<p>a) No todos los elementos de requerimiento analítico enlazan directamente con los requisitos de validación pero determinan de forma más general en qué medida son aplicables técnicas particulares. Por ejemplo, pueden emplearse diferentes técnicas si el analito está disperso en la muestra o aislado en su superficie.</p> <p>b) Un elemento esencial del requisito analítico es si es posible evaluar cuándo un método es adecuado al uso previsto, por lo que debe incluir la incertidumbre estimada expresada como incertidumbre estándar o incertidumbre expandida.</p> <p>c) Los procedimientos normalizados publicados generalmente han demostrado ser rigurosos en el alcance del procedimiento, es decir, tipos de matriz e intervalo de trabajo. Por lo tanto, la verificación del laboratorio para la aplicación de estos procedimientos normalmente no necesita incluir robustez.</p>	

Fuente. Eurolab España. P. P. Morillas y Colaboradores. Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos- Una guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados (1ªed. 2016).

ANEXO 2: Muestras Estándar para la preparación de las soluciones patrón.

Sal, ($\frac{g}{m^3}$) de crudo	Sal, ($\frac{lb}{1000bbl}$) de crudo	Solución diluida de sales (ml).
3	1.0	0.3
9	3.0	1.0
15	5.0	1.5
30	10.0	3.0
45	16.0	4.5
60	21.0	6.0
75	26.0	8.0
90	31.0	9.5
115	40.0	12.0
145	51.0	15.0
190	66.0	20.0
215	75.0	22.5
245	86.0	25.5
290	101.0	30.5
430	151.0	45.0

Fuente. Norma ASTM D3230-13. Standard Test Method for Salts in Crude Oil (Electrometric Method).

ANEXO 3. Informe de Validación.

N° Validación: 1	
IDENTIFICACIÓN DEL MÉTODO DE ENSAYO VALIDADO.	
Nombre completo del método: Método de prueba estándar para sal en crudo (método electrométrico).	
Tipo Método: Cualitativo <input type="checkbox"/> Cuantitativo <input checked="" type="checkbox"/> Normalizado <input checked="" type="checkbox"/> Normalizado modificado <input type="checkbox"/> No normalizado <input type="checkbox"/> Nuevo <input type="checkbox"/>	
Analito: Concentración de $CaCl_2$, $MgCl_2$, $NaCl$ y demás elementos conductivos. Unidades: PTB Matriz (o matrices): Aceite mineral, xileno y solvente mezclado de alcoholes (63% 1-butanol-37% metanol). Responsable(s) Validación: Miguel Angel Ballesteros Suaza, Julio Cesar Camacho Martínez. Fecha: Septiembre 2016.	
IDENTIFICACIÓN DE MATERIALES, INSUMO O EQUIPOS EMPLEADOS	
Equipos Involucrados: Potenciómetro NSB 210, balanza analítica, ultra-turrax, baño de María, cabina de extracción.	
Solución estándares y/o patrones involucrados: Soluciones estándares con concentraciones de 1, 3, 5, 10, 16 y 21 (PTB) y un patrón blanco sin concentración de analito (0 PTB).	
Material de referencia: soluciones estándar del proveedor del equipo con concentraciones de 0, 1, 5 y 21 PTB.	
Material de referencia certificado: No disponible comercialmente.	
PARÁMETROS DE VALIDACIÓN	
Pruebas realizadas:	
Selectividad <input type="checkbox"/>	Robustez <input type="checkbox"/>
Linealidad <input checked="" type="checkbox"/>	Sensibilidad <input checked="" type="checkbox"/>
Exactitud: Veracidad <input checked="" type="checkbox"/>	Precisión <input checked="" type="checkbox"/>
Límites <input checked="" type="checkbox"/>	Otros <input type="checkbox"/>
RESULTADOS DE LAS PRUEBAS EXPERIMENTALES REALIZADAS	

Linealidad		
<u>Descripción:</u> Para elegir la mejor tendencia de los puntos para construir la curva de calibración se realizó una regresión lineal ponderada y no ponderada.		
Tipo de Calibración:		
Calibración Externa __	Calibración Externa Estándar Interno (SI) __	
Calibración en Matriz <u>X</u>	Calibración en Matriz Estándar Interno (SI) <u>X</u>	
Ecuación recta:		
Regresión ponderada: 0,063x + 0,0516.		
Regresión no ponderada: 0,0613x + 0,063		
Nota: Se considera que la regresión ponderada proporciona un comportamiento más real y por lo tanto se utilizan los resultados que esta arrojó para el informe.		
	Valor obtenido	Criterio de aceptabilidad
Rango Lineal:	1 PTB- 21 PTB	Ausencia de datos dispersos.
Coefficiente de correlación:	0,9982	$r^2 \geq 0,995$
Comentarios: Se concluye que la curva presenta una linealidad aceptable con base a los criterios de aceptabilidad en el rango de trabajo lineal.		
Sensibilidad		
<u>Descripción:</u> Es la proporción del cambio en la respuesta del instrumento con el cambio en concentración de analito.		
	Valor obtenido	Criterio de aceptabilidad
Pendiente, m:	0,063 mAx5/PTB	Comportamiento muy lineal
Concentración característica:	0,57 PTB	20% extra de la señal del blanco.
Comentarios: Se deduce que el método es más sensible a altas concentraciones y por este motivo se toman los seis primeros puntos de la norma ASTM D3230-13 para la calibración.		
Límites		
<u>Descripción:</u> Para comprobar la presencia del analito la calibración se fundamenta en la señal de un blanco el cual es la base de cálculo de los límites de acuerdo a la desviación estándar de las mediciones.		

	Valor obtenido corregido (mA)	Valor de salinidad correspondiente (PTB)	
Límite Crítico, LC:	0,01085 mAx5	NA	
Límite de Detección, LD:	0,0875 mAx5	0,566	
Límite de Cuantificación, LQ:	0,1213 mAx5	1,103	
Comentarios: Es quizás el parámetro más importante ya que es una aproximación a la detección y cuantificación del analito de interés.			
EXACTITUD			
Precisión			
En este caso la precisión se mide en términos del límite de repetibilidad, valor que debe ser menor o igual a la diferencia absoluta entre dos pruebas bajo condiciones de repetibilidad esperado dentro de una probabilidad del 95%.			
Precisión en condiciones de repetibilidad			
Nivel/ Concentración (PTB)	SDr	% CVr	Criterio de aceptabilidad
1	0,0073786	4,89	6,38217065
3	0,0063246	1,93	5,79088314
5	0,0069921	1,53	5,36232629
10	0,0163639	2,04	4,8310742
16	0,0188562	1,69	5,5011198
21	0,0182574	1,30	4,32060806
Comentarios: Para cada uno de los niveles se cumple con el criterio de coeficiente de variación de Horwitz.			
VERACIDAD			
Descripción: Se determina el porcentaje de recuperación para una muestra de cálculo con base a las soluciones de referencia estándar.			
APLICABILIDAD			
Método Analítico con rango de trabajo lineal, unidades de Conductividad en mAx5 y de Salinidad en PTB. Aplicable a los laboratorios de caracterización de Crudos y Derivados.			

ANEXOS
Se adjuntan documentos pertinentes al final del documento.
OBSERVACIONES
Se obtuvieron resultados aceptables dentro de los criterios establecidos y se acepta la validación bajo estas condiciones.

Fuente. Guía Técnica N° 1: Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición. Santiago de Chile (2010).

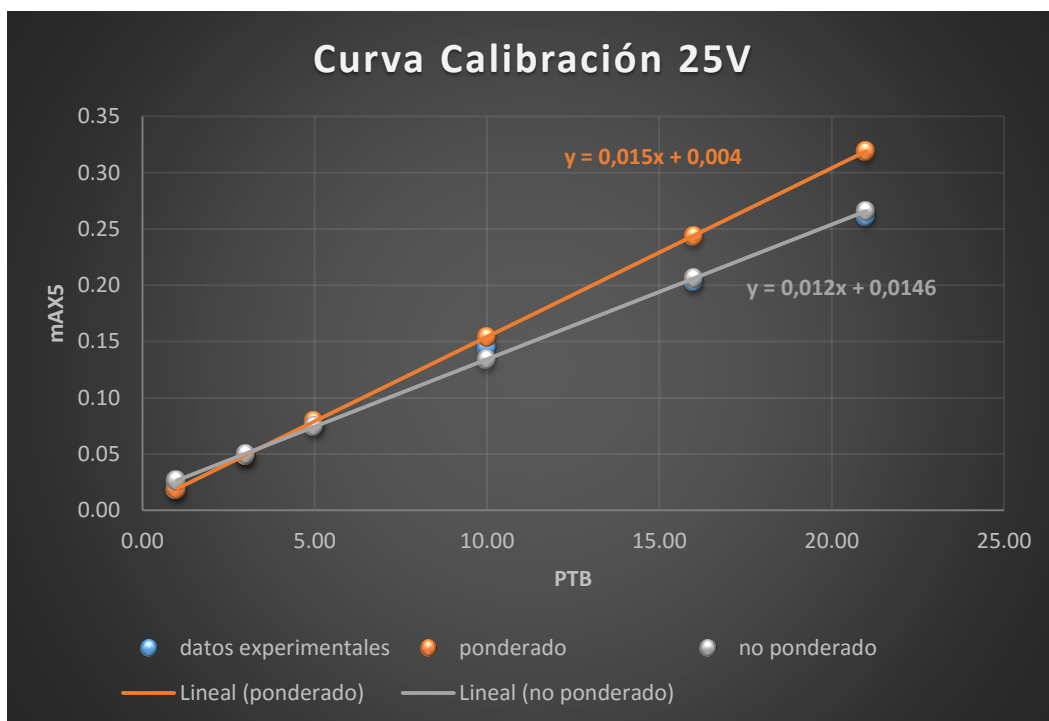
ANEXO 4. La distribución t.

Valor de t para un intervalo de confianza de Valor Crítico de $ t $ para valores de P de número de grados de libertad.	90%	95%	98%	99%
	0,10	0,05	0,02	0,01
1	6,31	12,71	31,82	63,66
2	2,92	4,30	6,96	9,92
3	2,35	3,18	4,54	5,84
4	2,13	2,78	3,75	4,60
5	2,02	2,57	3,36	4,03
6	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,89	2,36	3,00	3,50
8	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,81	2,23	2,76	3,17
12	1,78	2,18	2,68	3,05
14	1,76	2,14	2,62	2,98
16	1,75	2,12	2,58	2,92
18	1,73	2,10	2,55	2,88
20	1,72	2,09	2,53	2,85
30	1,70	2,04	2,46	2,75
40	1,68	2,01	2,40	2,68
50	1,64	1,96	2,33	2,58
∞			

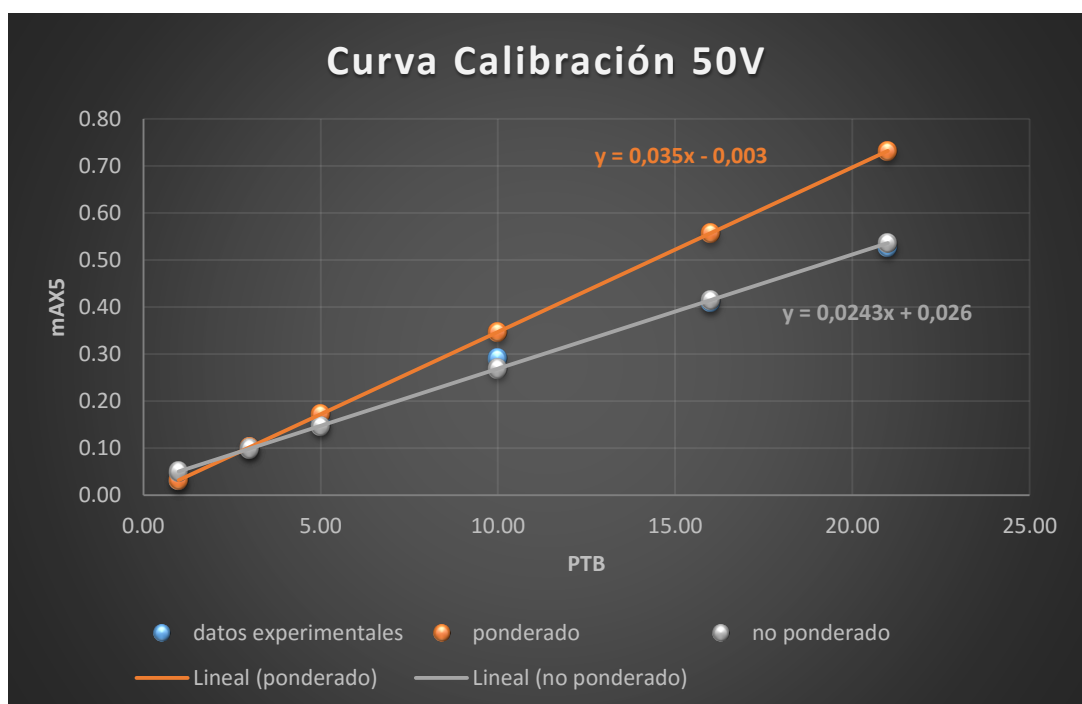
Fuente. Miller J. Estadística y Quimiometría para Química Analítica (4ªed. 2016).

ANEXO 5. Curvas de Calibración a 25V, 50V, 200V y 250V.

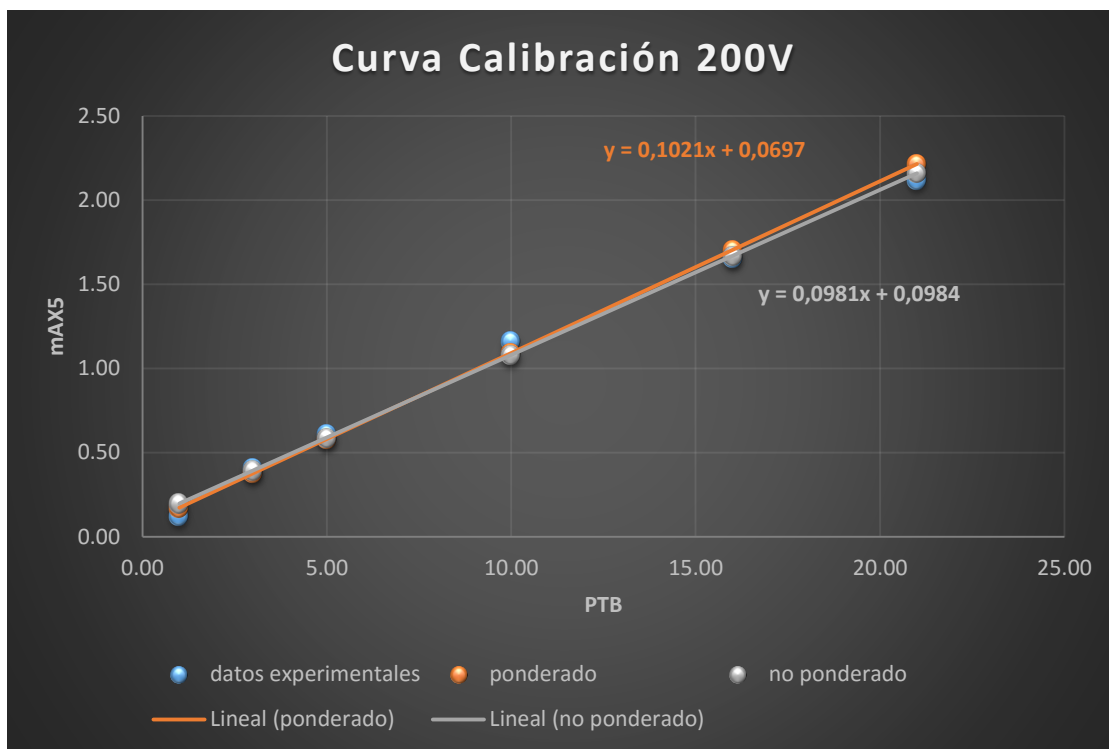
Gráfica 2. Curva de Calibración a 25V.



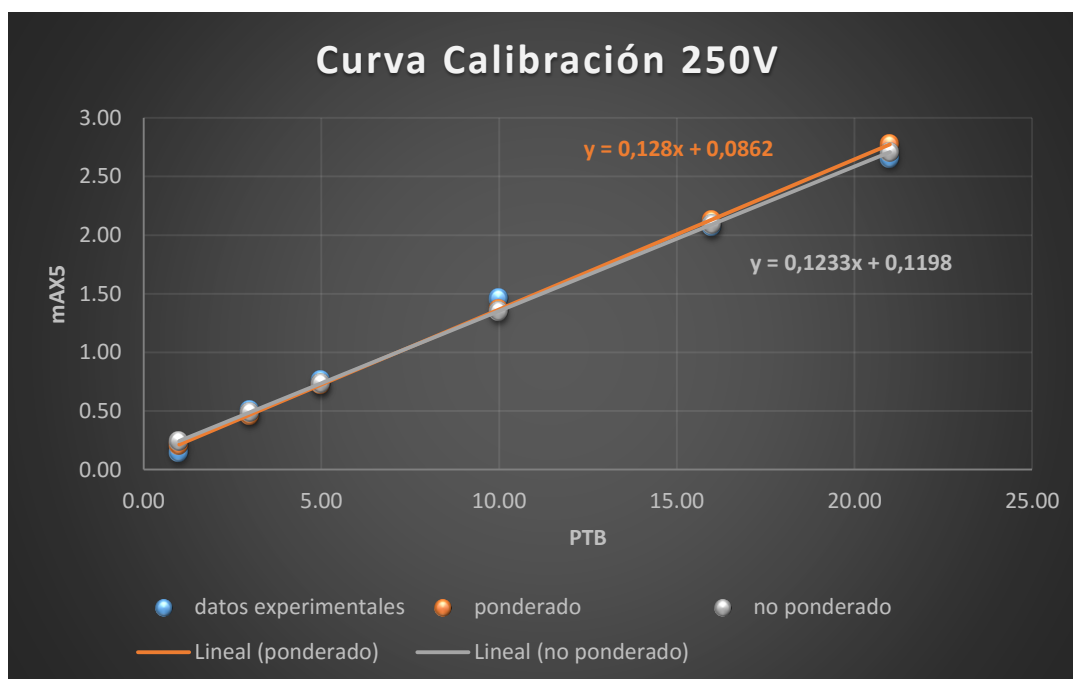
Gráfica 3. Curva de Calibración a 50V.



Gráfica 4. Curva de Calibración a 200V.



Gráfica 5. Curva de Calibración a 250V.



ANEXO 6: Resultados salinidad muestras de crudo del Huila a 25V, 50V, 200V y 250V.

Tabla 22. Resultados salinidad muestras crudo del Huila a 25V.

Muestra	Salinidad (PTB) método no ponderado	Salinidad (PTB) método ponderado
Tempranillo	4,7	4,5
Monal	17	14,3
Satélite	10	8,7
Tenay-Tenax	6	5,5
Cretáceo	11,2	9,7
Los Mangos	6,9	6,2
Palogrande+Cebú+Brisas	10,4	9

Tabla 23. Resultados salinidad muestras crudo del Huila a 50V

Muestra	Salinidad (PTB) método no ponderado	Salinidad (PTB) método ponderado
Tempranillo	4,6	3,9
Monal	17,2	12,6
Satélite	9,9	7,5
Tenay-Tenax	6,2	4,9
Cretáceo	11,3	8,5
Los Mangos	6,3	5
Palogrande+Cebú+Brisas	10,5	8

Tabla 24. Resultados salinidad muestras crudo del Huila a 200V

Muestra	Salinidad (PTB) método no ponderado	Salinidad (PTB) método ponderado
Tempranillo	4,5	4,7
Monal	17,2	16,9
Satélite	9,9	9,8
Tenay-Tenax	6,2	6,2
Cretáceo	11,5	11,4
Los Mangos	6,3	6,3
Palogrande+Cebú+Brisas	10,8	10,6

Tabla 25. Resultados salinidad muestras crudo del Huila a 250V

Muestra	Salinidad (PTB) método no ponderado	Salinidad (PTB) método ponderado
Tempranillo	4,6	4,6
Monal	17,2	16,2
Satélite	10	9,9
Tenay-Tenax	6,2	6,2
Cretáceo	11,6	11,4
Los Mangos	6,3	6,3
Palogrande+Cebú+Brisas	10,7	10,6