

UCH-FC  
Q. Ambiental  
5345  
CA



FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE CHILE

**“COMPARACIÓN CRÍTICA DE METODOLOGÍAS EXPERIMENTALES PARA  
LA DETERMINACIÓN DE CONTAMINANTES EN RESIDUOS INDUSTRIALES  
ASOCIADOS AL DECRETO SUPREMO 90/2000”**

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos  
para optar al Título de:

**Químico Ambiental**

**Geraldine Daniela Schlotterbeck Lizama**



Director de Seminario de Título y Profesor Patrocinante: Dra. Isél Cortés

Diciembre de 2009  
Santiago - Chile



## INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por el o (la) candidato (a):

**GERALDINE DANIELA SCHLOTTERBECK LIZAMA**

**“COMPARACIÓN CRÍTICA DE METODOLOGÍAS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE CONTAMINANTES EN RESIDUOS INDUSTRIALES ASOCIADOS AL DECRETO SUPREMO 90/2000”**

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental

### COMISIÓN DE EVALUACIÓN

*Dra. Isél Cortés*  
**Director Seminario de Título y  
Profesor Patrocinante**

Mag. Julio Hidalgo  
**Corrector**

Prof. María Inés Toral  
**Corrector**

Firma manuscrita en tinta azul de Dra. Isél Cortés.

Firma manuscrita en tinta negra de Mag. Julio Hidalgo.

Firma manuscrita en tinta negra de Prof. María Inés Toral.



Santiago de Chile, Diciembre de 2009



## BIOGRAFÍA



Geraldine Daniela Schlotterbeck Lizama, nació el 16 de Agosto de 1984, en la ciudad de Santiago de Chile, hija única de María Inés Lizama y Rafael Schlotterbeck. Vivió su infancia y adolescencia junto a su madre, quien fue el pilar fundamental en su crecimiento; abuelos, los cuales tuvieron el rol de padres y tíos; quienes instauraron bases sólidas en su formación personal y profesional.

En su formación académica se destacó por ser impaciente en adquirir conocimiento, es por ello que siempre fue exigente consigo misma; leal con sus principios y amigos y comprometida, con sus metas y sueños. Desarrolló la formación artística, la cual siempre gustó, especialmente en dibujo y artes musicales. A los 16 años comenzó a conocer el área científica en profundidad, especialmente el área de la química que la fascinó. Participando en congresos y campeonatos relacionados. A los 18 años, ingresa a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, a la carrera de Química Ambiental. La relación científica ambiental que le daba esta carrera la motivó para seguir el camino de la vida universitaria. Dentro de esta, conoció grandes personas que no solo fueron importantes para su formación profesional si no también personal. Pasado cinco años desde ese entonces, egresa como profesional con grandes motivaciones y sueños por concretar. Ya satisfecha de haber cumplido una meta, tiene sueños y visiona próximas metas, las cuales con su perseverancia y tenacidad sabrá que cumplirá.

## AGRADECIMIENTOS



Agradezco a toda mi familia por el apoyo entregado durante mi carrera, cada uno fue un aporte muy importante en cada etapa de este trayecto. A mi mamá por haberme apoyado, comprendido y ayudado incondicionalmente. A mi papá por su apoyo y cercanía.

Con aprecio agradezco a mi profesor guía Dra. Isél Cortés, por el apoyo, consejos, enseñanzas, paciencia y su gran disposición hacia mí. De igual forma, agradezco por haberme facilitado los laboratorios e instalaciones de CENMA.

A todos los analistas y especialistas de CENMA, que me brindaron su ayuda y me guiaron para sacar adelante los experimentos. Gracias por haberme regalado un tiempo dentro de su trabajo.

Especialmente y con cariño agradezco al profesor Hugo Sandoval, el cual con sus consejos y apoyo me ayudó desde principio a fin en este trabajo, al igual que a lo largo de mi carrera. Gracias por el apoyo, confianza y consejos de vida que tantas veces me ha brindado.

A mis compañeros de universidad, con los cuales compartí risas, largas noches de estudio y momentos inolvidables, con quienes crecí como persona y profesional. Especialmente a las grandes personas y amigos, que encontré, a Susana; una amiga

desde el comienzo, A Karina; mi gran amiga y hermana, a Marcela, mi amiga y compañera tesista, a la Dani, Paula, Josué entre otras grandes y lindas personas.

A mis amigos, por la comprensión y a cada persona que aportó indirectamente en el desarrollo de la tesis. A Felipe, por el apoyo, comprensión y sacadas de apuro en las últimas etapas de universidad.

Gracias a la Facultad de Ciencias y a todos los profesores que aportaron en mi formación profesional.

Gracias por haberme dado la oportunidad de haber vivido una de las etapas más importantes y lindas de mi vida.





## ÍNDICE DE CONTENIDO

<b>ÍNDICE DE CONTENIDO</b>	v
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	vii
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	ix
<b>RESUMEN</b>	xi
<b>ABSTRACT</b>	xiv
<b>I. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES TEÓRICOS</b>	1
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos e hipótesis	6
1.3 Antecedentes teóricos	8
1.3.1 Calidad de los resultados analíticos	8
1.3.2 Control de calidad de resultados, en base a intervalos de confianza o probabilidad seleccionada.	13
<b>II. DETERMINACIÓN DE ACEITES Y GRASAS EN RILES</b>	17
2.1 Generalidades químicas de aceites y grasas.	17
2.2 Efectos ambientales de aceites y grasas en cuerpos de aguas naturales	21
2.3 Presencia de aceites y grasas en aguas residuales.	22
2.4 Determinación analítica de aceites y grasas en aguas residuales.	23
2.4.1 Metodologías NCh 2313/6 y Standard Methods.	24
2.4.1.1 Alcance del método	24
2.4.1.2 Interferencias	26
2.4.1.3 Intervalo de concentración aplicable, desviaciones y recuperación.	27
2.4.1.4 Principio químico del método	28
2.4.1.5 Fuentes de incertidumbre	30
2.5 Condiciones experimentales	32



2.5.1	Descripción de materiales	32
2.5.2	Características generales de experimentación	34
2.6	Desarrollo de experiencias y resultados.	36
2.6.1	Descripción de metodologías y observaciones experimentales.	36
2.6.2	Observaciones experimentales de metodología Norma Chilena Oficial 2313/6.	39
2.6.3	Observaciones experimentales de metodología de extracción por Soxhlet del “Standard Methods”.	43
2.6.4	Observaciones experimentales de metodología partición gravimétrica de “Standard Methods”.	45
2.7	Diseños experimentales y resultados.	45
2.7.1	Diseño experimental y resultados metodología de Norma Chilena Oficial (NCh) 2313/6.	47
2.7.2	Diseño experimental y resultados de metodología extracción por Soxhlet, “Standard Methods”.	49
2.7.3	Diseño experimental y resultados de metodología partición gravimétrica, “Standard Methods”.	51
2.8	Análisis de resultados y discusión	52
2.8.1	Análisis y comparación de metodologías.	52
2.8.2	Análisis estadístico.	57
2.9	Discusión general	60
2.10	Conclusiones específicas	65
<b>III.</b>	<b>DETERMINACIÓN DE METALES EN RILES</b>	<b>66</b>
3.1	Generalidades químicas de metales.	66
3.2	Efectos ambientales de metales pesados en cuerpos de aguas naturales	68
3.3	Presencia de metales en aguas residuales.	70
3.4	Determinación analítica de metales en aguas residuales.	72
3.4.1	Metodología descrita por Norma Chilena Oficial (NCh)	73

2313/25 y “Standard Methods”.	
3.4.1.1 Intervalo de concentración aplicable, desviaciones y recuperación	74
3.4.1.2 Fuentes de incertidumbre	76
3.5 Condiciones experimentales	78
3.5.1 Descripción de metodología	78
3.5.2 Características generales de experimentación	80
3.6 Desarrollo de experiencias y resultados	80
3.6.1 Resultados	82
3.6.1.1 Establecer variabilidad de las curvas de calibración en diferentes días para los elementos Cd, Zn, As, Cu, Ni, Pb, Al.	82
3.6.1.2 Análisis y observaciones	85
3.6.1.3 Establecer criterios de desempeño para los elementos Zn, Cr, Cu, Ni, Pb, Al, Fe, en base a: % recuperación, precisión como diferencia entre duplicados, incertidumbre total y expandida.	87
3.6.1.4 Análisis y observaciones	88
3.7 Discusión general	91
3.8 Conclusiones específicas	94
<b>IV. CONCLUSIONES</b>	95
4.1 Conclusión general	95
<b>V. BIBLIOGRAFÍA</b>	97
<b>VI. ANEXOS</b>	101
Anexo A – Tabla de requerimientos mínimos, métodos de ensayo NCh 409	102
Anexo B – Tabla de función de distribución acumulada normal estándar F (z).	103
Anexo C – Figura de características instrumentales para la determinación de metales desde riles por I.C.P , NCh 2313/25	110



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.-	Aceites insaturados, junto con su porcentaje de ácidos grasos respectivos	19
Tabla 2.-	Composición de algunas grasas de origen animal presentes en la naturaleza.	20
Tabla 3.-	Observaciones experimentales de etapas críticas del método descrito por la NCh 2313/6.	40
Tabla 4.-	Observaciones experimentales de etapas críticas del método de extracción por Soxhlet del “Standard Methods”.	43
Tabla 5.-	Observaciones experimentales de etapas conflictivas del método de partición gravimétrica descrito por “Standard Methods”.	45
Tabla 6.-	Diseños analíticos para la determinación de aceites y grasas según Norma Chilena Oficial (NCh) 2313/6.	47
Tabla 7.-	Resultados experimentales determinación aceite y grasa método NCh 2313/6	48
Tabla 8.-	Diseños analíticos para la determinación de aceites y grasas en riles según método de extracción por Soxhlet	49
Tabla 9.-	Resultados experimentales, determinación de aceites y grasas en riles extracción por Soxhlet, “Standard Methods”	51
Tabla 10.-	Diseños analíticos para la determinación de aceites y grasas en riles según partición gravimétrica, “Standard Methods”	52
Tabla 11.-	Resultados experimentales para la determinación de aceites y grasas en riles según partición gravimétrica, “Standard Methods”	52
Tabla 12.-	Condiciones de trabajo experimental óptimas para la metodología de la NCh 2313/6	54
Tabla 13.-	Condiciones de trabajo experimental óptimas para la metodología de extracción Soxhlet	56
Tabla 14.-	Condiciones de trabajo experimental óptimas para la metodología de partición gravimétrica.	57



Tabla 15.-	Valores estadísticos de desempeño analítico, para las diferentes metodologías de determinación de aceites y grasas en riles	58
Tabla 16.-	Caracterización de RILES de algunos sectores industriales	64
Tabla 17.-	Movilidad de los metales pesados en función de pH y condiciones redox.	70
Tabla 18.-	Resultados análisis estadístico curvas de calibración de estándares para la determinación de metales por I.C.P.	85
Tabla 19.-	Resultados de análisis estadísticos para cada metal analizado de riles por I.C.P.	88

### ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.-	Esquema conceptual; relación e interacción entre normas de calidad y emisión a nivel nacional.	3
Figura 2.-	Dependencia relativa entre las normas chilenas de la serie 2313 (aguas residuales) y los métodos estandarizados de análisis de agua y aguas residuales.	4
Figura 3.-	Importancia social y económica de los resultados generados por un laboratorio analítico.	9
Figura 4.-	Precisión de resultados analíticos.	11
Figura 5.-	Curva de distribución normal o de Gauss.	13
Figura 6.-	Propiedades de la distribución normal.	15
Figura 7.-	Estructuras típicas de los triglicéridos.	18
Figura 8.-	Fuentes de Incertidumbre en la determinación de aceites y grasas en riles por la NCh 2313/6.	31
Figura 9.-	Aparato Soxhlet para extracción de aceites y grasas desde riles.	33
Figura 10.-	Aparatos Soxhlet usados en experimentos.	35
Figura 11.-	Diagrama de flujo de metodología descrita por NCh 2313/6, para la determinación de aceites y grasas en riles.	37



Figura 12.-	Etapas generales que componen la determinación de aceites y grasas en riles, por la NCh 2313/6	39
Figura 13.-	Diagrama de flujo de extracción por Soxhlet, para la determinación de aceites y grasas en riles.	42
Figura 14.-	Diagrama de flujo de extracción gravimétrica, para la determinación de aceites y grasas en riles.	44
Figura 15.-	Esquema de trabajo para la mejora y el ajuste experimental de los métodos analíticos para la determinación de aceites y grasas.	46
Figura 16.-	Las principales vías de movimiento de los metales en el medio ambiente.	67
Figura 17.-	Fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de metales en riles por la técnica I.C.P de la NCh 2313/25.	77
Figura 18.-	Esquema de metodología analítica para la determinación de metales en riles por I.C.P	79
Figura 19.-	Curvas de calibración para diferentes días de (i) Cr, (ii) Fe, (iii) Pb	83
Figura 20.-	Curvas de calibración de estándares para diferentes días de (i) Zn, (ii) Cu, (iii) Al y (iv) Ni	84



## RESUMEN

Dentro de las normativas de emisión, la correspondiente al DS 90, corresponde a aquella que regula los contaminantes asociados a la descarga de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales. Experimentalmente se observa que las variables técnicas relacionadas a ciertas metodologías analíticas de esta normativa, descritos en la serie de normas del conjunto 2313 (NCh 2313), presentan deficiencias e incongruencias en relación a lo establecido en los estándares internacionales, especificados en el manual de métodos estandarizados, conocido como “Standard Methods”.

Experimentalmente se observa que la metodología para la determinación de aceites y grasas en riles descrita por la NCh 2313/6 presenta incongruencias en los instructivos metodológicos, con respecto a los establecido en el “Standard Methods” y además carece de criterios de desempeño para el análisis estadístico de resultados. Por otro lado la metodología para la determinación de metales en riles a través de la técnica de Espectroscopia de Emisión de Plasma Acoplado Inductivamente (I.C.P), descrita por la NCh 2313/25, también muestra deficiencias, pero en este caso sólo en relación a criterios de desempeño para el análisis estadístico de resultados.

Estas deficiencias son corregidas experimentalmente, para luego a través de un análisis estadístico establecer criterios de desempeño que permitan la evaluación adecuada de los resultados analíticos emanados de cada metodología.

Para la determinación de aceites y grasas en riles, descrita por la NCh 2313/6, se determina que existe falta de precisión en los instructivos metodológicos y advertencias experimentales para el trabajo de laboratorio, que son determinantes para obtener resultados adecuadamente representativos. Por otro lado, se advierte la necesidad de ampliar el espectro de metodologías utilizadas para la determinación de este contaminante, pues de esta manera se permitiría mejorar el rendimiento del método y la eficiencia en el trabajo de laboratorio. Estadísticamente se establece que los criterios de desempeño que debe incluir el método de la NCh 2313/6 y las presentadas por “Standard Methods”, deben tener una aceptabilidad de resultados del 99,7% dentro de la distribución normal, esto considerando la alta exposición del método a errores de tipo sistemático y aleatorio.

Para la determinación de metales en riles por I.C.P, descrita por la NCh 2313/25 estadísticamente se establece que se debe advertir y especificar la variabilidad porcentual de las curvas de calibración entre distintos días, pues, omitirlo, es causal de error para la obtención de resultados óptimos. En el método prevalecen los errores de tipo aleatorio más que sistemático, por lo que la aceptabilidad de resultados dentro de la distribución normal de datos es recomendable que esté dentro del 98,7%, que es adecuado para compensar todas las fuentes de incertidumbre o errores que está expuesta la metodología.

Los límites de confianza, determinados por un factor de cobertura  $k$ , permiten seleccionar resultados de calidad, que sean reflejo coherente de la realidad ambiental del

país, además, de delimitar el alcance de las metodologías, integrando la gran variedad de riles existentes en el país.

Para conseguir una adecuada reproducibilidad y calidad de los métodos analíticos en todos los laboratorios de ensayo, se hace imprescindible por un lado comprobar la coherencia de las metodologías con referencias internacionales y por otro lado, incentivar la verificación experimental durante la discusión de los proyectos de normas técnicas de modo de identificar oportunamente las posibles fuentes de error con vistas a disminuir o eliminar su influencia. Esto, permitirá garantizar un desarrollo ambiental óptimo, que sea reflejo de confianza a nivel internacional.

## ABSTRACT

Among the regulations of emission, the one corresponding to the DS 90 relates to the one that regulates the associated contaminants to the discharge of liquid residues into superficial continental and sea waters. It has experimentally been seen that the technical variables related to certain analytic methodologies of this regulation, described in the group series of regulations (NCh2313), present deficiencies and inconsistencies related to the established on the international standards, specified on the standard methods manual, also known as “Standard Methods”.

It is experimentally observed that the oil and grease methodology on waste waters described by the NCh 2313/6 presents inconsistencies in the methodological instructive, regarding to those established in the “Standard Methods” and besides, it lacks performance criteria for the statistic analysis of results. On the other hand, the methodology for the determination of metals on waste waters by the spectroscopy inductively coupled plasma I.C.P technique, described by the NCh 2313/25, also shows deficiencies, but in this case only in relation to the performance criteria for the statistic analysis of results.

These deficiencies are corrected experimentally; then, using a statistic analysis, a performance criteria is established, which allows the right assessment of the analytic results that come out of each methodology.

For the determination of oil and grease in waste waters, described by the NCh 2313/6, it is established that there is a lack of precision in the methodological instructives and experimental warnings for the laboratory work, that are decisive in order to get adequate representative results. On the other hand, it is noted the need to expand the range of methodologies used for the determination of this contaminant, because in this way it would be permitted to improve the performance of the method and the efficiency of the laboratory work. Statistically it is established that the performance criteria that the NCh 2313/6 method and the ones presented by “Standard Methods” must include, should have a 99,7% acceptability inside the normal distribution, considering the high exposition of the method to systematic and random errors.

For the I.C.P determination of metals in waste waters, described by the NCh 2313/25, it is statistically established that it must warn and specify the percentage variability of the calibration curves among different days, therefore, to omit it is the cause of error for the achievement of optimal results. In the method, random errors prevail over the systematic errors, consequently, it is advisable that the acceptability of the results inside the normal distribution of data be inside the 98,7%, which is adequate to compensate all sources of uncertainty or errors that the methodology is exposed to.

The trust boundaries, determined by a factor of coverage  $k$ , allow to select quality results, which should be a coherent reflection of the country's ambient reality, besides, to set the limits of the scope of the methodologies, integrating the great varieties of waste waters existing in the country.

In order to achieve an adequate reproducibility and quality of analytic methods in all test laboratories, it is necessary, on one hand, to prove the coherence of methodologies with international references and, on the other hand, to encourage the experimental verification during the discussion of technical regulation projects to identify the possible sources of error on time with the objective of diminishing or eliminating their influence. This will guarantee an optimal environmental development, which will mean a sign of trust at an international level.

## **I. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES TEÓRICOS.**

### **1.1 Introducción**

Actualmente las normas de emisión constituyen el medio por el cual las industrias regulan sus descargas contaminantes hacia el medio ambiente, estableciendo una relación que equilibra los intereses ambientales con los intereses industriales, a través de la aplicación directa de la normativa en cada descarga de contaminantes y en la fiscalización llevada a cabo por las autoridades competentes. Para que lo anterior se realice eficazmente, es necesario que estas normas de emisión sean acordes al desarrollo ambiental e industrial del país, para así resguardar de manera responsable y objetiva las fuentes receptoras de los contaminantes emitidos. Esto necesariamente obliga a actualizarlas constantemente, y específicamente revisar los aspectos técnicos que rigen su aplicación, tales como metodologías analíticas aplicadas, incertidumbre del método, precisión y errores asociados, los que en definitiva determinan de manera cuantificable la calidad ambiental de los cuerpos receptores, sustentando así la interpretación ambiental llevada a cabo en el país.

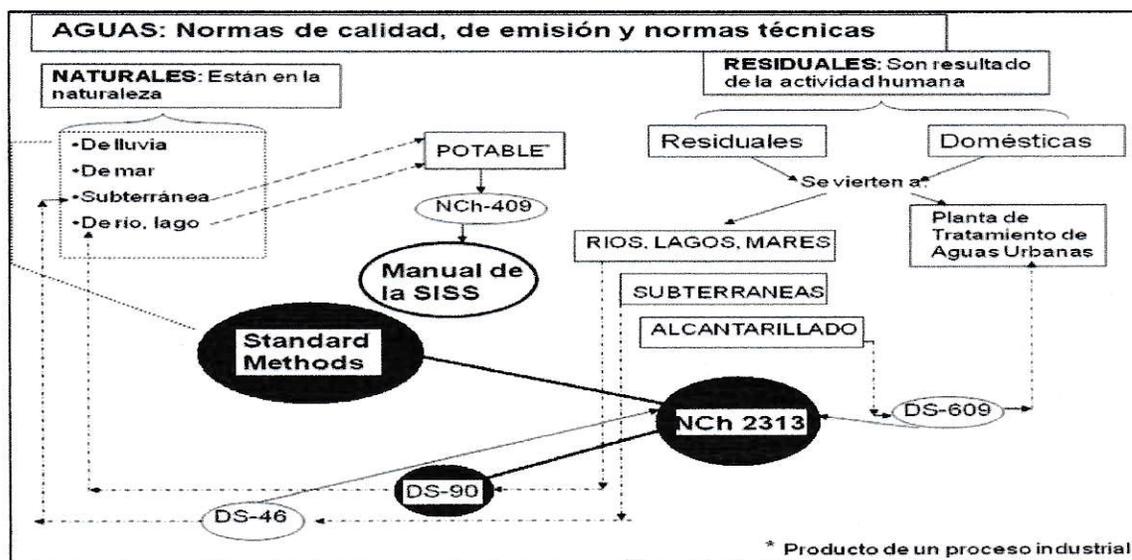
El Decreto Supremo 90 (DS 90), dentro de las normativas de emisión corresponde a la norma para la regulación de contaminantes asociados a la descarga de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales. Su objetivo de protección ambiental es prevenir la contaminación de las aguas superficiales del territorio nacional, mediante el control de los contaminantes asociados a los residuos industriales líquidos que se

descargan a estos cuerpos receptores; para así obtener una mejora sustancial de la calidad ambiental de las aguas superficiales (DS 90, 2002). Para hacer efectivo este objetivo se requiere de un estudio minucioso y amplio de sus variables técnicas; donde las más relevantes se resumen en las siguientes:

- Vigencia y correspondencia de metodologías nacionales de análisis con las aceptadas internacionalmente.
- Requisitos mínimos de desempeño para las metodologías de análisis, exigibles a todos los laboratorios que realizan estos ensayos.
- Vinculación de los requisitos de metodología del DS 90 con los requisitos de otras normativas vigentes.

Experimentalmente, estas variables técnicas han evidenciado particularidades que son relevantes de analizar. Por un lado en el análisis de los parámetros analíticos, se observa un sesgo excedido de los resultados obtenidos con respecto al valor real y por otro lado en la aplicación de los instructivos metodológicos se observa falta de precisión en la descripción de los instructivos y carencia de criterios de desempeño, tales como precisión, exactitud, incertidumbre y error aceptable en varias metodologías aplicadas en el contexto del DS 90. Esto es motivo de cuestionamiento en base a la posibilidad eventual de estar generando mediciones erradas, al tener metodologías analíticas poco claras, incongruentes con los métodos analíticos de aceptación internacional y sin criterios de desempeño acordes con la realidad ambiental. Por ello es relevante la revisión de las normativas técnicas vigentes en el país.

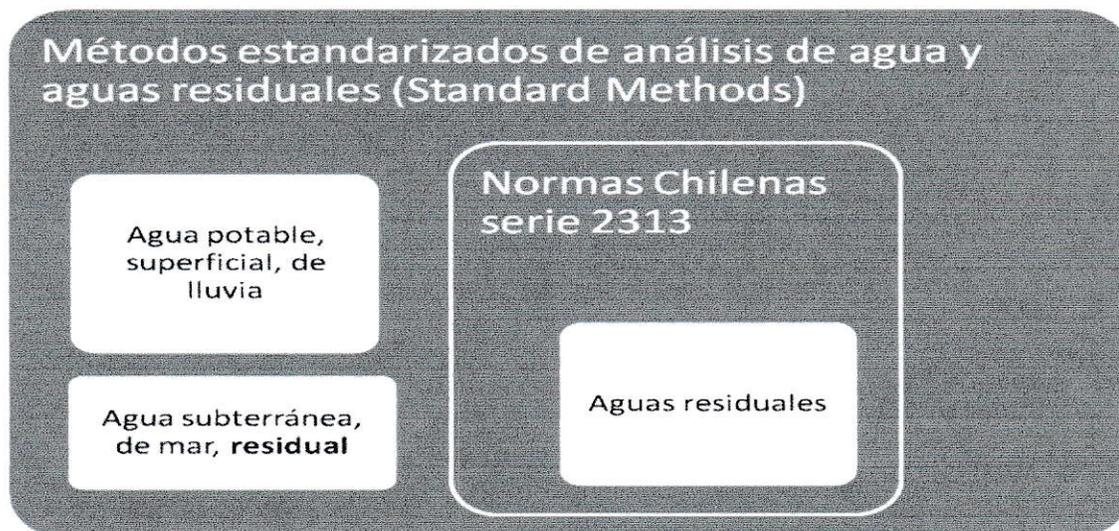
Actualmente estas normativas se presentan dentro de una colección de normas técnicas que regulan las distintas matrices (agua potable, aguas superficiales, aguas residuales), relacionándolo con normas de calidad y emisión. La representación de dicha relación se ilustra resumidamente en la siguiente Figura 1, evidenciando las múltiples interacciones entre ellas.



**Figura 1:** Esquema conceptual; relación e interacción entre normas de calidad y emisión a nivel nacional.

La relación establecida en la Figura 1, entre las normas de emisión DS 46, DS 609 y DS 90 y el conjunto de normas técnicas chilenas que une la serie de normas del conjunto 2313 (NCh 2313), refleja la congruencia que debe tener el texto de cada una de estas normas de emisión con respecto a las variables técnicas establecidas en dicha serie. A su vez ésta, debe ser coherente con el Manual de Métodos Estándares para Análisis de Aguas y Aguas residuales, conocido como "Standard Methods" (Figura 1), que

constituye la base general de la normativa internacional y son las de mayor reconocimiento y revisión. Es decir, es esperable que la serie de normas técnicas 2313, estén en correspondencia con lo establecido en los métodos estandarizados, tal como se ejemplifica en la Figura 2.



**Figura 2:** Dependencia relativa entre las normas chilenas de la serie 2313 (aguas residuales) y los métodos estandarizados de análisis de agua y aguas residuales.

Sin embargo, se observa que tal correspondencia quizás no alcanza el nivel esperado, encontrándose incongruencias e inconformidades con respecto a los métodos estándares aceptados a nivel internacional, lo que podría ser la causante principal, de la falta de precisión en los instructivos de las metodologías analíticas y la carencia de criterios de desempeño evidenciados experimentalmente.

Actualmente, el DS 90 es sometido a un proceso de revisión llevado a cabo por comisiones transversales constituido por grupos pertenecientes a diferentes ámbitos

sociales, tales como empresarios, científicos y académicos. Dentro de las observaciones y como sugerencia de revisión se establecen, justamente, las metodologías analíticas contenidas en las normas técnicas chilenas de las serie 2313, haciendo hincapié en la necesidad imperiosa de corrección en relación a la falta de criterios de desempeño y precisión en los instructivos analíticos, para optar así por un lado a un mejor resguardo del medio ambiente y por otro lado a la adecuada estandarización de las metodologías analíticas para la determinación de contaminantes en riles.

Lo anterior es posible a través de una comparación crítica, entre las normas técnicas objeto de evaluación y de una evaluación estadística que permita establecer los criterios mínimos de desempeño que necesita cada metodología para una aplicación eficaz, dentro del contexto del DS 90.

En el país como ejemplo de experiencia previa sobre criterios de desempeño establecidos, se encuentra el Manual de Métodos de Ensayo para Agua Potable, referido a la NCh 409/1 (Anexo A). Este texto fija los criterios de desempeño mínimos específicos para cada método de ensayo relacionados con el análisis de parámetros en agua potable, especificando procedimientos técnicos para la verificación de estos en cada metodología. De esta manera se establece un criterio para la evaluación de la calidad de los resultados analíticos que permita la comparabilidad de estos entre los distintos laboratorios de ensayo.

Lo anterior es un ejemplo del contexto ideal para la aplicación de una normativa ya sea de calidad o de emisión, que permite asegurar la calidad de los resultados analíticos en

función de los procedimientos experimentales propios de cada norma. Esto, es un reflejo de lo que carece el DS 90, y es posible conseguirlo con un análisis crítico, experimental y estadístico de sus variables técnicas.

A través de este Seminario se abordará la comparación crítica de metodologías analíticas contenidas en las normas chilenas de la serie 2313 (aguas residuales) y las correspondientes a los métodos estandarizados de análisis, a partir de comparar sus desempeños en cuanto a recuperación, precisión, rapidez del análisis, interferencias, entre otros; utilizando para ello criterios estadísticos de comparación de los resultados obtenidos en muestras simuladas y reales para determinaciones de contaminantes relevantes como son aceites y grasas y metales.

## **1. 2. Objetivos e hipótesis**

### **Hipótesis de trabajo**

Las metodologías de la serie de normas técnicas chilenas 2313 (NCh 2313), específicamente las descritas para la determinación de aceites y grasas en riles y metales en riles por la técnica de (I.C.P), difieren de las propuestas en los métodos estandarizados de análisis en cuanto a sus términos químicos y analíticos, lo que podría estar provocando desviaciones en el cumplimiento de los niveles establecidos por normativa poniendo en peligro los cuerpos de agua superficiales.

## **Objetivo general**

Comparar las metodologías analíticas, descritas para la determinación de aceites y grasas en riles y determinación de metales en riles por la técnica I.C.P, que están contenidas en las normas técnicas chilenas de la serie 2313 (NCh 2313) y las correspondientes a los métodos estandarizados de análisis (“Standard Methods”), con respecto a sus desempeños en cuanto a recuperación, precisión, rapidez del análisis, interferencias entre otros; utilizando para ello criterios estadísticos de comparación de los resultados obtenidos en muestras reales y simuladas de residuos industriales líquidos.

## **Objetivos específicos**

- Revisar la correspondencia entre las normas técnicas chilenas de la serie 2313 (NCh 2313) y los métodos estandarizados de análisis (“Standard Methods”), para la determinaciones de aceites y grasas en riles y metales en riles; evaluando específicamente los antecedentes relativos a alcance, interferencias, desarrollo experimental, intervalo de trabajo.
- Comparar las metodologías en base a la experimentación con muestras simuladas de residuos líquidos industriales y con muestras reales.
- Realizar la comparación estadística de los resultados obtenidos en cada uno de los experimentos.
- Proponer criterios de desempeño de metodologías analíticas asociadas al DS 90.

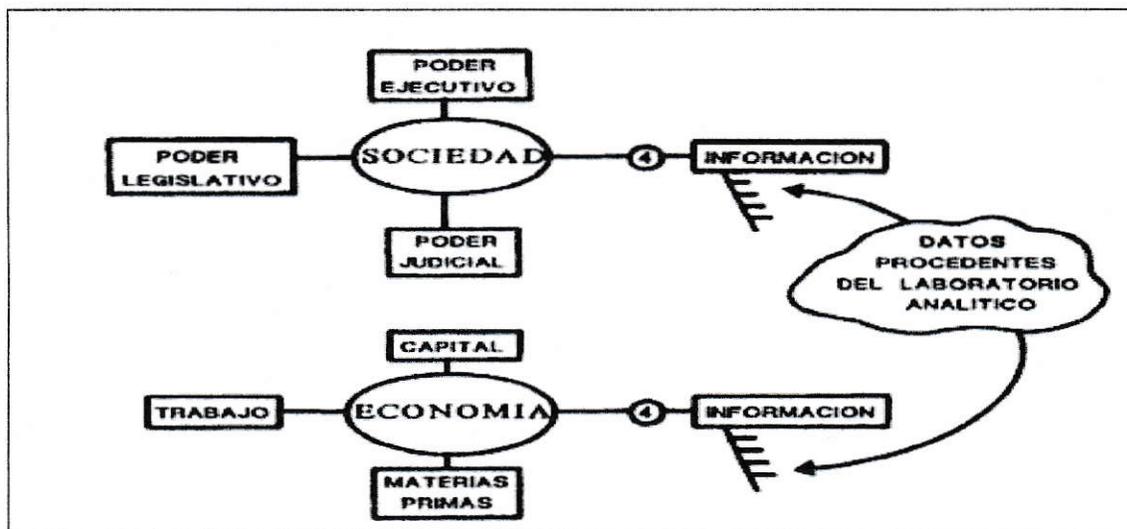
### **1. 3 Antecedentes teóricos**

El DS 90 al ser una normativa de regulación nacional, necesariamente requiere que los resultados analíticos emanados de su regulación a cualquier establecimiento emisor puedan ser comparables entre los distintos laboratorios que llevan a cabo los análisis a nivel nacional. Esto necesita de resultados analíticos de calidad, que puedan sustentar la aplicación y fiscalización en el contexto del DS 90.

La buena calidad de los resultados analíticos constituye el respaldo por el cual se aplica cualquier normativa de regulación ambiental. Por tanto es de relevancia la comprensión de su ámbito y la forma de conseguirla dentro de los laboratorios de ensayo donde son reproducidos.

#### **1. 3.1 Calidad de los resultados analíticos**

En los laboratorios químico analíticos, la calidad debe ser la guía principal para la obtención de resultados reconocidos y aceptados, para que así, sean una base adecuada para la toma correcta de decisiones; permitiendo, de esta manera, que sean confiables como indicador del nivel social, tecnológico y económico de un país. (M. Valcárcel *et all*, 1999). Lo anterior se grafica en la Figura 3 a continuación.



**Figura 3:** Importancia social y económica de los resultados generados por un laboratorio analítico (M. Valcárcel *et al*, 1999).

La forma de medir cuantitativamente la calidad de los resultados analíticos es a través de del tratamiento estadístico de datos, éste es aplicable a todo el proceso de medición del parámetro, es decir, a su metodología (M. Valcárcel *et al*, 1999). En este proceso se va monitoreando y evaluando, los resultados obtenidos bajo la metodología específica aplicada (NCh 409/1, 1984), a través de requerimientos mínimos de desempeño tales como exactitud, precisión, incertidumbre, intervalo de confianza, entre otros.

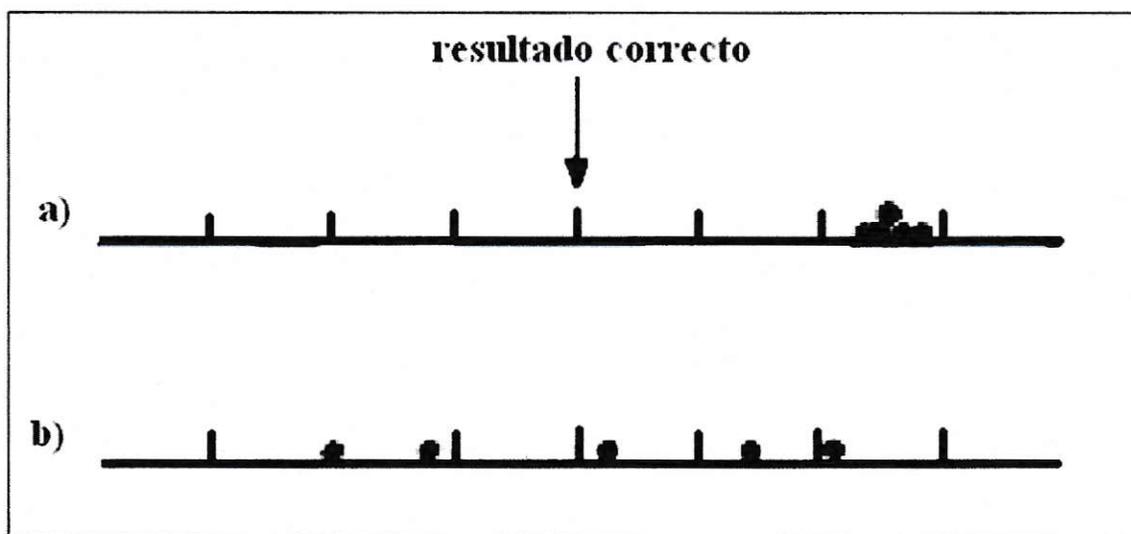
Para una adecuada aplicación del tratamiento estadístico de datos, previamente, es necesario eliminar todas las fuentes de error que potencialmente pudieran afectar los procesos de obtención de los resultados analíticos, por lo cual es necesario identificarlos para luego poder controlarlos y en la medida de lo posible, eliminarlos (Silvia Sáez Ramírez, 2006).

Existen en general dos tipos de errores que, dentro de los laboratorios de ensayo, pueden causar sesgo e imprecisión en los resultados obtenidos. Por un lado existe el **error aleatorio**, el cual afecta la precisión de los resultados; éste surge de pequeñas variaciones fortuitas en el instrumento usado o en el método. Tiene origen en la imposibilidad de controlar todas las variables que afectan a las mediciones (Alton E. Bailey, 2003). Por otro lado está el **error sistemático**, el cual afecta la exactitud de los resultados. Dentro de esta categoría caen los errores sistemáticos de muestreo, de método, de medida y errores personales; estos, a diferencia del error aleatorio, son controlables o evitables aplicando una mayor precisión en el manejo de instrumentos o estableciendo mayor precisión en los instructivos metodológicos respectivos (Alton E. Bailey, 2003). Estos últimos son las fuentes de error que deben ser eliminadas para aplicar el tratamiento estadístico en los resultados, pues son fácilmente identificables y remediables.

A continuación, es importante la verificación de la **exactitud** de los resultados, la cual se realiza a través de los materiales de referencia y de métodos de referencia. La exactitud corresponde al grado de concordancia entre el valor garantizado al máximo por un organismo reconocido (certificado), respecto a la concentración de un parámetro dado en una muestra (Alton E. Bailey, 2003), o a nivel de metodología, corresponde a la coherencia de estas con respecto a lo establecido a nivel internacional. Junto a la anterior la **precisión** juega un rol importante en el comportamiento de resultados y por lo tanto es necesaria también su verificación. Ésta se refiere a la dispersión del conjunto de valores obtenidos de mediciones repetidas de una magnitud, así cuanto menor es la dispersión

mayor es la precisión (Alton E. Bailey, 2003). De la misma forma relacionado con la precisión, esta la **reproducibilidad** que corresponde a un nivel de precisión asociado al grado de concordancia entre los resultados individuales obtenidos al aplicar el método en una misma muestra sometida a los ensayos realizados en diferentes laboratorios (CENMA-LQRMA, 2000).

Con los conceptos anteriores, se pueden clasificar dos tipos de comportamientos de resultados, los cuales se grafican en la Figura 4 siguiente:



**Figura 4:** Precisión de resultados analíticos. a) Resultados precisos y sesgados, b) Resultados imprecisos e insesgados (James N. Miller; 2002).

El comportamiento graficado de la Figura 4, se da de acuerdo a las características del método aplicado y al comportamiento de los criterios de desempeño anteriormente descritos. Es así que en metodologías con un mayor error sistemático, el comportamiento de los valores obtenidos estará mejor representado por la distribución a)

de la Figura 4 es decir resultados precisos y sesgados, mientras que para metodologías con predominancia de errores aleatorios, los valores obtenidos estarán mejor representados por la distribución b) de la Figura 4, es decir resultados imprecisos e insesgados.

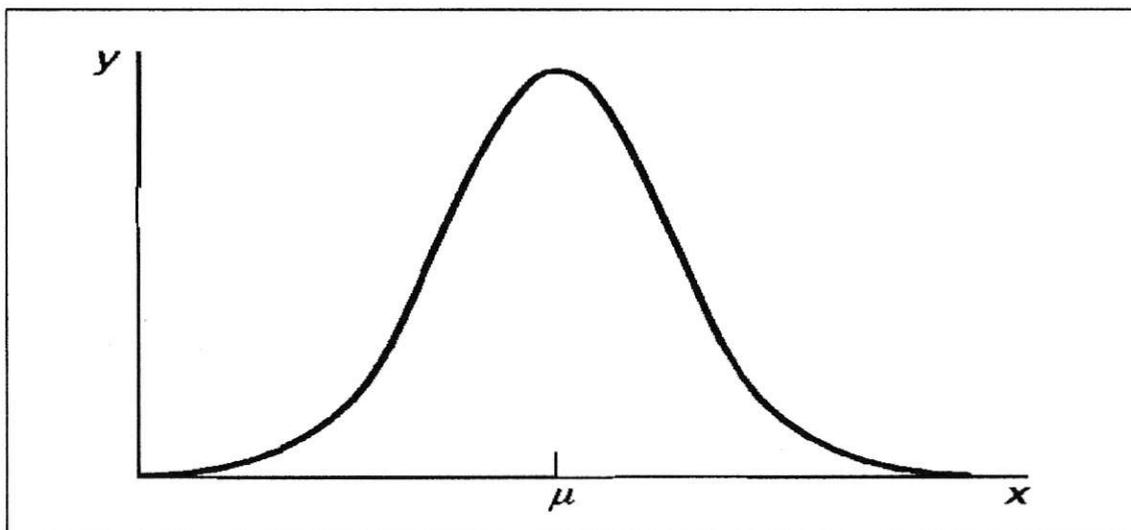
La siguiente etapa, dentro del tratamiento estadístico de datos, consiste en mantener la calidad de resultados a niveles elevados. En esta etapa, la metodología aplicada ha adquirido solamente errores de tipo aleatorio, es decir, inherentes al método, imposibles de eliminar, pues los de tipo sistemático ya fueron eliminados (M. Valcarcel *et all*, 1999). En este momento se asume que el proceso de medida está gobernado por una distribución de probabilidades estacionaria, es decir los resultados poseen requisitos de calidad cuyo valor medio está fijo y su variabilidad depende del error aleatorio característico de esta distribución de probabilidad. De esta manera se conocen los límites estadísticos de fluctuación de resultados, que permite aplicar un control de calidad del método y de las medidas generadas en el tiempo (M. Valcárcel *et all*, 1999).

### 1.3.2 Control de calidad de resultados, en base a intervalos de confianza o probabilidad seleccionada.

La distribución normal de resultados analíticos se representa a través de una distribución Gaussiana (James N. Miller; 2002), según la siguiente ecuación:

$$y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ - \frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2} \right\}$$

Las propiedades de esta ecuación, principalmente se muestran en torno a  $\mu$  que corresponde a la media aritmética y a  $\sigma$  que representa a la desviación estándar de los resultados analíticos respectivamente. Considerando la ecuación anterior, la curva de Gauss gráficamente se describe en la Figura 5 a continuación.



**Figura 5:** Curva de distribución normal o de Gauss, la media corresponde a  $\mu$  (James N. Miller; 2002).

Ahora bien, asumiendo la distribución anterior, el análisis estadístico de resultados pasa por aplicar los criterios de desempeño anteriormente definidos, que permitan evaluar la calidad de éstos. Además de lo anterior, se hace necesario analizar la variabilidad de resultados y acotar la fluctuación de estos en un intervalo definido dentro de la distribución normal; esto lo establece los **límites de confianza**, que entrega el **intervalo de confianza** dentro de la distribución normal, donde se puede suponer de manera razonable que se encuentra el valor verdadero o real (Alton E. Bailey, 2003).

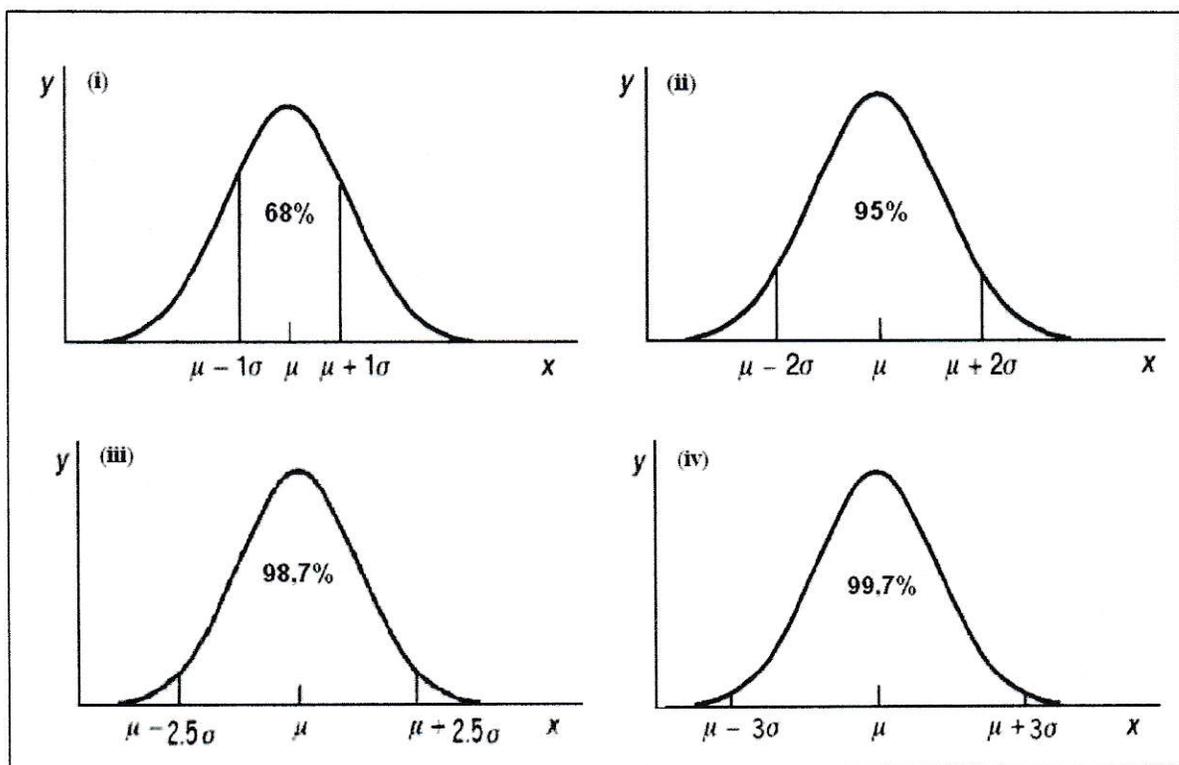
La evaluación de estos límites de confianza depende de la **incertidumbre total** el cuál define el intervalo en el cual se espera que se encuentre la cantidad medida considerando todas las fuentes de error del método analítico (James N. Miller, 2002), se considera análoga a la desviación estándar  $\sigma$  (James N. Miller, 2002) y su símbolo es  $\mu$ . **Ahora bien**, derivada de la anterior se encuentra la **incertidumbre expandida (U)**.

$$U = \mu * k$$

Donde k corresponde al factor de cobertura (valores, 1, 2, 3, 4...) y  $\mu$  la incertidumbre total. La **incertidumbre expandida** define un intervalo grande de valores dentro de los cuales se encuentra la cantidad que se está midiendo (James N. Miller, 2002). Este intervalo de valores acota la proporción de resultados analíticamente aceptables dentro de una distribución normal con media  $\mu$  y desviación estándar  $\sigma$ . De acuerdo a esto y considerando que la desviación estándar  $\sigma$  es análoga a  $\mu$  se observa la siguiente igualdad:

$$U = \mu * k = \sigma * k$$

El patrón observable dentro de la distribución normal para la proporción de resultados estadísticamente aceptables según los límites establecidos por U, es el siguiente: aproximadamente el 68% de la población de resultados caen dentro de  $\pm 1\sigma$  de la media; aproximadamente el 95% de los valores caen dentro de  $\pm 2\sigma$  de la media, aproximadamente el 98,7% de los valores caen dentro de  $\pm 2,5\sigma$  de la media y aproximadamente el 99,7% de los valores caen dentro de  $\pm 3\sigma$  de la media (James N. Miller, 2002). Lo anterior se ilustra en la Figura 6.



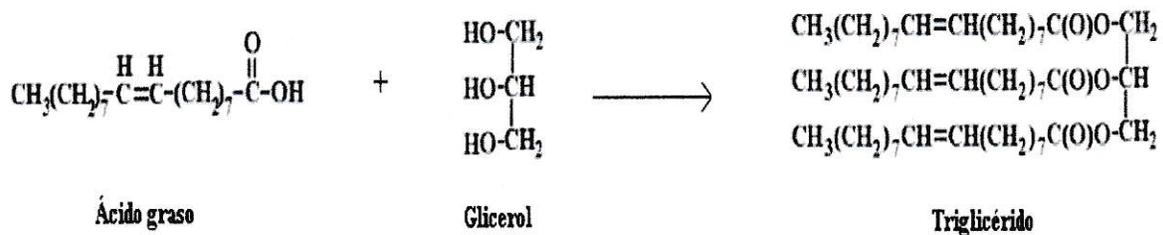
**Figura 6:** Propiedades de la distribución normal, (i) aproximadamente el 68% de los valores cae dentro de  $\pm 1\sigma$  de la media, (ii) aproximadamente el 95% de los valores cae dentro de  $\pm 2\sigma$  de la media, (iii) aproximadamente el 98,7% de los valores caen dentro de  $\pm 2,5\sigma$  de la media y (iv) aproximadamente el 99,7 % de los valores cae dentro de  $\pm 3\sigma$  de la media (James N. Miller, 2002).

Estableciendo esta proporción de resultados aceptables de acuerdo a un análisis estadístico previo de la metodología analizada, es posible acotar el grado de confiabilidad por el cual se van a generar las medidas analíticas y que permite controlar la calidad en el tiempo de estas medidas y del método analítico en cuestión. Asegurando así un buen desempeño de la norma cuando es aplicable dentro del contexto de DS 90.

## II. DETERMINACIÓN DE ACEITES Y GRASAS EN RILES

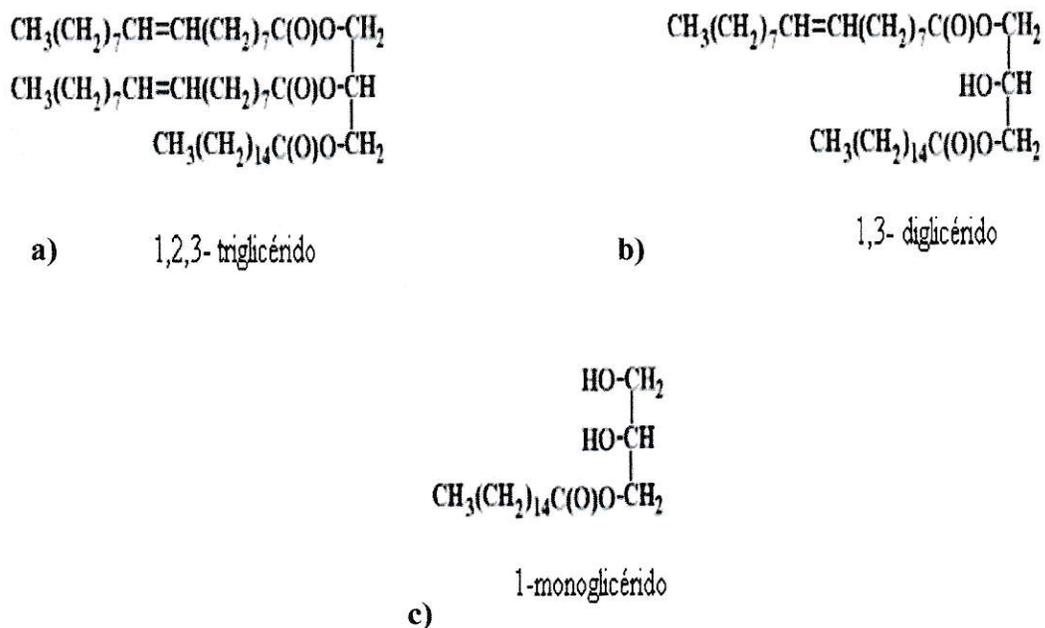
### 2.1 Generalidades químicas de aceites y grasas.

Los aceites, así como las grasas, son triglicéridos de glicerol (también llamado glicerina, 1, 2, 3- propanotriol o sólo propanotriol). El glicerol es capaz de enlazar hasta tres radicales de ácidos grasos llamados carboxilatos. La reacción siguiente ejemplifica la formación de un triglicérido.



En este caso la estructura química del ácido graso corresponde a la del ácido Oleico.

En esta reacción se unen tres moléculas de ácido graso al glicerol, para formar un triglicérido; pero también se puede dar el caso que se unan dos o una sola molécula de ácido graso, formando respectivamente un diglicérido o monoglicérido. A continuación en la Figura 7, se muestran estructuras típicas de cada una de estas moléculas.



**Figura 7:** Estructuras típicas de los triglicéridos a) Triglicérido, b) diglicérido y c) monoglicérido.

Los radicales grasos que se unen al glicerol, tal como se observa en la Figura 7, pueden ser de distinta extensión, encontrándose cadenas carbonadas que van desde los 12 hasta 22 y 24 carbonos, además de poseer distinto grado de insaturación y de ser muy variados en la naturaleza, pudiéndose encontrar al menos 50 de ellos.

Los **aceites** son mezclas de triglicéridos, con una elevada proporción de ácidos grasos insaturados, que le dan la característica líquida a temperatura ambiente. Algunos aceites comunes de origen vegetal se presentan en la Tabla 1, junto con el detalle de su composición de ácidos grasos.

**Tabla 1:** Aceites insaturados, junto con su porcentaje de ácidos grasos respectivos (Alton E. Bailey, 2003).

<b>Aceite</b>	<b>Acido saturado (%)</b>	<b>Oleico (%)</b>	<b>Linoleico (%)</b>	<b>Linolénico (%)</b>
Lino	8	20	25	45
Girasol	10	30	60	4
Soja	14	22	55	8
Germen de maíz	14	24	57	1

Los aceites insaturados como los casos ya expuestos, son susceptibles de ser hidrogenados para producir mantecas hidrogenadas industriales de determinado grado de insaturación, que se destinan para margarinas y mantecas de repostería.

Son aceites de gran importancia los omega 3 y los omega 6, que son poliinsaturados, muy abundantes en peces de aguas heladas.

En bioquímica, **grasa** es un término genérico para designar varias clases de lípidos, aunque generalmente se refiere a los monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos respectivamente. Éste último es el tipo más común de grasa. Los triglicéridos sólidos a temperatura ambiente son denominados **grasas**.

Todas las grasas son insolubles en agua teniendo una densidad significativamente inferior (flotan en el agua).

Las grasas están presentes en muchos organismos, y tienen funciones tanto estructurales como metabólicas. Se pueden encontrar de origen animal, y también vegetal, aunque éstos últimos en proporción mínima y en variadas composición de ácidos grasos. A continuación en la Tabla 2 se observa el detalle de la composición de algunas grasas comunes.

**Tabla 2:** Composición de algunas grasas de origen animal presentes en la naturaleza. (Alton E. Bailey, 2003).

Tipo de grasa	% ácido graso saturado	% ácido graso insaturado
Mantequilla	61% compuesto por: 26% palmítico, 12% mirístico, 11% esteárico, 4% láurico, 3% butírico, 3% cáprico, 2% caproico.	33% compuesto por: 28% oleico, 3% palmitoleico, 2% linoleico. 6% otros
Pollo	29% compuesto por: 22% palmítico, 6% esteárico, 1% mirístico, 1% gadoleico.	65% compuesto por: 3% oleico, 20% linoleico, 6% palmitoleico, 1% linolénico. 6% otros
Manteca de cerdo	40% compuesto por: 27% palmítico, 11% esteárico, 2% mirístico.	59% compuesto por: 44% oleico, 11% linoleico, 4% palmitoleico. 1% otros

## **2.2 Efectos ambientales de aceites y grasas en cuerpos de aguas naturales.**

Los aceites y grasas constituyen compuestos estables que no se descomponen o es muy difícil su descomposición por la acción de las bacterias. No obstante, pueden sufrir el ataque de ácidos minerales, como el hidróxido de sodio, dando paso a la formación de sales alcalinas y ácidos grasos.

En general los efectos de los aceites y grasas desde riles, sobre las aguas superficiales se resumen en lo siguiente:

- Interfieren en la reaeración natural, disminuyendo el oxígeno disuelto. El cual es ocupado por las bacterias para tratar de descomponer los aceites y grasas.
- Son tóxicos a ciertas especies de peces y vida acuática. Especialmente los aceites minerales, que se componen de compuestos tales como fenoles, aminas aromáticas, terpenos fosfatados y sulfonados, detergentes, poliésteres, que durante el uso del aceite a temperaturas elevadas forman peróxidos intermedios, de alta toxicidad.
- Crean un peligro de incendio cuando están presentes en el agua superficial en grandes cantidades. Pues muchos de estos aceites, minerales, son inflamables.
- Destruyen la vegetación a lo largo de los cauces con la consecuente erosión
- Inutilizan el agua para alimentación de calderas o refrigeración, pues los aceites y grasas se impregnan en los conductos, dañando y perjudicando su funcionamiento (Marcelo Bottai D, 2004)

- Causa dificultades en los tratamientos de aguas, da sabor y olor a éstas. Produce una capa de grasa en los filtros de arena y en el tratamiento biológico que se le da a las aguas residuales, produce una acción asfixiante en las bacterias activas.
- Crea una película de materia flotante desagradables en la superficie del agua, impidiendo el intercambio con el exterior de gases tales como el oxígeno (Marcelo Bottai D, 2004).
- Desciende el valor potencial de agua para recreo.
- Disminuye la capacidad de transporte por las alcantarillas.
- Absorbe la radiación solar, afectando a la actividad fotosintética y, en consecuencia, la producción interna de oxígeno.

### **2.3 Presencia de aceites y grasas en aguas residuales.**

Los aceites y grasas que están presentes en las aguas residuales derivan de una variedad muy amplia de industrias, pero primordialmente la de alimentos. La presencia de aceites y grasas en sus riles es derivado de las materias primas que utilizan y su respectiva manufacturación. Ejemplo de estas se encuentra el tratamiento para la producción de aceites de semillas tales como lino, soja cacahuates o maíz.

La industria de grasas animales, también constituye un rubro importante en la generación de aceites y grasas. Éstos principalmente proceden de animales tales como cerdos, vacas y ovejas; que se asocian particularmente a la industria de la producción de manteca de cerdo, la industria procesadora de carne y la industria ganadera.

En el mar también se vierten considerables volúmenes de aceites y grasas derivados de riles; que provienen principalmente de industrias tales como el de producción de aceites de pescado o el de aceite de ballena, que asocian, un volumen considerable de aceites y grasas en sus riles (Alton E. Bailey, 2003).

#### **2.4 Determinación analítica de aceites y grasas en aguas residuales.**

Para estudios de contaminantes en cuerpos de agua, generalmente se utiliza una metodología general que evalúa el total de compuestos orgánicos extraíbles en n-hexano, bajo condiciones estandarizadas, a los que se denomina, por convención “aceites y grasas”. Esto se da, debido a la variedad de compuestos que químicamente cumplen con el concepto químico de aceite o grasa; y a lo costoso de medir cada uno de ellos de forma individual, siendo que el efecto ambiental es similar independientemente de cuál sea el aceite o la grasa presente.

Es así como, en la determinación de aceites y grasas no se mide una cantidad absoluta de una sustancia específica. Más bien se determinan cuantitativamente grupos de sustancias con características físicas similares sobre la base de su solubilidad común en n-hexano. Entonces, podría en principio también incluir otros compuestos que no sean químicamente grasas pero sean solubles en este solvente. Dentro de esta variedad de sustancias se encuentran hidrocarburos de bajo y alto peso molecular, ésteres, aceites, grasas, ceras o parafinas y ácidos grasos de masa molecular alta (L Alvarado Delfin, *et al*, 2009).

“Aceites y grasas” es entonces cualquier material recuperado como sustancia soluble en n-hexano, por lo tanto, es importante entender la limitante del método a la hora de diseñar alternativas de tratamiento de aguas contaminadas.

Para las metodologías descritas por el “Standard Methods”, se establece como una limitante esta imposibilidad de mayor especificidad en la extracción de aceites y grasas; la que se hace más importante cuando la muestra a analizar contiene fracciones gruesas de petróleo difícilmente extraíbles. Aún no se conoce un solvente que pueda disolver selectivamente los aceites y grasas de riles específicos (“Standard Methods”, 1998).

#### **2.4.1 Metodologías NCh 2313/6 y “Standard Methods”.**

En base a lo descrito en los manuales establecidos por la NCh 2313/6 y el “Standard Methods”; en cuanto a alcance de metodologías, campo de aplicación, interferencias, precisión y desviación de cada uno de los métodos, es posible establecer una comparación, de las metodologías respectivas y de los instructivos referentes a estos.

De acuerdo a lo anterior se presentan los siguientes criterios de comparación:

##### **2.4.1.1 Alcance del método**

Como criterio general para todos los métodos de extracción de aceites y grasas desde riles presentes en el “Standard Methods”, se establece que sus metodologías, no son

aplicables a muestras que contengan fracciones bajas del parámetro que sean fácilmente volatilizables; como criterio se establece que no se aplique a fracciones volatilizables alrededor de los 85°C. **En este sentido la NCh 2313/6 no hace referencia a las fracciones volatilizables de aceites y grasas que no es aplicable, ni la temperatura límite referente a esto.**

En cuanto a los tipos de aceites y grasas que abarca las metodologías descritas por el “Standard Methods”, éste hace referencia a que es adecuado para lípidos biológicos e hidrocarburos minerales. **La NCh 2313/6 en este sentido no hace referencia.**

Para muestras líquidas, según el “Standard Methods” está el método de extracción por Soxhlet y el método de partición gravimétrica, los que justamente constituyen, mezclados, la metodología establecida por la NCh 2313/6. De acuerdo al “Standard Methods” **la posibilidad de mezclar las metodologías tal como lo hace la NCh 2313/6, lo establece sólo para algunos tipos de metodologías, que no son precisamente las que combina la NCh 2313/6.**

El conjunto de métodos que presenta el “Standard Methods” para la determinación de aceites y grasas en riles posibilita seleccionar el método más adecuado, según las características físicas de la muestra a analizar; lo que ayuda, en definitiva, a garantizar la eficiencia del método y de la extracción. Es así que el método de extracción por Soxhlet se especifica para aquellas muestras que tienen componentes relativamente polares, que tienen grandes porciones de petróleo presentes o cuando los niveles de grasas no

volátiles superan el límite de solubilidad. Del mismo modo para el método de partición gravimétrica se establece que es adecuado para muestras que tienen componentes líquidos y/o solubles en gran proporción. **En este sentido la NCh 2313/6 no establece el rango de aplicación, ni tampoco da la posibilidad de ocupar los métodos por separado, aunque la muestra, por su composición, no requiera un método tan desgastante y trabajoso como el que establece esta norma.**

#### **2.4.1.2 Interferencias**

Las interferencias de los métodos establecidos por el “Standard Methods” describen lo siguiente:

- El solvente de extracción, n- hexano, tiene la capacidad no sólo de disolver aceites y grasas sino también otras sustancias. No se conoce solvente con capacidad selectiva para aceites y grasas.
- Para métodos tales como de extracción por Soxhlet y de partición gravimétrica, la remoción del solvente sustenta la pérdida por volatilización de hidrocarburos de cadena corta y de sustancias aromáticas. De ahí la importancia en estos tipos de análisis la especificación de la temperatura límite de volatilización permisible para las muestras.
- Al secar el solvente con sulfato de sodio, la capacidad desecante del sulfato puede ser excedida, permitiendo que éste se disuelva y pase al balón pesado. Después de secado, los cristales de sulfato de sodio serán visibles en el balón. Si

es así, se debe redissolver el extracto con una porción de n- hexano y filtrar a través de un filtro prelavado.

Estas interferencias son las mismas que están detalladas en la NCh 2313/6 de aceites y grasas. **Ésta no incluye las interferencias propias del diseño analítico que propone, considerando que esta metodología es una adaptación combinada de dos métodos estandarizados.**

#### **2.4.1.3 Intervalo de concentración aplicable, desviaciones y recuperación.**

El “Standard Methods” establece que los métodos gravimétrico descritos en el manual, tales como el de extracción por Soxhlet y el de partición gravimétrica, no son recomendables cuando las concentraciones de las muestras están por debajo de los 10 mg/L, ya que no se obtiene la precisión requerida en los resultados. Particularmente para cada uno de los métodos gravimétrico nombrados se especifican su porcentaje de recuperación y su desviación estándar (SD) respectiva.

En el análisis de muestras sintéticas de aguas residuales por el método de extracción por Soxhlet se ha determinado que tiene una recuperación promedio de 98,7%, con una SD de 1,86%. Mientras que para el caso del método de partición gravimétrica los análisis en muestras sintéticas arrojan que el SD detectado es de 1,4mg/L, y tiene una recuperación entre 79 a 114%.

Por su parte la NCh 2313/6, no tiene establecido ni desviación estándar ni porcentaje de recuperación, ni error asociado. **Es decir sobre criterios de desempeño como los establecidos por el “Standard Methods” no hace referencia.**

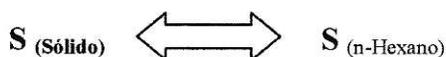
**En necesario destacar que los criterios de desempeño detallados anteriormente son establecidos en las condiciones experimentales propuestas por el “Standard Methods”, que no necesariamente son las misma que en todos los laboratorios de ensayo a nivel nacional, por lo que para los efectos de la aplicación de la NCh 2313/6 no es adecuado, en términos de reproducibilidad, basarse en los criterios de desempeño establecidos por “Standard Methods”; más aún cuando la metodología propuesta por la Norma Chilena, es una adaptación de dos métodos estandarizados.**

#### **2.4.1.4 Principio químico del método**

Método de extracción Soxhlet: Se basa en la extracción paulatina por reflujo desde el aparato Soxhlet de los aceites y grasas sólidas viscosas y de los ácidos grasos de los jabones previamente hidrolizados por acidificación, de una muestra determinada de ril, para luego de evaporar el solvente, ser cuantificado por diferencia de peso.

La extracción, como fundamento químico, corresponde al paso de un componente de una fase a otra, en este caso se trata de una extracción desde la fase sólida a la líquida. El componente sólido de la muestra, en este caso, aceites y grasa sólidos, se distribuye o

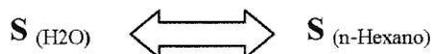
particiona entre las dos fases. La cantidad de aceites y grasas que será extraída por n-hexano, dependerá de la solubilidad en n-hexano de la variedad de aceites y grasas, que estén presentes en la muestra. La relación de concentración del soluto en cada fase se conoce como coeficiente de partición o distribución, K, y está representado por el siguiente equilibrio químico.



$$K_{\text{líq/sol}} = \frac{[S_{(\text{n-Hexano})}]}{[S_{(\text{Sólido})}]}$$

Partición gravimétrica: Basado en la formación de emulsión con el solvente de extracción de los aceites disueltos y grasas contenidos en la muestra de ril; para luego ser extraídos y cuantificados por diferencia de peso.

A diferencia del método anterior, este método se basa en una extracción líquido- líquido. Las dos fases involucradas corresponden a una orgánica y una acuosa, siendo la orgánica n-hexano. En este caso existe una partición entre dos fases líquidas que está representado por el siguiente equilibrio químico:



$$K_{\text{líqu/líqu}} = \frac{[S_{(\text{n-Hexano})}]}{[S_{(\text{H}_2\text{O})}]}$$

NCh 2313/6: En la muestra acuosa, los jabones metálicos solubles son transformados en su ácido graso por acidificación. Algunos aceites sólidos y grasas viscosas presentes son separados desde la muestra líquida por filtración, seguida por la extracción por n-hexano en un aparato Soxhlet. La muestra filtrada contiene aceites y grasas disueltas, emulsificadas o aceites de muy baja viscosidad, los cuales son separados desde el agua por partición con el solvente de extracción.

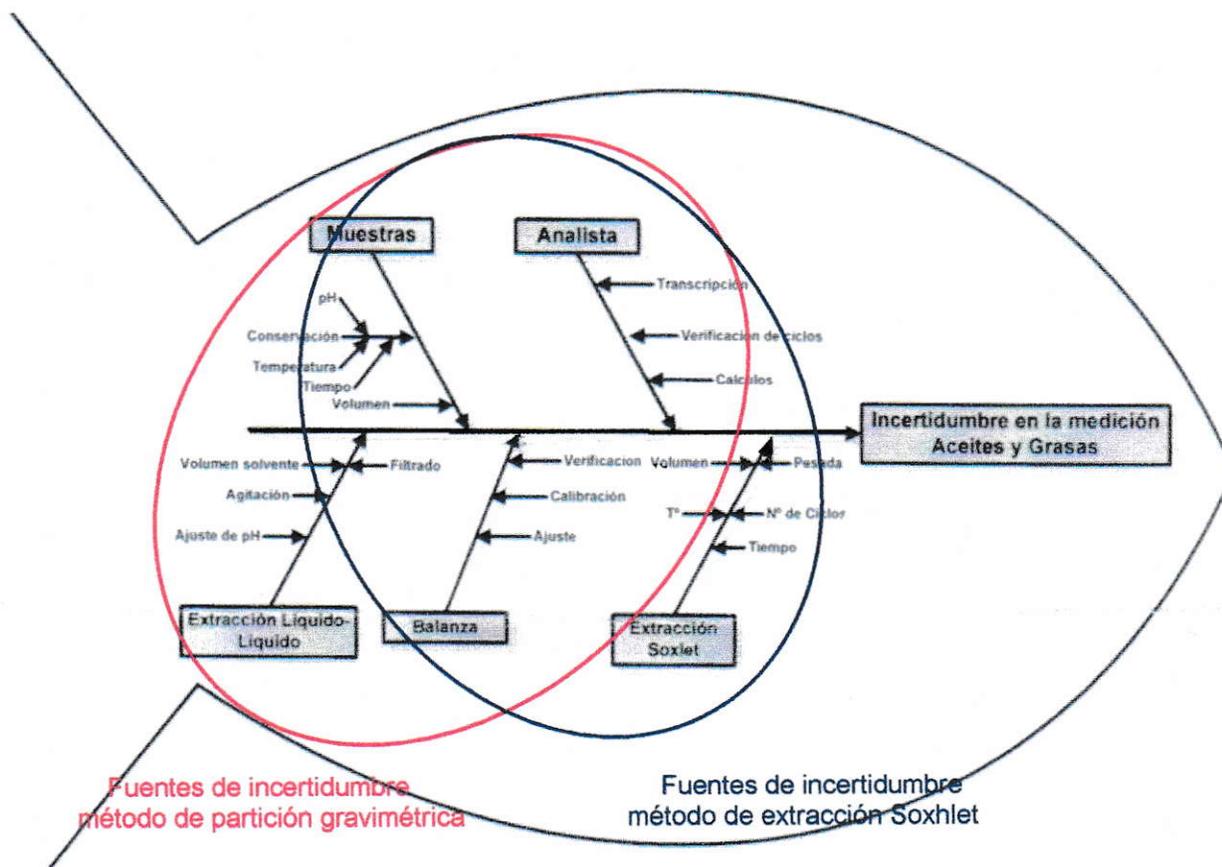
Este método, al constituir la mezcla de los dos métodos presentados anteriormente, su principio químico combina los dos tipos de extracción, es decir extracción líquido-sólido del método extracción por Soxhlet y extracción líquido-líquido del método partición gravimétrica.

#### **2.4.1.5 Fuentes de incertidumbre**

Las fuentes de incertidumbre de un método analítico, se relaciona directamente con la cantidad de etapas que lo constituye (James N. Miller, 2002); es así, que a mayor cantidad de etapas tenga un método analítico mayor cantidad de fuentes de incertidumbre asociará, es decir, mayor probabilidad de error tendrán sus resultados experimentales.

La NCh 2313/6, presenta el caso de una metodología de varias etapas. Las fuentes de incertidumbre son amplias y muy variadas, producto de la suma de las fuentes de incertidumbre de los dos métodos que la componen.

A continuación, en la Figura 8 se presenta gráficamente las fuentes de incertidumbre presentes en el método de la NCh 2313/6, en ésta se diferencian las fuentes de incertidumbre de los métodos que la componen y como se mezclan entre sí.



**Figura 8:** Fuentes de Incertidumbre en la determinación de aceites y grasas en riles por la NCh 2313/6 (CENMA- LQRMA; 2007).

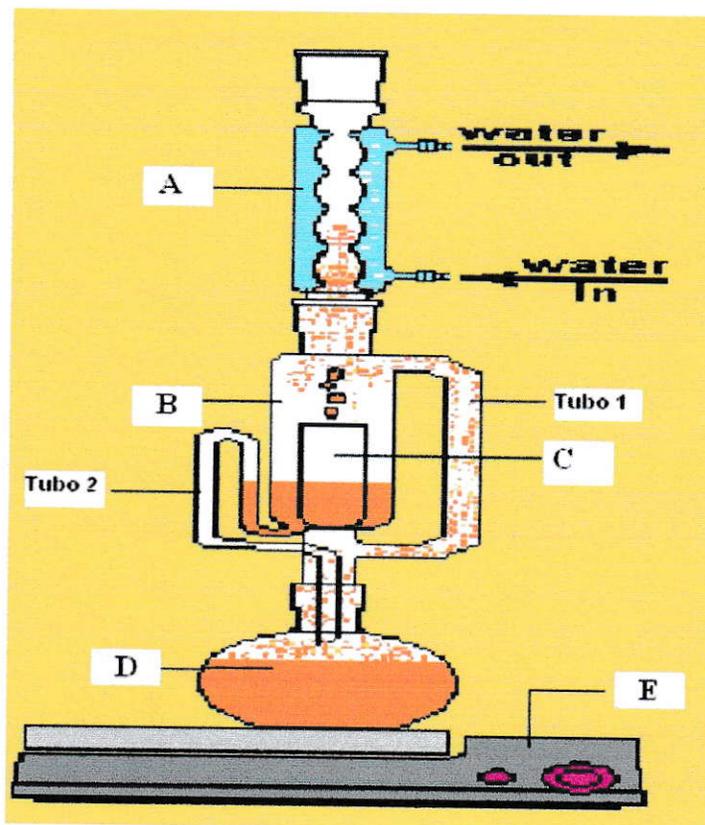
## 2.5 Condiciones experimentales

### 2.5.1 Descripción de materiales

Se presentan comparadamente las condiciones experimentales para la metodología oficial (NCh 2313) y su equivalente en el “Standard Methods”.

		<b>Norma Chilena Oficial 2313/6</b>	<b>“Standard Methods” extracción Soxhlet</b>	<b>“Standard Methods” partición gravimétrica</b>
		<b>Metodología 1</b>	<b>Metodología 2</b>	<b>Metodología 3</b>
<b>Reactivos</b>	HCl 1+1	X	X	X
	n-hexano	X	X	X
	Suspensión ayuda- filtro tierra de diatomeas 10g/L		X	
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> anhidro	X		X
<b>Aparatos</b>	Embudo de decantación, de 2L, con tapón y llave de teflón	X		X
	Balón de destilación, 250mL	X	X	X
	Embudo de vidrio	X	X	X
	Papel filtro de celulosa	X	X	X
	Papel filtro de microfibra de vidrio	X	X	X
	Dedal de extracción	X	X	
	Manto calefactor	X	X	
	Bomba de vacío	X	X	
	Embudo Buchner 12 cm	X	X	
	Discos de tela de muselina	X	X	X
	Perlas de ebullición	X	X	X
	Lana de vidrio	X	X	X
	Estufa de secado regulable a 103 °C	X	X	X
	Baño termoregulado, Buchi rotavapor R-205 (regulable a 80 C)	X	X	X
Aparato de extracción	X	X		

A continuación, en la Figura 9 se esquematiza el aparato Soxhlet junto con el detalle de su estructura.



**Figura 9:** Aparato Soxhlet para extracción de aceites y grasas desde riles. A. refrigerante, B. tubo conector Soxhlet, C. dedal de extracción, D. balón de destilación.

El proceso que lleva a cabo el aparato Soxhlet consiste en extraer los aceites y grasas presentes en los componentes sólidos de la muestra previamente filtrada. El lecho filtrante contendrá los componentes sólidos que son colocados en el dedal de extracción (Figura 9, C). En el balón de destilación (Figura 9, D) se coloca el solvente n- hexano y se calienta a ebullición, los vapores pasan a través del tubo 1 (Figura 9), condensan en el refrigerante (Figura 9, A) y caen sobre el dedal de extracción. Cuando el solvente

llena el tubo conector Soxhlet (Figura 9, B), este cae al balón nuevamente junto con las sustancias extraídas a través del tubo 2 (Figura 9). Este proceso se repite automáticamente y el material extraído se acumula en el balón de destilación.

### **2.5.2 Características generales de experimentación.**

Cada uno de los análisis desarrollados, se llevó a cabo con las siguientes características generales:

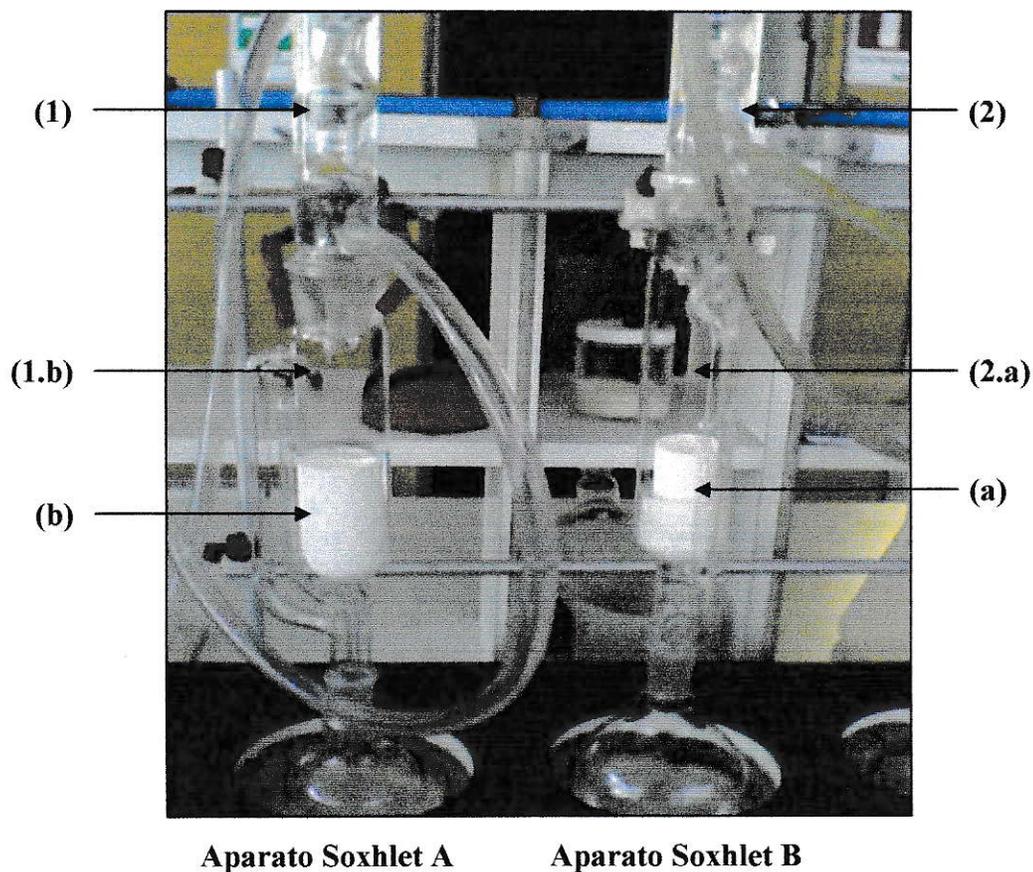
- Se trabajó con muestras sintéticas de aceites y grasas. La muestra sintética de aceite consiste en aceite de comer quemado, y la de grasa consistente en grasa de pollo (picada y agregada a un litro de agua).
- Se trabajó alrededor de los 20 mg/L en casi todos los experimentos (se usó este criterio debido a que la NCh 2313 establece como límite superior en riles este valor).

En las metodologías donde se trabajó con aparato Soxhlet, se experimentó en las siguientes condiciones experimentales:

- Se usaron tres tipos de refrigerantes. En principio se utilizó uno de anillo y de bola. Para luego utilizar dos de bola, uno de bola grande (1) y otro de bola pequeña (2).
- Se usaron dos tipos de dedal, uno de diámetro menor (a) y otro de diámetro mayor (b).

- Se usaron dos tipos de tubos conectores Soxhlet, uno de diámetro y longitud menor (1.b) y otro de diámetro y longitud mayor (2.a), los cuales se complementan al dedal b y a respectivamente.

Las características descritas anteriormente se grafican en la siguiente Figura 10, que ejemplifica los aparatos Soxhlet usados.



**Figura 10:** Aparatos Soxhlet usados en experimentos. **Aparato Soxhlet A:** refrigerante de bola grande (1) + conector Soxhlet de diámetro mayor (1.b) + dedal de diámetro grande (b) + balón de 250 mL; **Aparato Soxhlet B:** refrigerante de bola pequeño (2) + conector Soxhlet de diámetro menor (2.a) + dedal de diámetro pequeño (a) + balón de 250 mL.

## **2.6 Desarrollo de experiencias y resultados.**

El desarrollo experimental se llevó a cabo en base a la comparación de las siguientes tres metodologías:

- Método descrito en NCh 2313/6.
- Método de partición gravimétrica de “Standard Methods”
- Método de extracción por Soxhlet de “Standard Methods”.

Los criterios a evaluar, son en relación a la precisión de los instructivos metodológicos y en relación a los criterios de desempeño que le son aplicables a cada metodología. Por ello la descripción de las etapas que constituye cada metodología a desarrollar es relevante para efectos comparativos.

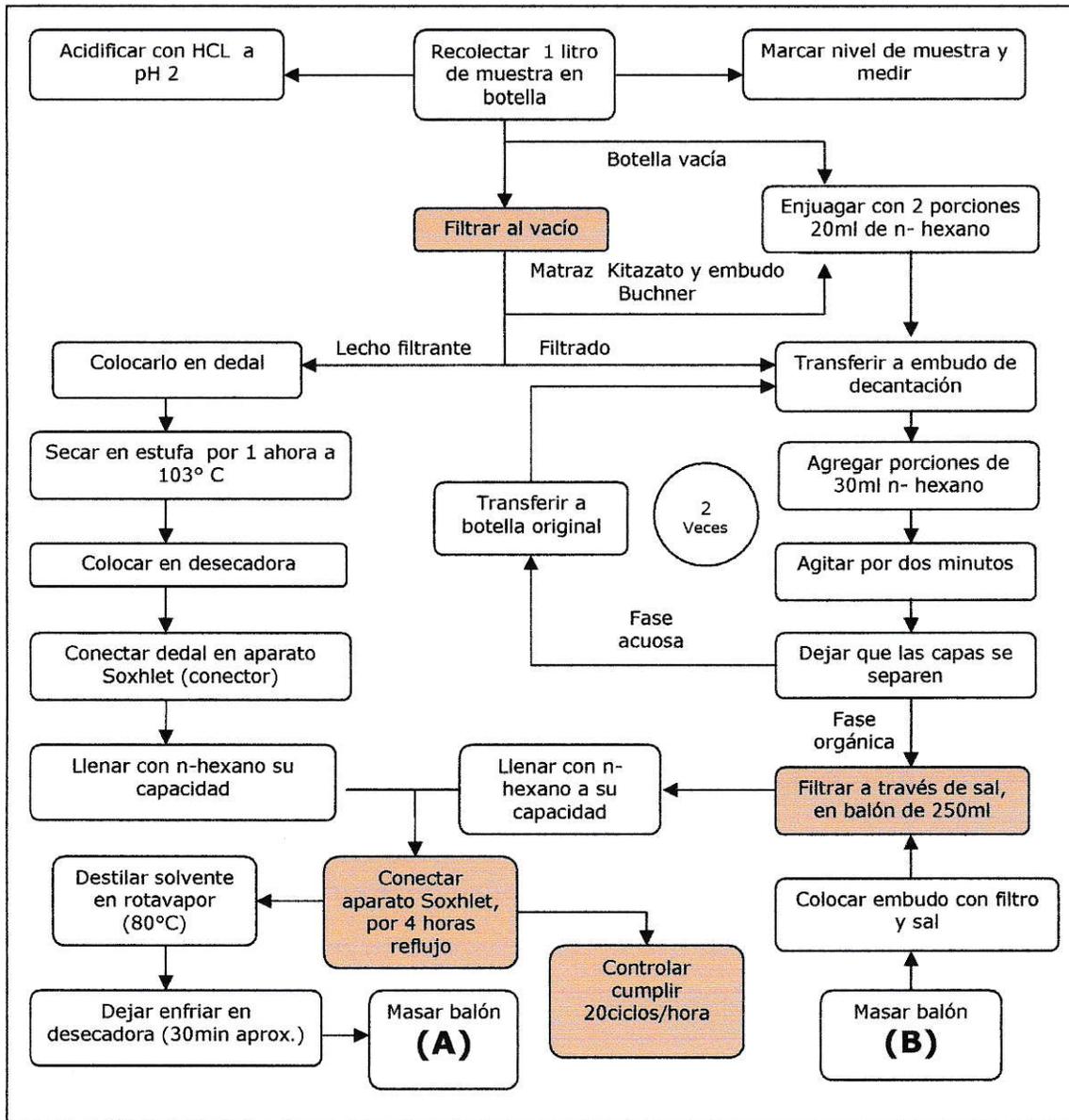
### **2.6.1 Descripción de metodologías y observaciones experimentales**

En los siguientes esquemas se describen las metodologías analizadas, junto con las primeras observaciones experimentales.

En cada una de las metodologías esquematizadas a continuación, se destacan las etapas críticas observadas experimentalmente; es decir, aquellas que aportan un porcentaje de error significativo en la práctica, porque están poco precisadas en el instructivo y dificulta su ejecución o simplemente se omiten.

### Metodología 1:

Determinación de aceites y grasas en riles Norma Chilena Oficial 2313/6.



**Figura 11:** Diagrama de flujo de metodología descrita por NCh 2313/6, para la determinación de aceites y grasas en riles. Se destacan las etapas experimentales críticas del método.

## Expresión de resultados

La ganancia en peso del balón se debe a la presencia de aceites y grasas. Se utiliza la siguiente ecuación:

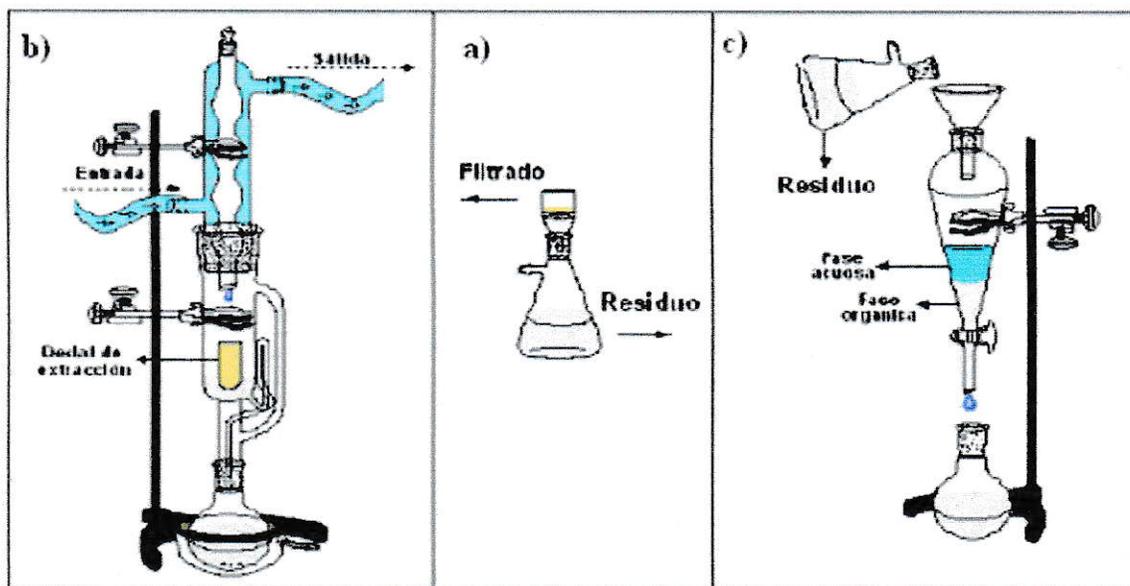
$$\text{mg de aceites y grasas/L} = \frac{(A - B) * 1000}{V} \quad (\text{ec 1})$$

A = peso en mg del balón mas extracto, detallado en esquema de la Figura 11

B = peso en mg del balón, detallado en esquema de la Figura 11

Para los efectos de los cálculos de aceites y grasas en las posteriores metodologías analíticas, se usará la ecuación 1, detallada anteriormente.

A continuación en la Figura 12 se esquematiza el análisis de aceites y grasas, descrito por la NCh 2313/6 en los pasos fundamentales que la compone; la extracción líquido-líquido, análoga al método de partición gravimétrica, y la extracción por aparato Soxhlet.



**Figura 12:** Etapas generales que componen la determinación de aceites y grasas en riles, por la NCh 2313/6. a) Filtrado de la muestra previamente acidificada, b) el filtrado es llevado al dedal de extracción y colocado en aparato Soxhlet, c) extracción líquido líquido, con n -hexano, del residuo líquido de la muestra. Luego es conectado junto con el dedal en aparato Soxhlet para llevarlo a reflujo.

### 2.6.2 Observaciones experimentales de metodología de Norma Chilena Oficial 2313/6.

Cada una de las etapas críticas identificadas experimentalmente, se clasificaron, en las observaciones siguientes, según el grado de precisión con que están detalladas en los instructivos metodológicos respectivos; de acuerdo a esto se encuentran etapas críticas debido a **omisión** en los instructivos para el trabajo experimental, etapas críticas debido a **falta de precisión** en las instructivos y por **falta de advertencias** en los instructivos para el trabajo experimental.

En las tablas que se presentan a continuación se detallan las observaciones de las etapas críticas de la metodología descrita por la NCh 2313/6.

**Tabla 3:** Observaciones experimentales de etapas críticas del método descrito por la NCh 2313/6.

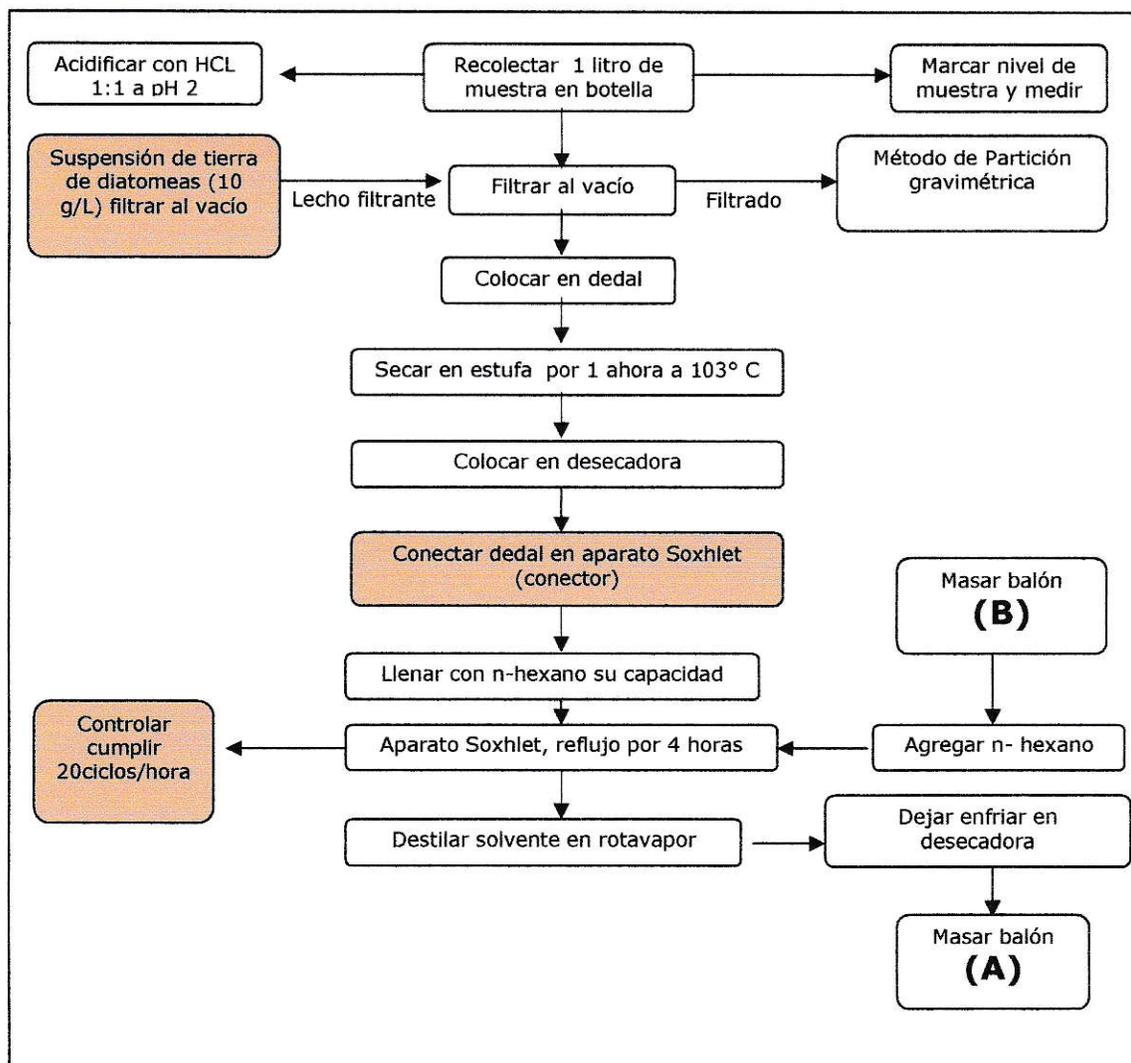
<b>Etapas</b>	<b>Observaciones</b>
<p><i>Filtrar al vacío</i></p> <p>En el instructivo: existe <b>omisión</b> en cuanto al tipo de filtro a usarse</p>	<p>Se trabajó en principio con tela, simulando condiciones básicas de experimentación, ésta simula una superficie porosa adecuada. Pero se observa que filtra residuos al balón.</p> <p>Luego se trabajó con filtro de celulosa. Se observa que no se filtran residuos al filtrado, pero no es eficiente en la retención de sólidos.</p> <p>Se optó por filtro de fibra de vidrio más disco de muselina, que genera una superficie más resistente. Se observa una mayor retención de sólidos y no se filtran residuos al balón.</p>
<p><i>Filtrar fase orgánica a través de sal <math>Na_2SO_4</math> en balón de 250mL</i></p> <p>En el instructivo : <b>omisión</b> en relación al tipo de filtro a usarse</p>	<p>La filtración se realizó en principio con filtro de celulosa. Se observa filtración de sal al balón.</p> <p>Luego, se trabajó con lana de vidrio sobre el filtro para reforzar la superficie porosa. Se observó que impide el paso de sal pero la lana bota residuos al balón.</p> <p>Se optó por filtro de fibra de vidrio. Se observó que no dejó pasar residuos al balón.</p>

**Tabla 3:** (Continuación) Observaciones experimentales de etapas críticas del método descrito por la NCh 2313/6.

<b>Etapas</b>	<b>Observaciones</b>
<p><i>Conectar aparato Soxhlet, reflujo por 4 horas</i></p> <p>En el instructivo : <b>falta de precisión</b> de los instrumentos laboratorio a usarse</p>	<p>4 horas de reflujo generan en total 80 ciclos. Existen puntos críticos que influyen en cumplir los ciclos, tales como:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- A mayor diámetro y largo del conector Soxhlet menor probabilidad de cumplir ciclos</li> <li>- Refrigerante de bola cumple los ciclos, el de anillo no los cumple</li> </ul>
<p><i>Controlar ciclos de 20/ hora</i></p> <p>En el instructivo : <b>falta de precisión</b> en las características de los instrumentos de laboratorio a usarse.</p>	<p>Las dificultades y variables se presentan en lo siguiente:</p> <p><i>Los calefactores:</i> Algunos calefactores no llegan a la temperatura óptima para cumplir los ciclos.</p> <p><i>Conector Soxhlet:</i> Mientras menor sea el diámetro y largo de éste, más se acerca a cumplir los ciclos/hora correspondientes.</p> <p><i>Refrigerante:</i> El refrigerante de bola cumple los ciclos/hora correspondientes, mientras que el de anillo se aleja de lo ideal.</p>

## Metodología 2:

Determinación de aceites y grasas en riles método extracción por Soxhlet, “Standard Methods” (Edición 20, 1998).



**Figura 13:** Diagrama de flujo de extracción por Soxhlet, para la determinación de aceites y grasas en riles. Se destacan las etapas críticas experimentalmente del método.

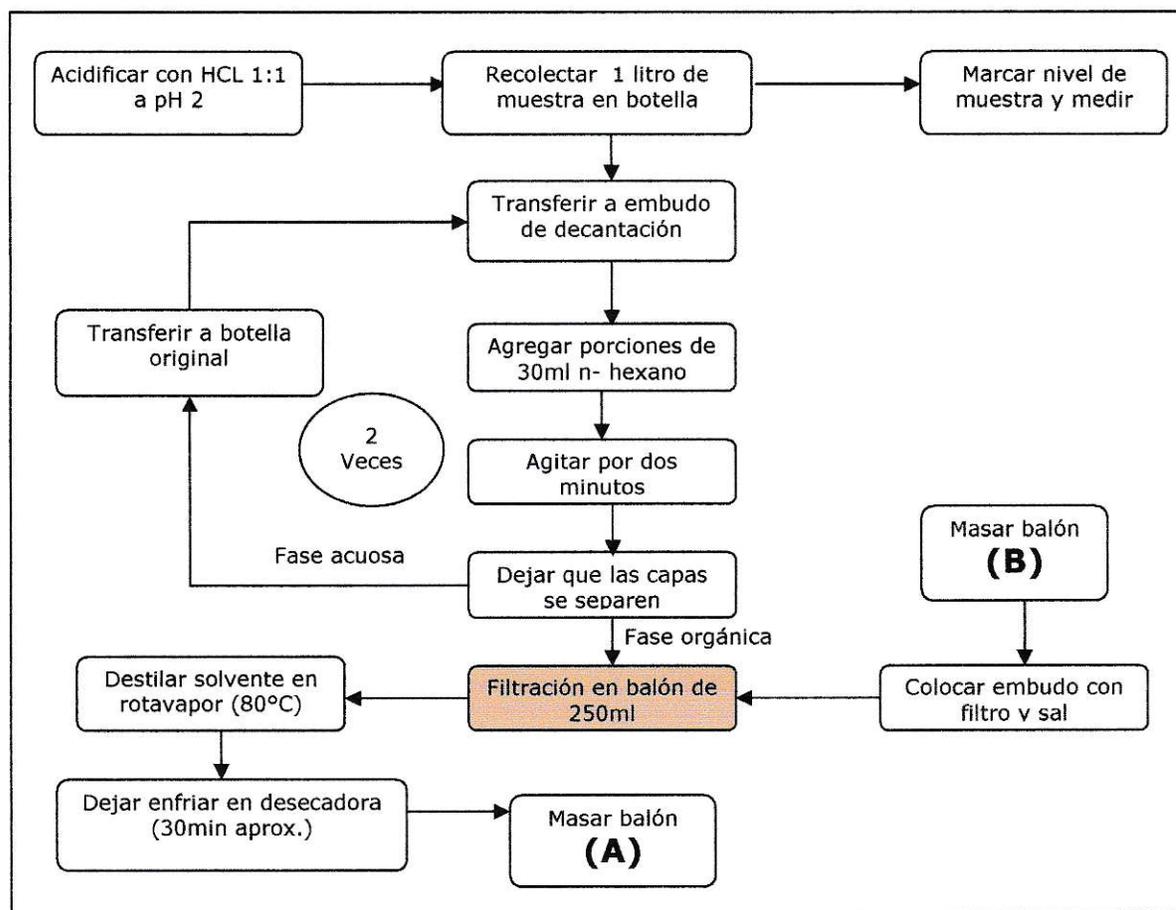
### 2.6.3 Observaciones experimentales de metodología de extracción por Soxhlet de “Standard Methods”.

**Tabla 4:** Observaciones experimentales de etapas críticas del método de extracción por Soxhlet del “Standard Methods”.

<b>Etapas</b>	<b>Observaciones</b>
<p><i>Filtración al vacío de tierra diatomeas.</i></p> <p>En el instructivo: <b>omisión</b> en relación al lecho filtrante que debe usarse.</p>	<p>Se filtró tierra de diatomeas al matraz. Se controló orientando al centro la filtración (con una barrilla de agitación), aun así se filtró.</p> <p>Se ocupó filtro de fibra de vidrio. Disminuyó considerablemente la filtración de la tierra de diatomeas.</p>
<p><i>Conectar dedal a aparato Soxhlet (4 horas).</i></p> <p>En el instructivo: <b>omisión</b> sobre necesidad de sellar el dedal de extracción.</p>	<p>Se observó el desprendimiento de la tierra de diatomeas desde el interior del dedal hacia el balón.</p> <p>Se controló sellando el dedal con algodón impregnado con n- hexano. Sin embargo éste se fue degradando en el transcurso de las 4 horas, filtrando residuos al balón.</p> <p>Se probó sellando el dedal con una “tapa” de filtro de celulosa, sobre el algodón. Se observó una disminución en la desviación de los resultados.</p>
<p><i>Controlar los 20 ciclos/ hora.</i></p> <p>En el instructivo: <b>falta de advertencia</b> en que podrían no cumplirse los ciclos/hora.</p>	<p>Prácticamente no se cumplió en experimentos.</p> <p>Al parecer el que se cumpla los 20 ciclos/hora no es relevante para la obtención de resultados óptimos.</p>

### Metodología 3

Determinación aceites y grasas método de partición gravimétrica, “Standard Methods”  
(Edición 20, año 1998).



**Figura 14:** Diagrama de flujo de partición gravimétrica, para la determinación de aceites y grasas en riles. Se destacan las etapas críticas experimentalmente.

### 2.6.4 Observaciones experimentales de metodología partición gravimétrica de “Standard Methods”.

**Tabla 5:** Observaciones experimentales de etapas conflictivas del método de partición gravimétrica descrito por “Standard Methods”.

Etapas	Observaciones
<p><i>Filtración en balón de 250ml</i></p> <p>En el instructivo: <b>omisión</b> sobre características de lecho filtrante a usarse.</p>	<p>La filtración con sal (<math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math>) se realizó con lana de vidrio sobre el filtro de fibra de vidrio. Se observó que la lana de vidrio desprende residuos al balón, por tanto afecta la masa final.</p> <p>Luego, se probó sin lana de vidrio y asegurando que el filtro sea de fibra de vidrio. Esto disminuyó considerablemente el aporte de residuos al balón.</p>

### 2.7 Diseños experimentales y resultados

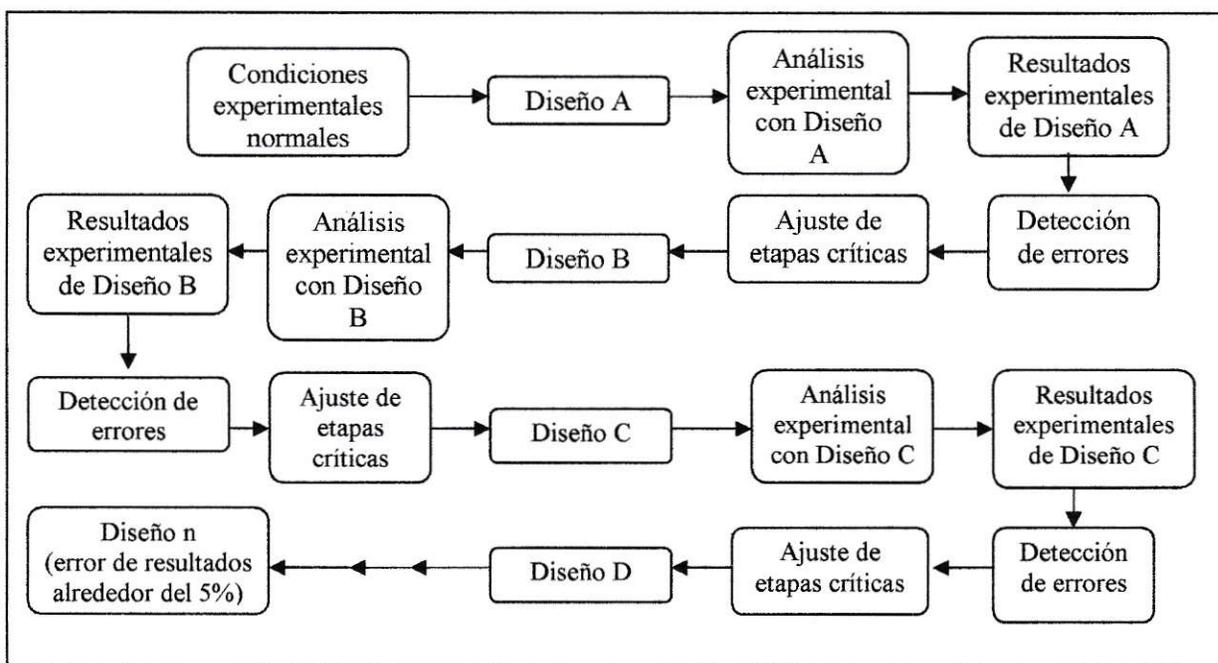
De las etapas críticas detectadas, las causadas por omisión en el instructivo para el trabajo experimental son las de mayor relevancia, esto debido a lo siguiente:

- Al omitir precisión en los instructivos se obvian erróneamente puntos relevantes del análisis, que terminan por reproducir resultados con alto porcentaje de error relativo.
- Se asumen, condiciones experimentales erróneas que dan resultados imprecisos y sesgados.

- Las demás categorías sobre falta de advertencia o falta de precisión en los instructivos del trabajo experimental, son controlables una vez detectados experimentalmente.

Es por ello, que es necesario un análisis más acabado de aquellas etapas críticas debidas a omisión en los instructivos para el trabajo experimental.

A continuación, en virtud de las observaciones experimentales y de la detección de las etapas críticas debido a omisión en los instructivos de cada método analizado, es posible ajustar estas etapas evaluando diferentes diseños analíticos que las mejoren en cuanto a disminución del error relativo de los resultados obtenidos y en cuanto a la eficiencia del método. En la Figura 15, se detalla la forma como se fue evaluando cada metodología y mejorando sus respectivas etapas críticas.



**Figura 15:** Esquema de trabajo para la mejora y el ajuste experimental de los métodos analíticos para la determinación de aceites y grasas.

Entonces de acuerdo al esquema anterior, los resultados correspondientes al Diseño D son los más exactos, asumiendo un criterio alrededor del 5% de error relativo en los resultados analíticos; luego le siguen los del Diseño C que son más exactos que los del Diseño B y así sucesivamente, siendo el Diseño A el con mayor error asociado a sus resultados.

### 2.7.1 Diseño experimental y resultados metodología de Norma Chilena Oficial (NCh) 2313/6.

**Etapas críticas:** Filtración de fase orgánica por sal  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , en balón de 250 mL y Filtración al vacío.

**Criterio de ajuste experimental:** De acuerdo a las observaciones experimentales de la Tabla 3, el tipo de filtro que se usó en las etapas críticas detalladas anteriormente, no está especificado en el manual. Por lo que se probó con distintos tipos de filtro.

En base a lo anterior los diseños analíticos se detallan en la Tabla 6 siguiente:

**Tabla 6:** Diseños analíticos para la determinación de aceites y grasas según Norma Chilena Oficial (NCh) 2313/6.

Diseño	Características experimentales	
	Filtro para filtrado al vacío	Filtro para filtración con $\text{Na}_2\text{SO}_4$
A	Tela	Papel (celulosa)
B	Papel (celulosa)	Papel (celulosa)/ lana de vidrio
C	Fibra de Vidrio/muselina	Fibra de vidrio

**Tabla 7:** Resultados experimentales determinación aceite y grasa método NCh 2313/6.

Forma	Nº exp	Ciclos/hora	Concentración muestra (mg/L)	Característica de muestra	mg/L de aceites y grasas	Error (%)
A	1	24,0	23,7	Sintética grasa	381,0	1504,2
A	2	14,7	23,7	Sintética grasa	213,9	800,6
A	3	14,6	23,7	Sintética grasa	212,8	796,0
A	4	11,7	23,7	Sintética grasa	220,4	828,0
A	5	14,7	24,3	Sintética grasa	86,0	252,7
A	6	8,30	24,3	Sintética grasa	116,0	375,7
B	7	25,1	24,3	Sintética grasa	25,6	5,0
B	8	11,8	24,3	Sintética grasa	39,6	62,4
B	9	24,2	20,3	Sintética grasa	37,3	83,7
B	10	13,7	20,3	Sintética grasa	33,5	65,0
C	11	10,8	20,3	Sintética aceite	20,0	-1,5
C	12	13,2	20,3	Sintética aceite	21,5	5,9
C	13	12,0	27,5	Sintética aceite	26,4	-4,0
C	14	13,1	27,5	Sintética aceite	26,2	-4,7
C	15	15,3	27,5	Sintética aceite	26,8	-2,5
C	16	16,7	27,5	Sintética aceite	25,8	-6,1
C	17	12,3	27,5	Sintética aceite	29,1	5,8
C	18	20,1	29,5	Sintética aceite	27,8	-5,7
C	19	26,1	29,5	Sintética aceite	28,5	-3,4
Sin dedal	20	18,6	0,0	Blanco 1	18,4	-
Sin filtro	21	18,7	0,0	Blanco 2	0,0	-
A	3.a	11,4	0,0	Blanco 3	119,2	-
B	4.b	25,4	0,0	Blanco 4	4,8	-
C	5.c	17,4	0,0	Blanco 5	2,1	-

### 2.7.2 Diseño experimental y resultados de metodología extracción por Soxhlet, “Standard Methods”.

**Etapas críticas:** Filtración al vacío de tierra de diatomeas y conectar dedal en aparato Soxhlet.

**Criterio de ajuste experimental:** De acuerdo a las observaciones experimentales de la Tabla 4, existe omisión sobre el detalle del tipo de lecho filtrante que debe usarse para la filtración con la tierra de diatomeas. Con respecto a las características del dedal conectado en aparato Soxhlet, se omite sobre la necesidad de sellar el dedal de extracción y como debe sellarse.

En base a lo anterior los diseños analíticos se detallan en la Tabla 8 siguiente:

**Tabla 8:** Diseños analíticos para la determinación de aceites y grasas en riles según método de extracción por Soxhlet

Diseño	Características experimentales	
	Filtro para filtración al vacío de tierra de diatomeas	Sellado del dedal
A	Fibra de vidrio/ disco de muselina / tierra de diatomeas	Dedal sin sellar
B	Fibra de vidrio/ disco de muselina / tierra de diatomeas	Dedal sellado con algodón
C	Fibra de vidrio/ disco de muselina/ tierra de diatomeas	Dedal sellado con algodón / filtro celulosa
D	Fibra de vidrio/ disco de muselina /tierra de diatomeas	Dedal sellado con filtro de celulosa

De acuerdo a las características experimentales mostradas en la Tabla 8 los resultados analíticos para esta metodología son los siguientes:

**Tabla 9:** Resultados experimentales, determinación de aceites y grasas en riles extracción por Soxhlet, “Standard Methods”.

Forma	Nº exp	Concentración muestra (mg/L)	Característica de muestra	mg/L de aceites y grasas	Error (%)
A	1	25,4	Aceite	73,6	189,7
B	2	25,4	Aceite	30,5	20,0
B	3	25,4	Aceite	40,1	57,8
B	4	25,4	Aceite	35,5	39,7
C	5	25,4	Aceite	23,5	-7,5
C	6	25,4	Aceite	24,4	-3,9
C	7	25,4	Aceite	22,8	-9,8
D	8	25,4	Aceite	26,5	4,3
D	9	25,4	Aceite	26,0	2,3
D	10	25,4	Aceite	23,8	-6,3
D	11	27,5	Aceite	26,3	-4,3
D	12	27,5	Aceite	26,8	-2,5
D	13	27,5	Aceite	25,9	-5,8
D	14	27,5	Aceite	29,3	6,5
A	1.a	0,0	Blanco 1	490,8	-
B	2.b	0,0	Blanco 2	25,2	-
C	3.c	0,0	Blanco 3	5,3	-
D	4.d	0,0	Blanco 4	1,3	-

**2.7.3 Diseño experimental y resultados de metodología partición gravimétrica, “Standard Methods”.**

**Etapla crítica:** Filtración de fase orgánica a través de sal ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), a balón de 250 mL.

**Criterio de ajuste experimental:** De acuerdo a las observaciones experimentales de la Tabla 5, existe omisión sobre las características del lecho filtrante, en cuanto a tipo de filtro y necesidad o no de prefiltro.

En base a lo anterior los diseños analíticos se detallan en la Tabla 10 siguiente:

**Tabla 10:** Diseños analíticos para la determinación de aceites y grasas en riles según partición gravimétrica, “Standard Methods”.

Diseño	Características experimentales
	Filtro para filtración en sal ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )
A	Fibra de vidrio /lana de vidrio
B	Fibra de vidrio

De acuerdo a las características experimentales mostradas en la Tabla 10 los resultados analíticos para esta metodología son los siguientes:

**Tabla 11:** Resultados experimentales para la determinación de aceites y grasas en riles según partición gravimétrica, “Standard Methods”.

Forma	Nº exp	Concentración muestra (mg/L)	Característica de la muestra	mg/L de aceites y grasas	Error (%)
A	1	25,4	Sintética Aceite	300,0	1081,1
A	2	25,4	Sintética Aceite	410,8	1517,3
A	3	25,4	Sintética Aceite	120,4	374,0
A	4	25,4	Sintética Aceite	156,0	514,1
B	5	25,4	Sintética Aceite	24,2	-4,7
B	6	43,9	Sintética Aceite	40,8	-7,0
B	12	43,9	Sintética Aceite	41,5	- 5,4
B	7	25,4	Sintética Aceite	26,8	- 5,5
B	8	52,4	Sintética Aceite	53,5	2,0
B	9	20,0	Sintética Aceite	21,2	6,0
B	10	20,0	Sintética Aceite	18,6	7,0
B	11	20,0	Sintética Aceite	19,1	4,5
A	1.a	0.0	Blanco 1	230,5	-
B	2.b	0.0	Blanco 2	3,2	-

## 2.8 Análisis de resultados y discusión

### 2.8.1 Análisis y comparación de metodologías.

Observando las etapas críticas de las respectivas metodologías analizadas es posible hacer una comparación en términos de eficiencia y rapidez en cuanto al trabajo experimental de cada una de ellas. Claramente existe diferencia marcada, en relación a la cantidad de etapas críticas que tiene cada una de estas.

La metodología que más etapas críticas tiene asociada es la que presenta la NCh 2313/6. Esto, puede ser lógico debido a que esta norma, se compone de los dos otros métodos presentados; por lo tanto se suman las etapas críticas de cada método por separado.

De acuerdo a los resultados experimentales de la Tabla 7, el diseño más apropiado, para el ajuste de las etapas críticas causada por omisión en el manual de la NCh 2313/6, sería el C (error porcentual alrededor del 5% de resultados experimentales). En este diseño, se utiliza un tipo de filtro que aporta un mínimo de residuos al balón (filtro fibra de vidrio), mientras que en los anteriores diseños como el A, donde se utiliza como lecho filtrante tela, aporta considerablemente mayores residuos al balón; hecho causado por la degradación de la tela en el transcurso de las 4 horas de reflujo.

Ahora bien haciendo un análisis más detallado de la Tabla 7, se observa que no existe mayor relación de ciclos/hora con los mg/L obtenidos de aceites y grasas en cada experimento, es así como por ejemplo en el experimento número 11, los ciclos por hora son muy bajos (10, 8 ciclos/hora), y los resultados son bastante exactos con un error del -1,47%, lo mismo para el caso del experimento número 13, donde los ciclos/hora sólo alcanza los 12,0, sin embargo los resultados son bastante exactos con un error de -4,0%; esto reflejaría que la etapa crítica detallada en las observaciones experimentales de *Controlar 20 ciclos/hora* no sería tan determinante para obtener resultados óptimos (aunque podría ser relevante a concentraciones mayores que 20 mg/L), por lo demás como se detalla en las observaciones de la Tabla 3 existen factores de condiciones experimentales que dificultan cumplir estos ciclos/hora establecidos.

Entonces de acuerdo a las observaciones anteriormente expuestas y al análisis experimental para el ajuste del método de la NCh 231/6, las condiciones de trabajo experimental que es necesario incluir en el instructivo de la NCh 2313/6, para su optimización, son las que se detallan a continuación en la Tabla 12.

**Tabla 12:** Condiciones de trabajo experimental óptimas para la metodología de la NCh 2313/6.

<b>Etapa</b>	<b>Optimización</b>
<i>Filtrar al vacío</i>	<b>Establecer en método:</b> Utilización de filtro de fibra de vidrio mas muselina como prefiltro.
<i>Filtrar fase orgánica a través de sal, en balón de 250 mL</i>	<b>Establecer en método:</b> Utilización de filtro de fibra de vidrio como lecho filtrante.
<i>Conectar aparato Soxhlet, reflujo por 4 horas</i>	<b>Detallar en método:</b> Optar por conector Soxhlet de diámetro y largo menor. Utilizar refrigerante de bola. Ayuda a cumplir mejor el reflujo.
<i>Controlar ciclos de 20 ciclos/ hora</i>	<b>Detallar en método:</b> No es trascendental para muestras con bajo contenido de aceites y grasa (alrededor de 20mg/L), por lo tanto se requiere mayor flexibilidad en el cumplimiento de este.

En segunda posición, el método de extracción por aparato Soxhlet, de “Standard Methods”, es el que presenta más etapas críticas. Éste método corresponde a la parte de extracción Soxhlet presentado por la NCh 2313/6, por lo tanto su aplicación, implica un análisis más inmediato que el anterior método; aunque incluye las 4 horas de reflujo, no tiene tantas etapas que, potencialmente podrían ser causales de error sistemático. Sin embargo, este mismo hecho puede generar que este método no sea tan

adecuado para muestras con alto contenido de grasas sólidas, y aceite poco solubles, que necesiten la aplicación de un método más trabajoso y de más etapas extractivas, como el que presenta la NCh 2313/6, para su total extracción.

De acuerdo a los resultados experimentales de la Tabla 9, se observa que el diseño analítico que menor error porcentual presenta en los resultados analíticos es el diseño D (error promedio en sus resultados analíticos menor al 5%). Entonces de acuerdo a lo anterior este diseño sería el más apropiado para ajustar esta metodología. Este diseño a diferencia de los demás presentados en la Tabla 8, presenta para el sellado del dedal, un material liso y más inerte para ser expuesto a la temperatura y reflujo del Soxhlet; por ello resulta un diseño más efectivo que los demás.

Por otro lado las observaciones experimentales referidas a este método (Tabla 4), muestran nuevamente que los ciclos/hora exigidos en la extracción por aparato Soxhlet no se cumplen y no influyen, por lo menos, de manera trascendental, en la recuperación de aceites y grasas de muestras alrededor de los 20 mg/L.

A continuación en la Tabla 13 se detallan las condiciones de trabajo experimental que, serían necesarias de incluir para la optimización del método de extracción Soxhlet.

**Tabla 13:** Condiciones de trabajo experimental óptimas para la metodología de extracción Soxhlet.

<b>Etapas</b>	<b>Optimización</b>
<i>Filtrar al vacío tierra de diatomeas</i>	<b>Establecer en método:</b> Ocupar filtro de fibra de vidrio más disco de muselina como prefiltro.
<i>Conectar dedal a aparato Soxhlet ( 4 horas)</i>	<b>Establecer en método:</b> Sellar dedal con filtro de celulosa para evitar el desprendimiento de la tierra de diatomeas junto con la muestra.
<i>Controlar los 20 ciclos/ hora</i>	<b>Advertir en método:</b> No es trascendental para muestras con bajo contenido de aceites y grasas

En tercer lugar se posiciona la metodología de partición gravimétrica, definida por el “Standard Methods”, que corresponde a la otra parte del método definido por la NCh 2313/6. Corresponde a un método inmediato y fácilmente aplicable, que tal como se observó en los resultados experimentales, tiene sólo una etapa crítica, lo que en términos de trabajo experimental, significaría que este método dentro de los tres analizados sea el más práctico e inmediato en la determinación de aceites y grasas en riles. Sin embargo, desde un punto de vista de eficiencia en la extracción y porcentaje de recuperación, puede ser en comparación a los demás métodos, una técnica menos precisa especialmente para aquellas muestras con alto contenido de aceites y grasa. Entonces de acuerdo a esto esta metodología sería más apropiada para muestras de baja concentración de aceites, y fracciones de grasa preferiblemente solubles.

Considerando los resultados experimentales de la Tabla 11, el diseño experimental que menor error porcentual asociado a sus resultados tiene, es el diseño B (resultados con

error alrededor del 5%). De acuerdo a esto las condiciones de trabajo experimental necesarias de incluir en este método para su optimización serían las siguientes:

**Tabla 14:** Condiciones de trabajo experimental óptimas para la metodología de partición gravimétrica.

Etapas	Optimización
<i>Filtrar fase orgánica a través de sal (<math>Na_2SO_4</math>)</i>	<b>Establecer en Método:</b> Ocupar filtro tipo fibra de vidrio que asegura una porosidad menor y no permite el paso de residuos al balón.

### 2.8.2 Análisis estadístico.

Los resultados experimentales anteriormente expuestos muestran que es posible, con el ajuste experimental preciso, la obtención de resultados analíticos óptimos en cada uno de los métodos analizados. Sin embargo estos resultados están exentos de bases estadísticas, que permitan acotar la variabilidad de los resultados analíticos y establecer criterios de desempeño que regularicen la reproducibilidad de las metodologías analizadas en los distintos laboratorios acreditados, para que en definitiva, sea posible una interpretación ambiental responsable en base a resultados de calidad, dentro del contexto de la aplicación del DS 90.

A continuación, en la Tabla 15, se presenta el análisis estadístico de los resultados experimentales de las metodologías desarrolladas anteriormente.

**Tabla 15:** Valores estadísticos de desempeño analítico, para las diferentes metodologías de determinación de aceites y grasas en riles.

Criterios de Desempeño/ Métodos		NCh 2313/6	Extracción Soxhlet	Partición gravimétrica
<b>Replicabilidad</b>	<b>% Coeficiente de variación</b>	4,7	5,2	5,6
	<b>Incerteza</b>	1,6	2,0	2,0
<b>Exactitud</b>	<b>%Error</b>	-1,8	-0,8	-1,9
	<b>% Incerteza</b>	2,0	2,0	2,0
<b>Incertidumbre</b>	<b>Total</b>	2,6	2,8	2,9
	<b>Expandida (k = 2)</b>	5,2	5,7	5,7
	<b>Expandida (k = 2.5)</b>	6,5	7,0	7,2
	<b>Expandida ( k = 3)</b>	7,8	8,4	8,7

Observando los valores de incertidumbres expandida (U), se destaca que la expandida factor  $k=2$ , presenta valores similares para las tres metodologías; presentando incluso, iguales incertidumbres para el método de extracción Soxhlet y partición gravimétrica. Considerando lo anterior, este factor de cobertura, no permitiría diferenciar claramente el alcance de cada una de las metodologías, ya que en la práctica se traduciría a que necesariamente sus procedimientos fueran similares, pues tendría que sumar la misma cantidad de errores, lo que no representa la realidad; ya que sus métodos son claramente diferentes (Ver, Parte Experimental).

Para las incertidumbres expandidas factor  $k=2,5$  y  $k=3$ , comienzan a variar los valores de  $U$  entre uno y otro método, distinguiéndose claramente el rango aceptable para cada metodología.

El factor  $k=2,5$ , arroja incertidumbres bastante amplias las cuales perfectamente pueden ser adecuadas para las metodologías analizadas. Sin embargo, considerando el alto grado de dificultad que tienen las metodologías, sin excepción, pues en cada una de éstas hubo que ajustar etapas críticas; no es presuntuoso ampliar el factor de cobertura a  $k=3$ ; sin que esto asocie incerteza a los resultados por considerar un universo muy amplio de valores; ya que se compensa por el amplio error sistemático a que están expuestos los métodos analizados.

Considerando lo anterior, los límites de confianza representativos para el factor de cobertura  $k=3$ , estarán designados por la incertidumbre expandida de la Tabla 15 para este factor. Por lo tanto la proporción de datos que serán estadísticamente aceptables para el método de determinación de aceites y grasas en riles, es igual al 99,7% del total de datos distribuidos en una curva de distribución normal. (Ver Figura 6 iv, página 15).

Ahora bien evaluando cualitativamente el método, este factor de cobertura elegido se justifica de la siguiente manera:

La desviación estándar ( $\sigma$ ) se considera análoga a la incertidumbre total; por lo tanto mientras mayor sea la incertidumbre total ( $u$ ), es más adecuado un intervalo de

confianza mayor (James N. Miller, 2002). En relación a esto, los métodos de determinación de aceites y grasas en riles en general asocian un considerable error asociado o incertidumbre total, debido principalmente a las múltiples etapas que tienen las metodologías. Por lo tanto es razonable asociar un intervalo como el que establece  $k = 3$ ; pues abarca una cobertura, lo suficientemente amplia para cubrir, los resultados analíticos de cualquiera de los tres metodologías analizadas, es decir un intervalo definido por  $\mu \pm 3\sigma$  y que compensa los múltiples errores debido a las etapas críticas asociadas.

## **2.9 Discusión general**

Experimentalmente se observa que mientras más etapas tenga el procedimiento experimental, existe mayor probabilidad de error asociado al resultado final, pues las fuentes de incertidumbres se van sumando a medida que se asocian más etapas a la metodología, aparte de que analíticamente genera un método más largo y gastador de energía que los demás métodos, tal como lo representa la NCh 2313/6.

Si se analiza la Tabla 15, muestra que la incertidumbre total calculada para este método es bastante baja y similar a la de los demás métodos, lo que en principio, no coincidiría con el análisis anterior, es decir, que el método descrito por la NCh 2313/6 presenta una incertidumbre mayor que la de los otros dos métodos. Ahora bien, si se considera, que este análisis se basó en los resultados experimentales aplicando el método ajustado para cada metodología (ajustado con diseños analíticos probados), obviamente en el análisis

estadístico su incertidumbre será baja y similar a los otros métodos, ya que todos los errores posibles independiente de la diferencia de etapas críticas entre un método y otro son reducidas al máximo, lo que permite asimilar sus incertidumbres. Esto sugiere que la obtención de resultados con baja incertidumbre asociada, sólo es posible considerando los ajustes experimentales de cada etapa crítica analizada.

El hecho de que esta metodología tenga varias etapas de extracción lo hace exclusivamente eficiente y riguroso, para aquellas muestras con un alto porcentaje de aceites y grasas; como por ejemplo aquellas muestras con proporciones gruesas de hidrocarburos. En virtud de esto es posible hacer una diferenciación práctica, basados netamente en términos de la eficiencia de extracción experimental. Por un lado se tiene que la **metodología 1**, como se explicó anteriormente es **eficiente para aquellas muestras que visiblemente tengan un alto grado de aceites, compuesta por fracciones de hidrocarburos gruesos y aceites poco solubles**, es decir, sólidos o hidrocarburos visiblemente en superficie. La **metodología 2**, de extracción por Soxhlet, al no incluir la etapa de extracción líquido- líquido, correspondiente al método de partición gravimétrica, reduce considerablemente el tiempo de análisis y el error en la extracción. Por ello, en términos extractivos, sería **más eficiente, para aquellas muestras con un grado de aceites y grasas más soluble** que en el caso de la metodología 1. Por último, la **metodología 3** de partición gravimétrica, es simple e inmediata, y no tiene mayores etapas críticas, por lo que la haría **adecuada para aquellos tipos de muestras que contengan una baja proporción de componentes**

**líquidos de aceites, y residuos solubles de grasas,** es decir, que visiblemente la muestra no contenga sólidos grasosos suspendidos en su superficie.

El criterio anteriormente utilizado se basa netamente en los resultados analíticos mostrados en este trabajo, por ello puede que requiera de una análisis más químico, sin embargo, en términos prácticos en pro de la simplificación de los ensayos y de la rigurosidad que necesita la determinación de aceites y grasa dentro de la mejora en la aplicación del DS 90, podría ser potencialmente aplicable el criterio.

Es necesario destacar que esta clasificación sólo tendrá sentido práctico si es que la determinación de aceites y grasas no es regida exclusivamente por el método descrito por la NCh 2313/6, y dejar la posibilidad de aplicación a los otros métodos según el tipo de muestra.

Considerando que cualquiera de las metodologías anteriormente analizadas son experimentalmente aplicables y reproducen resultados aceptables, se hace necesario estandarizar un mismo factor de cobertura para todos los métodos propuestos, en este caso el factor de cobertura apropiado sería  $k=3$ , pues de esta manera se posibilita la aplicación de cualquiera de las tres técnicas analíticas en cualquier laboratorio de ensayo acreditado, según los recursos y condiciones experimentales que posean, sin riesgo de obtener resultados imprecisos entre una técnica u otra o entre un laboratorio u otro. Por otra parte, sería lo suficientemente sustentable en términos prácticos considerar este factor de cobertura, pues cubre todas las fuentes de incertidumbres posibles de las metodologías propuestas (Figura 8).

Desde un punto de vista netamente ambiental; considerando la alta variedad de riles, que se da a nivel nacional, por la alta diversidad de rubros industriales; se hace necesario ampliar la cobertura de resultados, en este caso al factor  $k=3$ , pues de la misma manera como amplía la cobertura de resultados analíticos, ampliará el alcance de la metodología a una mayor variedad de riles, permitiendo así, que la determinación de aceites y grasas desde riles, por cualquiera de las tres metodologías analizadas tenga un mayor horizonte de aplicación y reproducibilidad según tipo de ril.

En la Tabla 16 presentada a continuación se caracterizan los riles de algunos sectores industriales. Aquí se hace notar lo anteriormente expuesto y para el caso específico del parámetro de aceites y grasas, las industrias donde se presenta y con que otros contaminantes puede constituir el ril.

**Tabla 16:** Caracterización de RILES de algunos sectores industriales (Guía para el Control y Prevención de la Contaminación Industrial, CONAMA).

<b>Parámetro/ Industria</b>	<b>Productos lácteos</b>	<b>Galvano plastia</b>	<b>Vidrio y productos de vidrio</b>	<b>Sector pesca</b>	<b>Fab. productos madera</b>	<b>Papel</b>
DBO <sub>5</sub>	X		X	X		X
Sólidos S.	X		X	X	X	X
Aceites y grasas	X			X		X
Metales		X	X			
Fósforo				X		
pH			X	X		X
N total				X		X
Col. Fecales	X			X		
Sulfato			X			

## 2.10 Conclusiones específicas

Se evidencia, que existe falta de precisión en los instructivos de la NCh 2313/6 para el trabajo experimental, en comparación a lo establecido por “Standard Methods”, en cuanto a la descripción de los materiales de laboratorio a utilizar y al procedimiento experimental. Son corregibles estas carencias, estableciendo una mayor rigurosidad en el trabajo experimental, y precisando adecuadamente en los instructivos cada etapa de la metodología, tal como se hizo en este trabajo. De esta manera se permitirá la reducción del sesgo en los resultados obtenidos y se aclarará mejor la metodología aplicada.

Las tres metodologías analizadas son potencialmente aptas para la determinación de aceites y grasas en riles; pues cada una favorece a la extracción de acuerdo a las características físicas de la muestra a analizar. Por ello ampliar el espectro de metodologías a utilizar y no dejarla solo en manos del método descrito por la NCh 2313/6 sería conveniente en términos energéticos y de los requerimientos de cada muestra.

Es necesario incluir criterios de desempeño en cuanto a incertidumbres del método. El factor de cobertura  $k=3$ , establece una proporción de resultados que cubre óptimamente las variadas fuentes de incertidumbre que está expuesta la metodología para la determinación de aceites y grasas en riles. Esto permitiría una mayor reproducibilidad de las metodologías estudiadas y una mejor cobertura de la gran variedad de riles que se vierten a los cuerpos de aguas superficiales.

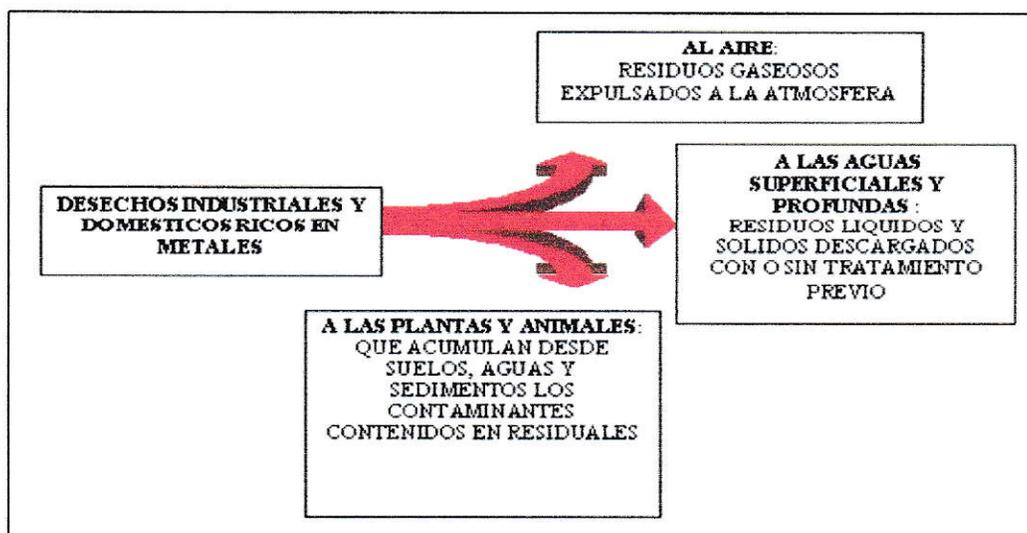
### **III. DETERMINACIÓN DE METALES EN RILES.**

#### **3.1 Generalidades químicas de metales.**

Dentro de la totalidad de elementos químicos, aproximadamente las tres cuartas partes son metales, encontrándose propiedades físicas y químicas muy variadas. Sus propiedades físicas más importantes son su elevada conductividad calórica y eléctrica, la dureza, la resistencia a deformarse, la ductilidad y la maleabilidad que está más acentuada en unos metales que en otros.

Todos los metales son sólidos a temperatura ambiente, excepto el mercurio (Hg) que funde a  $-38,9$  °C. Son elementos altamente reactivos, con una gran facilidad para combinarse en lo que se llaman amalgamas o aleaciones. Forman óxidos básicos y la mayoría de sus compuestos son solubles en agua.

Los metales, debido a su reactividad, pueden "desplazarse" con relativa facilidad de un componente del medio ambiente a otro, combinándose para formar compuestos volátiles, que luego se solubilizan para depositarse en otro cuerpo de agua o acumularse en las plantas o animales. En la Figura 16 se esquematiza lo anteriormente descrito.



**Figura 16:** Las principales vías de movimiento de los metales en el medio ambiente (Dra. Isél Cortés Nodarse, 2000).

La evolución del organismo requiere muchos de estos metales para procesos esenciales ya sea metabólicos o fisiológicos a lo largo del ciclo de vida; los llamados oligometales son los que cumplen esta función y la mayoría lo constituyen **metales pesados** (tales como As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se y Zn), los cuales se caracterizan por presentar una densidad cinco veces mayor a la del agua y un peso atómico cuyo rango varía desde los 63,5 g/mol (Cu) a los 200,5 g/mol (Hg). La carencia de éstos, puede provocar deficiencias funcionales en el organismo que no pueden ser compensadas con ningún otro elemento, mientras que su exceso produce intoxicaciones muchas veces letales. Su equilibrio necesario dentro del organismo es riguroso y estrechamente acotado (Vega, 1985), por lo que lo hace especialmente importante de controlar.

La industrialización viene provocando un aumento artificialmente continuo y excesivo de algunos metales, especialmente metales pesados. Esto podría competir peligrosamente con los elementos esenciales, colocando una amenaza que los mecanismos biológicos son insuficientes e impotentes de abatir, al ser elementos no degradables biológicamente. Estos metales sin función biológica conocida son principalmente: Cd, Hg, Pb, Cu, Ni, Sb, Bi.

La toxicidad de los metales, la mayoría dentro del grupo de metales pesados se debe a la gran capacidad de combinarse con una gran variedad de moléculas orgánicas; la reactividad de cada uno de estos metales es diferente y consecuente lo es su acción tóxica (Vega, 1985).

### **3.2 Efectos ambientales de metales pesados en cuerpos de aguas naturales.**

El efecto que tienen los metales depende de su concentración en los cuerpos de agua naturales. Es así que a concentraciones excesivas puede ser letalmente tóxico, mientras que a concentraciones bajas, es beneficioso para la vida en el medio acuático.

Se estima que la toxicidad de los metales transcurre por alguno de los siguientes mecanismos: bloqueo o desplazamiento de un grupo funcional o metal esencial de alguna biomolécula, modificación estructural de algún sitio activo importante y ruptura de biomembranas.

Los metales presentan un conjunto de particularidades que la hacen especialmente peligrosa, éstas son su toxicidad; que a determinadas concentraciones pueden provocar la muerte por envenenamiento de algunas especies que habitan el medio; su persistencia, los metales pesados no son biodegradables por lo que permanecen en el medio ambiente durante largos períodos de tiempo y su potencial bioacumulación; se conoce que determinados organismos son acumuladores de metales pesados, y a partir de su ingestión estos contaminantes pueden introducirse en las redes tróficas.

La disponibilidad y acumulación de los metales en los cuerpos de aguas naturales, que definen su potencial toxicidad depende de una serie de factores, dentro de estos se encuentra: la **dureza del Agua**; con una elevada dureza existe baja toxicidad pues se presenta la adsorción de los metales en el carbonato, **materia Orgánica**; los metales forman quelatos o complejos con ésta que hace que pueden migrar con mayor facilidad, potenciando así su toxicidad; **condiciones redox**; en general en condiciones reductoras los iones son mucho más solubles; y el **pH**; la mayoría de los metales tienden a estar disponible a pH ácido. A continuación en la Tabla 17 se presenta la movilidad relativa de algunos metales según pH y condiciones redox.

**Tabla 17:** Movilidad de los metales pesados en función de pH y potencial redox (Marta Cruz- Guzmán Alcalá; 2007).

Movilidad	pH/potencial redox			
	Oxidante	Ácido	Neutro y Alcalino	Reductor
<b>Alta</b>	Zn	Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au		
<b>Media</b>	Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, Cd	Cd	Cd	
<b>Baja</b>	Pb	Pb	Pb	
<b>Muy Baja</b>	Fe, Mn, Al, Sn, Pt, Cr, Zr	Al, Sn, Pt, Cr	Al, Sn, Cr, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au	Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, Cd, Pb

### 3.3 Presencia de metales en aguas residuales

Los principales procesos industriales que generan aguas residuales con contenido de metales son: la explotación de minerales en tierra firme, zonas costeras o submarinas, la industria de los procesos de metalurgia, en todo nivel de producción desde la fundición, aleación, refinamiento y manufactura de los metales; la producción de compuestos químicos, especialmente relacionado a la industria farmacéutica, en la producción de medicamentos de usos humano o veterinario, o en la generación de reactivos para análisis de laboratorio químico, clínico y microbiológico; entre otros (Isél Cortés Nodarse, 2000).

Dentro de la industria minera, uno de los metales principales que asocia a sus riles es el cobre, que llega a los cuerpos de aguas superficiales, a través de la conexión con tranques de relaves, depósito de estériles o drenaje de aguas minas (SINIA, 2004).

También se asocian junto con el vertido de este metal minerales preciosos, pero igualmente tóxicos, tales como oro, plata, paladio, rutenio y rodio.

Otros metales asociados a los riles mineros son el mercurio, utilizado ampliamente para generar amalgamas en la extracción de oro, también el cadmio, plomo, arsénico, entre otros.

Otro tipo de industria que se caracteriza por la presencia de metales en sus riles es la de metalurgia. La industria del acero principalmente se caracteriza por presentar en sus riles metales pesados tales como cromo, cadmio; además de arsénico, cinc y plomo. En la industria de las fundiciones y aleaciones, que incluye también la chatarra; se caracterizan el plomo, aluminio y el bronce cuyo procesos de fundición desecha en los riles zinc, plomo y estaño.

La industria química, es una de las más variadas en términos que incluye una gran gama de industrias, que van desde la industria de productos a granel, relacionado principalmente a la producción de reactivos, aditivos, entre otros; hasta la industria de producto terminados, tales como la industria de los fertilizantes, plásticos, óxidos de propileno, fibras y colorantes (OCDE, 2001); es por ello que sus riles presenten una

gama mucho más amplia de metales, dentro de los que se encuentra el arsénico, cadmio, cromo, cobre, plomo, boro, aluminio, manganeso, mercurio entre otros (SINIA, 2004).

### 3.4 Determinación analítica de metales en aguas residuales.

Los métodos que presenta el “Standard Methods” para la determinación analítica de metales en aguas residuales, van desde los métodos colorimétricos hasta los métodos espectroscópicos de emisión de plasma. Los primeros son los de menor sensibilidad y precisión en el análisis, se utilizan principalmente cuando se conocen las interferencias de los demás métodos; mientras que los segundos se caracterizan por minimizar casi por completo las interferencias instrumentales, asegurando una atomización mucho más completa que los demás métodos. Dentro de esta técnica, la más usada en términos de rapidez, sensibilidad y conveniencia en el análisis es la **Espectroscopia de Emisión de Plasma Acoplado Inductivamente (P.A.I. o I.C.P)**, esta permite una determinación multielemental eficaz de los metales en riles. El plasma de argón ocupado en esta técnica produce una ionización de las moléculas de la muestra, generando un equilibrio químico entre la especie molecular y la concentración de electrones liberados.



Donde M representa un átomo o molécula neutros y  $M^+$  es su ion.

La ionización que produce el plasma se efectúa a temperaturas entre los 6000 a 8000 K, lo que asegura que la atomización sea mucho más completa. Los efectos de

interferencias se minimizan casi por completo, por la alta ionización del argón, que mantiene prácticamente constante los electrones en el plasma (Skoogk West Holler, 1997). La concentración de electrones liberados se ve reflejada en un espectro de emisión iónica, que luego es cuantificada en la respectiva curva de calibración. (“Standard Methods”, 1998).

Aparte de esta técnica se encuentran la Espectrometría de Absorción Atómica de Llama y Electrotérmica; algunas para metales específicos como la Espectrometría de Absorción Atómica de vapor frío exclusivo para la determinación de mercurio en riles y Generación de Hidruros y Espectrometría de Absorción atómica exclusivo para la determinación de arsénico y selenio.

#### **3.4.1 Metodología descrita por Norma Chilena Oficial (NCh) 2313/25 y “Standard Methods”.**

La técnica por I.C.P, la mas común de las técnicas para la determinación de metales en riles se caracteriza por presentar un método que **no involucra mayormente errores sistemáticos**, es decir, relacionados con errores que son causados por factores externos al método, como la maniobra del operador, una mala medición, entre otros. Esto, es debido a que la técnica se basa en un gran porcentaje en la medición automática que realiza el equipo de I.C.P. La única intervención externa, que presenta el proceso de medición es la programación del equipo, la preparación de los estándares de calibración, la digestión y dilución de la muestra (Ver, condiciones experimentales).

El “Standard Methods” presenta el mismo procedimiento de trabajo experimental que el que detalla la NCh 2313/25 utilizada en los laboratorios de ensayo acreditados, es decir la técnica por I.C.P. Esto refleja la congruencia de textos entre los dos métodos, en cuanto a descripción del trabajo experimental; **sin embargo en términos de tratamiento estadístico de resultados, existen importantes diferencias, que pueden ser determinantes para la adecuada interpretación de los resultados y por lo tanto de la realidad ambiental.**

A continuación se presenta en base a distintos criterios, la comparación que establece las diferencias entre los métodos descritos.

#### **3.4.1.1 Intervalo de concentración aplicable, desviaciones y recuperación.**

El “Standard Methods”, en su texto, presenta los porcentajes de desviación aceptables para el instrumento y la precisión y sesgo para los valores de concentración de cada metal analizado. **En relación a esto la NCh 2313/25 no especifica valores.** Sin embargo en cuanto a condiciones instrumentales previas, muestra especificaciones detalladas para cada metal, presentando límite de detección instrumental, concentración de recalibración, límite superior de concentración y longitud de onda sugerida y alternativa (Ver, Anexo B). Si bien estas condiciones permiten un análisis instrumental más cuidadoso y más exacto de las muestras, no permiten evaluar y analizar los resultados obtenidos posteriormente, en cuanto aplicar un criterio de aceptación de los resultados ya sea por porcentaje de error, precisión o exactitud de las medidas. Las

condiciones necesarias para el análisis de los resultados pasa por un análisis estadístico que permita establecer el rango, en el cual pueden fluctuar los datos y por lo tanto la aceptabilidad de los resultados.

Los criterios de desempeño detallados en el “Standard Methods”, en primera instancia podrían ser adecuados para aplicarlos en las condiciones analíticas establecidas en la NCh 2313/25. Sin embargo, a pesar de que en términos de trabajo experimental la NCh 2313/25 detalla el mismo procedimiento que el “Standard Methods”, las condiciones experimentales pueden ser distintas, por lo que aplicar los mismos criterios de desempeño no sería representativo de las condiciones reales de medición, lo que analíticamente no favorecería la reproducibilidad del método.

Lo anterior refleja que las deficiencias del método se relacionan con una carencia de criterios de desempeño establecidos, para la evaluación de resultados, como es el no establecer el rango de variabilidad de resultados o proporción de resultados aceptables.

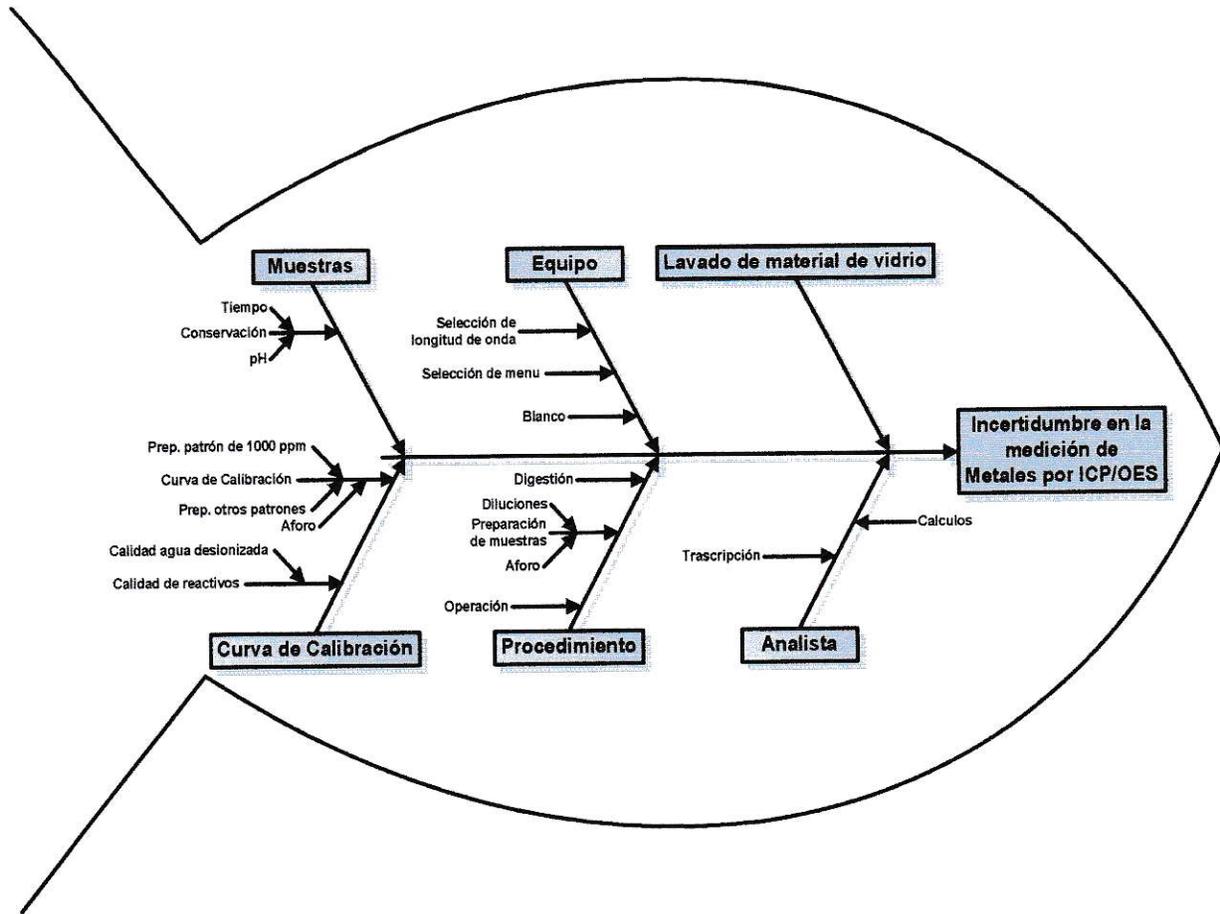
### 3.4.1.2 Fuentes de incertidumbre

La metodología que detalla el texto de la NCh 2313/25, tal como se indicó anteriormente implica un análisis prácticamente automático, ya que lo realiza el equipo I.C.P. Esto reduce considerablemente las fuentes de incertidumbre del método, o que es lo mismo, las fuentes de errores potenciales a que está expuesto el método, ya que, mientras más etapas y factores externos implicados tengan los procedimientos experimentales, mayor fuente de incertidumbre o error asociado tendrán los resultados (James N. Miller, 2002).

A pesar de lo anterior, el método no está exento completamente de errores; de hecho en él priorizan los errores aleatorios, debido a las variabilidades del instrumento principalmente. Además, la parte experimental previa al análisis automático en el equipo I.C.P, que corresponde a la preparación de la muestra y de las soluciones estándar, asocian fuentes de eventuales errores.

Todos estos errores al ser sumados pueden asociar una incertidumbre considerable a los resultados que son necesarios de considerar para una mejor evaluación y tratamiento de éstos.

A continuación, en la Figura 17 se presentan e identifican gráficamente todas las fuentes de incertidumbre presentes en el método de la NCh 2313/25.



**Figura 17:** Fuentes de incertidumbre en la metodología de determinación de metales en riles por la técnica I.C.P de la NCh 2313/25 (CENMA – LQRMA; 2007).

### 3.5 Condiciones experimentales

Las condiciones experimentales, para la determinación de metales en riles, son referidas exclusivamente a la metodología de espectroscopía de emisión de plasma descrita en la NCh 2313/25 y “Standard Methods”.

#### 3.5.1 Descripción de metodología

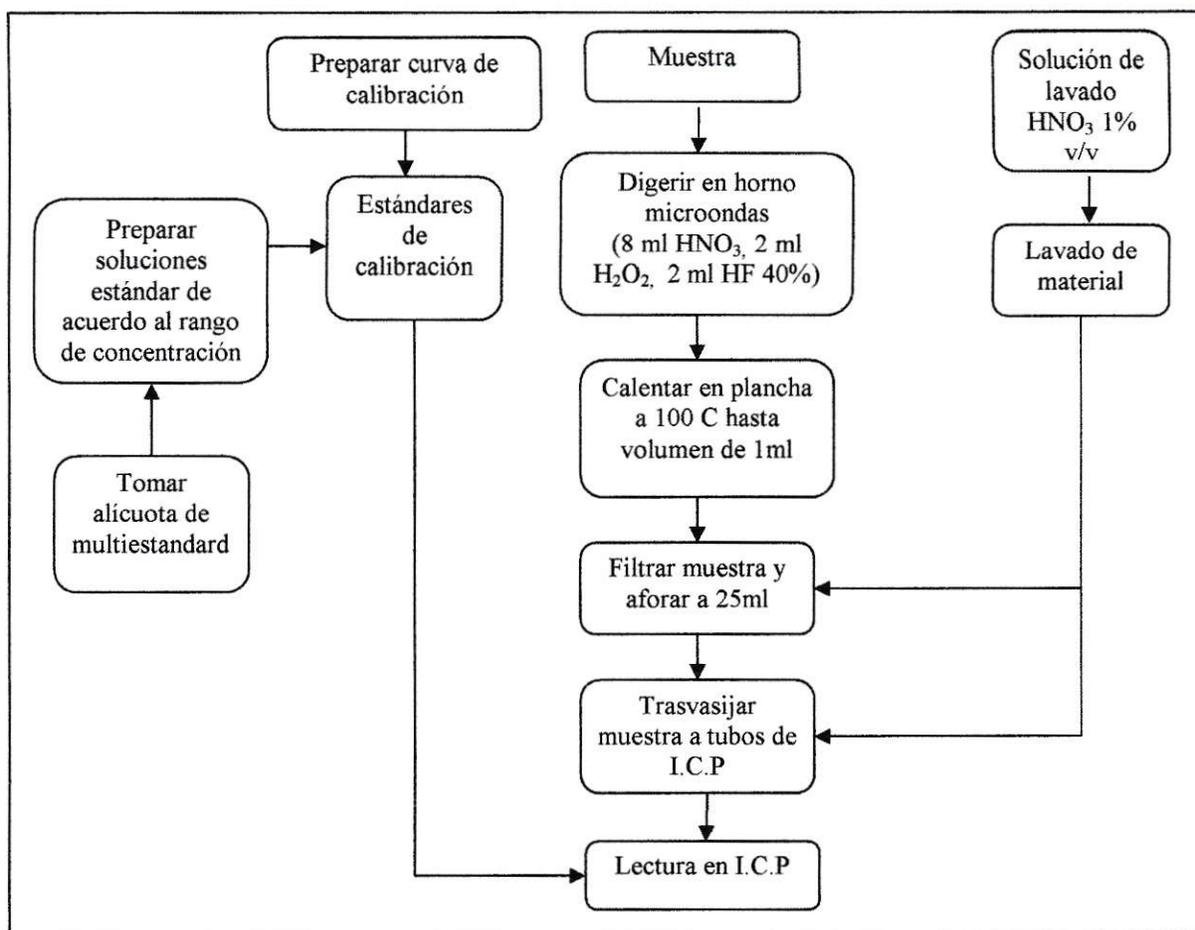
##### **Materiales**

**Reactivos:**  $\text{HNO}_3$  concentrado 65%,  $d = 1,4 \text{ Kg/L}$ ; agua desionizada 18,0 M $\Omega$ ; multiestándar de calibración (multiestándar “Hugh Purity Standard” Cat # CWW-TM-D Trace Metals in certified wastewater (QCS-26), que incluye los elementos a determinar;  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%; HF 40%.

**Aparatos:** Equipo utilizado: Espectrómetro de Emisión Óptica con Plasma de Ar Acoplado; sistema: Plasma de Argón (80 psi), gas purga sistemático óptico: nitrógeno (80psi); unidad de microondas, Milestone, MLS – 1200 Mega.

##### **Método**

En la siguiente Figura 18 se detalla el método experimental de determinación de metales por espectroscopía de emisión de plasma- método de plasma acoplado inductivamente (I.C.P).



**Figura 18:** Esquema de metodología analítica para la determinación de metales en riles por I.C.P.

### Expresión de resultados.

La cuantificación se realiza midiendo en el I.C.P soluciones de concentración conocida del elemento de interés (solución estándar). Las intensidades registradas, son graficadas versus la concentración de los estándares, formando una curva de calibración para cada elemento. Cuando la intensidad de emisión de un analito es medida, ésta es interpolada

en el gráfico o curva de calibración del elemento, determinando la concentración correspondiente a esta intensidad.

La recta obtenida del gráfico de calibración es:

$$I = mC + n$$

I: Intensidad de emisión, C: Concentración, m: Pendiente de la recta, n: intercepto.

### **3.5.2 Características generales de experimentación.**

La evaluación experimental de la metodología NCh 2313/25 se basó en el análisis de muestras reales de riles, aportadas por el Laboratorio de Química y Referencia Medio Ambiental (LQRMA) de CENMA.

### **3.6 Desarrollo de experiencias y resultados.**

El trabajo experimental se basó en un tratamiento estadístico de los resultados obtenidos a través del análisis por I.C.P de muestras reales. Esto permitirá, establecer criterios de desempeño en cuanto a la aceptabilidad y rango de variabilidad de los resultados, que proporcionará, eventualmente, una mayor rigurosidad en la evaluación de los resultados obtenidos, y a la vez normalizará los criterios de desempeño establecidos en la NCh 2313/25 con respecto a lo establecido en el “Standard Methods”.

El criterio analítico para el desarrollo de la experiencia es el siguiente:

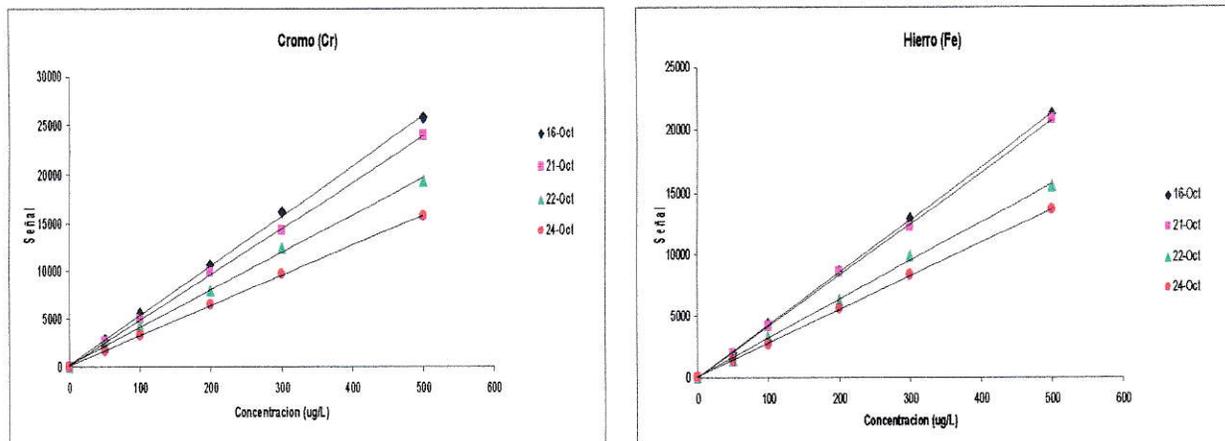
### **3.6.1 Resultados.**

#### **3.6.1.1 Establecer variabilidad de las curvas de calibración en diferentes días para los elementos Cd, Zn, As, Cu, Ni, Pb, Al.**

En analítica experimental es sabido que la variabilidad de las curvas de calibración es inevitable entre distintos días, es decir es reproducible siempre y cuando se advierta en la metodología que se produce esta variabilidad y se establezca el rango de fluctuación, que permita conocer la variación de las concentraciones de metales entre un día y otro.

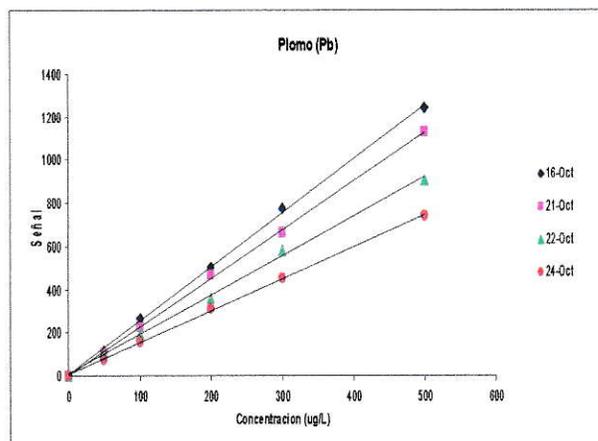
Se evidencia; que esta variabilidad entre las curvas de calibración para la determinación de metales en riles no es advertida en la metodología de la NCh 2313/25, lo que afectaría directamente el desempeño analítico del método.

A continuación se presentan las curvas de calibración experimentales para distintos días:



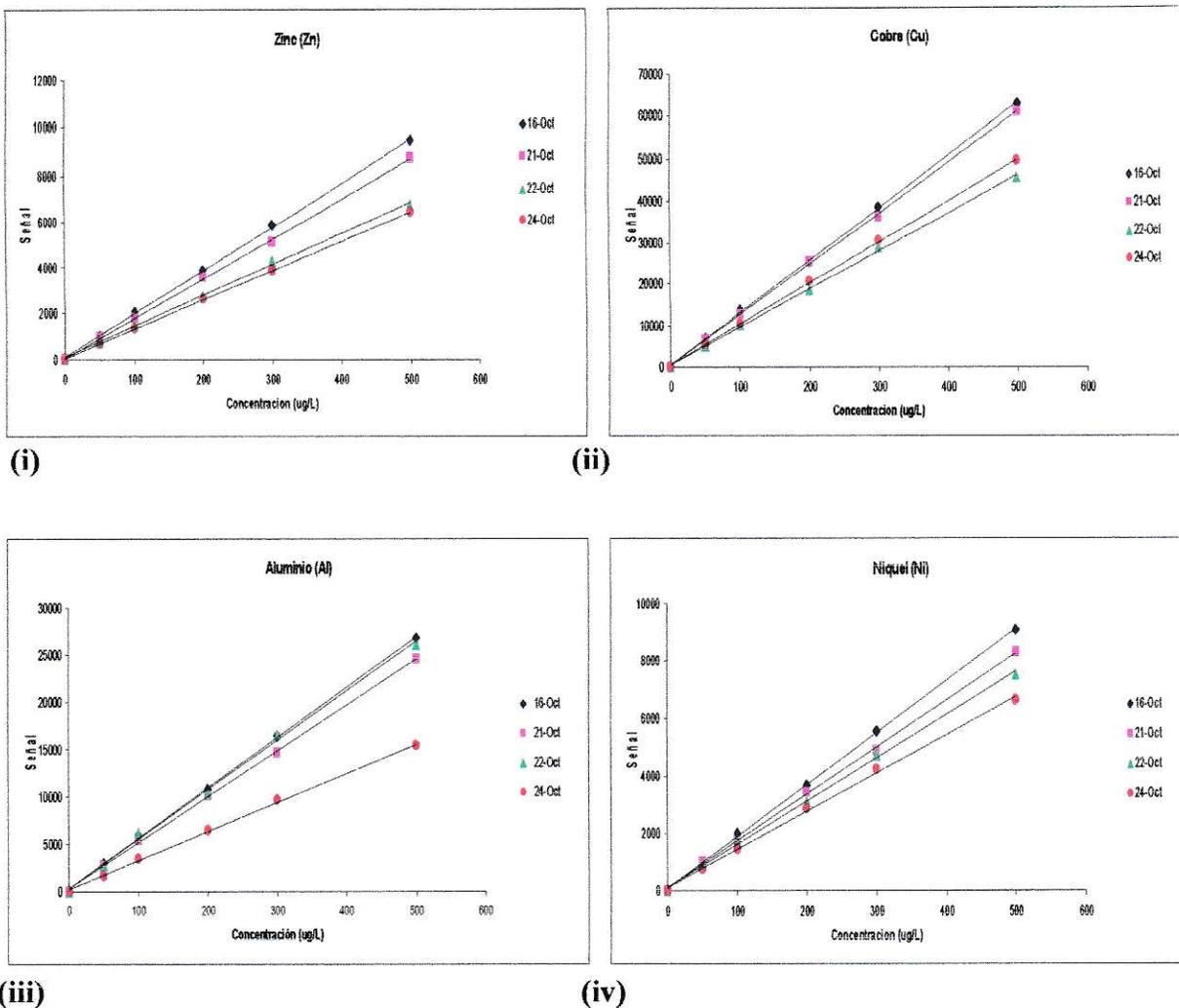
(i)

(ii)



(iii)

**Figura 19:** Curvas de calibración de estándares para diferentes días de (i) Cr, (ii) Fe y (iii) Pb



**Figura 20:** Curvas de calibración de estándares para diferentes días de (i) Zn, (ii) Cu, (iii) Al y (iv) Ni

Después de generar las curvas de calibración para cada metal y considerando para cada curva su pendiente y su coeficiente de correlación, se hizo el análisis estadístico correspondiente que establecerá la variabilidad aceptada para la reproducibilidad de las curvas.

**Tabla 18:** Resultados del análisis estadístico de las curvas de calibración para la determinación de metales en riles por I.C.P.

	Al	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	
<b>Rango de sensibilidad</b>	<b>Límite inferior</b>	0,029	0,028	0,083	0,024	0,013	0,001	0,010
	<b>Límite superior</b>	0,063	0,056	0,136	0,048	0,019	0,002	0,020
<b>Promedio</b>	0,046	0,042	0,109	0,036	0,016	0,002	0,015	
<b>Desviación estándar</b>	0,011	0,009	0,017	0,008	0,002	0,0005	0,002	
<b>Intervalo de confianza</b>	0,017	0,014	0,027	0,012	0,003	0,0008	0,004	
<b>% Coeficiente de variación</b>	22,7	21,2	15,3	21,1	12,8	25,1	18,9	

### 3.6.1.2 Análisis y observaciones

Se observa de la Tabla 18 que el coeficiente de variación (%CV), es distintivo entre un metal y otro; incluso en algunos como el Ni, Cu y Zn tienen valores bastante bajos con respecto a los demás. Tomando en consideración que el %CV representa, el grado de variabilidad de las curvas de calibración entre los distintos días analizados, se destacan las siguientes observaciones.

La alta variabilidad de las curvas, representadas por el %CV, lo muestran metales altamente tóxicos para el medio ambiente tales como el Pb (%CV = 25,1); lo que refleja una considerable variación entre los resultados obtenidos entre un día y otro. Del mismo modo, este elemento presenta el más estrecho intervalo de confianza de todos los metales analizados (Intervalo de confianza: 0,0008); esto por un lado otorga una alta

precisión a los resultados; pero por otro lado asocia una dificultad considerable en la medición, pues es más probable sesgarse del valor real de concentración, al acotarse estrechamente el rango de variabilidad de resultados.

La variabilidad entre las curvas de calibración más pequeña lo presenta el Ni (%CV = 12,8) aunque este tiene un intervalo de confianza al igual que el Pb bastante estrecho. Esta combinación de %CV pequeño e intervalo estrecho, permite que las mediciones entre un día y otro en base a la curva de calibración sean más precisas. Sin embargo, esto no implica una exactitud mayor, ya que el intervalo de confianza es bastante estrecho, aún así es necesario tenerlo en cuenta para la reproducibilidad de los resultados.

Las observaciones anteriores reflejan la alta variabilidad de criterios de desempeño que puede existir en la determinación de metales en riles entre un metal y otro. En particular el % CV tiene una variación de más de diez unidades entre el mayor y el menor valor, para las de curvas de calibración entre distintos días. Además el intervalo de confianza muestra que aunque la precisión de los resultados sea alta, no necesariamente la exactitud al valor real será óptima. Estas características se asocian a metales altamente tóxicos al medio ambiente, lo que insinúa que la fluctuación de la concentración de metales en riles puede ser muy pequeña pero solo basta con ello para que su acción sea letal al ambiente.

Lo anterior evidencia la necesidad imperiosa de establecer y advertir estas variabilidades de las curvas de calibración en la metodología descrita por la NCh 2313/25, pues

permitirán una mayor rigurosidad del análisis, y en consecuencia, en el cuidado del medio ambiente.

**3.6.1.3 Establecer criterios de desempeño para los elementos Zn, Cr, Cu, Ni, Pb, Al, Fe, en base a: % recuperación, precisión como diferencia entre duplicados, incertidumbre total y expandida.**

Las consideraciones necesarias para realizar el análisis estadístico pasa por simular las condiciones normales de laboratorio, para que así el criterio de desempeño que se establezca sean representativos del contexto normal de trabajo.

A continuación en la Tabla 19 se presentan los resultados del análisis estadístico de la metodología de la NCh 2313/25 para la determinación de metales en riles.

**Tabla 19:** Resultados de análisis estadísticos para cada metal analizado de riles por I.C.P.

<b>Metal</b>		<b>Al</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
<b>Concentración real (mg/L)</b>		16,7	7,2	8,3	21,0	6,9	0,6	2,4
<b>Límite de detección del método (LDM)</b>		2,6	2,0	2,4	4,7	2,1	0,1	0,6
<b>Límite de cuantificación del método (LCM)</b>		8,8	6,7	8,0	15,9	7,1	0,4	2,1
<b>Intervalo de confianza</b>		27,8	19,4	37,3	17,6	3,6	1,0	5,9
<b>Repetibilidad</b>	<b>% Coeficiente de variación</b>	5,4	9,6	10	7,9	10,1	7,2	8,7
	<b>% Incerteza</b>	1,7	3,0	3,2	2,5	3,2	2,7	2,7
<b>Exactitud</b>	<b>% Error relativo</b>	-3,2	-2,7	-2,9	-3,9	0,7	-10,2	0,5
	<b>% Incerteza</b>	4,1	4,9	4,9	4,9	5,7	6,4	4,0
<b>Incertidumbre</b>	<b>Total</b>	4,5	5,8	5,8	5,5	6,6	7,0	4,9
	<b>Expandida (k=2)</b>	8,9	11,6	11,7	11,1	13,1	13,9	9,8
	<b>Expandida (k=2.5)</b>	11,3	14,5	14,5	13,8	16,5	17,5	12,3
	<b>Expandida (k=3)</b>	13,5	17,4	17,4	16,5	19,8	21,0	14,7

#### 3.6.1.4 Análisis y observaciones

En base a la Tabla 19 de resultados estadísticos; se observa que las incertidumbres expandida obtenidas para los distintos factores de cobertura trabajados; son diferenciados claramente. Para facilitar el análisis, se determinó el promedio grupal de incertidumbres expandidas (U), del conjunto de metales, para cada factor de cobertura (k). Los resultados son los siguientes:

<b>k</b>	<b>Prom U</b>
2	11,4
2,5	14,3
3	18,6

Los promedios de U muestran una clara distinción, lo que permite diferenciarlo y evaluarlo de la siguiente manera:

Considerando que en el análisis por I.C.P casi la totalidad de la medición lo hace el instrumento, existirá preponderancia de errores aleatorios por sobre los errores sistemáticos posibles; es decir, considerando la definición de error aleatorio, es más probable que se afecte la precisión de los resultados más que el sesgo de estos respecto al valor real. Por lo que, en la distribución normal de medidas, sería sugerible, la ampliación de los límites de confianza, para así aumentar la proporción de resultados aceptables dentro del método, ya que los valores se encontrarán distribuidos dispersamente por la imprecisión producto de los errores aleatorios (Figura 4 b, página 11). Llevando, este análisis a los resultados expuestos, se observa que el factor  $k=2,0$  entrega una cobertura amplia (Prom U = 11,4), que acepta el 95% de la población de medidas en la distribución normal (Ver, Figura 6 ii). Sin embargo, considerando el predominio de errores aleatorios por sobre los sistemáticos, el factor de cobertura  $k=2,5$ , Prom U= 14,3 al ser mayor, abarca un proporción más amplia de resultados aceptables, por lo que compensaría de mejor forma la variabilidad de resultados.

Ahora bien el factor de cobertura  $k=3$  también podría ser una opción para abarcar una amplia población de resultados en la distribución normal; esta proporción sería aproximadamente igual 99,7% de la población de medidas (ver, Figura 6, (iii)). A pesar que esta proporción entrega una amplia cobertura, lo que juega a favor de la reproducibilidad; el valor de incertidumbre promedio, que corresponde a  $k=3$ , bordea el 20% ( $U = 18,6$ ), tal como se expresa en la anterior Tabla 19 de resultados; lo que significa que la suma de errores aleatorios y sistemáticos, si es que los hubiera en el método; sumaría un rango de variabilidad de resultados de  $\pm 20$  unidades de concentración. Este rango es muy amplio para la aceptabilidad de resultados de este método; de hecho el porcentaje de cobertura (99,7%), bordea casi el 100% de la población de resultados; lo que es muy riesgoso para esta metodología pues es probable que se acepten resultados muy sesgados, que pueden ser producto de incidentes fortuitos, mala maniobra del analista o cualquier percance en el método, que no son relevantes de considerar; más la metodología no requiere una cobertura tan amplia, dado que no está expuesta en gran medida a este tipo de errores sistemáticos.

En este sentido el factor  $k=2,5$ , excluye un mínimo de resultados analíticos, que permite entregar un mínimo de error en la metodología, con un Prom  $U = 14,3$  que es lo mismo que una variabilidad del 14,3% de los resultados obtenidos. Considerando esto, la proporción de resultados aceptables que resulta de esta incertidumbre expandida corresponde al 98,7% del total de medidas (Figura 6 iii, página 15).

### 3.7 Discusión general

Los resultados y el análisis anteriormente expuesto muestran que básicamente existen dos partes determinantes del análisis que carecen de criterios de desempeño óptimo, en cuanto a incertidumbre estadística y variabilidad de los resultados obtenidos, respectivamente.

La elección del factor de cobertura  $k= 2,5$ , para el establecimiento de la incertidumbre del método, integra óptimamente todos los posibles errores aleatorios a que está expuesta la metodología descrita por la NCh 2313/25, pues abarca una proporción de resultados que compensa la alta variabilidad, debida a la imprecisión de resultados analíticos a que está expuesta la metodología.

En términos de reproducibilidad del método el establecimiento del 98,7% como proporción de resultados aceptables, que establece el factor de cobertura  $k= 2,5$ , permitiría asegurar que la alta variabilidad de riles existentes, sean evaluados de igual manera por todos los laboratorios de ensayo acreditados, en la determinación de metales, pues así se aceptaría la misma proporción de resultados dentro de la distribución normal, independiente de la naturaleza del ril.

Aceptar una incertidumbre promedio de  $U= 14,3\%$ , en términos estadísticos, como se detalló anteriormente es óptimo dado que excluye una proporción de resultados lo suficientemente adecuado que asegura una aceptabilidad de valores que sean

representativos del método. Ahora bien, desde un punto de vista ambiental, considerar una incertidumbre promedio de  $U = 14,3\%$ , se traduce también a acotar el alcance del método; en cuanto a la variedad de riles aceptables que son vertidos dentro del sector industrial nacional.

Para analizar lo anterior, se puede hacer la analogía con lo establecido en agua potable respecto a esta materia. Actualmente en el país, existe el manual de requerimientos mínimos de calidad analítica para los métodos de ensayo referidos a la NCh 409 de agua potable (Anexo A); esta constituye la única norma, que tiene establecido criterios de desempeño analítico, para verificar la calidad de sus ensayos, a nivel nacional. En él se establece que la incertidumbre expandida aceptable en los resultados de sus ensayos es de un 10%. Haciendo la comparación con lo analizado anteriormente, que para la determinación de metales en riles esta incertidumbre sea de un 14,3%; se establece la siguiente diferencia:

La matriz de aguas residuales, que se analizó en este trabajo, es muy variada según el sector industrial de donde provenga (Ver, Tabla 16), mientras que la matriz agua potable tiene las mismas características, independiente del lugar de donde provenga. De acuerdo a ello, la incertidumbre expandida, relacionada a agua residual debiera ser mayor que para agua potable, pues está referido a una matriz considerablemente más diversa según su procedencia. Por ello, específicamente referido a la determinación de metales en riles, esta incertidumbre debería cubrir una amplia gama de resultados,

conforme a la amplia gama de riles. Al ser mayor U para aguas residuales (14,3%) en relación al U de agua potable (10%) se compensa esta deferencia.

En la primera parte de resultados estadísticos se determinó, que existe una variabilidad considerable entre las curvas de calibración de los metales analizados para distintos días, lo que en la NCh 2313/25 no aparece advertido. Este hecho podría considerarse de poca relevancia considerando que las curvas de calibración, formalmente deben realizarse o repetirse previo a cualquier análisis. Sin embargo, para los efectos de la información sobre la precisión de las curvas de calibración, expresado en %CV; es relevante. Si se coloca este contexto en el caso hipotético de una misma muestra analizada en dos días distintos, considerando la variación de las curvas de calibración, éstas tendrían una concentración distinta, lo que en definitiva debe ser informada con su respectivo %CV, de lo contrario sería imposible estandarizar óptimamente el método y reproducir los resultados, es decir, tener una reproducibilidad acorde a las necesidades analíticas de la determinación de metales en riles.

### 3.8 Conclusiones específicas

Se determina que existe variabilidad de las curvas de calibración entre distintos días, la cual no es advertida en el texto descrito por la NCh 2313/25. Esto puede afectar la calidad de los resultados analíticos, ya que en la curva de calibración podrían interpolarse concentraciones sesgadas de los valores reales y distintos entre diferentes días. Para evitar esto, se debería advertir y considerar en los resultados obtenidos la desviación específica, relacionado al coeficiente de variación (% CV).

En el método de determinación de metales en riles por la técnica I.C.P, priorizan los errores aleatorios por sobre los sistemáticos, lo que afecta a la mayor dispersión de los resultados analíticos, por lo que se recomienda incluir como factor de cobertura  $k= 2,5$ ; que entrega una proporción de resultados del 98,7% lo que debería ser contemplado dentro de la modernización de los criterios de desempeño de la NCh 2313/25.

Considerando la acción de los metales en las aguas superficiales y el rango estrecho de concentraciones que determinan sus límites de toxicidad, se hace relevante considerar estos criterios de desempeño, pues permiten limitar la aceptabilidad de resultados analíticos emanados del análisis por I.C.P, distinguir claramente los resultados erróneos, mejorar la reproducibilidad del método a lo largo de los laboratorios de ensayo existentes y evaluar responsablemente, con valores de concentración de alta calidad, la acción de los metales en los cuerpos de agua superficiales, dentro del contexto del DS 90.

## **IV. CONCLUSIONES**

### **4.1 Conclusión general**

Para las metodologías analizadas se evidenciaron errores e incongruencias con respecto a los métodos internacionales referidos en el “Standard Methods”; en cuanto a criterios de desempeño para la evaluación de los resultados analíticos y en falta de precisión en los instructivos metodológicos para el trabajo experimental. Evidenciándose que estas falencias conducen a la obtención de resultados erróneos, sesgados del valor real, disminuyendo directamente la calidad de los resultados analíticos y de su interpretación ambiental posterior.

Las falencias detectadas en el método para la determinación de aceites y grasas en riles y determinación de metales en riles por I.C.P, pueden ser corregidos evaluando experimental y estadísticamente las metodologías; esto permite el establecimiento de criterios de desempeño en relación a límites de confianza e incertidumbre estadística, que ayudan a la adecuada evaluación de los resultados analíticos. Por ello este estudio podría ser un referente para la revisión de las normas técnicas u otras asociadas al DS 90.

En el caso específico de las normas ambientales, el establecimiento de los límites de confianza evidencia el procedimiento mínimo requerido para conseguir resultados de calidad y confiables, pues restringen la aceptabilidad de resultados que se ocuparán para

la interpretación ambiental posterior. De esta manera se disponen de resultados confiables y coherentes con la realidad ambiental del país, lo que permite garantizar un desarrollo ambiental óptimo, que sea reflejo de confianza a nivel internacional.

Para conseguir una adecuada reproducibilidad y calidad de los métodos analíticos en todos los laboratorios de ensayo, se hace imprescindible por un lado comprobar la coherencia de las metodologías con referencias internacionales y por otro lado, incentivar la verificación experimental durante la discusión de los proyectos de normas técnicas de modo de identificar oportunamente las posibles fuentes de error con vistas a disminuir o eliminar su influencia.

## V. BIBLIOGRAFÍA.

Alton E. Bailey; 2003; Aceites y grasas industriales; Pág. 11,33, 34, 94, 102- 122; 1ª Edición; Editorial Reverté S.A; Nueva Orleans.

CENMA- Laboratorio de Química y Referencia Medio Ambiental LQRMA; 2007; Manual de Determinación de Aceites y Grasas, NCH 2313/6.; Pág. 8; 9ª Edición; Santiago, Chile

CENMA- Laboratorio de Química y Referencia Medio Ambiental LQRMA; 2007; Manual de Determinación de Metales Pesados por I.C.P- O.E.S.; Pág.: 20; 10ª Edición; Santiago, Chile.

CENMA- Laboratorio de Química y Referencia Medio Ambiental LQRMA; 2000; Validación de Métodos Analíticos; Pág.: 9, 10, 11 y 14; 1ª Edición; Santiago, Chile.

CONAMA; 2009; Normas de Calidad y de Emisión; artículo disponible en: <http://www.conama.cl/portal/1301/article-34658.html>.

CONAMA; 2002; Manual de aplicación del DS 90 del año 2000; Pág.: 10 a 30; 1ª Edición; Comisión Nacional del Medio Ambiente, Gobierno de Chile.

CONAMA; 2009; Expediente público revisión del DS 90; folio: 1- 100, 101- 200, 201- 300; disponible en: <http://www.conama.cl/portal/1301/article-41070.html>.

CONAMA; 2009; Guía para el Control y Prevención de la Contaminación Industrial; SINIA; artículo disponible en: <http://www.sinia.cl/1292/article-40880.html>.

Dra. Isél Cortés Nodarse; 2000; Catalizadores y Adsorbentes Iberoamericanos para la remoción de Metales Pesados de Efluentes Industriales; Pág. 1-16, 1ª Edición, Ediciones Cytel; Madrid.

Fis. René Chanchay; 2004; Estimación de la Incertidumbre de las Calibraciones que realiza el LPC; Pág.: 7 a 10; artículo disponible en: <http://74.125.47.132/search?q=cache:sElyuslCgzAJ:inen.metrologia.googlepages/Incertidumbre.pdf+factor+de+cobertura+en+estadística&hl=es&ct=clnk&cd=1&gl=cl>

James N. Miller, Jane C. Miller; 2002; Estadística y Quimiometría para Química Analítica, Capítulo 2: Estadística de medidas repetidas, Pág.: 36 a 49; Capítulo 4: La calidad de las medidas analíticas, Pág.: 114 a 118; 4ª Edición; Prentice Hall; Madrid España

James N. Miller, Jane C. Miller; 1993; Estadística para Química Analítica, Errores en el análisis cuantitativo, Pág.: 2; tipos de errores, Pág.: 3; Errores en el análisis clásico, Pág.: 20 a 37; 2ª Edición; Addison Wesley Latinoamericana; Wilmington, Delaware E.U.A

L. Alvarado Delfín a, A. López Marure b, A Flores Vela c, A. Garcia Murillo d, F.Carrillo Romo f; 2009; Centro de Investigación y Tecnología Aplicada-Instituto Politécnico Nacional (IPN), Método de Análisis para la Determinación de la Concentración de Grasas y Aceites como Contaminantes en Aguas Residuales industriales; Pág. 2; 1ª Edición; México

Marta Cruz- Guzmán Alcalá; 2007; La Contaminación de Suelos y Aguas, Su Prevención con Nuevas Sustancias Naturales; Pág. 57; 1ª Edición; Universidad de Sevilla; España.

M. Valcárcel Cases, A. Ríos, M. Ríos Valcarcel; 1999; La calidad en los laboratorios analíticos; Pág. 1,8, 9, 71- 93, Editorial Reverté S.A.; Nueva Orleans.

Norma Chilena Oficial 2313; 1997; Aguas Residuales- Métodos de análisis- Parte 6: Determinación de Aceites y grasas (NCH 2313/6); Pág.: 1 a 5; 1ª Edición, Chile.

Norma Chilena Oficial 2313; 1997; Aguas Residuales- Métodos de análisis- Parte 25: Determinación de metales por espectroscopía de emisión de plasma- Método de plasma acoplado inductivamente (I.C.P); Pág.: 1 a 7; 1ª Edición; Chile.

Norma Chilena Oficial 409/1; 1984; Agua Potable; Pág. 1-10; artículo disponible en: [https://www.u-cursos.cl/ingenieria/2008/1/GL45C/1/material\\_alumnos/objeto/17441](https://www.u-cursos.cl/ingenieria/2008/1/GL45C/1/material_alumnos/objeto/17441)

OCDE 2001; Dr. Pedro Medellín Milán; Industria Química y Medio Ambiente; Pág. 1 – 3; México; artículo disponible en: [http:// ambiental .uaslp.mx/docs/PMM-AP011220.pdf](http://ambiental.uaslp.mx/docs/PMM-AP011220.pdf).

Proyecto FDI- CORFO/ Intec Chile, CONAMA; 2000; Guía para el Control y la Prevención de Industrial, Galvanoplastia; Pág. 12; 1ª Edición; Santiago, Chile.

Proyecto FDI- CORFO/ Intec Chile, CONAMA; 1998; Guía para el Control y la Prevención de Industrial, Productos lácteos; Pág. 10; 1ª Edición; Santiago, Chile.

Proyecto FDI- CORFO/ Intec Chile, CONAMA ; 2000; Guia para el Control y la Prevención de Industrial, Actividad Portuaria; Pág. 8, 9 y 10; 1ª Edición; Santiago, Chile.

Silvia Sáez Ramírez, Luis G. Gómez- Cambroner; 2006; Sistema de mejora continua de la calidad en el laboratorio: Teoría y práctica; Pág. 12 y 87; Universidad de Valencia; España.

SINIA 2004; Cade- Idepe consultores ingeniera; Diagnóstico y Clasificación de los cursos y cuerpos de aguas superficiales según objetivo de calidad- Cuenca del Río Loa, Pág. 129 – 133; 1ª Edición; Santiago, Chile

SINIA 2004; Cade- Idepe consultores ingeniera; Diagnóstico y Clasificación de los cursos y cuerpos de aguas superficiales según objetivo de calidad- Cuenca del Río Maipo, Pág. 38 y 166- 171; 1 Edición, Santiago.

Skoogk West Holler; 1997; Fundamentos de Química Analítica; Pág. 625 – 628; 4ª Edición; Editorial Reverté S.A.; Barcelona.

Victoria Irma Navarrete López, María Guadalupe Urquiza Moreno, Emilia Soledad Lucario, Roberto Briones Méndez, 2007- 2008, Análisis de metales en el medio ambiente, Ingeniería Ambiental Proyecto; Disponible en: [http://74.125.47.132/search?q=cache:2GyCGS CkxroJ :pro yectos.i ingen.unam.mx/Pro yectos\\_20 05\\_2 006/ 07/7.1.3.pdf +efecto+de+metales+en+medio+ambiente&hl=es& ct=clnk &cd=2& gl=cl](http://74.125.47.132/search?q=cache:2GyCGS CkxroJ :pro yectos.i ingen.unam.mx/Pro yectos_20 05_2 006/ 07/7.1.3.pdf +efecto+de+metales+en+medio+ambiente&hl=es& ct=clnk &cd=2& gl=cl),

Water Works Association, American Public Health Association, Water Pollution Control Federation, Mary Ann H. Franson; 1992; Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales; Traducción de: Standard Methods for the examination of water and wastewater; Pág. 3-1 a 3-59; 17º Edición; Ediciones Díaz de Santos.

Water Pollution Control Federation (WPCF); American Water Works Association (AWWA); American Public Health Association (APHA); 1998; Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater; Método 5520-B y 5520-D, para Aceites y grasas y Método 3120-B para metales a través de ICP; 21ª Edición; American Public Health Association; Nueva York

## **ANEXOS**

## VI. ANEXOS.

### Anexo A

**Figura A:** tabla de requerimientos mínimos para los métodos de ensayo para agua potable de la NCH 409, adjuntos en el manual de métodos de ensayo de esta norma.

### REQUERIMIENTOS MÍNIMOS DE CALIDAD ANALÍTICA PARA LOS MÉTODOS DE ENSAYO OFICIALES

Tabla 8-1: Métodos de Análisis Clásico

MÉTODO DE ENSAYO	Límite de detección LDM	Precisión mínima (%)	Exactitud mínima (%)	Máximo permitido NCH 409/1
ME-01-2007:Determinación de <i>Escherichia coli</i> mediante EC-MUG, como complemento a la determinación de coliformes totales por (NMP).	1 unidad viable de <i>E. coli</i>	No procede Método P/A	No procede Método P/A	Ausencia
ME-02-2007:Determinación de <i>Escherichia coli</i> mediante EC-MUG, como complemento a la determinación de coliformes totales por (FM).	1 unidad viable de <i>E. coli</i>	No procede Método P/A	No procede Método P/A	Ausencia
ME-03-2007:Determinación de Turbiedad por Método Nefelométrico.	0.5 UNT	90 %	90 -110%	2 UNT promedio 4 UNT puntual
ME-04-2007:Determinación de Cobre por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.	0.1 mg/l	90 %	90 -110%	2 mg/l
ME-05-2007:Determinación de Cromo total por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.	0.03 mg/l	90 %	90 -110%	0.05 mg/l
ME-06-2007:Determinación de Fluoruro por Método Electrodo Especifico.	0.2 mg/l	90 %	90 -110%	1.5 mg/l
ME-07-2007:Determinación de Hierro por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.	0.05 mg/l	90 %	90 -110%	0.3 mg/l
ME-08-2007:Determinación de Manganeso por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.	0.05 mg/l	90 %	90 -110%	0.1 mg/l
ME-09-2007:Determinación de Magnesio por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.	1 mg/l	95 %	95 -105%	125 mg/l
ME-10-2007:Determinación de Selenio por Método Espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros.	0.005 mg/l	80 %	85-115%	0.01 mg/l
ME-11-2007:Determinación de Cinc por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.	0.5 mg/l	90 %	90 -110%	3.0 mg/l
ME-12-2007:Determinación de Arsénico por Método Espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros.	0.005 mg/l	80 %	85-115%	0.01 mg/l
ME-13-2007:Determinación de Cadmio por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.	0.005 mg/l	80 %	85-115%	0.01 mg/l
ME-14-2007:Determinación de Cianuro por Método Espectrofotometría absorción molecular UV-VIS.	0.02 mg/l	90 %	90 -110%	0.05 mg/l

## Anexo B

**Figura B:** características instrumentales para la determinación de metales desde riles por I.C.P, NCH 2313/25

Elemento	$\lambda$ Sugerida nm	Límite de detección $\mu\text{g/L}$	$\lambda$ Alternativa nm	Concentración de recalibración mg/L	Límite superior de concentración mg/L
Aluminio	308,22	40	237,32	10,0	100
Antimonio	206,83	30	217,58	10,0	50
Arsénico	193,70	50	189,04	10,0	100
Azufre	180,04	500	182,04	10,0	500
Bario	455,40	2	493,41	1,0	50
Berilio	313,04	0,3	234,86	1,0	10
Bismuto	223,06	40	306,77	10,0	10
Boro	249,77	5	249,68	1,0	50
Cadmio	226,50	4	214,44	2,0	50
Calcio	317,93	10	315,89	10,0	100
Cobalto	228,62	7	230,79	2,0	50
Cobre	324,75	6	219,96	1,0	50
Cromo	267,72	7	206,15	5,0	50
Estaño	235,48	100	189,98	10,0	50
Estroncio	407,77	0,5	421,55	1,0	50
Fósforo	213,61	0,1	214,91	10,0	100
Hierro	259,94	7	238,20	10,0	100
Litio	670,78	4	-	5,0	100
Magnesio	279,08	30	279,55	10,0	100
Manganeso	257,61	2	294,92	2,0	50
Molibdeno	202,03	8	203,84	10,0	100
Níquel	231,60	15	221,65	2,0	50
Plata	328,07	7	338,29	2,0	50
Plomo	220,35	40	217,00	10,0	100
Potasio	766,49	100	769,90	10,0	100
Selenio	196,03	75	203,99	5,0	100
Silicio	212,41	20	251,61	21,4	100
Sodio	589,00	30	589,59	10,2	100
Talio	190,86	40	377,57	10,0	100
Titanio	334,94	0,5	336,12	1,0	50
Vanadio	292,40	8	-	1,0	50
Wolframio	207,91	30	209,86	10,0	50
Zinc	213,86	2	206,20	5,0	100
Zirconio	343,82	10	339,29	10,0	50