

Evaluación de la Precisión y Exactitud de un Método Gravimétrico para la Determinación de Grasas y Aceites en Aguas

Carlos Severiche-Sierra^{1*}, Marlon Castillo-Bertel¹ y Pablo Barreto-Martinez¹

¹Aguas de Cartagena SA ESP, Laboratorio de Calidad de Aguas, Planta de Tratamiento de Agua el Bosque, Transversal 45 No. 26-160, Cartagena de Indias, Colombia

*E-mail: cseveriches@gmail.com.

Recibido 15 de abril de 2013, Aceptado 22 de mayo de 2013

Resumen

Una de las metas de un análisis químico es generar resultados correctos y confiables, en el presente estudio, se hizo la verificación de las determinaciones de grasas y aceites en muestras de agua por el método gravimétrico y la extracción Soxhlet, el objetivo de este trabajo fue confirmar que el laboratorio aplica correctamente el método normalizado, para el análisis de agua, que genera resultados confiables y verificables, en esta investigación, se trabajaron diferentes matrices de aguas, siguiéndose estrictamente los protocolos de verificación, donde se encontraron resultados satisfactorios en precisión y exactitud.

Palabras clave: Soxhlet, grasas, aceites, agua, extracción.

1. Introducción

El aumento en la demanda de agua potable se debe al crecimiento demográfico mundial, al rápido desarrollo económico y social, a la urbanización acelerada, y a las mejoras en el nivel de vida y de los ecosistemas circundantes [1, 2]. El control de la potabilidad y la calidad del agua son muy importantes, ya que éste es el medio de transporte de todas las sustancias y compuestos tanto biológicos como fisicoquímicos [3]. Para llevar a cabo la inspección, vigilancia y control, es necesario realizar un seguimiento de las características fisicoquímicas y microbiológicas del proceso de potabilización de agua y del producto terminado, con el fin de comparar con los valores normativos [4, 5].

Las grasas y aceites que son altamente estables, inmiscibles con el agua, proceden de desperdicios alimentarios en su mayoría, a excepción de los aceites minerales que proceden de otras actividades. Al ser inmiscibles con el agua, van a permanecer en la superficie dando lugar a la aparición de natas y espumas. Éstas natas entorpecen cualquier tipo de tratamiento, biológico o físico-químico, por lo que es recomendable que las grasas y aceites sean eliminados en los primeros pasos del tratamiento de las aguas residuales [6, 7].

Las grasas son compuestos orgánicos que se forman de carbono, hidrógeno y oxígeno, siendo la fuente más concentrada de energía en los alimentos. Pertenecen al grupo de las sustancias llamadas lípidos y vienen en forma líquida o sólida. Todas las grasas son combinaciones de los ácidos grasos saturados y no saturados [7, 8].

Para las determinaciones de grasas y aceites en muestras líquidas se presentan tres métodos, el método de partición-gravimétrica, el de partición-infrarrojo y el Soxhlet, este último es el de elección cuando hay fracciones relativamente polares, de petróleo pesado, o cuando hay niveles de grasas no volátiles que pueden amenazar el límite de solubilidad del disolvente, como es el caso de las muestras de aguas residuales y superficiales; los otros dos métodos, están diseñados para muestras que pueden contener hidrocarburos volátiles y con niveles muy bajos (<10 mg/L), que de otra forma se perderían en las operaciones de eliminación del disolvente del procedimiento gravimétrico. En nuestro caso, la mayoría de muestras de agua poseen contenidos de grasas y aceites superiores a 10 mg/L y cuyas características y cualidades, se encajan de muy manera al método Soxhlet, además de la disponibilidad, costos y número de análisis, la infraestructura, materiales y reactivos, hizo que se optara por el estudio y selección de este método.

Este método de extracción de grasas y/o aceites con n-hexano como solvente, no responde a determinaciones absolutas de una sustancia en particular ya que no se conoce solvente alguno que sea capaz de disolver selectivamente sólo aceites y grasas. Por el contrario, se determinan grupos de sustancias con características físicas y solubilidad similar al disolvente usado, como ácidos grasos, jabones, grasas, ceras, aceites, hidrocarburos y cualquier otro material de la muestra que sea extractable por el solvente y que no se volatilice durante la evaporación de este último [9].

En el presente trabajo se llevó a cabo la evaluación de la precisión y exactitud del método gravimétrico con extracción Soxhlet, para la determinación de grasas y aceites en aguas.

2. Parte experimental

El método original trabajado es el 5520 D. APHA-AWWA-WEF (2012), contenido en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22th Edition [9]. Este método es apropiado para aguas naturales, incluidas las de mar, aguas residuales domésticas e industriales y efluentes tratados.

Materiales y Reactivos

Todos los reactivos son de grado analítico, excepto se indique alguna especificación. Extractor Soxhlet, Balanza analítica, n-hexano, tierra silícea purificada y calcinada (preparar una suspensión de 1 g de tierra silícea por 100 mL de agua destilada), ácido clorhídrico-HCl [1:1], acetona. Se pueden utilizar diversas sustancias como aceite vegetal o lubricante para vehículos. A volúmenes de agua conocidos (aproximadamente un litro) contenidos en los frascos para análisis de grasas y aceites y acidulados previamente con HCl 1:1 hasta pH \leq 2, se añaden masas de la sustancia, previamente disuelta en 1 mL de n-propanol, tratando de abarcar el intervalo de concentraciones esperadas en función de las características de las muestras. Realizar el procedimiento de extracción como si fuera una muestra.

Procedimiento

Recolección, preservación y almacenamiento de muestras, la muestra deberá recogerse directamente en una botella de vidrio ámbar, enjuagada previamente con n-hexano para eliminar cualquier película de detergente y cuya tapa esté recubierta interiormente con teflón, las condiciones ambientales no son críticas para la realización de este ensayo. Inicialmente se hace la preparación del equipo de filtración, se desarrolla la filtración y secado de la muestra, seguidamente la extracción de la muestra, si el disolvente orgánico está libre de residuos, la ganancia de peso del vaso previamente tarado, se debe exclusivamente al aceite y/o grasa presente. La diferencia entre el peso final (P2) y el inicial del vaso con las piedras de ebullición (P1), constituye la cantidad de aceite y/o grasa de la muestra:

$$\text{mg de aceites y grasas/L} = (P2 - P1) \cdot 1000/V$$

Donde: P1 peso en gramos del vaso con las piedras de ebullición, P2 peso en gramos del vaso con las piedras de ebullición más la grasa y/o aceite extraído y V es el volumen en litros de muestra filtrada.

3. Resultados y Discusión

De acuerdo con los protocolos de verificación se evaluaron los siguientes parámetros: precisión y exactitud [10-12].

A continuación se exponen e interpretan los resultados obtenidos en los ensayos de verificación del método, que se realizaron siguiendo el procedimiento de análisis referenciado.

Este método fue acreditado en 2006 por el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM), con base a los resultados experimentales que se presentaron y que resumidamente incluían, iniciando por la Exactitud; pruebas de evaluación de desempeño del IDEAM de 2005 satisfactoria (100 puntos), y tal como se muestra en Tabla 1, pruebas de añadido-recobrado, con porcentajes de recuperación comprendidos en los de 80 a 120 %, lo cual en aquel momento lo hizo un método viable y aplicable en el laboratorio con datos estadísticos satisfactorios [13, 14]. La Precisión; evaluada con muestras certificadas y expresadas como repetibilidad con 4 muestras hechas por duplicado, CV % entre 0.9 y 2.3 para concentraciones entre 17 y 90 mg/L. Y como reproducibilidad interna con dos muestras hechas por dos analistas en diferentes días, con CV % de 8.3 y 13.7 para concentraciones de 13 y 43 mg/L respectivamente, lo cual confirma la veracidad del método [14].

Tabla 1. Datos de recobrados

Tipo de aceite	% recobrado promedio	n
Vegetal	88	17
Lubricante	93	27
Mineral	73	2

Fuente: elaboración propia.

Para el presente estudio y demostrar que el método se encuentra bajo control lo que se demuestra en los resultados satisfactorios a continuación. Los datos descritos se obtuvieron con muestras sintéticas de control interno preparadas en el laboratorio así como con muestras certificadas y las empleadas en las pruebas del IDEAM.

Exactitud

Pruebas de evaluación de desempeño del IDEAM: resultados satisfactorios entre 2007 y 2011 con 100 puntos (2011), 80 puntos (2006, 2009 y 2010) y 70 puntos (2007); la excepción fue 2008 (60 puntos).

En la Tabla 2 se hace e ilustra el análisis entre 2007 y 2012 de muestras certificadas (QCI) y las del IDEAM:

Tabla 2. Datos de exactitud.

Identificación	n	Zscore intervalo
IDEAM	35	-0.86/2.80
QCI	26	-1.07/2.18

Fuente: elaboración propia.

Otra variable obtenida y válida para determinar la exactitud es la recuperación del analito añadido con valores conocidos de concentración [13,14], en la Tabla 3, se ve los resultados obtenidos para tal fin y con la variable del diferente tipo de aceite o grasa utilizada.

Tabla 3. Pruebas de añadido recobrado con concentraciones entre 1 y 1760 mg/L.

Tipo de aceite	% recobrado promedio (intervalo)	n
Vegetal	93.3 (81.8-99.9)	14
Lubricante	97.1 (83.7-110.0)	64
Mineral	97.3 (84.9-105.1)	30
Silicona	95.5 (86.0-106.8)	32
Mezcla	93.3 (81.1-103.9)	15

Fuente: elaboración propia.

Como se puede apreciar, los porcentajes de recuperación promedio obtenidos con el aceite lubricante (97.1 %) y aceite mineral (97.3 %) fueron los más altos debido a la viscosidad de estos, lo cual permite retener con más facilidad mayor cantidad de grasas y aceites en la filtración.

Precisión

En la Tabla 4, se muestra como fue evaluada la precisión en forma de reproducibilidad interna [13], con muestras certificadas (IDEAM y QCI) analizadas en al menos dos días diferentes:

Tabla 4. Reproducibilidad interna.

Tipo de muestra	CV % promedio (intervalo)	mg/L	Muestras
IDEAM	3.7 (1.7-6.9)	30-112	8
QCI	5.0 (3.9-7.5)		4

Fuente: elaboración propia

Y se considera satisfactoria pues incluso cumple el criterio de Horwitz para repetibilidad [12,14].

En la tabla 5, se muestran el cálculo de la incertidumbre, para patrones bajos (< 60 mg/L) y altos (> 60 mg/L), utilizados como control analítico en las determinaciones de grasas y aceites. Este índice de calidad analítico, muestra la estimación unida al resultado del ensayo y muestra los valores dentro del cual se puede asegurar que esta el valor verdadero [14].

Tabla 5. Incertidumbre para patrones.

Periodo 2010-2012	Incertidumbre U
bajas < 60 mg/L	0.128
altas > 60 mg/L	0.177
Totales	0.150

Concentración mínima a reportar [9]

Dado que:

1. La legislación para agua potable no establece un límite máximo permisible para grasas y aceites
2. En aguas residuales, generalmente los contenidos son superiores a 50 mg/L; para las de origen doméstico, este contenido mg/L las cataloga como débiles
3. Los límites de detección con hexano limpio (empleado para todo tipo de aguas excepto residuales) y hexano recuperado (para aguas residuales), son de 4 y 5 mg/L respectivamente.

La concentración mínima a reportar, se establece en 10 mg/L para todo tipo de agua.

4. Conclusiones

De forma detallada, las conclusiones que se extraen del presente estudio, se pueden puntualizar de la siguiente manera:

- El método estandarizado se fundamenta en aprovechar las potencialidades de la gravimetría y la extracción Soxhlet. Esta combinación proporciona una técnica fiable y rápida.

- El procedimiento propuesto presenta adecuadas características de desempeño, por lo que puede definirse como un método preciso (coeficientes de variación < 10 %), veraz (no presenta sesgo significativo), con un adecuado intervalo de concentración y una incertidumbre baja. Estas características permiten que el mismo se ajuste al propósito para el cual fue diseñado, que consiste en la determinación de grasas y aceites en muestras de aguas de diferente procedencia.
 - De acuerdo con los resultados obtenidos el método de análisis de grasas y aceites en agua por extracción Soxhlet, se ajusta al uso propuesto y es adecuado para ser aplicado en las condiciones particulares del laboratorio de calidad de aguas, de la empresa aguas de Cartagena SA ESP, además se vuelve un método de referencia para otros laboratorios que deseen aplicarlo en Colombia, al estar este parámetro acreditado ante el IDEAM, ya que pueden reportar resultados correctos y confiables, además de ser una guía a nivel internacional.
11. Cortés, C. 2010. Validación de métodos. Docto. No. MP-CA005-02 Entidad Mexicana de Acreditación (EMA). México.
 12. M. Velázquez; J. Pimentel y M. Ortega. 2011. Estudio de la distribución de boro en fuentes de agua de la cuenca del río Duero, México, utilizando análisis estadístico multivariado. *Rev. Int. Contam. Ambient.* (México). 27(1): 9-30.
 13. Miller, J. C.; Miller, J. N. 1993. *Estadística para Química Analítica*, Addison-Wesley Iberoamericana S.A.: Delaware.
 14. Blanch, N.; Joekes, S. 1997. *Estadística aplicada a la investigación*, 6ta. ed., Universidad Nacional de Córdoba: Argentina.

5. Referencias

1. Cheng, H.; Hu, Y. y Zhao, J. 2009. Meeting China's Water Shortage Crisis: Current Practices and Challenges. *Environmental Science and Technology Journal*. 43(2): 240-244.
2. Sarabia I. 2011. Calidad del agua de riego en suelos agrícolas y cultivos del Valle de San Luis Potosí, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. Número 27. Volumen 2. pp. 103-113.
3. Arboleda, J. 2000. *Teoría y práctica de la purificación del agua*. Editorial Mc Graw Hill. Colombia.
4. Simanca, M.; Álvarez, B. y Paternina, R. 2010. Calidad física, química y bacteriológica del agua envasada en el municipio de Montería. *Temas Agrarios*. 15:(1) 71-83.
5. EPA. 2007. Part III, 40 CFR, Part 122, 136 et al. *Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants Under the Clean Water Act: national Primary Drinking Water regulations; and National Secondary Drinking Water Regulations; Analysis and Sampling Procedures; Final Rule*.
6. Vidales, A.; Leos, M. y Campos, M. 2010. Extracción de Grasas y Aceites en los Efluentes de una Industria Automotriz. *Revista Conciencia Tecnológica*. Número. 40. pp. 29-34.
7. Lopez, A.; De la Barrera, j.; Vallejo, R. y Barahona, C. 2008. Estudio comparativo entre un proceso fisicoquímico y uno biológico para tratar agua residual de rastro. *Revista Interciencia*. Vol. 33 Número 7. pp. 490-495.
8. Forero, J.; Díaz, J. y Blandón, V. 1999. Diseño de un nuevo sistema de flotación para tratamiento de aguas industriales. *Revista Ciencia, Tecnología y Futuro*. Vol. 1. Número. 5. pp. 67-75.
9. APHA-AWWA-WEF. 2012. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22th Edition, 5-38 a 5-43, método 5520D.
10. Cortés, C. y García, R. 2009. Validación con base en los criterios de aplicación de la Norma NMX-EC-17025-IMNC-2006 en mediciones químicas y físicas. Entidad Mexicana de Acreditación. México, DF.