



**UNIVERSIDAD NACIONAL
“PEDRO RUIZ GALLO”
ESCUELA DE POST GRADO
MAESTRÍA EN CIENCIAS**



**“EFICIENCIA DE LOS MÉTODOS AG1.7 Y EPA1664 EN LA
CUANTIFICACIÓN DE ACEITES Y GRASAS EN AGUAS,
CAJAMARCA, SETIEMBRE 2011 A MAYO 2012”**

TESIS

PRESENTADA PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN:

CIENCIAS CON MENCIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL

AUTOR

Blgo. Juan Valentín Díaz Saenz

ASESORA

Dra. Carmen Rosa Carreño Farfán

LAMBAYEQUE – PERÚ

2017

“EFICIENCIA DE LOS MÉTODOS AG1.7 Y EPA1664 EN LA CUANTIFICACIÓN DE ACEITES Y GRASAS EN AGUAS, CAJAMARCA, SETIEMBRE 2011 A MAYO 2012”

Juan Valentín Díaz Saenz

AUTOR

Dra. Carmen Carreño Farfán

ASESORA

**PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN:
CIENCIAS CON MENCIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

APROBADO POR:

Dr. WILTON ROJAS MONTOYA

Presidente

Dra. GIANINA LLONTOP BARANDIARAN

Secretaria

MSc. JOSE HERNÁNDEZ ORÉ

Vocal

Lambayeque – Perú

2017

Índice

DESCRIPCIÓN	Pág.
RESUMEN	vii
ABSTRACT	viii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO.....	3
1.1. Antecedentes Bibliográficos.....	3
1.2. Base Teórica.....	4
CAPÍTULO II. DISEÑO METODOLÓGICO.....	12
2.1. Tipo de estudio y Contrastación de Hipótesis.....	12
2.2. Ubicación del lugar de muestreo.....	12
2.3. Población y muestra de estudio.....	12
2.4. Materiales	12
2.5. Variable en estudio	13
2.6. Métodos y procedimientos para la recolección de datos.....	13
2.6.1. Acondicionamiento del material.....	13
2.6.2. Preparación de soluciones de trabajo.....	13
2.6.3. Método Analítico AG1.7 (Propuesto).....	14
2.6.4. Método Analítico EPA 1664.....	15
2.6.5. Determinación de los Criterios de eficiencia.....	16
2.6.6. Análisis estadístico de los datos.....	17
CAPÍTULO III. RESULTADOS.....	18
3.1. Límite detección y cuantificación del métodos.....	18
3.2. Veracidad.....	18
3.3. Precisión.....	18
3.4. Selectividad.....	22
3.5. Robustez	22

3.6. Rango de Trabajo.....	26
3.7. Incertidumbre del método.....	26
3.8. Comparación de la eficiencia de los métodos AG1.7 y EPA1664	26
CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN.....	29
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.....	32
CAPÍTULO VI. RECOMENDACIONES.....	33
CAPÍTULO VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	34
ANEXOS.....	37

Índice de tablas

Tabla 1. Aceites y grasas (mgL^{-1}) en muestras de agua procesada por los métodos AG1.7 y EPA 1664.....	19
Tabla 2. Límite detección y cuantificación de aceites y grasas de los métodos AG1.7 y EPA 1664.....	19
Tabla 3. Sesgo y prueba de T student de aceites y grasas (mgL^{-1}) en material de referencia por los métodos AG1.7 y EPA 1664.....	20
Tabla 4. Repetibilidad y reproducibilidad de aceites y grasas (mgL^{-1}) en patrón por los métodos AG1.7 y EPA 1664.....	21
Tabla 5. Analito recuperado (%) en las matrices de agua potable, superficial, subterránea y residual con el método AG1.7.....	23
Tabla 6. Análisis de varianza del promedio de analito recuperado en las matrices de agua potable, superficial, subterránea y residual con el método AG1.7.....	23
Tabla 7. Analito recuperado (%) en las matrices de agua potable, superficial, subterránea y residual con el método EPA1664.....	24
Tabla 8. Análisis de varianza del promedio de analito recuperado en las matrices de agua potable, superficial, subterránea y residual con el método EPA 1644.....	24
Tabla 9. Aceites y grasas (mgL^{-1}) en muestras de aguas procesadas con el método AG1.7 bajo diferentes factores.....	25
Tabla 10. Análisis estadístico de los promedios de aceites y grasas en muestras de agua procesadas con el método AG1.7 bajo diferentes factores	25
Tabla 11. Concentración (ppm) de patrones de aceites y grasas para evaluar el rango de trabajo.....	27
Tabla 12. Incertidumbre (%) en la cuantificación de aceites y grasas en muestras de agua por los métodos AG1.7 y EPA 1644.....	27
Tabla 13 Comparación de los parámetros de eficiencia de los métodos AG1.7 y EPA 1664 en la cuantificación de aceites y grasas en aguas.....	28
Tabla 14. Precisión en diferentes matrices evaluadas.....	41

Tabla 15. Evaluación de inconsistencia de resultados mediante prueba de Mandel (h: MANDEL).....	41
Tabla 16. Evaluación de inconsistencia de resultados mediante prueba de Mandel (k: MANDEL).....	42
Tabla 17. P-value encontrados en las diferentes matrices según Prueba de Anderson-Darling Normality Test en agua potable.....	46
Tabla 18. P-value encontrados en las diferentes matrices según Prueba de Barlett Test.....	47
Tabla 19. Precisión en diferentes matrices evaluadas.....	47
Tabla 20. Evaluación de inconsistencia de resultados mediante prueba de Mandel (h: MANDEL).....	48
Tabla 21. Evaluación de inconsistencia de resultados mediante prueba de Mandel (k: MANDEL).....	48
Tabla 22. P-value encontrados en las diferentes matrices según Prueba de Anderson-Darling Normality Test en agua potable.....	53
Tabla 23. P-value encontrados en las diferentes matrices según Prueba de Barlett Test.....	53
Tabla 24. Precisión en diferentes matrices evaluadas.....	54
Tabla 25. Evaluación de inconsistencia de resultados mediante prueba de Mandel (h: MANDEL).....	54
Tabla 26. Evaluación de inconsistencia de resultados mediante prueba de Mandel (k: MANDEL).....	55
Tabla 27. P-value encontrados en las diferentes matrices según Prueba de Anderson-Darling Normality Test en agua potable.....	59
Tabla 28. P-value encontrados en las diferentes matrices según Prueba de Barlett Test.....	60

Índice de Figuras

Figura 1. Fuentes de incertidumbre del método de Aceites y grasas.....	38
Figura 2. Consistencia de resultados en agua superficial según Prueba de Anderson-Darling Normality Test.....	43
Figura 3. Consistencia de resultados en agua superficial según Prueba de Barlett Test.....	44
Figura 4. Consistencia de resultados en agua residual según Prueba de Anderson-Darling Normality Test.....	44
Figura 5. Consistencia de resultados en agua residual según Prueba de Barlett Test.....	45
Figura 6. Consistencia de resultados en agua potable según Prueba de Anderson-Darling Normality Test.....	45
Figura 7. Consistencia de resultados en agua residual según Prueba de Barlett Test.....	46
Figura 8. Consistencia de resultados en agua superficial según Prueba de Anderson-Darling Normality Test.....	50
Figura 9. Consistencia de resultados en agua superficial según Prueba de Barlett Test.....	50
Figura 10. Consistencia de resultados en agua residual según Prueba de Anderson-Darling Normality Test.....	51
Figura 11. Consistencia de resultados en agua residual según Prueba de Barlett Test.....	51
Figura 12. Consistencia de resultados en agua potable según Prueba de Anderson-Darling Normality Test.....	52
Figura 13. Consistencia de resultados en agua residual según Prueba de Barlett Test.....	52
Figura 14. Consistencia de resultados en agua superficial según Prueba de Anderson-Darling Normality Test.....	56
Figura 15. Consistencia de resultados en agua superficial según Prueba de Barlett Test.....	57

Figura 16. Consistencia de resultados en agua residual según Prueba de Anderson-Darling Normality Test.....	57
Figura 17. Consistencia de resultados en agua residual según Prueba de Barlett Test.....	58
Figura 18. Consistencia de resultados en agua potable según Prueba de Anderson-Darling Normality Test.....	58
Figura 19. Consistencia de resultados en agua residual según Prueba de Barlett Test.....	59
Figura 20. Materiales utilizados para el proceso.....	60
Figura 21. Proceso de extracción de los aceites y grasas.....	61

RESUMEN

La eficiencia de los métodos AG1.7 propuesto y EPA 1664 normado en la cuantificación de aceites y grasas se determinó según la guía EURACHEN (2000). Se colectaron 40 muestras de matrices de agua potable, superficial, subterránea y residual. Los métodos AG1.7 y EPA 1664 fueron eficientes y se demostró su aplicabilidad en la determinación de aceites y grasas en las matrices investigadas. Los parámetros de eficiencia para AG1.7 fueron: Límite detección $0,70 \text{ mgL}^{-1}$; y límite de cuantificación de $1,46 \text{ mgL}^{-1}$; veracidad con un sesgo de 0,56; precisión con repetitividad 2,119% y reproducibilidad 5,932%, robustez con 90 – 94% de recuperación y rango de trabajo de 1,5 a 1000 ppm. Para EPA 1664 fueron: Límite detección $1,50 \text{ mgL}^{-1}$; y límite de cuantificación de $3,01 \text{ mgL}^{-1}$; veracidad con un sesgo de 1,03; precisión con repetitividad 2,281% y reproducibilidad 6,385%, robustez con 86 – 90% de recuperación y rango de trabajo de 3,0 a 1000 ppm. El método AG1.7 propuesto fue más eficiente que el EPA 1664 estandarizado.

PALABRAS CLAVES

Eficiencia de métodos AG1.7, Aceites y grasas en aguas, Perú.

ABSTRACT

The efficiency of the proposed AG1.7 and EPA 1664 standards in the quantification of oils and fats was determined according to the EURACHEN guide (2000). Matrices 40 samples of drinking, surface, underground and waste waters were collected. The methods AG1.7 and EPA 1664 were efficient and demonstrated their applicability in the determination of oils and fats in the matrices investigated. The efficiency parameters for AG1.7 were: Detection limit $0,70 \text{ mgL}^{-1}$; and limit of quantification of $1,46 \text{ mgL}^{-1}$; accuracy with a bias of 0,56; precision with repeatability 2,119% and reproducibility 5,932%, robustness with 90 - 94% recovery and working range from 1,5 to 1000 ppm. For EPA 1664 were: Limit detection $1,50 \text{ mgL}^{-1}$; and quantification limit of $3,01 \text{ mgL}^{-1}$; accuracy with a bias of 1,03; precision with repeatability 2,281% and reproducibility 6,385%, robustness with 86 - 90% recovery and working range of 3,0 or 1000 ppm. The proposed AG1.7 method was more efficient than the standardized EPA 1664.

KEYWORDS

Efficiency of methods AG1.7, Oils and fats in waters, Peru.

INTRODUCCIÓN

La calidad del agua es muy importante en los estudios ambientales y entre los parámetros investigados están los aceites y grasas que afectan la biota acuática y estética del agua, debido a que forman cuerpos flotantes en su superficie. Los métodos analíticos utilizados para evaluar la calidad ambiental de aguas pueden ser normalizados y no normalizados; ambos deben proporcionar resultados fiables y adecuados para su finalidad o propósito, debido que mayoritariamente las decisiones que se toman están basadas en la información que estos resultados proporcionan (Norma de la Organización Internacional de la Estandarización, ISO 17025, 2006).

La eficiencia de los métodos analíticos permite demostrar resultados fiables. Según ISO-17025, los laboratorios deben validar todos los métodos utilizados, tanto los propuestos como aquellos procedentes de fuentes bibliográficas o desarrolladas por otros laboratorios. Se debe validar todo el procedimiento analítico teniendo en cuenta el intervalo de concentraciones y de matrices de las muestras de rutina (ISO, 2006). La eficiencia de los métodos implica la adecuación del método analítico y sus parámetros de calidad, a las necesidades requeridas específicamente por el laboratorio en cuestión. Para determinar la eficiencia del método se consideran los requisitos de validación que implican: Límites de detección y cuantificación, exactitud (veracidad y precisión), selectividad, robustez, rango de trabajo e incertidumbre (EURACHEN, 2000).

Uno de los métodos de análisis utilizados para la cuantificación de aceites y grasas es el EPA1664, propuesto por la agencia de protección ambiental, un método normalizado cuya desventaja es su alto límite de detección y cuantificación; debido a que no se puede cuantificar cantidades mínimas, muchos analistas que investigan la calidad ambiental del agua, no lo utilizan. En este

contexto, la empresa Societé Generale de Surveillance, (SGS del Perú SAC), ha desarrollado el método AG1.7, el cual permitirá cuantificar concentraciones mínimas de aceites y grasas; sin embargo, su eficiencia no está garantizada. Siempre que se aplique un método desarrollado (no normalizado), debe ser validado bajo sus condiciones, porque cualquier cambio introducido puede afectar sus características y producir resultados no válidos.

Por lo expuesto, se planteó el siguiente problema: ¿Cuál es la eficiencia de los métodos AG1.7 y EPA 1664 en la cuantificación de aceites y grasas en aguas, en Cajamarca?. Para resolver este problema se planteó como objetivo general: Determinar la eficiencia de los métodos AG1.7 y EPA 1664 en la cuantificación de aceites y grasas en aguas. Los objetivos específicos fueron: Determinar el límite de detección y cuantificación, exactitud (veracidad y precisión), selectividad, robustez, rango de trabajo e incertidumbre de los métodos AG1.7 y EPA 1664 y comparar la eficiencia de los métodos AG1.7 y EPA 1664. La hipótesis planteada fue la eficiencia en la cuantificación de aceites y grasas del método AG1.7 es mayor que la del método EPA 1664.

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

1.1 Antecedentes Bibliográficos

La necesidad de cuantificar los aceites y grasas en un ambiente contaminado, justifica el desarrollo de métodos previamente validados. En este contexto, se investigó el protocolo de análisis de Diesel Fuel en agua, mediante extracción líquido-líquido, con diclorometano como solvente para su posterior análisis en cromatógrafo de gases con detector infrarojo (FID), basados en el método USEPA 8015B. La validación del método se realizó con cinco estándares conocidos de 500, 1000, 1500, 2000 y 3000 ppm, el análisis de muestras fortificadas con tres concentraciones: 750, 1000 y 1860 ppm y el análisis de muestras reales tomadas de un río en un intervalo de trabajo de 500-3000ppm. Concluido el análisis se obtuvo un coeficiente de correlación de 0,989; desviación de repetibilidad y reproducibilidad de 0,227 mgL⁻¹; límites de detección de 457 ppm y de cuantificación de 541 ppm. El porcentaje de recuperación promedio fue de 88% en las muestras fortificadas, valor dentro del rango de aceptación 70-110%. Se concluyó que el método es eficaz, rápido y reproducible (Estrella & Guevara, 2010).

En el ámbito de la caracterización de la contaminación de muestras medioambientales se plantea el uso de la ultracentrifugación como métodos sustitutivo de la agitación convencional utilizada por la extracción de Aceites y grasas. En este contexto, se acidificó la muestra, se adicionó el extractante y se sometió a ultracentrifugación según el tiempo y temperatura requeridos en cada experimento. Con base a los resultados se optimizaron las variables volumen de la muestra y del extractante, tiempo y temperatura de sonicado, tiempo y velocidad de centrifugación, determinándose que el volumen de muestra y velocidad de centrifugación fueron las variables que afectaron el proceso, siendo más significativa el volumen. Se concluyó que el método es trazable al material de referencia utilizado siendo el rango de trabajo comparado entre 3 y 160 mgL⁻¹ de aceites y grasas (Morales, 2011).

La determinación de aceites y grasas es indicativa del grado de contaminación del agua por uso industrial y humano. En una investigación para la determinación de aceites y grasas en aguas residuales se seleccionó el método de extracción soxhlet, la extracción soxhlet incluye toda sustancia miscible de ser extraída con hexano (hidrocarburos, ésteres, aceites, grasas, ceras y ácidos grasos con alto peso molecular). Se encontraron recuperación alrededor de 73 – 93% y una precisión por repetibilidad de 2.3% y reproducibilidad de 13.7% (Alvarado *et al.*, 2012 y Severiche *et al.*, 2013).

1.2 Base teórica

Los aceites y grasas son todas aquellas sustancias de naturaleza lipídica, que al ser inmiscibles con el agua van a permanecer en la superficie, dando lugar a la aparición de natas y espumas. Estas entorpecen cualquier tipo de tratamiento físico o químico, por lo que deben eliminarse en los primeros pasos del tratamiento de un agua residual. Se clasifican según su permanencia en el agua en: Flotantes (que flotan en la superficie) y emulsificados (disueltos). Existen factores externos que facilitan la emulsificación de los aceites en agua, entre estos están, las partículas sólidas, la materia orgánica y la agitación vigorosa (Gutierrez, 2009).

En la determinación de aceites y grasas no se mide una sustancia específica sino un grupo de sustancias con similares características fisicoquímicas (solubilidad). Entonces, la determinación de aceites y grasas incluye ácidos grasos, jabones, grasas, ceras, hidrocarburos, aceites y cualquier otra sustancia susceptible de ser extraída con hexano. Las aguas residuales industriales pueden contener ésteres simples y posiblemente, otros compuestos de la misma categoría. El término “aceite” representa una gran variedad de sustancias del grupo de los hidrocarburos del petróleo con alto y bajo peso molecular; el término recorre la gama que hay entre la gasolina y los combustibles pesados e incluye los aceites lubricantes. La grasa representa los hidrocarburos de peso molecular más alto y todos los glicéridos de origen animal y vegetal (Prieto & Martinez, 1999).

Los aceites y grasas se encuentran principalmente en forma de precipitado, como los jabones de calcio y magnesio, como tales, son insolubles en los solventes. Las principales fuentes de contaminación de estos compuestos son fugas de oleoductos, combustibles que emplean las embarcaciones pesqueras y vertidos industriales, dando un sabor y olor desagradable y la película superficial que forman impide el intercambio gaseoso agua-aire, con el consiguiente trastorno para la vida acuática (Mustafa, 2008).

A los aceites y grasas se les concede especial atención por su escasa solubilidad en el agua y su tendencia a separarse de la fase acuosa. Si bien estas características son una ventaja para facilitar la separación del aceite y la grasa mediante el uso de sistemas de flotación, complican el transporte de los residuos por las tuberías, su destrucción en unidades de tratamiento biológico y su disposición en las aguas receptoras. Los aceites no sólo generan una alta demanda bioquímica de oxígeno (DBO) en las aguas receptoras, sino que también resultan tóxicos para la vida acuática, taponan tamices y filtros, y reducen la eficacia del fango activado en los procesos de tratamiento municipales de corrientes descendientes. (Nebel & Wrigth, 1999).

Según los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para agua (ECAs), en su condición de cuerpo receptor y componente básico de los ecosistemas acuáticos, que no representa riesgo significativo para la salud de las personas ni para el ambiente; se establece el límite de aceites y grasas entre $0.5 - 10 \text{ mgL}^{-1}$ para aguas superficiales (subterránea, flujo, residual), marinas y recreacionales (El Peruano, 2015).

La toma de muestras para su posterior análisis es una fase crítica de la metodología analítica, ya que condiciona los resultados analíticos y su interpretación. Es muy importante cuidar que la muestra sea representativa, ya que una característica de los aceites y grasas es agruparse en las superficies de los cuerpos de agua, formando natas en determinadas zonas (Rius *et al.*, 2004). El muestreo se hace con frascos de vidrio ámbar de boca ancha con tapón de teflón, con una capacidad mínima de 1 L. El cristal de color ámbar protege de las radiaciones de luz natural, la muestra se toma únicamente de la película

superficial del agua y siempre se tomarán muestras simples, no compuestas. Cuando el análisis no pueda efectuarse inmediatamente, se preserva la muestra a un pH de 2 o menor, con la adición de 5 mL de ácido clorhídrico concentrado ó 2 mL de ácido sulfúrico y en refrigeración a 4°C; se recomienda no almacenar más de 24 horas hasta un tiempo de almacenaje máximo recomendado de 28 días (EPA, 2010 & Cámara *et al.*, 2002).

Existen diferentes métodos analíticos que permiten estudiar la contaminación por aceites y grasas, entre los que se encuentran los métodos instrumentales (cromatografía gaseosa, espectroscópicos infrarrojo y ultravioleta) y los métodos de partición gravimétrica. Cada uno de ellos tiene ventajas y limitantes; los métodos instrumentales son de mayor sensibilidad, con la desventaja del elevado costo de equipamiento y la necesidad de estándares patrón de alta pureza de los hidrocarburos presentes en la contaminación. A su vez, los métodos de partición gravimétrica presentan una baja sensibilidad: mayor 10 mg/L (APHA, 2012).

Para la determinación de aceites y grasas en las muestras de agua, todos los métodos comienzan con la extracción con un solvente orgánico como el hexano. En los métodos instrumentales se incluye un paso inicial de acidificación y filtración para remover el aceite y la grasa de la fase acuosa, y luego la extracción por el solvente. En el método de partición gravimétrica, el solvente es separado del agua y evaporado, el residuo remanente representa el contenido de aceite y grasa (Sawyer *et al.*, 2001; APHA, 2012).

Para la cuantificación de aceites y grasas en aguas, existe metodología normada como el método EPA 1664 (Material extractable al n-hexano: aceite y grasa), tiene un límite detección de 1,4 mg/L y límite de cuantificación de 5 mg/L, se aplica para aguas superficiales, salinas, domesticas e industriales, detecta en el rango de 5 a 1000 mg/L y una recuperación del 85 -105%. A su vez, el método de extracción Soxhlet recomendado por la Norma Mexicana NMXAA detecta aceites y grasas en general, sin diferenciar las de tipo animal y vegetal con las que aportan los derivados del petróleo, como los aceites lubricantes gastados, catalogados como residuos peligrosos, que pueden aportar una cantidad

importante de diferentes metales pesados y otros compuestos orgánicos tóxicos para los seres vivos, incluyendo al hombre (Gutierrez, 2009; EPA, 2010).

1.2.1 Criterios de eficiencia de métodos analíticos

La eficiencia de un método analítico es el proceso que permite demostrar que los resultados producidos son veraces, fiables y repetibles, y que el método es adecuado para su respectiva aplicación en el laboratorio. Se trata de probar la calidad del procedimiento analítico y la capacidad del laboratorio, determinando sus características con base a ciertos parámetros estadísticos. Por lo tanto, se constituye en un componente esencial de las medidas que un laboratorio debe implementar para producir datos analíticos confiables. Para la validación de un método analítico se determinan los siguientes criterios de calidad: Límite de detección, límite de cuantificación, exactitud (veracidad, precisión), rango de trabajo, robustez e incertidumbre (EURACHEM, 2000, 2001).

a) Límite de detección

El límite de detección (LD) se define como la concentración menor del analito que puede detectarse, pero no necesariamente cuantificada, con un grado especificado de certeza aplicando un determinado método de análisis. Es un parámetro de mérito que proporciona información acerca de la presencia de un analito en una muestra dada. El LD se expresa como la concentración del analito que corresponde al promedio de los valores de los blancos de la muestra + 3 desviaciones estándar (EURACHEM, 2000).

b) Límite de cuantificación

También conocido como límite de determinación, estrictamente es la concentración más baja del analito que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión y veracidad (generalmente 95 %). También se define como la concentración del analito correspondiente al valor del blanco de muestra más 5, 6 ó 10 desviaciones estándar de la media del blanco (EURACHEM, 2000; Cámara *et al.*, 2002).

c) Exactitud

La exactitud expresa la cercanía de un resultado al valor verdadero, la validación de un método busca cuantificar la exactitud probable de los resultados evaluando tanto los efectos sistemáticos como los aleatorios sobre los resultados. Normalmente, la exactitud se estudia en dos componentes: la “precisión” y la “veracidad” (Rius *et al.*, 2004; Baez, 2009).

Precisión

Se define en términos simples como el grado de concordancia mutua entre los datos que se han obtenido de una misma forma y constituye una medida de error aleatorio. La precisión es una medida de que tan cercanos están los resultados unos con respecto a los otros y por lo general se expresa mediante medidas tales como la desviación estándar, la cual describe la dispersión de los resultados. “La precisión depende sólo de la distribución de los errores aleatorios y no se relaciona con el valor verdadero o valor de referencia” (Cámara *et al.*, 2002).

Las medidas de precisión más comunes son la repetibilidad y la reproducibilidad. La repetibilidad es la cercanía entre sí de las medidas obtenidas con el mismo método, sobre idéntico material o muestra, en las mismas condiciones, en un intervalo de tiempo pequeño y puede medirse solamente dentro del laboratorio. La reproducibilidad, es la cercanía entre sí de las medidas obtenidas por el mismo método sobre idéntico material, bajo condiciones diferentes y sólo puede medirse en estudios interlaboratoriales. Usualmente las medidas cuantitativas de la precisión son la desviación estándar o la desviación estándar relativa (Marotto, 2002; Baez, 2009).

Veracidad

La veracidad se define como el grado de coincidencia entre el valor obtenido de una concentración o cantidad medida y el valor real de la misma. La veracidad se constituye en una medida de error sistemático. Puesto que la veracidad se establece comparando la media de una serie de réplicas de una prueba con un valor de referencia (un valor verdadero o un valor verdadero convencional), este valor debe ser idealmente trazable a patrones

internacionales, es decir que, tiene que ser un valor caracterizado de un material de referencia. Para la evaluación de la veracidad se realiza el análisis de un material de referencia certificado, preferentemente con una matriz semejante a la de la muestra. En el caso de no existir un material de referencia, se puede realizar un ensayo de recuperación (Cámara *et al.*, 2002; Baez, 2009).

d) Selectividad

La selectividad es “la extensión en la que un método puede utilizarse para determinar analitos particulares en mezclas o matrices sin interferencias de otros componentes con un comportamiento similar”. Por lo tanto, y para que sea una herramienta útil para el químico analítico, los valores de selectividad deberían indicar hasta que punto la concentración de un analito predicha por el método puede estar afectada por otras interferencias presentes en la muestra.

e) Rango de trabajo

Para cualquier método cuantitativo es necesario determinar el intervalo de concentraciones del analito o los valores de la propiedad relacionada, sobre los cuales el método puede aplicarse, en el extremo inferior del intervalo de concentración, el factor limitante para cualquier caso, es el valor del límite de cuantificación. El rango de trabajo es el rango de concentraciones en el cual el método da resultados proporcionales a la concentración. El extremo superior de este rango de concentración, es el valor hasta donde llega la respuesta lineal de la ecuación de regresión. Si los resultados están dados solo en valores de concentración, no se genera linealidad, puesto que los resultados están en función de una sola variable. Por consiguiente, el extremo superior del rango de trabajo será el valor del estándar de mayor concentración del analito (Cámara *et al.*, 2002; Arias, 2008).

f) Incertidumbre

La incertidumbre se define como el parámetro asociado con el resultado de una medida que caracteriza la dispersión de los valores que se pueden atribuir razonablemente al analizado. Según el VIM (Vocabulario Internacional de Metrología), el analizado, también llamado mesurando, es “la magnitud sujeta a medida”. Por tanto, un analizado se refiere al analito o a la propiedad físico-

química que se está determinando; sin embargo, el analizado o mesurando debe interpretarse correctamente para considerar todas las fuentes de incertidumbre (EURACHEM, 2001).

El parámetro de incertidumbre puede ser, por ejemplo, una desviación estándar (o múltiplo dado de ella) o la amplitud de un intervalo de confianza. La incertidumbre de la medición no implica duda acerca de la validez de una medición; por el contrario, implica un incremento de la confianza en la validez del resultado de una medición (Rius *et al.*, 2004).

En la práctica la Incertidumbre puede ser el resultado de varias fuentes, como por ejemplo interferencias, muestreo, condiciones de almacenamiento, efectos instrumentales, pureza de los reactivos, condiciones ambientales, incertidumbre en el peso y volumen de reactivos, aproximaciones y suposiciones incorporadas al método de análisis y a procedimientos, y variaciones aleatorias (Marotto, 2002).

En la estimación de la incertidumbre puede ser necesario tomar cada fuente de incertidumbre y tratarla por separado para obtener la contribución de esa fuente. Cada una de estas contribuciones a la incertidumbre, se entiende como un componente de la incertidumbre, mencionándose Incertidumbre estándar, Incertidumbre estándar combinada e Incertidumbre expandida. La Incertidumbre estándar expresada como una desviación estándar. La Incertidumbre estándar combinada es una estimación de la desviación estándar igual a la raíz cuadrada positiva del total de la varianza obtenida por la combinación de todos los componentes de la incertidumbre. A su vez la Incertidumbre expandida provee un intervalo dentro del cual el valor del analito es dado con un alto nivel de confianza. La incertidumbre expandida se obtiene multiplicando la incertidumbre estándar combinada por un factor k (Marotto, 2002; Rius *et al.*, 2008).

1.2.2 Guías usadas para la Eficiencia de los métodos

La eficiencia de métodos de análisis y estimación de la incertidumbre, han demostrado ser aplicables en laboratorios alrededor del mundo y son aceptadas internacionalmente. Las mediciones analíticas deben desarrollarse usando

métodos y equipamiento, probados para garantizar que son aptos para el fin que persiguen”. Este documento está diseñado principalmente para asistir a los laboratorios en implementar este principio, proporcionando una guía sobre la evaluación de comprobación de métodos para demostrar que éstos son aptos para el propósito perseguido (EURACHEM, 2001; Frederick, 2003).

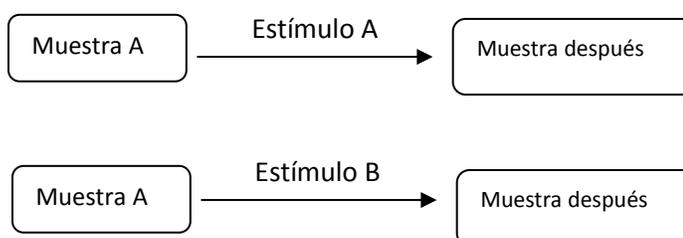
En cuanto a los requisitos generales relativos a la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración, la norma contiene todos los requisitos que los laboratorios de calibración y de ensayo deben cumplir en caso de que deseen demostrar que operan un sistema de gestión de calidad, tengan competencia técnica y sean capaces de generar resultados técnicamente válidos. En esta norma internacional se especifican los requisitos generales de la competencia de llevar realizando calibraciones y/o ensayos incluyendo toma de muestras (muestreo). La norma se refiere a calibración y ensayo utilizando métodos normalizados, no normalizados y métodos desarrollados validados en el laboratorio (Norma ISO 17025, 2006).

CAPÍTULO II

DISEÑO METODOLÓGICO

2.1 Tipo de estudio y diseño de contrastación de hipótesis

El estudio fue experimental y para contrastar la hipótesis se utilizó el diseño de grupo en paralelo según el cual se investigaron dos muestras y con cada una se le aplicó un estímulo diferente o método AG1.7 y EPA 1664. Posteriormente, se determinó si existía o no diferencias en la eficiencia de cuantificación de aceites y grasas por ambos métodos.



2.2 Ubicación del lugar de muestreo

La investigación se realizó en el Laboratorio SGS del Perú S.A.C - Cajamarca, ubicada a 07° 09' 50"S de latitud, 75° 30' 01"W longitud a 2750 msnm.

2.3 Población y muestra de estudio

La población muestral estuvo constituida por todas las matrices de aguas potable, superficial, subterránea y residual en las cuales se determinó la concentración de aceites y grasas durante noviembre 2011-febrero de 2012. El muestreo fue no probabilístico y por conveniencia, investigando diez muestras de cada uno de los cuatro tipos de matrices, con un total de 40 muestras.

2.3.1 Materiales

a. Material biológico

Muestras de agua potable, superficial, subterránea y residual.

b. Reactivos

Agua reactiva de calidad media, ácido sulfúrico 1:3, n-hexano: Pureza mínima de 85 % - 99 % de isómeros de C6 saturados como mínimo, residuo inferior a 1 mg/L; acetona - ACS, con residuo inferior a 1 mg/L; sulfato de sodio - ACS, granular anhidro, secado a 200-250 °C durante 24 horas como mínimo y guardado en un envase cerrado herméticamente hasta su uso, hexadecano con pureza mínima de 98 % y ácido esteárico con pureza mínima de 98 %.

2.4 Variables en estudio

Variable independiente: Métodos AG1.7 y EPA. 1664.

Variable dependiente: Eficiencia de Los Métodos.

2.5 Métodos y procedimientos para la recolección de datos

2.5.1 Acondicionamiento del material

El material de vidrio fue lavado, con una solución detergente y posteriormente enjuagado con agua caliente y 10 mL de hexano. Los balones de 125 y 250 mL fueron secados previamente en una estufa a 105-115 °C por un mínimo de 1 hora y luego fueron depositados inmediatamente en un desecador. Cuando se enfriaron (después de 2 h), se pesaron inmediatamente en una balanza calibrada y se repitió el ciclo de pesada (secado, desecado y pesada) hasta que la diferencia de peso fue menor a 0,20 mg.

2.5.2 Preparación de soluciones de trabajo

b.1 Solución blanco

2L de agua purificada acidificada depositados en dos flojas de 1 L.

b.2 Solución patrón: hexadecano/ácido esteárico (1:1) en acetona

Se preparó una solución patrón de 2 mg/mL de hexadecano y ácido esteárico, para lo cual se llevó a la balanza analítica una fiola de 100 ml con un embudo pequeño, y se pesaron 200 ± 2 mg de ácido esteárico y de hexadecano. El embudo se enjuagó con acetona, se agitó hasta disolución completa y se llenó hasta la marca de la fiola con acetona. Después de utilizar el patrón se marcó el nivel de la solución que queda en la fiola y se guardará en un lugar oscuro a

temperatura ambiente. Antes de su uso, se verificó el nivel de la acetona y se completó hasta la marca con acetona si es necesario.

b.3 Verificación de la concentración del patrón

Con una pipeta volumétrica se tomó $10 \pm 0,1$ mL de la solución patrón, se depositó en un balón de 125 mL previamente tarado y se sometió a evaporación hasta la sequedad en una estufa. El peso fue de 40 ± 1 mg. Si no es así, preparar una solución nueva, el patrón tuvo una duración de 15 días.

b.4 Preparación del patrón de trabajo

Se adicionó $5.0 \pm 0,1$ mL de la solución de hexadecano/ácido esteárico a una fiola de 1 L conteniendo 950 mL de agua de grado reactivo, se añadió 1 mL de H₂SO₄ 1:3 a cada fiola y se enrasó. Se repitió el procedimiento mencionado para un segundo litro de agua.

2.5.3 Método analítico AG1.7 (Propuesto)

Se llevó a temperatura ambiente, las muestras, el blanco, el patrón y la muestra a adicionar. Se marcó las botellas de muestras en el menisco de agua para la posterior determinación del volumen de muestra. Se verificó el pH=2 de la muestra, y se reguló si fuese necesario. Si las muestras son claras y aparentemente no presentan aceites y grasas emplear 2 L de muestra.

a) Extracción

Se realizó la extracción con el primer litro y luego con el segundo litro sobre el solvente (20 mL hexano) empleado en la primera extracción. Se extrajo la muestra agitando vigorosamente el embudo separador por 2 minutos, con ventilación periódica para liberar el exceso de presión. Se dejó que la fase orgánica se separe de la fase acuosa por un mínimo de 10 minutos, luego se decantó la fase acuosa y se repitió la extracción dos veces más, utilizando 20 mL de n-hexano. Se eliminó la capa acuosa (capa inferior), sin dejar pasar n-hexano, se lavó el frasco de muestra con 5 mL n-hexano y se añadió a la pera de separación. Se filtró la fase orgánica sobre un embudo conteniendo un papel filtro y 5 g de Na₂SO₄ anhidro. El filtrado se recogió en el balón de ebullición de 125 ml seco y pesado.

Si pasó agua al balón se dejará reposar la solución y se decantó la capa de solvente (capa superior) a través de sulfato de sodio para quitar el exceso de agua. Se formó una emulsión entre las fases, se transfirió la emulsión a una pera de 250 mL y agitarla hasta romper la emulsión. Se añadió NaCl y se agitó hasta romper la emulsión. La fase acuosa se pasó al frasco de muestra, se eliminó el exceso de NaCl, añadiendo 100 mL de agua purificada a la pera agitando vigorosamente y eliminando la fase acuosa.

b) Destilación de solvente

Se conectó el balón de 125 mL al aparato de destilación (soxhlet) y se destiló el solvente sumergiendo la mitad inferior del balón en un electromanta ajustada a una temperatura (70 a 80 °C) requerida para completar la concentración en menos de 30 minutos. Se destiló hasta cuando en el balón de destilación queden aproximadamente 5 mL de n-hexano. Después se retiró el balón del aparato de destilación. Se colocó el balón de 125 mL a estufa a una temperatura menor a 80 °C, hasta evaporación del solvente, se colocó en el desecador y se pesó después de 2 horas. Repetir el ciclo de secado y hasta que la diferencia entre ambos pesos sea menos a 0,20 mg. De lo contrario se volvió a repetir el ciclo de secado y se eliminó el valor con la que no se llegue a la diferencia deseada.

c) Cálculos

$$HEM, \text{aceites y grasas (ml/L)} = \frac{\text{Peso final del vial(g)} - \text{Peso inicial del vial(g)}}{\text{Volumen de muestra (ml)}} \times 1000000$$

2.5.4 Método analítico EPA 1664

Se hizo uso del método estandarizado EPA1664, la técnica aplicada para la evaluación es la gravimetría (EPA, 2010). Este método aplica la técnica de extracción líquido – líquido, utilizando como solvente (cloroformo, hexano) que en contacto con el agua extraen los aceites y grasas disueltas en el agua. Luego a través de un proceso de evaporación del solvente, los aceites y grasas retenidas es cuantificada a través de la técnica gravimétrica.

2.5.5 Determinación de los criterios de eficiencia

La metodología utilizada para el cálculo de los parámetros de calidad establecidos es la descrita en la Guía Eurachem, 2000.

a) Límite de Detección

Para obtener el límite de detección se analizaron 10 blancos independientes de la muestra medidos, se calculó la desviación estándar con los valores obtenidos del análisis de dichos blancos. Para propósitos de validación es suficiente proporcionar un indicativo del nivel al cual la detección resulta problemática. Para este propósito la aproximación “blanco + 3 desviaciones estándar” usualmente será suficiente, por lo tanto el límite de detección (LD) se expresa como la concentración del analito que corresponde al promedio de los valores de los blancos de la muestra + 3 desviaciones estándar (Guía Eurachem, 2000).

b) Límite de Cuantificación

Para obtener el límite de cuantificación se analizaron 10 blancos independientes de la muestra, se calculó la desviación estándar con los valores obtenidos del análisis de dichos blancos. Para este propósito la aproximación “blanco + 10 desviaciones estándar” usualmente será suficiente, por lo tanto el límite de cuantificación (LC) se expresa como la concentración del analito que corresponde al promedio de los valores de los blancos de la muestra + 10 desviaciones estándar (Guía Eurachem, 2000; Cámara *et al.*, 2002).

c) Exactitud:

Veracidad: Se realizó mediante el análisis repetido (3 réplicas durante 3 días diferentes) del método sobre un material de referencia de concentración conocida. Se comparó el promedio de los valores obtenidos (concentración calculada) con el valor de referencia (concentración conocida), para obtener el sesgo del método.

Precisión: Para evaluar la Precisión del método y los parámetros de precisión del patrón de trabajo en la determinación de aceites y grasas se realizan ensayos (dos analistas con 5 réplicas cada uno) en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad interna, en las matrices a evaluar.

d) Rango de trabajo

Se preparó diferentes concentraciones artificiales de aceites y grasas, y se procedió a evaluar según las metodologías. El rango de trabajo se estableció tomando el valor del límite de cuantificación como límite inferior, y el límite superior del rango al patrón artificial de más alta concentración evaluada. Para comprobar la linealidad se usará el coeficiente de determinación mínimo ($R=0.995$) especificado para el método.

e) Robustez

Se verificó el método a diferentes parámetros críticos en la determinación de aceites y grasas. Como parámetros a variar en el estudio se evaluaron la temperatura de destilación, diferentes equipos a utilizar y diferentes tiempos en la separación del solvente y la fase acuosa.

f) Incertidumbre

Se determinó evaluando las diferentes fuentes de incertidumbre. Se tendrá en cuenta la incertidumbre de los instrumentos, materiales de referencia, volumen de muestra, equipos de medición y precisión de analistas.

2.5.6 Análisis estadístico de los datos

Los valores de los criterios de calidad se ordenaron en tablas y se analizaron en el programa estadístico MINITAB. Se realizaron la prueba de normalidad de “Anderson – Darling Normality Test” y Homogeneidad de varianzas “Test estadístico de Barlett”. Las diferencias entre tratamiento se determinaron mediante el análisis de varianza y la significancia mediante la prueba múltiple.

CAPITULO III

RESULTADOS

3.1 Límites de detección y cuantificación de los métodos AG1.7 y EPA1664

Los valores de aceites y grasas en la muestras de aguas procesadas oscilaron entre 0,22-0,55 mgL⁻¹ con AG1.7 y 0,70-1,30 mgL⁻¹ con EPA1664, con un promedio de 0,38 mgL⁻¹ y 0,96 mgL⁻¹, respectivamente (Tabla 1). Según la prueba de Grubbs, los datos fueron homogéneos, sin datos anómalos y se demostró que el límite de detección y cuantificación calculado por el método AG1.7 fue menor que el EPA 1664 (Tabla 2).

3.2 Veracidad por Sesgo

El material de referencia Inorganic Ventures QCP-OG-W, N° Lote C2-OG01060 presentó un valor referencial de 19,88 +/- 0,6 mgL⁻¹. El sesgo fue de 0,56 para AG1.7 y 1,03 para EPA 1664 (Tabla 3). La prueba de T student demostró que los valores de T calculado (1,72 AG1.7 y 2,72 EPA 1664) fueron menores al T de la tabla (2,78), por lo que se aceptó la hipótesis nula, concluyéndose que los valores obtenidos con estos métodos no difieren del valor referencial. Por tanto, el método AG1.7 con un sesgo de 0,56 es más veraz que el EPA 1664.

3.3 Precisión

El promedio de aceites y grasas fue de 19,110 mgL⁻¹ según AG1.7 y 18,451 mgL⁻¹ según EPA 1664 (Tabla 4), con una desviación estándar relativa de repetibilidad de 2,119% y 2,281% respectivamente; así como una desviación estándar relativa de reproducibilidad de 5,932% para AG1.7 y 6,385% para EPA 1664. Se concluyó que ambos métodos son precisos, destacando AG1.7 por su menor repetibilidad y reproducibilidad determinada.

Tabla 1. Aceites y grasas (mgL^{-1}) en muestras de agua procesadas por los métodos AG1.7 y EPA1664.

Muestras	Aceites y grasas (mgL^{-1})	
	AG1.7	EPA1664
1	0,32	0,85
2	0,42	1,20
3	0,44	0,93
4	0,29	0,75
5	0,22	0,85
6	0,53	1,22
7	0,28	0,85
8	0,39	0,94
9	0,35	0,70
10	0,55	1,30
X	0,38	0,86
S = Desviación Estándar	0,108	0,215

Nota: La muestra fue constituida por un Blanco del Método (BM), constituida por agua ultrapura.

Tabla 2. Límites de detección y cuantificación de aceites y grasas de los métodos AG1.7 y EPA 1664

Parámetro	AG1.7	EPA 1664
LDM($X+3S$)	0,70	1,50
LCM($X+10S$)	1,46	3.01
Check adición = Si $X < 10 \times \text{LDM}$ OK	Conforme	Conforme

Nota: Los LDM y LCM fueron calculados con los datos obtenidos en la tabla 1.

Tabla 3. Veracidad - Sesgo y prueba de T student de aceites y grasas (mgL^{-1}) en material de referencia por los métodos AG1.7 y EPA 1664

H_0 = valores estándar = valor de referencia

H_a = valores estándar \neq valor de referencia

Material de referencia	Aceites y grasas (mgL^{-1})		
	AG1.7	EPA 1664	Valor referencial
r_1	19,56	18,84	19,88
r_2	19,25	18,92	
r_3	19,35	18,65	
X	19,32	18,77	
Sesgo	0,56	1,03	T tabla: 2,78
t student	1,72	-2,72	

Tabla 4. Repetibilidad y reproducibilidad de aceites y grasas (mgL^{-1}) en patrón por los métodos AG1.7 y EPA 1664

Estimadores de precisión	AG1.7	EPA1664
x (mg/L)	19,110	18,454
Sr (mg/L)	0,405	0,421
r (mg/L)	0,553	0,586
RSDr (%)	2,119	2,281
LRSDr (%)	2,897	3,179
SR (mg/L)	1,134	1,178
R (mg/L)	1,550	1,642
RSDR (%)	5,932	6,385
LRSDR (%)	8,112	8,900

Donde:

S_r = Desviación Estándar de Repetibilidad.

S_R = Desviación Estándar de Reproducibilidad.

RSD_r = Desviación Relativa de Repetibilidad.

RSD_R = Desviación Relativa de Reproducibilidad.

$LRSD_r$ = Limite de la Desviación Relativa de Repetibilidad.

$LRSD_R$ = Limite de la Desviación Relativa de Reproducibilidad

3.4 Selectividad

Los promedios del porcentaje del analito con el método AG1.7 fue de 95,5 - 104,3% en agua potable; 94,2 - 97,2% en agua superficial; 90,9 - 100,9% en agua subterránea y 90,9 - 94,1% en agua residual (Tabla 5). En todas las matrices el rango del porcentaje de analito recuperado fue 90,9 - 104,3%, superando el valor de 85% expresado para EPA1664. La prueba F del análisis de varianza (Tabla 6) no evidenció significancia, aceptándose la hipótesis nula según la que no existieron diferencias entre los valores de los porcentajes de recuperación, concluyéndose que el método AG1.7 es veraz.

Los promedios del porcentaje de recuperación del analito con el método EPA1664 fueron de 90,5 - 97,8 en agua potable; 88,8 - 97,5% en agua superficial; 88,5 - 101,0% en agua subterránea y 89,3 - 99,0% en agua residual (Tabla 7). En todas las matrices el rango del porcentaje de analito recuperado fue 88,8 - 101,0%, superando el valor de 85% expresado para EPA1664. La prueba F de análisis de varianza (Tabla 8) no evidenció significancia, aceptándose la hipótesis nula, según la cual no existieron diferencias entre las medias de los porcentajes de recuperación, concluyéndose que el método EPA1664 es veraz. En la investigación se demostró que ambos métodos son veraces; nos obstante, el rango del porcentaje de recuperación del analito fue de 90,9 - 104,3% con AG1.7, superando a EPA1664 con 88,8 - 101,0% (Tablas 5,7).

3.5 Robustez

Los valores promedios de aceites y grasas (mgL^{-1}) en muestras de aguas procesadas con el método AGA1.7 bajo diferentes factores oscilaron entre 17,9 mgL^{-1} y 19,6 mgL^{-1} (Tabla 9). El análisis estadístico (Tabla 10) demostró que los promedios de aceites y grasas presentaron valores de T_c menores que T_t , aceptándose la H_0 , según la cual diversas variables de los factores son estadísticamente iguales, es decir el método AG1.7 es robusto en todos los factores investigados.

Tabla 5. Analito recuperado (%) en las matrices de agua potable, superficial, subterránea y residual con el método AG1.7

Matrices*	Analito recuperado (%)			
	r ₁	r ₂	r ₃	r ₄
Potable	100,5	95,5	104,3	96,8
Superficial	94,2	97,2	95,2	92,2
Subterránea	93,4	100,9	90,9	94,1
Residual	93,4	92,9	90,9	94,1

*Adición de 10 ppm

Tabla 6. Análisis de varianza del promedio de Analito recuperado en las matrices agua potable, superficial, subterránea y residual con el método AG1.7

$$H_0 = \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4$$

$$H_a = \mu_1 \neq \mu_2 \neq \mu_3 \neq \mu_4$$

Fuente de variación	SC	GL	CM	F _c	p	F _t
Tratamiento	73,79	2	36,895	2,586	0,129	4,256
Error	128,42	9	14,269			
Total	202,21	11				

Si $F_c < F_t$ entonces se acepta la H_0

Tabla 7. Analito recuperado (%) en las matrices, agua potable, superficial, subterránea y residual con el método EPA 1664

Matrices*	Recuperación del analito (%)			
	r ₁	r ₂	r ₃	r ₄
Potable	90,5	96,3	97,8	93,8
Superficial	88,8	97,5	96,3	93,8
Subterránea	97,0	88,5	94,0	101,0
Residual	97,0	94,5	99,0	89,3

* Adición de 10 ppm

Tabla 8. Análisis de varianza del promedio de analito recuperado en las matrices agua potable, superficial, subterránea y residual con el método EPA 1664

$$H_0 = \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4$$

$$H_a = \mu_1 \neq \mu_2 \neq \mu_3 \neq \mu_4$$

Fuente de variación	SC	GL	CM	F _c	p	F _t
Tratamiento	2,57	2	1,29	0,064	0,938	4,256
Error	181,41	9	20,16			
Total	183,98	11				

Si $F_c < F_t$ entonces se acepta la H_0

Tabla 9. Aceites y grasas (mgL⁻¹) en muestras de agua procesadas con el método AG1.7 bajo diferentes factores

Factores	Ensayos							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatura de destilación (%)	<70	<70	<70	<70	>70	>70	>70	>70
Temperatura de secado (%)	<70	<70	>70	>70	<70	<70	>70	>70
Acidez de la muestra (%)	<2	>2	<2	>2	<2	>2	<2	>2
Tiempo de separación (minutos)	10	10	15	15	15	15	10	10
Secado sulfato de sodio (%)	Si	No	Si	No	No	Si	No	Si
Aceites y grasas (mgL ⁻¹)	19,2	18,9	18,5	18,5	17,9	18,14	19,6	18,6

Tabla 10. Análisis estadístico de los promedios de aceites y grasas en muestras de agua procesadas con el método AG1.7 bajo diferentes factores

Factores	Variables	Aceites y grasas (mgL ⁻¹)	Diferencia AG1.7	t _c	t _t
Tº de destilación	<70	18,8	0,21	0,67	3,18
	>70	18,5			
Tº de secado	<70	18,5	-0,26	-0,04	1,18
	>70	18,5			
Acidez de la muestra	<2	18,6	0,26	0,20	3,18
	>2	18,5			
Tiempo de separación	10min	18,6	0,82	1,05	3,18
	15min	18,5			
Secado sulfato de sodio	Si	18,6	-0,12	0,21	3,18
	No	18,5			

Test estadístico:
$$T_c = \frac{(\sqrt{n}) \cdot |D|}{(S(V_2))}$$

Donde:

n = 4 (número de réplicas por variable)

D = diferencia calculada.

S = 0.87 (SR)

Si $t_c < t_t$, nivel de 95%, entonces se acepta la H₀

3.6 Rango de trabajo

En el rango de trabajo se determinó linealidad, obteniéndose un valor de 0,981 para AG1.7 y 0,960 para EPA1664. Este rango fue determinado con diferentes concentraciones que oscilaron entre 1,5 a 1000ppm para AG1.7 y 3,0 a 1000 ppm para EPA1664 (Tabla 11).

3.7 Incertidumbre expandida de los métodos

Las fuentes de incertidumbre identificadas fueron analista, volumen, balanza y otros. Los valores de incertidumbre de los métodos oscilaron entre 15% para AG1.7 y 25% para EPA 1664. En ambos métodos el mayor aporte al valor de la incertidumbre correspondió al factor analista con un 50% (Tabla 12).

3.8 Comparación de la eficiencia de los métodos AG1.7 y EPA 1664

El método AG1.7 propuesto para la cuantificación de aceites y grasas en aguas, presentó mayor eficiencia que el normado EPA 1664, superándolo en los límites de detección y cuantificación, Exactitud (precisión y veracidad), robustez, rango de trabajo e incertidumbre (Tabla 13).

Tabla 11. Concentración (ppm) de patrones de aceites y grasas para la relación del Rango de Trabajo

Analito		Patrones preparados (ppm)					r^2
AG1.7	Teórico	1.5	10	50	250	1000	0,98
	Exper	1.8	12	60	290	980	
EPA1664	Teórico	3.0	10	50	250	1000	0,96
	Exper	2.0	13	55	285	910	

Tabla 12. Incertidumbre (%) en la cuantificación de aceites y grasas en muestras de agua por los métodos AG1.7 Y EPA 1664

Fuentes	AG1.7 (%)	EPA1664 (%)
Analista	50	50
Volumen	25	25
Balanza	15	20
Otros	10	5
U expandida	15%	25%

Tabla 13. Comparación de los parámetros de eficiencia de los métodos AG1.7 y EPA 1664 en la cuantificación de aceites y grasas en aguas

Parámetros de Eficiencia	AG1.7	EPA1664
Límite de detección (mgL ⁻¹)	0,70	1,50
Límite de cuantificación (mgL ⁻¹)	1,46	3,01
Veracidad (Sesgo)	0,56	1,03
Precisión por repetibilidad	2,119	2,281
Precisión por reproducibilidad	5,932	6,385
Robustez (%)	90- 94	86 - 90
Rango de Trabajo (mgL ⁻¹)	1,5 - 1000	3,0 - 1000
Incertidumbre de la Medición (%)	15	25

CAPÍTULO IV

DISCUSIÓN

Los métodos AG1.7 propuesto y EPA 1664 normado para la cuantificación de aceites y grasas en agua, son métodos analíticos que deben proporcionar resultados fiable y adecuados para la toma de decisiones y según la Norma de la Organización Internacional de la Estandarización (ISO – 17025) los laboratorios deben validar todos los métodos utilizados, tanto los propuestos, como aquellos procedentes de fuentes bibliográficas o desarrollados por otros. En este contexto, se investigó la eficiencia, que implica la adecuación del método analítico y sus parámetros de calidad a las necesidades requeridas específicamente por el laboratorio usuario. En el proceso de validación se investigaron los criterios de calidad: límites de detección y cuantificación, exactitud (veracidad y precisión), selectividad, robustez, rango de trabajo e incertidumbre, coincidiendo con la guía EURACHEN (2000), EPA (2010) y Estrella & Guevara (2010).

Los Valores de los límite de detección y cuantificación con AG1.7 y EPA 1664 fueron menores que los valores propuestos por el método de la Agencia de Protección ambiental (EPA), correspondientes a $1,4 \text{ mgL}^{-1}$ como límite de detección y 5 mgL^{-1} como límite de cuantificación (EPA, 2010). El límite de detección es la concentración menor del analito que puede detectarse, pero no necesariamente cuantificarse con un grado específico de certeza. A su vez el límite de cuantificación o determinación es la concentración menor del analito que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión y veracidad. (EURACHEN, 2000; Cámara *et al.*, 2002). En la investigación se demostró que ambos métodos permiten detectar y cuantificar concentraciones menores del analito; no obstante AG17 con $0,70 \text{ mgL}^{-1}$ como límite de detección y $1,46 \text{ mgL}^{-1}$ como límite de cuantificación superó a EPA 1664 con 1,50 y $3,01 \text{ mgL}^{-1}$; respectivamente.

Los valores del sesgo obtenidos con AG1.7 y EPA 1644 fueron significativamente igual al valor referencial, demostrándose que ambos métodos analíticos son exactos; no obstante, AG1.7 con sesgo de 0,56 menor a 1,03 de

EPA 1664, presentó mayor exactitud. La exactitud expresa la cercanía de un resultado al valor verdadero (Rius *et al.*, 2004; Baez, 2009).

La precisión evaluada en base a la desviación estándar relativa (DSR) demostró que ambas metodologías son precisas, puesto que la repetibilidad (2,119 – 2,281) y reproducibilidad (5,932 – 6,385) se encuentra en el rango reportado por la EURACHEN de 3.9% para repetibilidad y 6.5% para reproducibilidad.

Las medidas de precisión más comunes son la repetibilidad y la reproducibilidad. La repetibilidad es la cercanía entre sí de las medidas obtenidas con el mismo método, idéntico material o muestra, en las mismas condiciones, en un intervalo de tiempo pequeño y puede medirse solamente dentro del laboratorio. A su vez la reproducibilidad es la cercanía entre sí de las medidas obtenidas por el mismo método, sobre idéntico material, bajo condiciones diferentes y solo puede medirse en estudios interlaboratorios. La medida cuantitativa de la precisión es DSR, siendo ésta más precisa cuanto más cerca está a la unidad (Marotto, 2002; Baez, 2009). En este contexto, con AG1.7 la repetibilidad (DSR 2,119) y reproducibilidad (DSR 5,932) fueron menores que con EPA 1664 (2,281 y 6,385 respectivamente).

Los porcentajes de recuperación del analito en los diferentes matrices, que determinan la selectividad de un método fueron de 92 – 96% con AG1.7 y 86 – 90% con EPA 1664, valores que se encuentran en el rango de 85 – 105 establecido por EPA 2010. De esta manera se demostró que ambos métodos son selectivos; no obstante, el método AG1.7 presentó mayor selectividad que el método EPA 1664.

Respecto a la robustez, se investigó el porcentaje de recuperación del analito obtenido a diferentes parámetros críticos como temperatura de destilación y secado, tiempo de separación, preservación de la muestra y secado del sulfato de sodio, determinándose que los métodos AG1.7 (90 – 94%) y EPA 1664 (86 –

90%) son robustos, porque ambos el porcentaje de recuperación se encontró en el rango de 85 – 105% expresado por EPA 1664 (EPA 2010).

El rango de trabajo o rango de concentración en la cual el método brinda resultados proporcionales a la concentración, se determinó desde el límite de cuantificación de cada método hasta 1000 ppm. Se demostró linealidad en ambos métodos, con un coeficiente de correlación (r) de 0.981 para AG1.7 y 0,96 para EPA 1664; valores superiores al límite de 0,950 establecido por EURACHEN (2000).

En cuanto a la incertidumbre, los valores fueron de 15% para el método AG1.7 y 25% para EPA 1664, correspondiendo el mayor aporte por el factor analista con un valor a 50%. La incertidumbre caracteriza la dispersión de los valores que se pueden atribuir razonablemente al analizado o magnitud sujeta a medida (EURACHEM, 2001). La incertidumbre no implica duda acerca de la validez de una medición; por el contrario, implica incremento en la validez del resultado (Rius *et al.*, 2004).

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

- ✓ Los parámetros de eficiencia determinados para el método AG1.7 propuesto fueron: Límite detección $0,70 \text{ mgL}^{-1}$, Límite de cuantificación 1.46 mgL^{-1} , veracidad con un sesgo 0,56; precisión con una repetibilidad de 2,119% y reproducibilidad 5,932%, robustez con 90 – 94% de recuperación y rango de trabajo 1,5 a 1000 mgL^{-1} .
- ✓ Los parámetros de eficiencia determinados para el método EPA1664 estandarizado fueron: Límite detección 1.50 mgL^{-1} , Límite de cuantificación 3.01 mgL^{-1} , veracidad con un sesgo de 1,03; precisión con una repetibilidad de 2,281% y reproducibilidad de 6,385%; robustez con 86-90% de porcentaje de recuperación y rango de trabajo de 3,0 a 1000 mgL^{-1} .
- ✓ Se comprobó que el método AG1.7 propuesto fue más eficiente que el EPA1664 estandarizado, según los criterios evaluados.
- ✓ Se comprobó que ambas metodologías son eficientes y se demostró su aplicabilidad para determinar aceites y grasas en las diferentes matrices de aguas (potable, superficial subterránea y residual).

CAPÍTULO VI

RECOMENDACIONES

- ✓ Antes de usar cualquier metodología estandarizada o propuesta, se debe evaluar la eficiencia determinando los parámetros propuestos en este informe.
- ✓ Hacer uso de este informe como guía para evaluar eficiencia de metodologías propuestas.
- ✓ Verificar y calibrar los equipos a utilizar en los ensayos cuantitativos con la finalidad de confirmar y mejorar el estado de su funcionamiento.

CAPÍTULO VII

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A Focus for Analytical Chemistry in Europe. Eurachem/Citac. (2000). *Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement* (segunda ed.).
- A Focus for Analytical Chemistry in Europe. Eurachem/Citac. (2001). *The Fitness for purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*. (L. T. H. Holcombe. Ed.).
- Alvarado, L., López, A., Flores, A., García, A. & Carrillo, F. (2012). *Método de análisis para la determinación de la concentración de grasas y aceites como contaminante en aguas residuales industriales*. III Encuentro Participación de la Mujer en la Ciencia.
- American Public Health Association, APHA. (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (22th ed)*. Washington, USA, American Public Health Association.
- Arias, C. (2008). *Desarrollo de procedimiento para la validación de métodos de análisis de metales en agua por espectrometría de absorción atómica*. Escuela Politécnica del Ejército. Sangolquí. Ecuador.
- Báez, M. (2009). *Validación de métodos de ensayos para el análisis de parámetros fisicoquímicos en aguas limpias y residuales en el laboratorio de medioambiente*. Escuela Politécnica del Ejército. Sangolquí. Ecuador.
- Cámara, C; Fernández, F; Vidal, M. (2002). *Toma y tratamiento de muestras*. Madrid, España: Editorial Sintesis,
- Environmental Protection Agency, EPA. (2010). *Método 1664: Material Extraíble con N-Hexano (HEM; Aceites y Grasa) y tratado con gel de sílice para Refmaterial extraíble con N-Hexano (SGT-HEM; Material No polares) por Extracción y Gravimetría, Revisión A. U.S.A.*

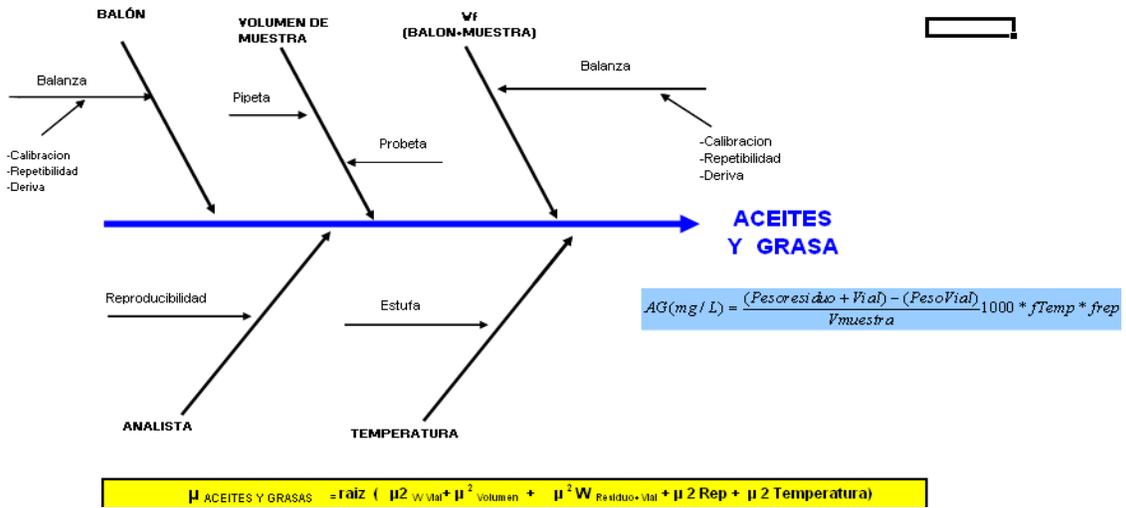
- Estrella, I. & Guevara, P. (2010). *Análisis de hidrocarburos de petróleo en agua mediante cromatografía de gases*. Escuela Politécnica del Ejército. Sangolqui, Ecuador.
- Farías, S. (2007). *Aseguramiento de la calidad, Curso/Taller Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico a nivel trazas*. Lima - Perú.
- Frederick, M. (2003). *Principios de garantía de calidad para laboratorios analíticos*. Madrid. España: Edición española.
- Gutierrez, A. (2009). *Manual de evaluación sobre la aplicación de la legislación ambiental para las grasas y aceites en aguas residuales*.
- Maroto, Alicia. (2002). *Incertidumbre en métodos analíticos de rutina*, Universitat Rovira i Virgili, recuperado de Web:<http://www.tesisenxarxa.net/TESIS_URV/AVAILABLE/TDX-0602103-133121//tesis_Alicia_Maroto.pdf>.
- Morales, M. (2011). *Determinación de hidrocarburos en muestras de agua por extracción líquido-líquido asistida por ultrasonido*. Universidad de Alicante, España.
- Mustafa, M. (2008). *Fundamentals of Environmental Chemistry*. Lewis Publishers.
- Nebel, B; Wrigth, R. (1999). *“Ciencias Ambientales. Ecología y Desarrollo Sustentable”*. México: Prentice Hall.
- Normas Legales. (2008). Estándares de Calidad Ambiental para agua. Decreto supremo N°002-2008 MINAN. *“El Peruano”*.
- Organización internacional de la Estandarización, ISO. (2006). *Norma ISO/IEC 17025. Requisitos generales relativos a la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración*. INDECOPI. Perú.

- Prieto, V., & Martínez, A. (1999). La contaminación de las aguas por hidrocarburos. *Revista Cubana Hig Epidemiol*, 37, 13-20.
- Rius, X., Maroto, A., Boqué, R., & Riu, J. (2004). *La Validación de Métodos Analíticos. Universitat Rovira i Virgili, Departamento de Química Analítica y Química Orgánica, Instituto de Estudios Avanzados. Tarragona, España. Obtenido de <http://www.quimica.urv.es/quimio/valida>.*
- Sawyer, C., Mccarty, P., & Parkin, G. (2001). *Química para Ingeniería Ambiental. (4^{ta} ed.)*. Bogotá, Colombia: McGRAW-HILL.
- Severiche, C; Castillo, M; Barreto, P. (2013). *Evaluación de la precisión y exactitud de un método gravimétrico para la determinación de grasas y aceites en aguas.* Colombia. Obtenido de <http://eprints.uanl.mx/3714/1/Art4.pdf>

ANEXOS

INCERTIDUMBRE DEL METODO

Figura 1. Fuentes de incertidumbre del método de Aceites y grasas



$$U(\text{Método}): \pm = \sqrt{ (U^2_{\text{Peso}(W)} + U^2_{\text{Volumen}(VM)} + U^2_{\text{Analista}(a)} + U^2_{\text{Temp}})}$$

Método AG1.7

U_{expan.} = 15%

1.- $\mu^2_{\text{Peso}(W)}$

U(Peso)MAC_010T

0.000119

2.-μ 2 Analista

U analista	0.3187
-------------------	--------

3.-μ 2 volumen de muestra

Ur VM	0.47526
--------------	---------

4.-μ 2 Temperatura Estufa-MAC-38-T

U Temperatura	0.1041
----------------------	--------

Método EPA1664

U_{expand.} = 25%

1.-μ 2 Peso (W)

U(Peso)MAC_010T	0.000167
------------------------	----------

2.-μ 2 Analista

U analista	0.3303
-------------------	--------

3.-μ 2 volumen de muestra

Ur_{VM}	0.47526
------------------------	---------

4.-μ 2 Temperatura Estufa-MAC-38-T

U Temperatura	0.1041
----------------------	--------

Tabla 14. Precisión en diferentes matrices evaluadas

Matriz	Agua superficial		Agua residual		Agua potable		
	N° REPLICAS	EPA1664	AG1.7	EPA1664	AG1.7	EPA1664	AG1.7
1		18.58	19.02	18.08	19.25	18.61	19.57
2		18.41	19.89	18.85	19.01	18.80	19.20
3		18.67	19.40	18.91	18.13	18.43	18.60
4		18.26	19.83	17.01	18.72	18.92	19.26
5		19.15	19.35	17.88	18.22	19.25	19.20

ESCRUTINIO DE RESULTADOS PARA DETERMINAR VALORES ERRATICOS O ATÍPICOS

Tabla 15. Evaluación de inconsistencia de resultados mediante prueba de Mandel (h: MANDEL)

Método	Agua Superficial	Agua Residual	Agua Potable	h- Mandel 5%
EPA1664	0.3557	-1.1292	0.7736	1.15
AG1.7	0.9264	-1.0601	0.1337	1.15

Tabla 16. Evaluación de inconsistencia de resultados mediante prueba de Mandel (k: MANDEL)

Método	Agua Superficial	Agua Residual	Agua Potable	K - Mandel 5%
EPA1664	0.8045	1.3425	0.7418	1.40
AG1.7	0.8938	1.2027	0.8686	1.40

Según la evaluación estadística de h y k de Mandel los datos obtenidos por las metodologías evaluadas son consistentes.

NORMALIDAD Y HOMOGENEIDAD DE LOS DATOS

NORMALIDAD DE DATOS

Una forma de comprobar si los datos generados siguen una distribución Normal, es empleando la Prueba de Anderson-Darling Normality Test, esta prueba se aplica a datos provenientes de una muestra aleatoria, empleando los residuales de los datos.

HIPOTESIS:

Hipótesis Nula:

Ho. La muestra aleatoria tiene una distribución normal.

Hipótesis Alterna:

Ha. La muestra aleatoria no tiene una distribución normal.

TEST ESTADISTICO

Prueba de Anderson-Darling Normality Test

REGLA DE DECISION

Se acepta Ho si $P_value > 0.05$ para un nivel de significancia de 0.05

HOMOGENEIDAD DE VARIANZAS

Técnica grafica de homogeneidad.

Esta técnica se emplea para determinar el test estadístico de Barlett y p-value gráficamente.

HIPOTESIS

Hipótesis Nula: H_0 : Existe homogeneidad de varianzas

Hipótesis Alternativa: H_a : Al menos una varianza es diferente de los demás

REGLA DE DECISION

Se acepta H_0 si X^2 calculado $<$ X^2 tabla para un nivel de significancia de 0.05

De acuerdo a los gráficos de la homogeneidad se tiene:

Figura 2. Consistencia de resultados en agua superficial según Prueba de Anderson-Darling Normality Test

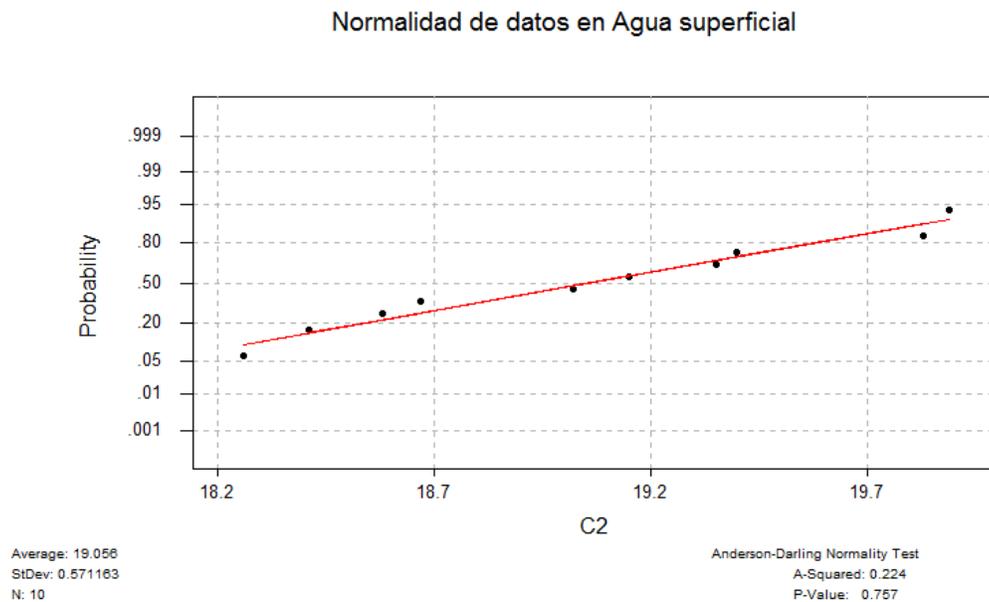


Figura 3. Consistencia de resultados en agua superficial según Prueba de Barlett Test.

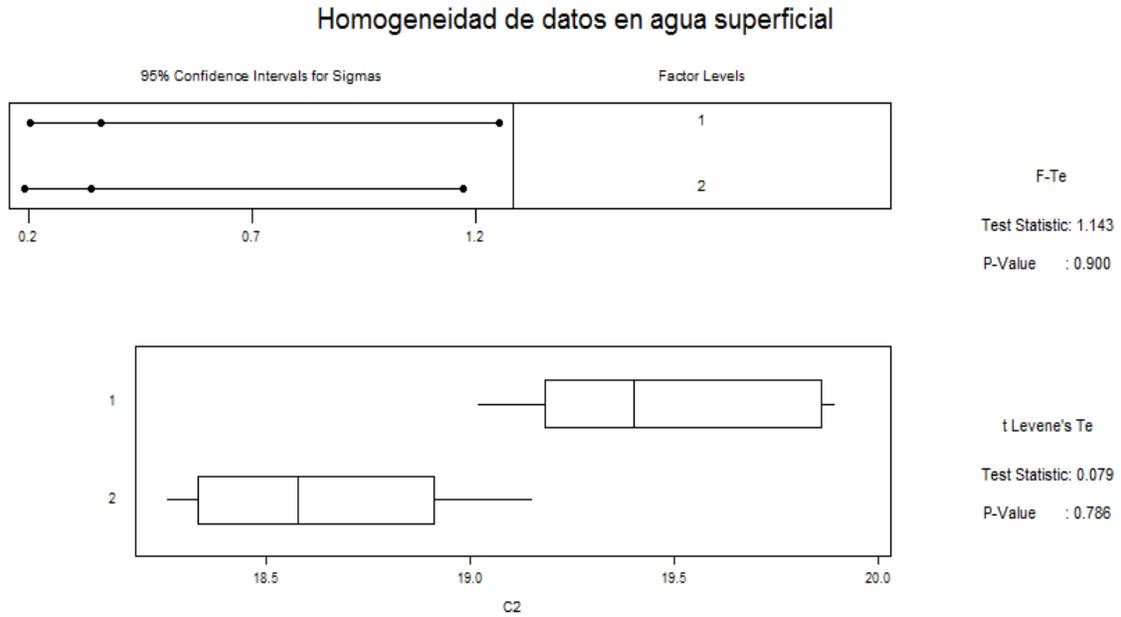


Figura 4. Consistencia de resultados en agua residual según Prueba de Anderson-Darling Normality Test
 Normalidad de datos en Agua residual

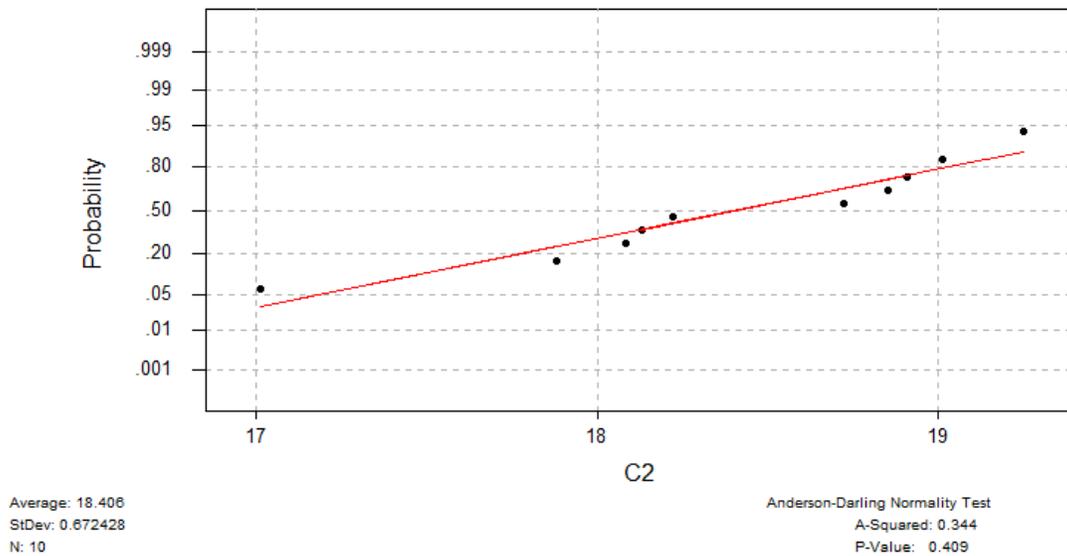


Figura 5. Consistencia de resultados en agua residual según Prueba de Barlett Test.

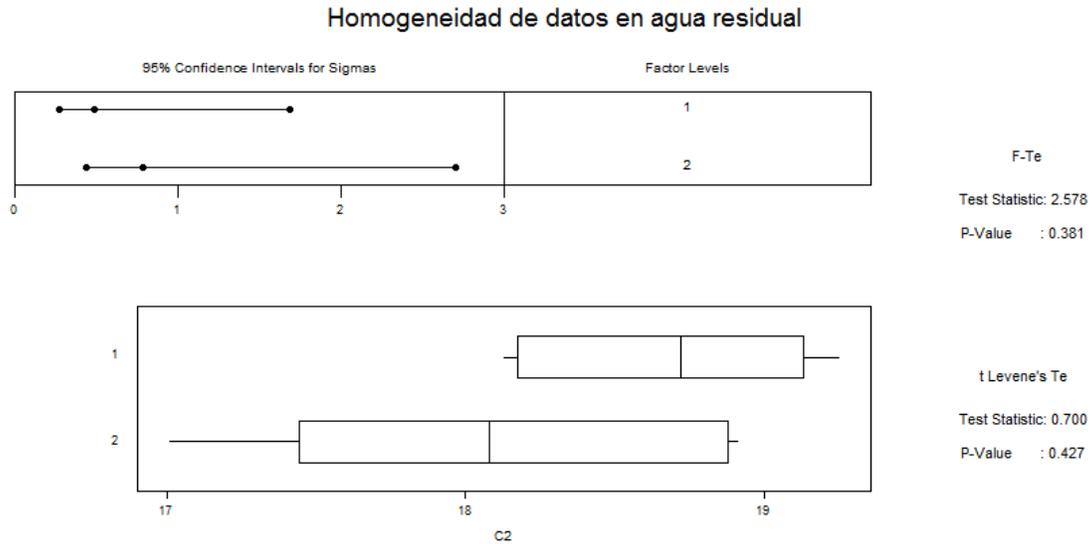


Figura 6. Consistencia de resultados en agua potable según Prueba de Anderson-Darling Normality Test
 Normalidad de datos en Agua potable

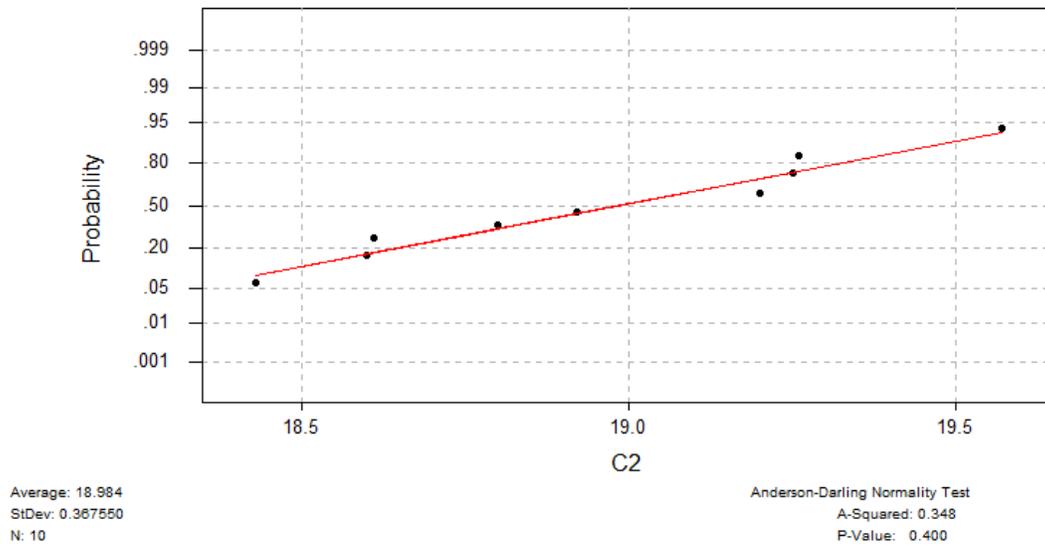


Figura 7. Consistencia de resultados en agua residual según Prueba de Barlett Test.

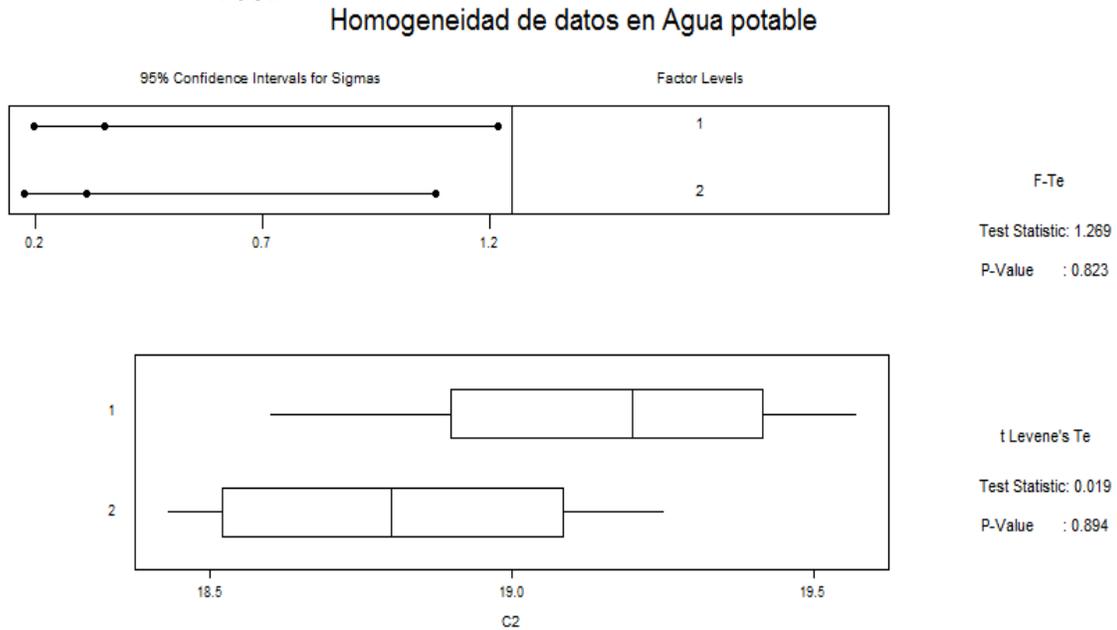


Tabla 17. P-value encontrados en las diferentes matrices según Prueba de Anderson-Darling Normality Test en agua potable.

	Grafico N°01	Grafico N°03	Gráfico N° 05
p-Value encontrado	0.757	0.409	0.400

Se puede concluir que el p- value calculado es mayor que el valor límite 0.05, por lo tanto los datos para los productos de Agua potable, Agua Superficial y Agua residual se ajustan a una distribución normal.

Tabla 18. P-value encontrados en las diferentes matrices según Prueba de Barlett Test.

	Grafico N°02	Grafico N°04	Gráfico N° 06
p-Value encontrado	0.900	0.381	0.823

Conclusión: Como p-value calculado en las diferentes matrices es mayor que el valor límite 0.05, se concluye que existe Normalidad y Homogeneidad de varianzas en todos los resultados evaluados.

Tabla 19. Precisión en diferentes matrices evaluadas

Matriz	Agua superficial		Agua residual		Agua potable	
	EPA1664	AG1.7	EPA1664	AG1.7	EPA1664	AG1.7
N° REPLICAS						
1	18.58	19.02	18.08	19.25	18.61	19.57
2	18.41	19.89	18.85	19.01	18.80	19.20
3	18.67	19.40	18.91	18.13	18.43	18.60
4	18.26	19.83	17.01	18.72	18.92	19.26
5	19.15	19.35	17.88	18.22	19.25	19.20

ESCRUTINIO DE RESULTADOS PARA DETERMINAR VALORES ERRATICOS O ATÍPICOS

Tabla 20. Evaluación de inconsistencia de resultados mediante prueba de Mandel (h: MANDEL)

Método	Agua Superficial	Agua Residual	Agua Potable	h- Mandel 5%
EPA1664	0.3557	-1.1292	0.7736	1.15
AG1.7	0.9264	-1.0601	0.1337	1.15

Tabla 21. Evaluación de inconsistencia de resultados mediante prueba de Mandel (k: MANDEL)

Método	Agua Superficial	Agua Residual	Agua Potable	K - Mandel 5%
EPA1664	0.8045	1.3425	0.7418	1.40
AG1.7	0.8938	1.2027	0.8686	1.40

Según la evaluación estadística de h y k de Mandel los datos obtenidos por las metodologías evaluadas son consistentes.

NORMALIDAD Y HOMOGENEIDAD DE LOS DATOS

NORMALIDAD DE DATOS

Una forma de comprobar si los datos generados siguen una distribución Normal, es empleando la Prueba de Anderson-Darling Normality Test, esta prueba se aplica a datos provenientes de una muestra aleatoria, empleando los residuales de los datos.

HIPOTESIS:

Hipótesis Nula:

Ho. La muestra aleatoria tiene una distribución normal.

Hipótesis Alterna:

Ha. La muestra aleatoria no tiene una distribución normal.

TEST ESTADISTICO

Prueba de Anderson-Darling Normality Test

REGLA DE DECISION

Se acepta Ho si $P_value > 0.05$ para un nivel de significancia de 0.05

HOMOGENEIDAD DE VARIANZAS

Técnica grafica de homogeneidad .

Esta técnica se emplea para determinar el test estadístico de Barlett y p-value gráficamente.

HIPOTESIS

Hipótesis Nula: Ho: Existe homogeneidad de varianzas

Hipótesis Alterna: Ha: Al menos una varianza es diferente de los demás

REGLA DE DECISION

Se acepta H_0 si X^2 calculado $<$ X^2 tabla para un nivel de significancia de 0.05

De acuerdo a los gráficos de la homogeneidad se tiene:

Figura 8. Consistencia de resultados en agua superficial según Prueba de Anderson-Darling Normality Test

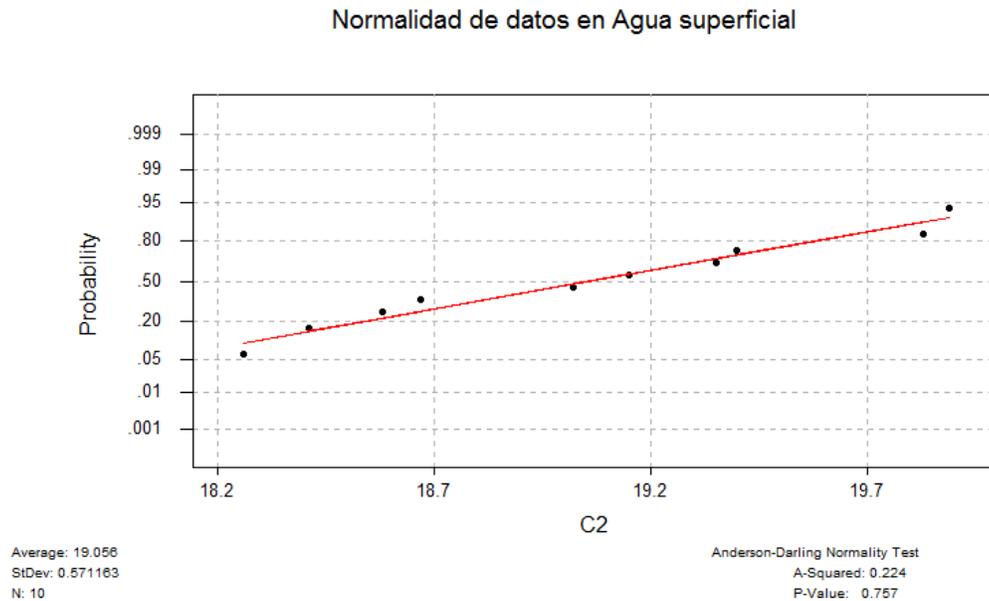


Figura 9. Consistencia de resultados en agua superficial según Prueba de Barlett Test.

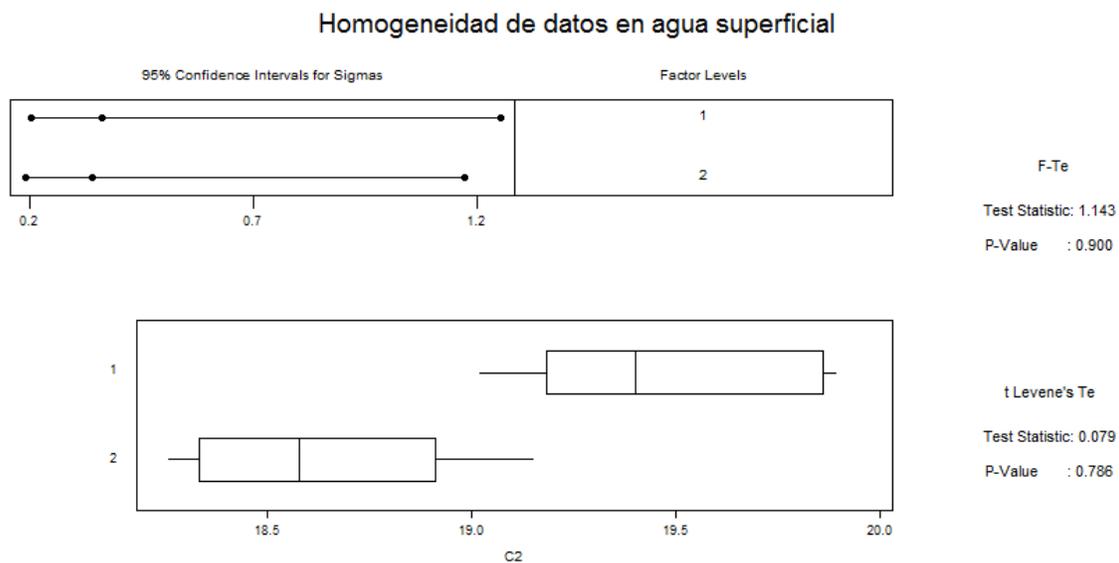


Figura 10. Consistencia de resultados en agua residual según Prueba de Anderson-Darling Normality Test
Normalidad de datos en Agua residual

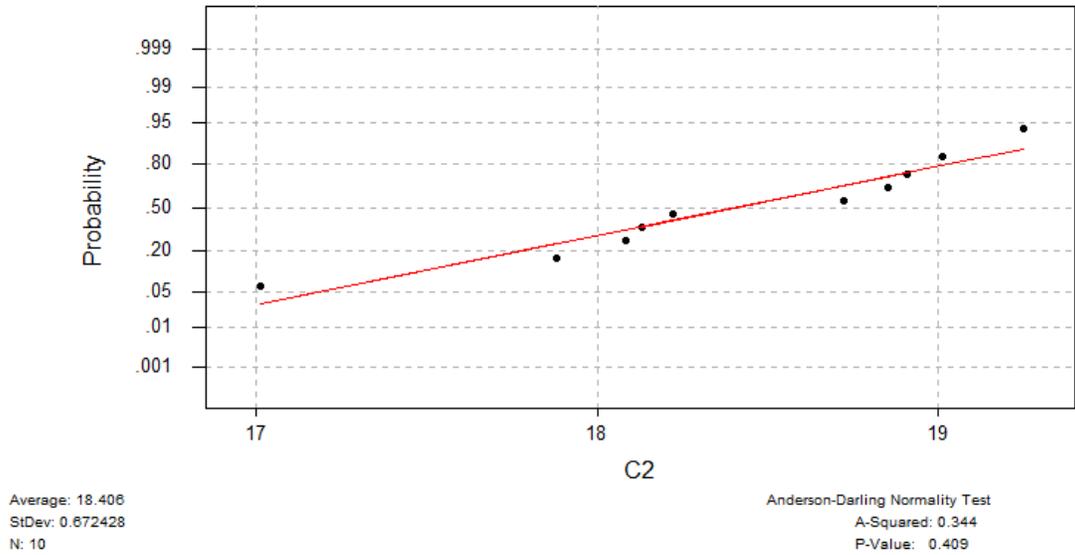


Figura 11. Consistencia de resultados en agua residual según Prueba de Barlett Test.

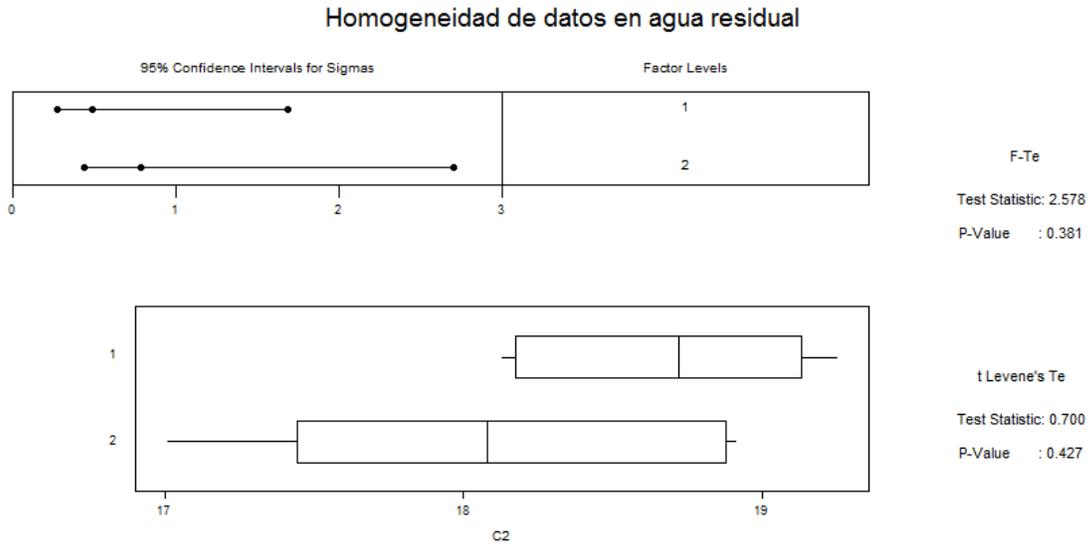


Figura 12. Consistencia de resultados en agua potable según Prueba de Anderson-Darling Normality Test

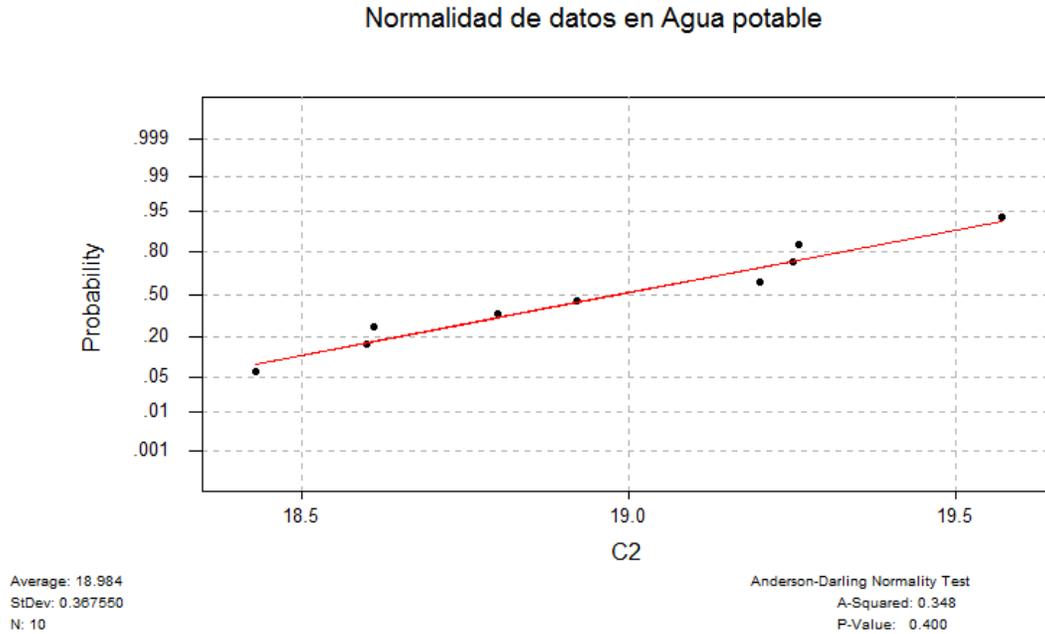


Figura 13. Consistencia de resultados en agua residual según Prueba de Barlett Test.

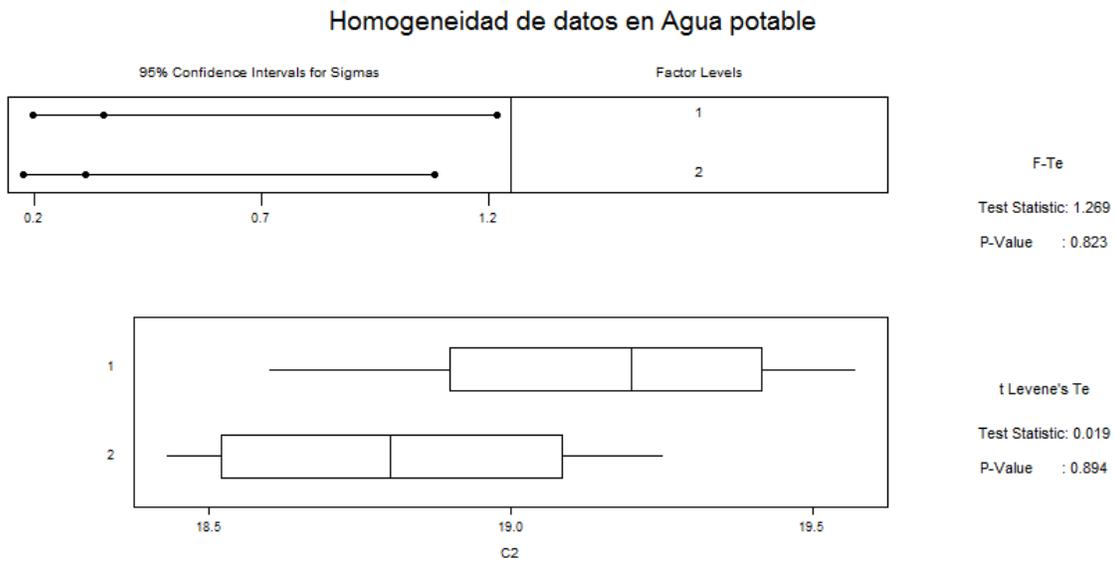


Tabla 22. P-value encontrados en las diferentes matrices según Prueba de Anderson-Darling Normality Test en agua potable.

	Grafico N°01	Grafico N°03	Gráfico N° 05
p-Value encontrado	0.757	0.409	0.400

Se puede concluir que el p- value calculado es mayor que el valor límite 0.05, por lo tanto los datos para los productos de Agua potable, Agua Superficial y Agua residual se ajustan a una distribución normal.

Tabla 23. P-value encontrados en las diferentes matrices según Prueba de Barlett Test.

	Grafico N°02	Grafico N°04	Gráfico N° 06
p-Value encontrado	0.900	0.381	0.823

Conclusión: Como p-value calculado en las diferentes matrices es mayor que el valor límite 0.05, se concluye que existe Normalidad y Homogeneidad de varianzas en todos los resultados evaluados.

Tabla 24. Precisión en diferentes matrices evaluadas

Matriz	Agua superficial		Agua residual		Agua potable	
	EPA1664	AG1.7	EPA1664	AG1.7	EPA1664	AG1.7
N° REPLICAS						
1	18.58	19.02	18.08	19.25	18.61	19.57
2	18.41	19.89	18.85	19.01	18.80	19.20
3	18.67	19.40	18.91	18.13	18.43	18.60
4	18.26	19.83	17.01	18.72	18.92	19.26
5	19.15	19.35	17.88	18.22	19.25	19.20

ESCRUTINIO DE RESULTADOS PARA DETERMINAR VALORES ERRATICOS O ATÍPICOS

Tabla 25. Evaluación de inconsistencia de resultados mediante prueba de Mandel (h: MANDEL)

Método	Agua Superficial	Agua Residual	Agua Potable	h- Mandel 5%
EPA1664	0.3557	-1.1292	0.7736	1.15
AG1.7	0.9264	-1.0601	0.1337	1.15

Tabla 26. Evaluación de inconsistencia de resultados mediante prueba de Mandel (k: MANDEL)

Método	Agua Superficial	Agua Residual	Agua Potable	K - Mandel 5%
EPA1664	0.8045	1.3425	0.7418	1.40
AG1.7	0.8938	1.2027	0.8686	1.40

Según la evaluación estadística de h y k de Mandel los datos obtenidos por las metodologías evaluadas son consistentes.

NORMALIDAD Y HOMOGENEIDAD DE LOS DATOS

NORMALIDAD DE DATOS

Una forma de comprobar si los datos generados siguen una distribución Normal, es empleando la Prueba de Anderson-Darling Normality Test, esta prueba se aplica a datos provenientes de una muestra aleatoria, empleando los residuales de los datos.

HIPOTESIS:

Hipótesis Nula:

Ho. La muestra aleatoria tiene una distribución normal.

Hipótesis Alternativa:

Ha. La muestra aleatoria no tiene una distribución normal.

TEST ESTADISTICO

Prueba de Anderson-Darling Normality Test

REGLA DE DECISION

Se acepta Ho si $P_value > 0.05$ para un nivel de significancia de 0.05

HOMOGENEIDAD DE VARIANZAS

Técnica grafica de homogeneidad .

Esta técnica se emplea para determinar el test estadístico de Barlett y p-value gráficamente.

HIPOTESIS

Hipótesis Nula: H_0 : Existe homogeneidad de varianzas

Hipótesis Alternativa: H_a : Al menos una varianza es diferente de los demás

REGLA DE DECISION

Se acepta H_0 si X^2 calculado $<$ X^2 tabla para un nivel de significancia de 0.05

De acuerdo a los gráficos de la homogeneidad se tiene:

Figura 14. Consistencia de resultados en agua superficial según Prueba de Anderson-Darling Normality Test

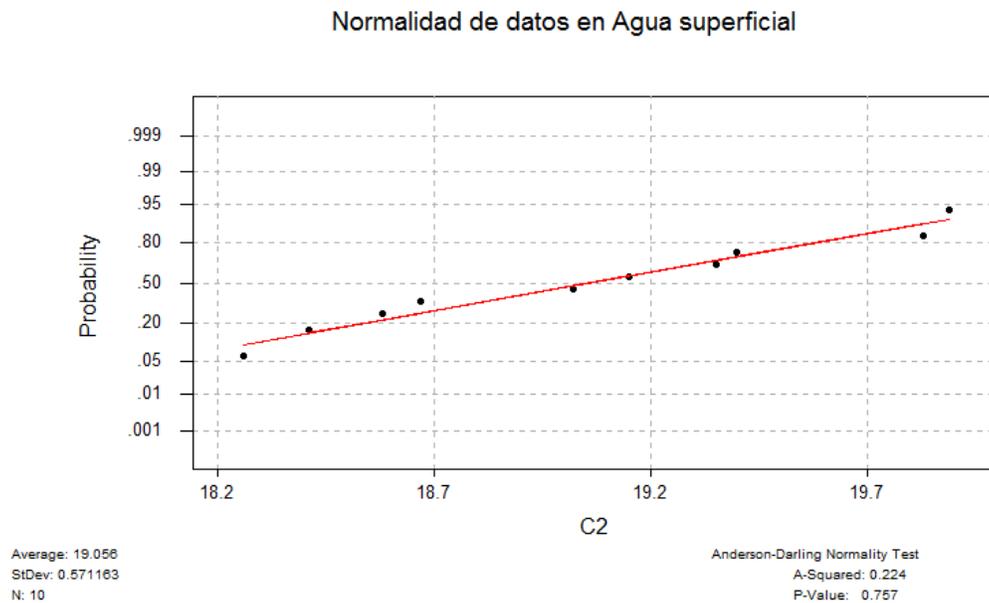


Figura 15. Consistencia de resultados en agua superficial según Prueba de Barlett Test.

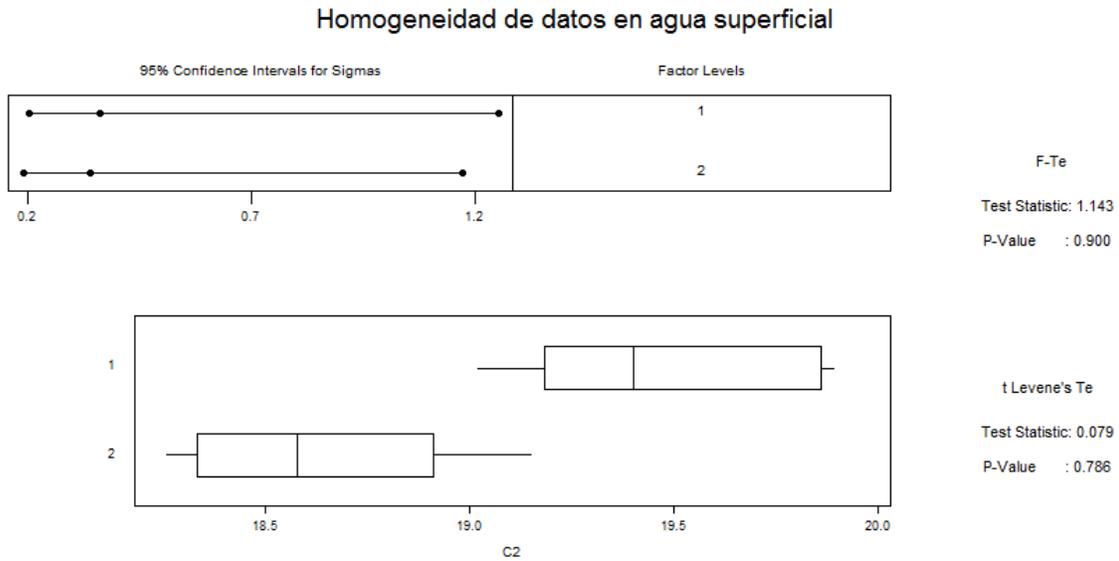


Figura 16. Consistencia de resultados en agua residual según Prueba de Anderson-Darling Normality Test

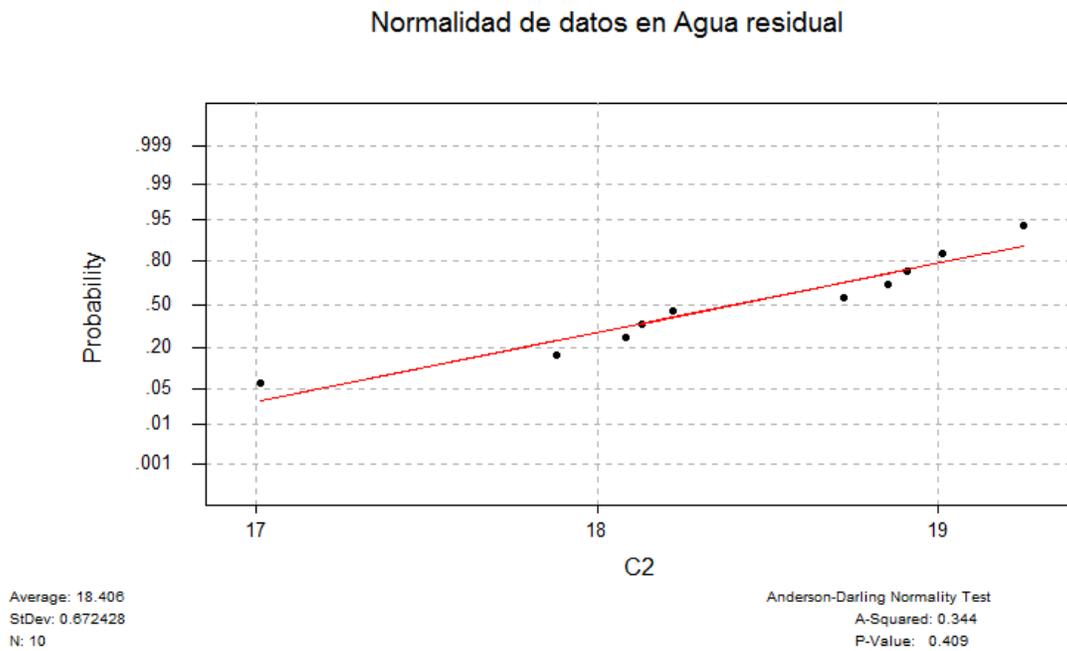


Figura 17. Consistencia de resultados en agua residual según Prueba de Barlett Test.

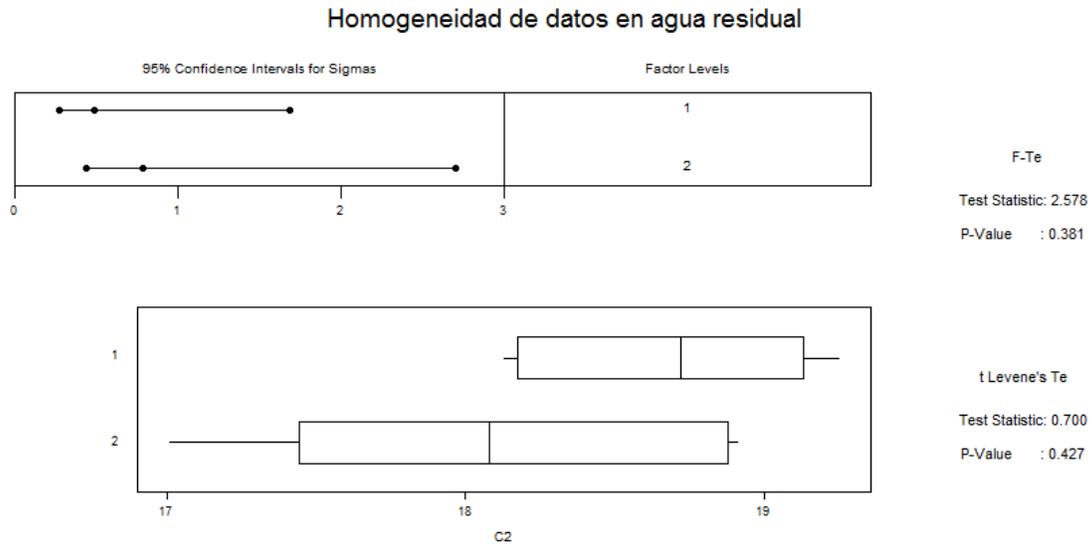


Figura 18. Consistencia de resultados en agua potable según Prueba de Anderson-Darling Normality Test

Normalidad de datos en Agua potable

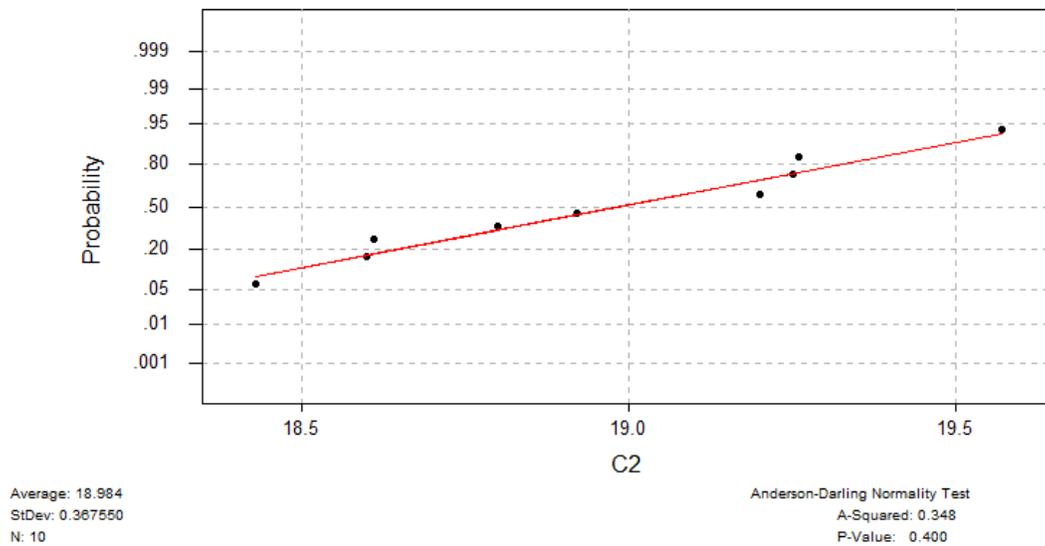


Figura 19. Consistencia de resultados en agua residual según Prueba de Barlett Test.

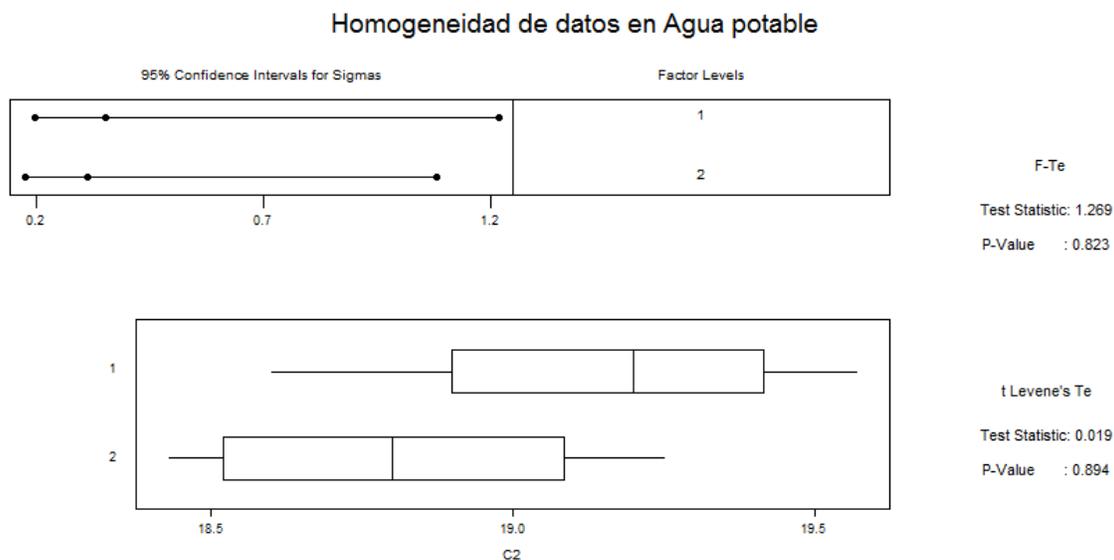


Tabla 27. P-value encontrados en las diferentes matrices según Prueba de Anderson-Darling Normality Test en agua potable.

	Grafico N°01	Grafico N°03	Gráfico N° 05
p-Value encontrado	0.757	0.409	0.400

Se puede concluir que el p- value calculado es mayor que el valor límite 0.05, por lo tanto los datos para los productos de Agua potable, Agua Superficial y Agua residual se ajustan a una distribución normal.

Tabla 28. P-value encontrados en las diferentes matrices según Prueba de Barlett Test.

	Grafico N°02	Grafico N°04	Gráfico N° 06
p-Value encontrado	0.900	0.381	0.823

Conclusión: Como p-value calculado en las diferentes matrices es mayor que el valor límite 0.05, se concluye que existe Normalidad y Homogeneidad de varianzas en todos los resultados evaluados.

Figura 20. Materiales utilizados para el proceso de extracción

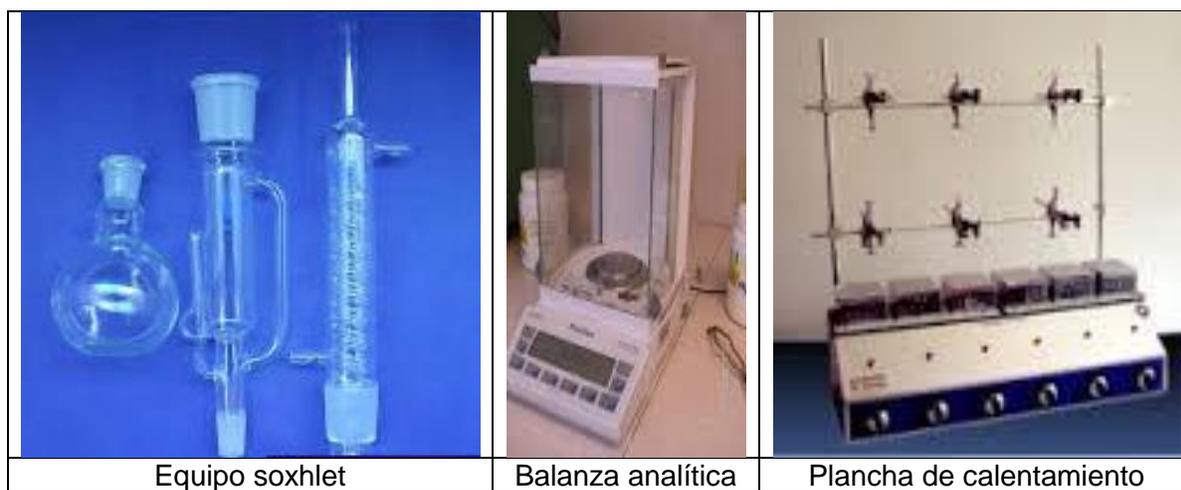


Figura 21. Proceso de Extracción y Pesado final

