

DESARROLLO DE UN MÉTODO DE TOMA AUTOMÁTICA DE MUESTRAS DE AGUAS RESIDUALES UTILIZANDO UN MUESTREADOR ROBÓTICO PORTÁTIL

DEVELOPMENT OF AN AUTOMATED WASTEWATER SAMPLING METHOD USING AN AUTOMATIC PORTABLE ROBOTIC SAMPLER

Lucía P. Rivadeneira¹ & Wendy J. Heredia Rojas²

Palabras Clave: Toma de muestra, Métodos automáticos, pH, Temperatura

Keywords: Sampling, Automated methods, pH, Temperature

RESUMEN

En este trabajo se ha desarrollado y validado un método de toma automática de muestras de aguas residuales, con el fin de optimizar el proceso de toma de muestra con un monitoreo continuo de pH y temperatura.

La validación fue realizada por comparación con un método manual validado y acreditado. Se tomaron muestras simultáneas tanto con el muestreador portátil Teledyne Iso 6712 como de manera manual y se realizaron monitoreos de pH y temperatura con ambos métodos.

En base a los resultados obtenidos, se concluye que el método automático desarrollado cumple con los criterios de validación establecidos, permite optimizar el proceso de toma de muestra y garantiza confiabilidad en los resultados obtenidos.

¹ Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Centro de Estudios Ambientales y Químicos (CESAQ), Quito Ecuador (luciapatriciarivadeneira@gmail.com)

² Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Escuela de Ciencias Químicas, Quito Ecuador

ABSTRACT

For the purposes of this study, an automated wastewater sampling method has been developed and validated in order to optimize the sampling procedure, including constant monitoring of pH and temperature.

This validation was undertaken by comparison with an accredited and validated manual method. Samples were taken simultaneously with the Teledyne Isco 6712 and manually pH and temperature were monitored in both an automated and manual manner.

Based on the obtained results, this study concludes that the automated method developed satisfies the established validation criteria, optimizing on this way the sampling procedure and ensuring the reliability of the results.

INTRODUCCIÓN

El objetivo de la toma de muestra es conocer y controlar las características físicas, químicas y biológicas del agua que puede ser utilizada por el ser humano para diversas finalidades o que pueda afectar negativamente los diversos cuerpos de aguas naturales o artificiales. (Mulki et al., 1998)

Existe una diferencia entre toma de muestra y muestreo, y es necesario establecerla.

Según la Entidad de Acreditación Nacional (ENAC), la toma de muestra es el proceso de obtención de la muestra a ensayar con el objetivo de asegurar la validez del resultado evitando errores debido a contamina-

ción, degradación, etc. de las muestras a ensayar. La toma de muestras por sí misma no permite extrapolar los resultados de la muestra al ítem muestreado (aquél del que se han tomado las muestras).

El muestreo es el proceso de obtención de la muestra a ensayar que permite garantizar su representatividad con respecto al ítem muestreado.

La actividad de muestreo requiere de un plan de muestreo en el que se identifican el tipo, número y localización de las muestras a tomar, una toma de muestras y, generalmente, de unos criterios de inferencia que permitan asignar valores al ítem

muestreado a partir de los resultados de las muestras. (ENAC, 2008)

En el Ecuador se utiliza la toma de muestra, ya que el muestreo aún no se encuentra regulado por ninguna legislación.

Con el fin de asegurar la confiabilidad de los resultados obtenidos en los análisis, es importante cerciorarse de que la toma de muestra haya sido realizada de la mejor manera, evitando cualquier fuente de error durante su realización.

Para reducir estos riesgos, es necesario contar con un plan de toma de muestra. Este plan consiste en seis factores a tomar en cuenta para su realización:

- Formulación de objetivos
- Toma de muestras representativas
- Adecuado manejo y preservación de las muestras
- Trazabilidad de las muestras
- Aseguramiento de la calidad de la toma de muestra
- Análisis in situ apropiado (City of Greeley Industrial Pretreatment Program, s/f)³

³ <http://greeleygov.com/water/documents/proper-sampling.pdf>

El realizar este plan y atenerse a él garantizará resultados precisos en los análisis.

El objetivo de esta investigación fue la validación de un método de toma automática de muestra y también la validación de un método de monitoreo automático de pH y temperatura. Para validar este método se realizó una comparación, confrontando los valores obtenidos con el método automático y los valores obtenidos con el método manual, siendo este último, el método de referencia para la validación.

La medición de la temperatura es utilizada para cálculos de alcalinidad, en estudios de saturación y estabilidad con respecto al carbonato de calcio, en el cálculo de salinidad, y en otras operaciones de laboratorio.

La medición del pH es una de las pruebas más utilizadas en el control de procesos de aguas residuales. Para esta medición se utiliza el método potenciométrico utilizando un electrodo estándar de vidrio y un electrodo de referencia. (Baird et al., 2012)

El acelerado incremento de la industria y la explotación desmedida de los

recursos naturales, hacen que cada día los problemas ambientales sean más complejos y requieran la búsqueda de soluciones eficaces e inmediatas. Una de las áreas que más apoya al análisis ambiental en el monitoreo de procesos de sistemas ambientales, es la instrumentación mediante sistemas electrónicos y computarizados, la cual permite monitorear y controlar las variables involucradas en estos procesos. (Hernández & Gómez, s/f)

La utilización de técnicas automatizadas de toma de muestra es cada vez mayor debido a sus múltiples ventajas, como son versatilidad y confiabilidad, facilidad para realizar toma de muestras con mayor frecuencia, reducción de errores humanos que ocurren en la toma manual de muestra, entre otras. (Environmental Protection Agency, 1982)⁴

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la realización de este trabajo se utilizaron los siguientes equipos:

- Equipo Muestreador Portátil Tedyne Isco 6712
- Sonda SDI 12 para pH y temperatura
- phmetro con termocupla

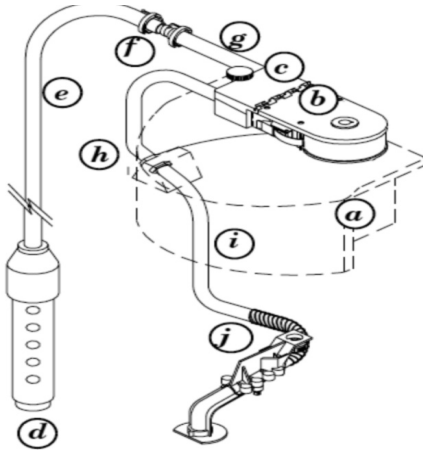
Antes de introducir un nuevo método para ser usado en el laboratorio, debe confirmarse que éste es apto para cumplir con el fin previsto. (Rosas & Cortés, 2009)⁵

Los parámetros de validación fueron seleccionados según la norma ISO 17025. Los objetivos establecidos para este trabajo fueron:

- Precisión de repetibilidad: Obtener un coeficiente de variación (CV) en condiciones de repetibilidad menor o igual a 10%
- Precisión de reproducibilidad: Obtener un coeficiente de variación en condiciones de reproducibilidad menor o igual a 10%
- Exactitud: Determinar la correlación lineal entre el valor del método y el valor de referencia con un coeficiente de correlación igual o mayor a 0,90. Obtener un porcentaje de error menor o igual al 10%
- Robustez: Obtener un error menor o igual a 10%.

⁴ <http://nepis.epa.gov>

⁵ http://www.ema.org.mx/descargas/ema_se



- a. Panel de control
- b. Bomba peristáltica
- c. Detector de líquidos
- d. Filtro
- e. Línea de Succión
- f. Acople de acero inoxidable
- g. La manguera de la bomba
- h. Divisor
- i. Manguera de descarga
- j. Brazo distribuidor

Fuente: Manual de Operación de Automuestreador Portátil Teledyne Isco 6712⁶

Figura 1
Diagrama del Automuestreador

La validación del método fue desarrollada en tres empresas, las cuales tenían como principal función el faenamiento de aves y elaboración de productos comestibles. Su principal descarga en las aguas residuales era materia orgánica.

La toma de muestras fue realizada cerca de los vertederos. En las tres empresas se realizaron tomas de muestras cada hora durante la jornada de ocho horas de funcionamiento de las plantas por tres días en cada una.

Se realizaron tomas automáticas y manuales de 500 ml cada alícuota

cada hora. A la vez se realizaron monitoreos de pH y temperatura. Los monitoreos automáticos fueron realizados cada diez minutos y los manuales; cada hora, tal como está acreditado y validado el método manual.

Se realizaron análisis de DQO y aceites y grasas de una de las tres empresas para determinar si existió contaminación cruzada en las muestras tomadas por el equipo. Para este fin las muestras fueron homogenizadas al cabo de las ocho horas y se tomaron 250 mL de muestra en un frasco de vidrio ámbar, esta fue pre-

⁶ <http://www.isco.com/pcfiles/PartPDF/SL000004/UP0014YE.pdf#page=3&zoom=auto,0,509>

servada con H₂SO₄ y enviada al laboratorio para posterior análisis.

Para el análisis estadístico se evaluó la exactitud de los resultados mediante la comparación de los valores obtenidos por el equipo con los valores de referencia (método manual). Se realizó la prueba t de student para comprobar si existían diferencias entre las medias de ambos métodos. Se calculó también el porcentaje de error.

El porcentaje de recuperación se calcula mediante la ecuación:

$$\% \text{Recuperación} = \frac{X_{\text{obtenido}}}{X_{\text{esperado}}} \times 100$$

donde,

*X*_{obtenido} es el resultado obtenido

*X*_{esperado} es el valor teórico del mismo

Si %Recuperación > 100 entonces,

$$\% \text{Error} = \% \text{Recuperación} - 100$$

Si %Recuperación < 100 entonces,

$$\% \text{Error} = 100 - \% \text{Recuperación}$$

El porcentaje de repetibilidad expresado como coeficiente de variación fue calculado y también el porcentaje de reproducibilidad.

$$\text{C.V.}(\%) = \frac{S}{\bar{X}} \times 100$$

Donde S es la desviación estándar y X, la media de los datos.

Se obtuvo la correlación lineal entre los valores del equipo y los valores manuales de las dos variables, mediante la ecuación:

$$r_k = \frac{\sum_{i=1}^{N-k} (x_i - \bar{x}) \cdot (y_{i+k} - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{N-k} (x_i - \bar{x})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=k+1}^N (y_i - \bar{y})^2}}$$

Donde,

r coeficiente de correlación lineal

x_j valor individual de referencia

\bar{x} la media de valores de referencia

y_j valor individual obtenido con el método

\bar{y} la media de los valores del método

Se observó la robustez del equipo mediante el cálculo del error de los resultados obtenidos en análisis de DQO y aceites y grasas.

RESULTADOS

Se leyeron aproximadamente 44 datos por día de pH y temperatura durante los tres días en cada empresa.

La reproducibilidad y la repetibilidad representan la precisión del método. Para la obtención de los valores de CV se realizó el cálculo de la media aritmética de los valores de pH y temperatura obtenidos por el automuestreador durante las ocho horas de cada día. Como valor de referencia se tomaron las medias aritméticas

de los valores de pH y temperatura obtenidos de manera manual.

En la Tabla 1 se presenta el resumen de los resultados obtenidos de repetibilidad y reproducibilidad y porcentaje de recuperación de las tres empresas para la medición de pH. La precisión de repetibilidad del método es el valor mayor de CV del grupo igual que el porcentaje de reproducibilidad. El porcentaje de recuperación es la media de los tres valores.

Tabla 1. Repetibilidad y Reproducibilidad del método para la determinación de pH

Media de tres días de pH en las tres empresas	Repetibilidad	Reproducibilidad	Recuperación %	n
8.05	3,80%	4,83%	102,06	24
6.14	4,06%	4,65%	97,38	24
7.23	2,40%	4,55%	102,38	24

Se observa que los valores de los parámetros son menores al 10% que ha sido el objetivo establecido.

La Figura 2 es la correlación lineal que permite observar la concordancia entre los resultados del monitoreo automático y el monitoreo manual para el monitoreo de pH.

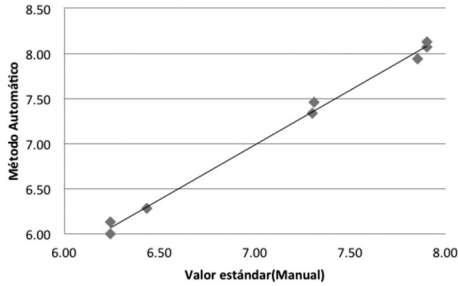


Figura 2. Correlación entre los valores de pH monitoreados con el método automático y manual

El valor para r como objetivo fijado es mayor a 0,90, por tanto se encuentra dentro del límite establecido. En la Tabla 2 se muestran los resultados para la prueba t de student,

donde se observa que el t calculado es menor que el t tabulado, por tanto se acepta la hipótesis nula que dice que las medias son estadísticamente iguales.

Tabla 2. Prueba t para medias de dos muestras emparejadas para medidas de pH

	Estándar Ref.	Valor método
Media	7,09	7,15
Observaciones	71	71
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	70	
Estadístico t (calculado)	1,60	
Valor Crítico de t (tabulado)	1,99	

La Tabla 3 resume las mediciones de temperatura en las tres empresas en

las que se validó el método

Tabla 3. Repetibilidad y Reproducibilidad del Método para la medición de temperatura

Media de tres días de T (°C) en las tres empresas	Repetibilidad	Reproducibilidad	Recuperación %	n
17.65	4,57%	4,93%	99,69	24
18.96	6,16%	6,49%	98,07	24
19.62	9,15%	11,96%	99,14	24

Se puede observar que la repetibilidad está dentro del valor fijado, por el contrario, el valor de reproducibilidad se encuentra fuera de los límites. Es importante observar que este valor elevado se debe a las fluctuaciones de la temperatura del tercer día de la tercera empresa. Los valores de temperatura tienen una variación muy grande por lo que la desviación estándar es grande también, razón por la cual el valor de CV aumenta. Pero al ver el valor del porcentaje de recuperación, se observa que es cercano a 100%, y también las medias de ambos métodos son similares, por lo que podemos decir que este valor elevado no se debe al método de me-

dicción, sino a la variabilidad que existió en los valores ese día. Durante la puesta a punto del método, se obtuvieron valores de temperatura que al confrontar con el método manual no presentaban una gran concordancia, por lo cual se decidió cambiar la manera de medir la temperatura y los valores obtenidos presentaron una mayor concordancia entre sí. En la Fig. 3 se muestra la baja correlación entre los dos métodos.

La figura 4 muestra la mayor concordancia que se consiguió con la medición de temperatura durante la validación.

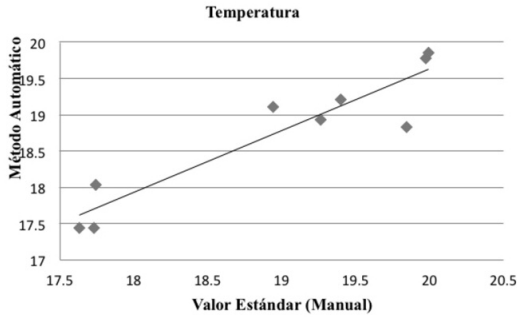


Figura 3. Correlación entre los valores de Temperatura tomados de manera automática y manual en la puesta a punto.

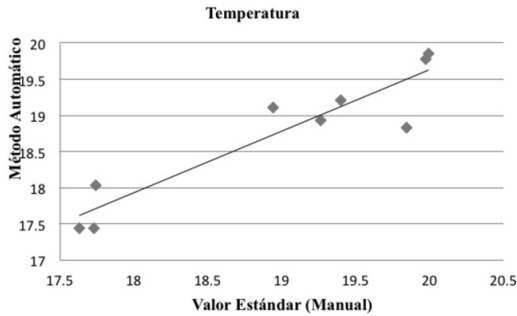


Figura 4. Correlación entre los valores de Temperatura monitoreados con el método automático y manual

Se puede observar que se obtuvo una mejor correlación lineal, que es mayor a 0,90, valor del objetivo fijado al inicio de este trabajo.

En la Tabla 4 se encuentra la prueba de t de student para el método de medición de temperatura. El resultado es que las medias de los dos métodos son estadísticamente iguales.

**Tabla 4. Prueba t de student para medias de dos muestras
emparejadas para medidas de temperatura**

	Estándar Ref.	Valor método
Media	18,8	18,74
Observaciones	71	71
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	70	
Estadístico t (calculado)	0,68	
Valor Crítico de t (tabulado)	1,99	

Al quedar las botellas del automuestreador abiertas durante todo el proceso de toma de muestra, a pesar de que el lugar donde son almacenadas permanece cerrado, existía la duda de si al no cerrar herméticamente las botellas, ni llenarlas completamente,

podría ocurrir un cambio en el valor del DQO. Al comparar los valores de los resultados tanto manuales como automáticos, se encuentra que los valores de error se encuentran bajo el 10%, es decir dentro de los límites establecidos.

Tabla 5. Porcentaje de error en DQO

DQO				
Día	Equipo	St. Ref	% Recup.	Error %
1	77	79	97.47	2.53
2	58	55	105.45	5.45
3	59	64	92.19	7.81

De la misma forma, se hicieron pruebas de aceites y grasas para probar si

existían interferencias en este parámetro, pero los resultados salieron

por debajo del límite de detección, mayor interferencia. por lo cual se puede decir que no hay

**Tabla 6. Porcentaje de error en pruebas adicionales.
Aceites y Grasas**

ACEITES Y GRASAS		
Día	Equipo mg/L	St. Ref (manual) mg/L
1	<1	<1
2	<1	<1
3	<1	<1

DISCUSIÓN

El método de toma automática de muestras está siendo cada vez más utilizado en el país y en el mundo debido a las ventajas que presenta.

En el Municipio del Distrito Metropolitano de Quito, este automuestreador portátil es muy utilizado para monitorear y tomar muestras de aguas servidas y aguas de acequia para control.

Existen estudios realizados en Chile en los cuales mencionan ventajas como:

- Reducción de los riesgos de fallas humanas
- Monitoreo continuo de pH y temperatura
- Obtención de muestras constantemente
- Mayor precisión en la toma de muestra
- Optimización del proceso de toma de muestra
- Uso mínimo de mano de obra

CONCLUSIONES

El método desarrollado para la toma automática de muestras de aguas residuales presenta ventajas sobre el método manual, ya que con éste se evitan errores humanos, optimiza el tiempo de los técnicos de toma de muestra y proporciona muestras representativas y confiables.

El método de monitoreo de pH y temperatura demuestra que es un método preciso, ya que los valores de repetibilidad y reproducibilidad se encuentran por debajo del 10% que es el límite que ha sido establecido.

Los valores de error del método de monitoreo de pH y temperatura son

menores al 10%, es decir, están por debajo del límite establecido. De la misma forma, con la prueba t de student se comprobó que las medias de los resultados obtenidos son estadísticamente iguales entre sí. Por otro lado, la correlación lineal realizada es mayor a 0,90, valor que se encuentra dentro de los límites fijados. En base al análisis de los resultados obtenidos, se concluye que el método es exacto.

Con fundamento en los criterios de validación establecidos, se deduce que es un método confiable para su utilización.

LITERATURA CITADA

- Baird, R., Eaton, A., Clesceri, L. & Rice, E., (2012), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, 22 ed., Washington.
- City of Greeley Industrial Pretreatment Program. (s/f), Colorado, <http://greeleygov.com/water/documents/probersampling.pdf>
- ENAC, (2008), *Laboratorio de Ensayo: Acreditación de muestreo y toma de muestra*.
- Environmental Monitoring and Support Laboratory, (1982) Environmental Protection Agency, Handbook for Sampling and Sample Preservation for water and wastewater. <http://nepis.epa.gov>
- Hernández, C. y Gómez, V., (s/f), *La Instrumentación, una alternativa para el monitoreo y control de la calidad del agua y del aire*, Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., Chihuahua.
- Mulki, M., Yáñez, O, Jaramillo, M., Jácome, A., Leiva, E. & Jaramillo, P., (1998), *Manual para muestreo de aguas y sedimentos*, Quito, s.n.
- Norma Internacional ISO/TEC 17025, (2005), *Requisitos Generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración*, 2da edición.
- Rosas, E. y Cortés, R., (2009), *Validación con base en los criterios de aplicación de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2006 en mediciones químicas y físicas*, http://www.ema.org.mx/descargas/ema_semac09/11_junio/12aplicacion17025_11junio.pdf.
- Teledyne Isco, (2001), *6712 Portable Samplers, Installation and Operation guide*, Teledyne Isco Inc, <http://www.isco.com/pcfiles/PartPDF/SL000004/UP0014YE.pdf#page=3&zoom=auto,0,509>