

**UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS**

**FACULTAD DE TECNOLOGÍA**

**CARRERA DE QUÍMICA INDUSTRIAL**



**PRODUCCIÓN DE AGUA RESIDUAL SINTÉTICA COMO  
CANDIDATO A MATERIAL DE REFERENCIA EN LOS  
PARÁMETROS DE pH, SÓLIDOS SUSPENDIDOS  
TOTALES Y DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO.**

*Proyecto de Grado presentado para la obtención del grado de Licenciatura*

**POR: PAOLA ANDREA AVENDAÑO RIVERA**

**TUTORA: LIC. GRACIELA ESPINOZA**

**LA PAZ – BOLIVIA**

**Febrero, 2018**

**UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS**  
**FACULTAD DE TECNOLOGÍA**  
**CARRERA DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

**Proyecto de grado:**

Producción de Agua residual sintética como candidato a material de referencia en los parámetros de pH, Sólidos Suspendidos Totales y Demanda Química de Oxígeno.

**Presentada por:** Univ. Paola Andrea Avendaño Rivera

Para optar por el grado académico de *Licenciatura en Química Industrial*

Directora de la carrera de Química Industrial: Lic. Graciela Espinoza

Tutora: Lic. Graciela Espinoza

Tribunal: Dra. Nicolasa Vino Nina

Tribunal: Lic. Rafael López Berzain

Tribunal: MSc. Lic. Osvaldo Valenzuela

## **DEDICATORIA**

Dedico este proyecto a Dios, a mis papás, hermanas y a ti Paola, a solo un paso de una nueva etapa. ¡ Lo logramos..! ☺

El aprendizaje, dedicación, tiempo, desveladas, alegrías, tristezas, sacrificios, aventuras y todas las experiencias vividas durante mi etapa universitaria, plasmados en este trabajo. Gracias, muchas gracias.

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, por darme un día más de vida, por permitirme conocer personas que me motivaron a continuar, a pesar de cuan mal pueda parecer la situación.

A mis padres por los valores inculcados, las enseñanzas, la paciencia y por sobre todo el amor y apoyo incondicional.

A mis hermanas, quienes confiaron en mí, que supieron aconsejarme y apoyarme cuando más lo necesitaba.

A los docentes de mi carrera, por todas las enseñanzas recibidas, especialmente a la Lic. Graciela Espinoza, mi tutora para este proyecto, la orientación, paciencia, y correcciones realizadas ayudaron a concluir este trabajo.

A mi tribunal: Lic. Nicolasa VINO Nina, Lic. Rafael López Berzaín, Lic. Osvaldo Valenzuela, por su apoyo en la revisión de este trabajo, su enseñanza y dedicación como docentes sea retribuida con profesionales de renombre en la sociedad.

A la institución de Metrología de nuestro país, IBMETRO, gracias por darme la oportunidad de concluir esta etapa de mi vida y empezar una nueva en su institución, un agradecimiento especial a la Lic. Mabel Delgado, por todo el apoyo recibido, la paciencia y motivación, un ejemplo a seguir.

A mis mejores amig@s que de una u otra forma, buena o mala me motivaron a concluir este proyecto, a pesar de mis cambios de humor y terquedad supieron impulsarme.

## TABLA DE CONTENIDO

<b>RESUMEN.....</b>	<b>11</b>
<b>CAPITULO 1.....</b>	<b>12</b>
<b>1. ASPECTOS GENERALES .....</b>	<b>12</b>
1.1. ANTECEDENTES.....	13
1.1.1. METROLOGÍA .....	13
1.1.2. METROLOGÍA EN BOLIVIA .....	15
<b>CAPITULO 2.....</b>	<b>26</b>
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	26
2.1. JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO.....	27
2.2. OBJETIVOS .....	28
2.2.1. OBJETIVO GENERAL .....	28
2.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	28
2.3. ALCANCE.....	28
<b>CAPITULO 3.....</b>	<b>29</b>
3. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL .....	29
3.1. AGUAS RESIDUALES.....	29
3.2. SITUACIÓN DEL PAÍS REFERENTE AL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES .....	31
3.3. LEGISLACIÓN EN MATERIA DE CONTAMINACIÓN HÍDRICA EN BOLIVIA ..	35
3.4. MATERIAL DE REFERENCIA .....	38
3.4.1. CLASIFICACIÓN DE MATERIAL DE REFERENCIA .....	39
3.4.2. USO DE MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS .....	40
3.4.3. REQUISITOS PARA PRODUCCIÓN Y/O CERTIFICACIÓN DE MATERIAL DE REFERENCIA .....	41
3.4.4. CARACTERIZACIÓN .....	44
3.4.5. HOMOGENEIDAD .....	45

3.4.6.	ESTABILIDAD.....	45
3.5.	MATERIAL DE REFERENCIA EN AGUA RESIDUAL.....	46
3.5.1.	REQUERIMIENTOS PARA CONSERVACIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS DE AGUA RESIDUAL.....	49
<b>CAPÍTULO IV.....</b>		<b>50</b>
4.	MARCO METODOLÓGICO.....	50
4.1.	PLANIFICACIÓN DE LA PREPARACIÓN.....	50
4.1.1.	PREPARACIÓN DEL CANDIDATO A MATERIAL DE REFERENCIA.....	50
4.2.	PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA CARACTERIZACIÓN.....	57
4.2.1.	LOGÍSTICA DE ENVÍO DE ÍTEMS CANDIDATOS A MATERIAL DE REFERENCIA .....	59
4.2.2.	PRESENTACIÓN DE RESULTADOS.....	60
4.2.3.	MEDICIÓN DE pH.....	60
4.2.4.	MEDICIÓN DE SÓLIDOS TOTALES SUSPENDIDOS .....	60
4.2.5.	MEDICIÓN DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO .....	61
4.2.6.	HOMOGENEIDAD .....	61
4.2.7.	ESTABILIDAD.....	62
<b>CAPÍTULO V.....</b>		<b>63</b>
5.	DISCUSIÓN DE DATOS Y RESULTADOS .....	63
5.1.	ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	63
5.3.	RESULTADOS OBTENIDOS EN SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES.....	78
5.4.	RESULTADOS OBTENIDOS EN DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO). 89	
6.	CONCLUSIONES .....	101
7.	RECOMENDACIONES .....	102
BIBLIOGRAFÍA .....		103
ANEXOS .....		107

## ÍNDICE DE TABLAS

- Tabla 1. Material de referencia Certificado ofertado por IBMETRO
- Tabla 2. Límites permisibles parámetros físico químicos, ley 133
- Tabla 3. Composición del sustrato sintético obtenido
- Tabla 4. Técnicas adecuadas de conservación, preservación y almacenamiento de la muestra
- Tabla 6. Reactivos utilizados
- Tabla 7. Insumos utilizados
- Tabla 8. pH y conductividad del agua utilizada
- Tabla 9. Características Balanzas Analíticas
- Tabla 10. Características Agitador
- Tabla 11. Laboratorios que apoyaron con la certificación
- Tabla 12. Métodos de medición utilizados para pH
- Tabla 13. Métodos de medición utilizados para Sólidos Suspendidos Totales
- Tabla 14. Métodos de medición utilizados para Demanda Química de Oxígeno
- Tabla 15. Métodos análisis de consenso
- Tabla 16. Criterios de análisis de valores de consenso
- Tabla 17. Comparación entre estimadores recomendados por la ISO 13528:20015
- Tabla 18. Reporte de resultados de pH
- Tabla 19. Mediciones de Homogeneidad pH
- Tabla 20. Análisis de resultados homogeneidad parámetro pH
- Tabla 21. Análisis de estabilidad parámetro pH

- Tabla 22. Análisis de resultados estabilidad parámetro pH
- Tabla 23. Valores certificados del Material de Referencia parámetro pH
- Tabla 24. Reporte de resultados Solidos Suspendidos Totales (SST)
- Tabla 25. Mediciones de Homogeneidad Sólidos Suspendidos Totales
- Tabla 26. Análisis de resultados homogeneidad parámetro SST
- Tabla 27. Mediciones estabilidad SST
- Tabla 28. Análisis de resultados estabilidad parámetro SST
- Tabla 29. Valores certificados del Material de Referencia parámetro SST
- Tabla 30. Reporte de resultados Demanda Química de Oxígeno DQO
- Tabla 31. Mediciones de Homogeneidad DQO
- Tabla 32. Análisis de resultados homogeneidad parámetro DQO
- Tabla 33. Mediciones estabilidad DQO
- Tabla 34. Análisis de resultados estabilidad parámetro DQO
- Tabla 35. Valores certificados del Material de Referencia parámetro DQO
- Tabla 36. Características del material de referencia en agua residual



## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura. 1 Cadena de trazabilidad
- Figura. 2 Croquis de ubicación Instituto Boliviano de Metrología - IBMETRO
- Figura. 3 Instalaciones de IBMETRO
- Figura. 4 Portal Pagina web IBMETRO
- Figura. 5 Frontis Laboratorio de Química – IBMETRO
- Figura. 6 Laboratorio Electroquímica - IBMETRO
- Figura. 7 Laboratorio Inorgánica – IBMETRO
- Figura. 8 Sala de balanzas -IBMETRO
- Figura. 9 Parte del material de referencia ofertado por IBMETRO
- Figura. 10 Material de referencia certificado soluciones buffer
- Figura. 11 Descripción del uso de materiales de referencia y pruebas de aptitud y/o comparaciones interlaboratorios en el proceso analítico
- Figura. 12 Composición de las aguas residuales domésticas
- Figura. 13 Mapa de localización de centros de re uso de aguas
- Figura. 14 Proceso de producción y certificación de Material de Referencia (MR)
- Figura. 15 Ajuste previo a la pesada
- Figura. 16 Pesada de reactivos e insumos requeridos para la preparación del MR
- Figura. 17 Pesada de reactivos e insumos requeridos para la preparación del MR
- Figura. 18 Envasado del sustrato
- Figura. 19 Etiquetado del candidato a MR
- Figura. 20 Envío candidato MR
- Figura. 21 Reporte de resultados parámetro pH

- Figura. 22 Estabilidad parámetro pH
- Figura. 23 Reporte de resultados parámetro Sólidos Suspendido Totales (SST)
- Figura. 24 Estabilidad parámetro SST
- Figura. 25 Reporte de resultados parámetro Demanda Química de Oxígeno (DQO)
- Figura. 26 Estabilidad parámetro DQO

## RESUMEN

El tratamiento y control de aguas residuales se va convirtiendo en un tema de gran importancia en el país dado el incremento de índices de contaminación ambiental y los notables efectos del cambio climático; asimismo las exigencias a los laboratorios encargados de realizar los controles a esta matriz se van incrementando dado el impacto ambiental, la finalidad del presente proyecto es aportar a los laboratorios, que realizan mediciones en aguas residuales, herramientas necesarias para garantizar la obtención de resultados de medición confiables, siendo una de ellas un material de referencia que no implique tramites y tiempos largos de importación.

Con el objetivo de obtener un material de referencia para la determinación de pH, Sólidos Suspendidos Totales y la Demanda Química de Oxígeno en aguas residuales, se realizó la preparación y estudio de un pequeño lote de muestras, las cuales fueron, preparadas y sometidas a análisis en el Instituto Boliviano de Metrología, determinándose su homogeneidad y estabilidad. Estas muestras fueron evaluadas mediante estudio colaborativo y se corroboraron sus características de interés. El uso de muestras referencias se hace fundamental para la obtención de resultados confiables en los laboratorios de análisis físico-químico para las determinaciones analíticas de contaminantes, para ello el establecimiento de controles internos y externos. En el campo ambiental, en específico, los materiales de referencia son de gran utilidad en los procesos de validación de métodos analíticos, así como en el aseguramiento de la calidad de las mediciones realizadas en los laboratorios ambientales. Es necesario contar con métodos que ofrezcan resultados con precisión y veracidad, ya que éstos se usan con fines regulatorios o legales.

## **CAPITULO 1**

### **1. ASPECTOS GENERALES**

En la actualidad los laboratorios que trabajan con distintas matrices requieren de un vasto número de Materiales de Referencia (MR) en amplios y diversos parámetros, por lo que existe una creciente demanda de los mismos. La razón fundamental de su amplio uso se debe a la información que dan sobre el estado de la medición en laboratorios químicos, en comparaciones, además de dar trazabilidad, respecto a diferentes unidades del Sistema Internacional de Unidades (SI). Estas mediciones repercuten a su vez, en la toma de decisiones acertadas, ya sea para el control de un proceso de producción, para la compra de un determinado producto, para verificar el cumplimiento de alguna norma, o bien para lograr la aceptación de un producto o servicio tanto a nivel nacional como internacional.

Un gran número de decisiones se basan en información obtenida de mediciones, tanto cuantitativas como cualitativas, y que abarcan distintas áreas como ser:

- Monitoreo de procesos. Implica el control estadístico de técnicas empleadas en industrias para la inspección o control de calidad de productos o servicios. Esto puede incluir el aseguramiento de calidad de alimentos, suelos, aire y recursos hídricos en pos de la protección de la salud de las personas o el medio ambiente.
- Protección del consumidor. Establecer el cumplimiento y la homologación de especificaciones de un producto para poder exportarlo o importarlo y/o comercializar en el mercado.
- Desarrollo de nuevos materiales, en áreas tecnológicas emergentes como por ejemplo química y farmacéutica. Donde se deben establecer especificaciones y normativa respecto de productos y aspectos sobre el medio ambiente.

- Cumplimiento de tratados multilaterales y/o bilaterales. Establecer el cumplimiento de tratados, tanto de comercio como de protección al medio ambiente, a escala nacional, regional e internacional, para el intercambio de productos, reducción de emisiones y/o producción de compuestos contaminantes, con la finalidad de dar credibilidad al país.

### 1.1.ANTECEDENTES

Las mediciones juegan un importante papel en la vida diaria de las personas. Se encuentran en cualquiera de las actividades, desde la estimación a simple vista de una distancia, hasta un proceso de control o la investigación básica.

La Metrología es probablemente la ciencia más antigua del mundo y el conocimiento sobre su aplicación es una necesidad fundamental en la práctica de todas las profesiones con sustrato científico ya que la medición permite conocer de forma cuantitativa, las propiedades físicas y químicas de los objetos.

El progreso en la ciencia siempre ha estado íntimamente ligado a los avances en la capacidad de medición. Las mediciones son un medio para describir los fenómenos naturales en forma cuantitativa. Como dijo Mendeleev, *"la Ciencia comienza donde empieza la medición, no siendo posible la ciencia exacta en ausencia de mediciones"*<sup>1</sup>.

#### 1.1.1. METROLOGÍA <sup>2</sup>

La metrología es el campo del conocimiento relativo a las mediciones, siendo sus principales temas de estudio las unidades de medida y sus patrones, la

---

<sup>1</sup> Sistema internacional de Medidas CEM

<sup>2</sup> Vocabulario internacional de metrología VIM

medición, los instrumentos de medición y aquellas cualidades referidas a la ejecución de estas mediciones.

### 1.1.1.1. MEDICIÓN

Proceso que consiste en obtener experimentalmente uno o varios valores que pueden atribuirse razonablemente a una magnitud.

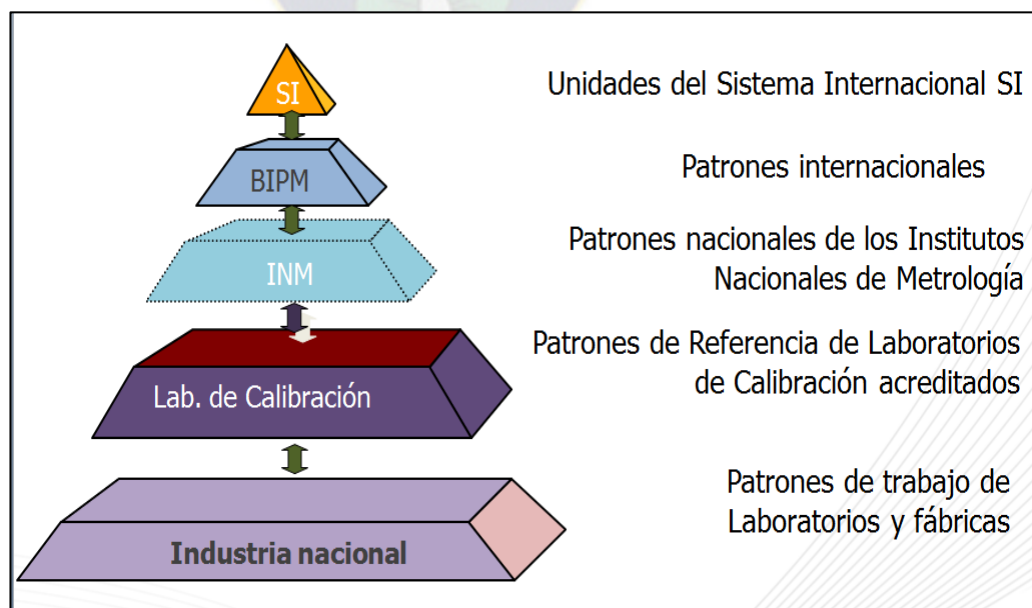
### 1.1.1.2. TRAZABILIDAD

Propiedad de un resultado de medida por la cual el resultado puede relacionarse con una referencia mediante una cadena ininterrumpida y documentada de calibraciones, cada una de las cuales contribuye a la incertidumbre de medida.

### 1.1.1.3. CADENA DE TRAZABILIDAD

Sucesión de patrones, material de referencia y calibraciones que relacionan un resultado de medida con una referencia.

**Figura. 1 Cadena de Trazabilidad**<sup>3</sup>



<sup>3</sup> Fuente Presentación área de Metrología Química IBMETRO

#### **1.1.1.4. INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN**

Parámetro, no negativo que caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a un mensurando, a partir de la información que se utiliza.

#### **1.1.1.5. PROCEDIMIENTO DE MEDIDA DE REFERENCIA**

Procedimiento de medida aceptado para producir resultados de medida apropiados para su uso previsto, para evaluar la veracidad de los valores medidos obtenidos a partir de otros procedimientos de medida, para magnitudes de la misma naturaleza, en una calibración o en la caracterización de materiales de referencia

#### **1.1.2. METROLOGÍA EN BOLIVIA**

Cada país cuenta con una institución encargada de Custodiar y mantener los patrones nacionales de medición, difundir el Sistema Internacional de unidades, para así también dar trazabilidad en las mediciones, en nuestro país la institución a cargo es el Instituto Boliviano de Metrología – IBMETRO dependiente del Ministerio de Desarrollo Productivo y Economía Plural, siendo la referencia nacional para todas las mediciones y efectuando trabajos conjuntos y coordinados con nuestros pares a nivel mundial.

### **1.1.2.1. INSTITUTO BOLIVIANO DE METROLOGÍA – IBMETRO**

El **Instituto Boliviano de Metrología (IBMETRO)**, es una institución pública desconcentrada con relación de dependencia del Ministerio de Desarrollo Productivo y Economía Plural.

El trabajo de IBMETRO, constituye un apoyo fundamental a las políticas gubernamentales para el desarrollo de una cultura de calidad, la defensa del consumidor, la protección del medio ambiente y el incremento de la productividad.

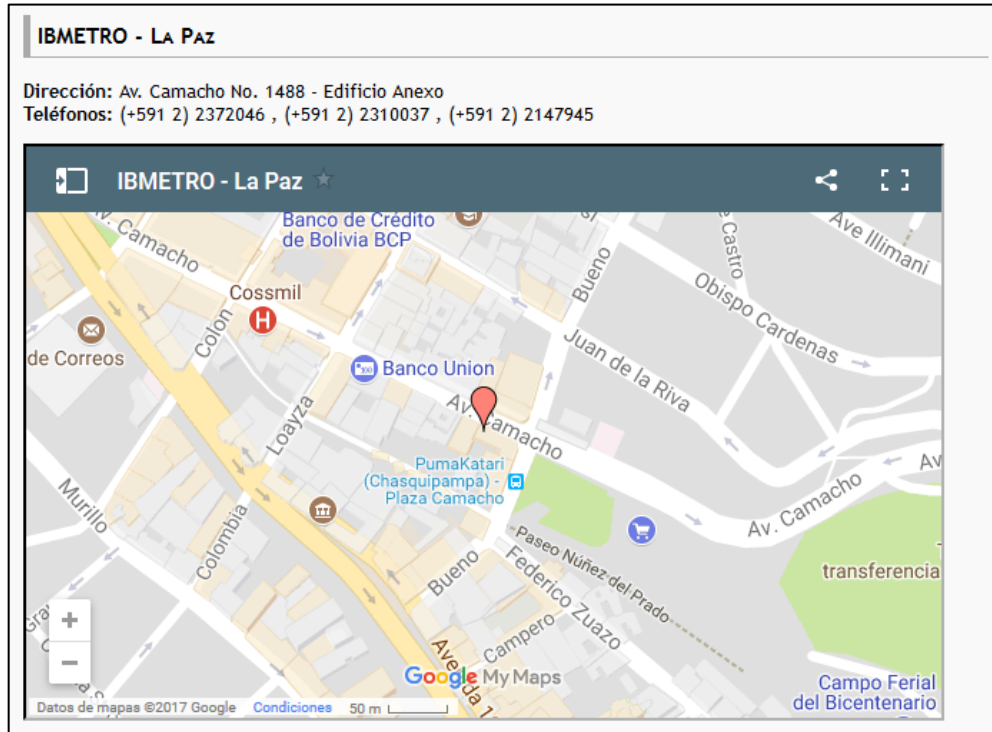
En el marco de sus competencias técnicas, IBMETRO se constituye en la máxima autoridad técnica en materia de Metrología en Bolivia, a través de la custodia y el mantenimiento de los patrones nacionales de medición y la diseminación de la exactitud de los mismos, mediante servicios metrológicos y de acreditación, con trazabilidad al Sistema Internacional de Unidades (SI).

IBMETRO fue creado en 1997 (D.S. 24498), para administrar el Servicio Metrológico Nacional (SERMETRO) - Ley Nacional de Metrología (D.L. 15380 de 1978).

Presta servicios de calibración, acreditación y verificación. Para el aseguramiento de la calidad de las mediciones tiene implementado un Sistema de Gestión de Calidad basado en ISO 17025 e ISO GUÍA 34, el mismo que ha sido reconocido internacionalmente por los organismos pares (Anexo 1).



**Figura. 2 Croquis de Ubicación IBMETRO**



**Figura. 3 Instalaciones de IBMETRO**



Entre sus objetivos institucionales están:

- Mantener su trazabilidad al Sistema Internacional de Unidades (SI), custodiando y manteniendo los patrones nacionales de medición.
- Apoyar el mejoramiento de las capacidades de medición de la industria, mediante servicios de calibración de la más alta exactitud en el país, además de brindar asesoría y asistencia técnica a la industria y el comercio nacional.
- Normar las actividades metroológicas en los Ámbitos legal, industrial y científico, para establecer un sistema nacional de mediciones, acorde con los lineamientos internacionales.

**Figura. 4 Portal Pagina web IBMETRO**



#### 1.1.2.1.1. DIRECCIONES TÉCNICAS DEL INSTITUTO BOLIVIANO DE METROLOGÍA

IBMETRO cuenta con las siguientes direcciones técnicas:

#### **1.1.2.1.2. TÉCNICA DE ACREDITACIÓN**

Tiene a su cargo la administración de los servicios de acreditación de organismos de evaluación de la conformidad (OEC). Es el organismo competente y con potestad en acreditaciones a nivel nacional.

Promueve la realización de actividades de verificación de la competencia técnica de laboratorios a través de ensayos de aptitud o comparaciones interlaboratorios basadas en normas internacionales, así como apoyar en el análisis y discusión de los informes y en la mejora de los aspectos técnicos de los laboratorios miembros participantes;

Establece y mantiene la comunicación y relación entre instituciones afines nacionales e internacionales, promoviendo el intercambio de información

#### **1.1.2.1.3. METROLOGÍA LEGAL**

Es la dirección responsable de realizar el control metrológico (aprobación de modelo, verificación inicial y verificación periódica) de instrumentos de medición envueltos en transacciones comerciales, la protección ambiental y la salud en transferencia de custodia y control de la cantidad declarada en productos pre-medidos, en el marco de la Ley Nacional de Metrología (D.L. 15380)

#### **1.1.2.1.4. METROLOGÍA INDUSTRIAL Y CIENTÍFICA**

Los Laboratorios de la Dirección de Metrología Industrial y Científica custodian los patrones nacionales de medición, con trazabilidad al Sistema Internacional de Unidades (SI). Prestan servicios metrológicos en magnitudes físicas y también en el área de química. Para el aseguramiento de la calidad de las mediciones tiene implementado un Sistema de Gestión de Calidad basado en ISO 17025 e ISO GUÍA 34.

#### 1.1.2.1.4.1. METROLOGÍA QUÍMICA

El laboratorio de Metrología Química, dependiente de la Dirección de METROLOGÍA Industrial y Científica – DMIC, continuamente viene trabajando en rondas de ensayos de aptitud, materiales de referencia, calibraciones y proyectos en los cuales el objetivo es satisfacer las necesidades metrológicas de los laboratorios de ensayo químico del país siempre atendiendo la necesidad de los sectores productivos.

El laboratorio organiza ensayos de aptitud desde el año 2010, en la matriz de agua trabaja en el marco del Programa “Fomento a la infraestructura de la calidad que apoya a las mediciones y ensayos en agua potable”, el cual se desarrolla entre el Instituto Boliviano de Metrología (IBMETRO) y el Instituto de Metrología de Alemania, el Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB).

Las EPSAS y laboratorio de ensayos enfocados en aguas fueron participando durante estos años para demostrar su competencia, asimismo proporcionarles herramientas para la evaluación de su desempeño en los ensayos rutinarios.

Un requisito general de la norma para la acreditación de laboratorios de ensayo y de calibración el cumplimiento del acápite 5.9 que indica lo siguiente: ...el laboratorio debe disponer de procedimientos de control de calidad para comprobar la validez de los ensayos y calibraciones realizados. Los datos obtenidos deben registrarse de forma que puedan detectarse tendencias y, siempre que sea posible, deben aplicarse técnicas estadísticas para analizar los resultados. Estos controles deben ser planificados y revisados, y pueden incluir, al uso habitual de materiales de referencia certificados y/o controles de calidad que empleen materiales de referencia secundarios.<sup>4</sup>

Siendo de vital importancia, dado que su compromiso les ayudo a obtener la acreditación en distintos parámetros de medición en agua potable para dar cumplimiento a la norma boliviana NB 512:2010 “Agua potable- Requisitos”

---

<sup>4</sup> NB/ISO 17025:2008

**Figura. 5 Frontis Laboratorio de Química - IBMETRO**



**Figura. 6 Laboratorio Electroquímica QMC- IBMETRO**



**Figura. 7 Laboratorio Inorgánica - IBMETRO**



**Figura. 8 Sala de balanzas área  
Química- IBMETRO**



### 1.1.2.2.MATERIALES DE REFERENCIA OFERTADOS POR IBMETRO

El Instituto Boliviano de Metrología IBMETRO, ofrece diversos materiales de referencia certificados para diferentes matrices por el laboratorio de metrología química, los cuales se utilizan principalmente como patrones de medición.

**Tabla 1. Material de Referencia ofertado por IBMETRO**

Matriz	Parámetros
<b>Soluciones de pH</b>	1,68; 4,00; 6,86; 7,00; 7,41; 10,00
<b>Conductividad electrolítica</b>	5 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$ ; 84 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$ ; 143 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$ ; 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$ ; 12,88 $\text{mS}/\text{cm}^2$
<b>Agua Potable</b>	Parámetros Físico Químicos
<b>Solución mono y multi elemental (es) de metal(es) pesado(s)</b>	A requerimiento del solicitante
<b>Solución Hidro alcohólica</b>	Concentración: Alta, media, Baja (Calibración etilómetros)
<b>Quinoa</b>	Humedad, Ceniza, Grasa, Proteína
<b>Soya</b>	Parámetros proximales

**Figura. 9 Parte del Material de Referencia Certificado Ofertado por IBMETRO**



**Figura. 10 Material de Referencia Soluciones Buffer**



### **1.1.2.3.IMPORTANCIA DEL USO DE MATERIALES DE REFERENCIA PARA LA ACREDITACIÓN EN LABORATORIOS DE ANÁLISIS QUÍMICOS<sup>5</sup>**

El obtener un resultado confiable a partir de la aplicación de un análisis químico, no es una tarea fácil, debido a la dependencia del resultado con la metodología empleada, el tipo de muestra, su concentración, y en algunos casos, a la necesidad de aislar el analito de la matriz de la muestra. Y finalmente que este resultado responda adecuadamente a las necesidades de información requerida.

La acreditación garantiza la competencia e integridad de los laboratorios que proveen servicios de ensayo. Además, el crecimiento en la utilización de los sistemas de gestión de la calidad ha incrementado la necesidad de asegurar que los laboratorios y ensayo puedan operar un sistema de gestión de la calidad que les permita demostrar su competencia técnica y a su vez, incorporarse fácilmente en cualquier entorno donde la organización opere un sistema de gestión de la calidad (por ejemplo ISO 9001).

La acreditación de laboratorio es una manera de determinar la competencia técnica de los laboratorios para efectuar tipos específicos de ensayos. Al lograr la acreditación el laboratorio obtiene un reconocimiento formal de su competencia.

Por otro lado es necesario considerar que en la actualidad que gran parte de los resultados analíticos son obtenidos a partir de mediciones instrumentales y que por lo tanto, se requiere realizar previo a la medición una adecuada calibración del instrumento según el alcance requerido con la finalidad de obtener datos confiables y comparables.

La interferencia de la matriz en el proceso de medición es otra dificultad a mencionar.

Para ello, se han establecido herramientas que permiten establecer la comparabilidad veracidad de las mediciones; siendo estas:

---

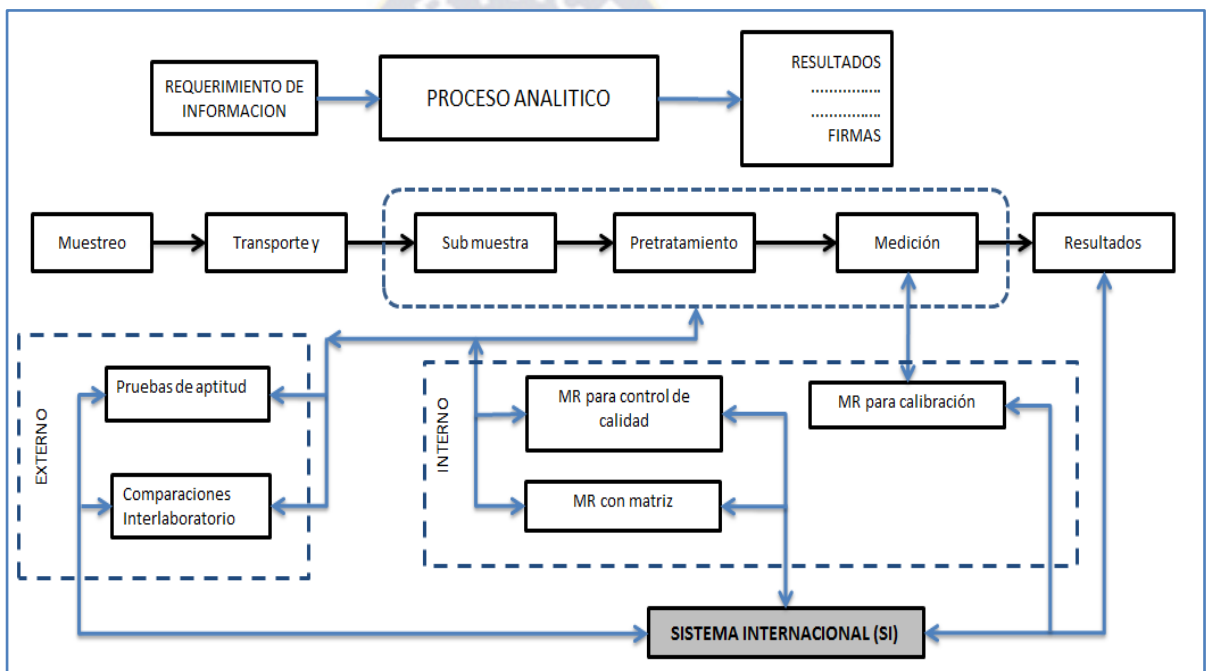
<sup>5</sup> Materiales de referencia y comparaciones inter laboratorio, Leiva-Guzmán



- a) Materiales de referencia
- b) Comparaciones interlaboratorios

Ambas herramientas se han integrado en el proceso analítico de modo de asegurar la calidad de los resultados, tal como muestra la Figura. 11

**Figura. 11 Descripción del uso de Materiales de Referencia y Pruebas de aptitud y/o comparaciones interlaboratorios en el proceso analítico.**



## **CAPITULO 2**

### **2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

La demanda de nuevos materiales de referencia de mayor calidad está en aumento como consecuencia del aumento de la precisión del equipo de medición y de la necesidad de datos más exactos y confiables en las disciplinas científicas y tecnológicas. Si bien muchos proveedores importan este material de distintos países, el tiempo y el precio se convierten en un factor en contra para los laboratorios de nuestro país.

La ausencia de un material de referencia, de matriz agua, es problema para los laboratorios de ensayo que requieren garantizar y dar mayor confianza a los resultados que reportan, el problema de calidad en los laboratorios se traduce en una incertidumbre menor o mayor en sus resultados. El origen de esta incertidumbre es diverso, pudiendo provenir de la metodología utilizada, del error humano, de la instrumentación o de la complejidad de la muestra a analizar. Por otra parte gran parte de estos laboratorios tienen como objetivo la acreditación que es un reconocimiento establecido entre organismos de acreditación que aseguran la aceptación internacional de los resultados.

En nuestro medio no se puede encontrar un material de referencia de fuente natural en agua residual dada que la obtención de esta matriz en fuentes naturales presenta limitaciones debido a varias razones entre las más importantes se encuentran:

- a) La variabilidad en las características fisicoquímicas y bacteriológicas de las aguas residuales crudas;
- b) Peligrosidad en la manipulación del agua residual cruda por la presencia de microorganismos patógenos.

Si bien existen limitadas instituciones en el extranjero que proveen este material el trámite de importación puede resultar engorroso y moroso lo que podría alterar los

valores certificados dadas las condiciones de almacenamiento a la que debe ser almacenada, asimismo el costo suele ser resultar una inversión muy elevada.

## 2.1.JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO

En virtud al problema planteado se propone establecer la metodología de preparación de un sustrato sintético de agua residual, asignar valores y dar la trazabilidad metrológica en los parámetros *de pH, Sólidos Suspendidos Totales y Demanda Química de Oxígeno*. Pudiéndose así proveer a los laboratorios que realizan ensayos en aguas residuales un material de referencia para controles de calidad en sus resultados.

Los materiales de referencia son una herramienta importante en la realización de varios aspectos en temas de la calidad de la medición y se usan para la validación del método, calibración, estimación de incertidumbre de la medición, para el control de calidad interno y para el aseguramiento de la calidad externo (ensayos de aptitud).

El control de calidad en el laboratorio es fundamental. El seguimiento al control de calidad pretende influir sobre la estabilidad, reproducibilidad y exactitud de los resultados. El control de calidad lo realiza el propio laboratorio por lo que los materiales de referencia pueden jugar un papel muy importante

Los materiales de referencia certificados apoyan el establecimiento de la trazabilidad al Sistema Internacional (SI) de las mediciones elementales que realizan los laboratorios analíticos, en este caso para los parámetros de pH; sólidos suspendidos totales y demanda química de oxígeno en agua residual. En el campo ambiental, en específico, los materiales de referencia son de gran utilidad en los procesos de validación de métodos analíticos, para las determinaciones analíticas de contaminantes en aguas residuales, así como en el aseguramiento de la calidad de las mediciones. Es necesario señalar la importancia particular de contar, en este campo, con métodos que ofrezcan resultados con precisión y veracidad, ya que éstos se usan con fines regulatorios y/o legales dada la importancia en temas ambientales y de salud.

## 2.2. OBJETIVOS

### 2.2.1. OBJETIVO GENERAL

Producir y caracterizar agua residual sintética como candidato a material de referencia en los parámetros de *pH*, *Sólidos Suspendidos Totales* y *Demanda Química de Oxígeno*.

### 2.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Establecer la metodología de preparación de un lote de agua residual sintética como candidato a material de referencia.
- b) Asignar el valor e incertidumbre para el parámetro de *pH*.
- c) Asignar el valor e incertidumbre para el parámetro de *Sólidos Suspendidos Totales*.
- d) Asignar el valor e incertidumbre para el parámetro *Demanda Química de Oxígeno*.

## 2.3. ALCANCE

Se presenta una propuesta de preparación de agua residual, con similares características a las aguas recogidas por una red de alcantarillado. El sustrato preparado será candidato a material de referencia en parámetros específicos de *pH*, *Sólidos Suspendidos Totales* y *Demanda Química de Oxígeno*.

Se preparara este material de referencia para el laboratorio de química de IBMETRO, el mismo será distribuido como material de referencia y/o ítem de ensayo; los cuales beneficiarán a laboratorios que realizan análisis en parámetros físico químicos en aguas residuales en nuestro país, para así poder dar trazabilidad a sus mediciones y dar confiabilidad a sus resultados.

## **CAPITULO 3.**

### **3. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL**

#### **3.1. AGUAS RESIDUALES<sup>6</sup>**

Las aguas residuales pueden definirse como las aguas que provienen del sistema de abastecimiento de agua de una población, después de haber sido modificadas por diversos usos en actividades domésticas, industriales y comunitarias, siendo recogidas por la red de alcantarillado que las conducirá hacia un destino apropiado.

Según su origen, las aguas residuales resultan de la combinación de líquidos y residuos sólidos transportados por el agua, que provienen de residencias, oficinas, edificios comerciales e instituciones, junto con los residuos de las industrias y de actividades agrícolas, así como de las aguas subterráneas, superficiales o de precipitación que también pueden agregarse eventualmente al agua residual.

Así, de acuerdo con su origen, las aguas residuales pueden ser clasificadas como:

- a. Domésticas: son aquellas aguas utilizadas con fines higiénicos (sanitarios, cocinas, lavanderías, etc.) Consisten básicamente en residuos humanos que llegan a las redes de alcantarillado por medio de las descargas de las instalaciones hidráulicas de la edificación y también en residuos originados en establecimientos comerciales, públicos y similares.
- b. Industriales: son residuos líquidos generados por los procesos industriales. Poseen características específicas, dependiendo del tipo de industria.
- c. Infiltración y caudal adicionales: las aguas de infiltración penetran en el sistema de alcantarillado a través de los empalmes de las tuberías, paredes de las tuberías defectuosas, tuberías de inspección y limpieza, cajas de paso, estructuras de los

---

<sup>6</sup> Sergio Rolim Mendoca

pozos de registro, estaciones de bombeo, etc. Hay también aguas pluviales, que son descargadas por medio de varias fuentes, como canales, drenajes y colectores de aguas de lluvias.

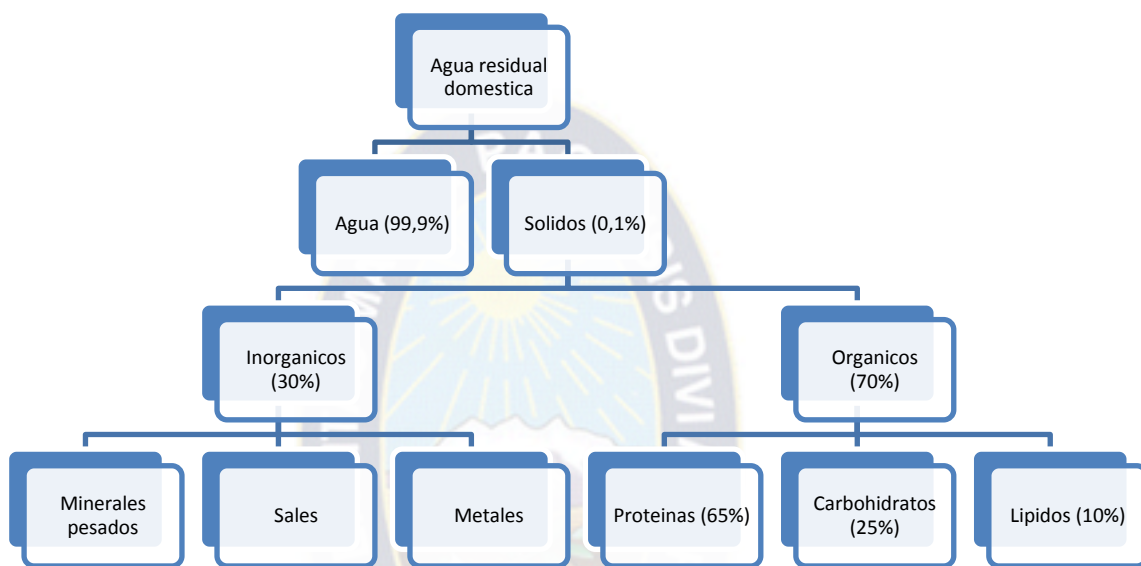
- d. Pluviales: son agua de lluvia, que descargan grandes cantidades de agua sobre el suelo, parte de estas aguas es drenada y otra escurre por la superficie, arrastrando arena, tierra, hojas y otros residuos que pueden estar sobre el suelo.

La composición y la concentración de los componentes de los residuos domésticos dependen en gran medida de las condiciones socioeconómicas de la población, así como de la presencia del vertimiento de efluentes industriales en la red de alcantarillado. En regiones industrializadas, la fracción de residuos industriales presentes en el agua residual doméstica puede ser bastante significativa, alterando por completo las características de los mismos.

El agua residual doméstica está compuesta de componentes físicos, químicos y biológicos. Es una mezcla de materiales orgánicos e inorgánicos, suspendidos o disueltos en el agua. La mayor parte de la materia orgánica consiste en residuos alimenticios, heces, materia vegetal, sales minerales, materiales orgánicos y materiales diversos como jabones y detergentes sintéticos.

Las aguas residuales domésticas están constituidas en un elevado porcentaje (en peso) por agua, cerca de 99,9%, y apenas 0,1% de sólidos suspendidos, coloidales y disueltos. Sin embargo, esta pequeña fracción de sólidos es la que presenta los mayores problemas en el tratamiento y su disposición. El agua es apenas el medio de transporte de los sólidos.

**Figura. 12 Composición de las aguas residuales domésticas**



### **3.2. SITUACIÓN DEL PAÍS REFERENTE AL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES**

El cambio climático, y sus efectos como ser sequias en distintas zonas de la región, la perdida de glaciares como fuente de agua, la contaminación superficial y subterránea de varias cuencas, la sobreexplotación de acuíferos subterráneos, la creciente demanda de agua potable para los centros urbanos cuya población aumenta aceleradamente, así como el aumento de la cantidad de agua requerida para para la producción agrícola bajo riego, son causales de que varios gobiernos busquen alternativas para tratar estos problemas, siendo una solución la reutilización de estas aguas previo tratamiento para evitar temas de contaminación o daños por salubridad.<sup>7</sup>

---

<sup>7</sup> Marka S. Luis

El reúso de las aguas residuales tratadas (o no tratadas) provenientes de centros urbanos es una práctica común en regiones áridas y semiáridas de Bolivia, que debido a la escasez, el difícil acceso y el incremento de la demanda del recurso, se constituye en una apreciable fuente suplementaria de agua. La escasez de agua para la agricultura, aumenta la necesidad de utilización de aguas de inferior calidad, lo cual puede limitar la productividad agrícola e influir en la degradación de suelos.

Actualmente hay que resaltar que la reutilización del agua es un factor indispensable para la sociedad, especialmente en tiempos de variabilidad y Cambio Climático, ya que al ser un recurso renovable, se lo debería tratar como tal, favoreciendo la implementación de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales tecnológicamente aptas para generar un reúso, de manera que se cuente con mayores beneficios productivos y créditos económicos.

La escasez de agua para la agricultura, el difícil acceso a fuentes de aguas claras, y en general, la competencia intersectorial por el agua como consecuencia del incremento de la demanda para diversos fines (agua de consumo, riego, minería, industria, etc.), han llevado a que las aguas residuales se constituyan en un recurso muy valioso y en una apreciable fuente de agua para su uso en la agricultura bajo riego, pues a pesar de los efectos adversos que puedan tener a mediano y largo plazo en la degradación de suelos a causa de la salinización y deposición de metales pesados, en el corto plazo el rendimiento de los cultivos es mayor por el alto contenido de nutrientes de estas aguas.

Sin embargo, el aspecto más preocupante del reúso no controlado de aguas residuales con fines de riego está relacionado con impactos significativos sobre la salud humana, tanto de los agricultores usuarios de este tipo de aguas, como de los consumidores de productos cultivados con ellas. Estos impactos podrían ser minimizados mediante la implementación de mecanismos multi-barreras que consideran riesgos aceptables basados en metas de salud.



Dichos mecanismos tienen que ver con la implementación de PLANTAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES, métodos de aplicación de riego, restricción de cultivos, manejo de alimentos regados con Aguas Residuales Domésticas (ARD) tratadas, y aplicación de inmunizaciones en algunos casos.

Se trata entonces de cambiar el paradigma de tratamiento de aguas residuales, sin perder de vista que el tratamiento en sí mismo es la barrera más importante para la protección de la salud, pero que el mismo sea adecuado a las capacidades materiales y humanas del entorno en el cual se quiere hacer el reúso<sup>8</sup>

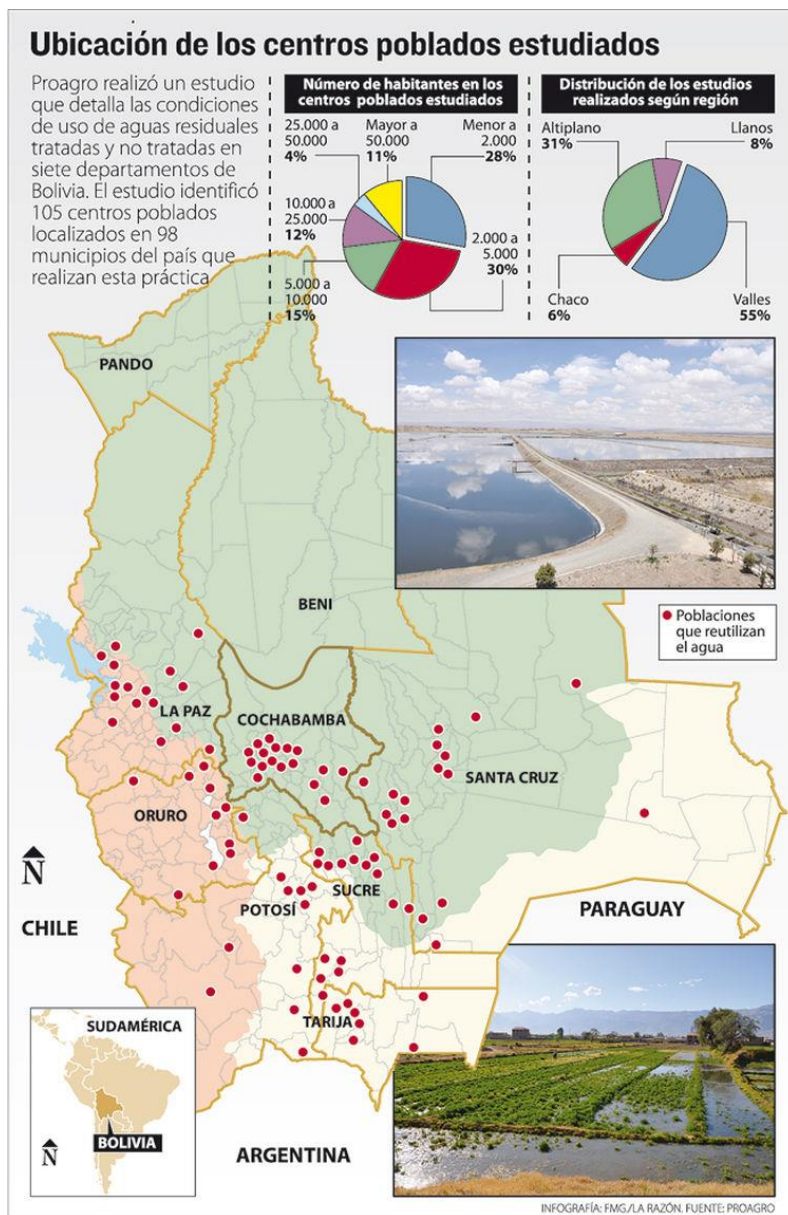
*“.....El uso de aguas residuales provenientes de centros urbanos es una costumbre común que conlleva riesgos para la salud humana y la productividad de las tierras. En siete departamentos de Bolivia hay 105 centros poblados, hasta con 50.000 personas que realizan esta práctica.... Las plantas de tratamiento de aguas residuales tienen problemas y reducida efectividad...”* Fragmento artículo Estudio alerta sobre uso de agua residual en el agro<sup>9</sup>

---

<sup>8</sup> Ministerio de Medio Ambiente y Aguas

<sup>9</sup> Periódico la razón

**Figura. 13** Mapa de localización de centros de reutilización de aguas<sup>10</sup>



Entre las principales causas de los problemas encontrados en Plantas De Tratamiento De Aguas Residuales, se encuentran sobre todo las deficiencias relacionadas con la

<sup>10</sup> Fuente: PROAGRO

sostenibilidad de las plantas en cuanto a operación y mantenimiento, la falta de capacidades específicas del personal para asegurar el buen funcionamiento de las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales. A ello se suma que las Plantas de Tratamiento no se dimensionan para que su efluente sea utilizado en reúso (por ejemplo el tratamiento bacteriológico, metales pesados y otros). Tampoco existen en el país los suficientes recursos humanos especializados en Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales en el país que puedan cubrir esta falencia.

### **3.3. LEGISLACIÓN EN MATERIA DE CONTAMINACIÓN HÍDRICA EN BOLIVIA**

En nuestro país el tema de contaminación hídrica está regida por el Reglamento en materia de contaminación hídrica amparado por la Ley del Medio Ambiente N° 1333 del 27 de abril de 1992 en lo referente a la prevención y control de la contaminación hídrica, en el marco del desarrollo sostenible.

Este reglamento clasifica los cuerpos de agua, basada en su aptitud de uso y de acuerdo con las políticas ambientales del país, obedeciendo los siguientes lineamientos:

a) CLASE “A”

Aguas Naturales de máxima calidad, que las habilita como agua potable para consumo humano sin ningún tratamiento previo, o con simple desinfección bacteriológica en los casos necesarios verificados por el laboratorio.

b) CLASE “B”

Aguas de utilidad general, que para consumo humano requieren tratamiento físico y desinfección bacteriológica.

c) CLASE “C”

Aguas de utilidad general, que para ser habilitadas para consumo humano requieren tratamiento físico-químico completo y desinfección bacteriológica.

d) CLASE “D”

Aguas de calidad mínima, que para consumo humano, en los casos extremos de necesidad pública, requieren un proceso inicial de pre sedimentación, pues pueden tener una elevada turbiedad por elevado contenido de sólidos en suspensión, y luego tratamiento físico- químico completo y desinfección bacteriológica especial contra huevos y parásitos intestinales.



Los límites máximos permitidos, en parámetros físico-químicos, en cuerpos de agua que se pueden utilizar como cuerpos receptores, son los indicados en el siguiente cuadro:

**Tabla 2. VALORES MÁXIMOS ADMISIBLES DE PARÁMETROS EN CUERPOS DE AGUA<sup>11</sup>**

N°	Parámetros	Unidad	Cancerígenos	CLASE A	CLASE B	CLASE C	CLASE D
1	pH		NO	6,0 a 8,5	6,0 a 9,0	6,0 a 9,0	6,0 a 9,0
2	Sólidos disueltos totales	mg/l	NO	1000	1000	1500	1500
3	DBO5	mg/l	NO	< 2	< 5	< 20	< 30
4	DQO	mg/l	NO	< 5	< 10	< 40	< 60
5	Color mg Pt/l	mg/l	NO	< 10	< 50	< 100	< 200
6	Oxígeno disuelto	mg/l	NO	>80% sat	> 70% sat	> 60 % sat	> 50% sat
7	Turbidez	NTU	NO	< 10	< 50	< 100 <2000***	< 200 – 10,000***
8	Sólidos sedimentables	mg/l- ml/l	NO	< 10 mg/l	30 mg/l – 0.1 ml/l	< 50 mg/l – <1 ml/l	100 mg/l – <1 ml/l

<sup>11</sup> Reglamento en materia de contaminación hídrica, Ley 133

El Ministerio de medio ambiente y aguas, el Prefecto, conjuntamente el personal de los laboratorios autorizados, efectúan semestralmente el monitoreo de los cuerpos receptores y de las descargas de aguas residuales crudas o tratadas, tomando muestras compuestas de acuerdo con lo estipulado en el Reglamento de Prevención y Control Ambiental, en relación al caudal y durante las horas de máxima producción.

Los muestreos y análisis concernientes a las aguas residuales crudas o tratadas y a los subproductos que se generen durante el tratamiento de las mismas, deberán ser realizados por laboratorios autorizados. (Art. 32 Reglamento)

#### **3.4. MATERIAL DE REFERENCIA**

El uso de materiales de referencia permite la transferencia de valores de propiedades medidas o asignadas entre laboratorios de ensayo y medición. Dichos materiales son ampliamente utilizados, por ejemplo, para la calibración de equipos de medición y para la valoración o validación de procedimientos de medición. En ciertos casos, permiten que las propiedades se expresen convenientemente en unidades arbitrarias.

El concepto *material de referencia* está incluido en el concepto *patrón de medida*, los cuales también incluyen materiales de referencia físicos utilizados para calibrar instrumentos en instalaciones para ensayos mecánicos, no destructivos y de la construcción.<sup>12</sup>

Existe un número creciente de productores de materiales de referencia, y hoy en día es un requisito básico la demostración de su competencia técnica y científica para asegurar la calidad de los materiales de referencia. La demanda de nuevos materiales de referencia de mayor calidad está en aumento como consecuencia del aumento de la precisión del equipo de medición y de la necesidad de datos más exactos y confiables en

---

<sup>12</sup> De Souza Vanderlea

las disciplinas científicas y tecnológicas. Algunos materiales de referencia previamente aceptables puede que ya no cumplan estos requisitos más estrictos. Es, por lo tanto, no sólo necesario para los productores de materiales de referencia proporcionar información sobre sus materiales por medio de informes, certificados y declaraciones, sino también demostrar su competencia en la fabricación de materiales de referencia de calidad apropiada.

### **¿QUÉ ES UN MATERIAL DE REFERENCIA?**

Según la norma<sup>13</sup> se tiene las siguientes definiciones:

#### **3.4.1. CLASIFICACIÓN DE MATERIAL DE REFERENCIA**

##### **3.4.1.1.MATERIAL DE REFERENCIA**

Material, suficientemente homogéneo y estable con respecto a una o más propiedades específicas, que se ha creado para que se adecúe a su uso en un proceso de medición.

##### **3.4.1.2. MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO**

Material de referencia que se caracteriza por un procedimiento metrológicamente válido para una o más propiedades especificadas, acompañado de un certificado que proporciona el valor de la propiedad especificada, su incertidumbre asociada, y una declaración de la trazabilidad metrológica.

##### **3.4.1.3.CANDIDATO A MATERIAL DE REFERENCIA**

Material destinado a ser producido como material de referencia (MR)

##### **3.4.1.4.MATERIAL DE REFERENCIA DE MATRIZ**

Material de referencia que es característico de una muestra auténtica

---

<sup>13</sup> ISO GUIDE 30:2015

### **3.4.1.5.MATERIAL DE REFERENCIA SINTÉTICO<sup>14</sup>**

Un Material de Referencia se define como un producto sintético que simula un producto natural caracterizado mediante un procedimiento metrológicamente válido para una o más propiedades especificadas, acompañado por un certificado que indica los valores de la propiedad especificada, su incertidumbre asociada y una definición de su trazabilidad metrológica.

### **3.4.2. USO DE MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS**

Los materiales de referencia son utilizados en generalmente con las siguientes finalidades:

- Calibración
- Control de calidad
- Proporcionar valores a otros materiales ( candidatos a MR)
- Trazabilidad
- Validación de métodos

Al utilizar un material de referencia certificado los usuarios tienen los medios para poder garantizar la exactitud y precisión de sus métodos de medición además de establecer trazabilidad metrológica a sus resultados.

Es importante que los materiales de referencia utilizados regularmente, con la finalidad de garantizar mediciones confiables. Para trabajar con un material de referencia, los usuarios deben:

- a) Tener establecido que propiedades del material de referencia a adquirir son importantes para su proceso de medición.
- b) Dependiendo de la matriz debe tener en cuenta que algunas de las características del material de referencia son variables.

---

<sup>14</sup> GUIA ISO 35 NORMA TEC. COLOMBIA



### **3.4.3. REQUISITOS PARA PRODUCCIÓN Y/O CERTIFICACIÓN DE MATERIAL DE REFERENCIA<sup>15</sup>**

En la planificación de los procesos de producción, el productor de materiales de referencia debe tener procedimientos e instalaciones de servicio, para:

#### **3.4.3.1. PLANIFICACIÓN DE LA PRODUCCIÓN**

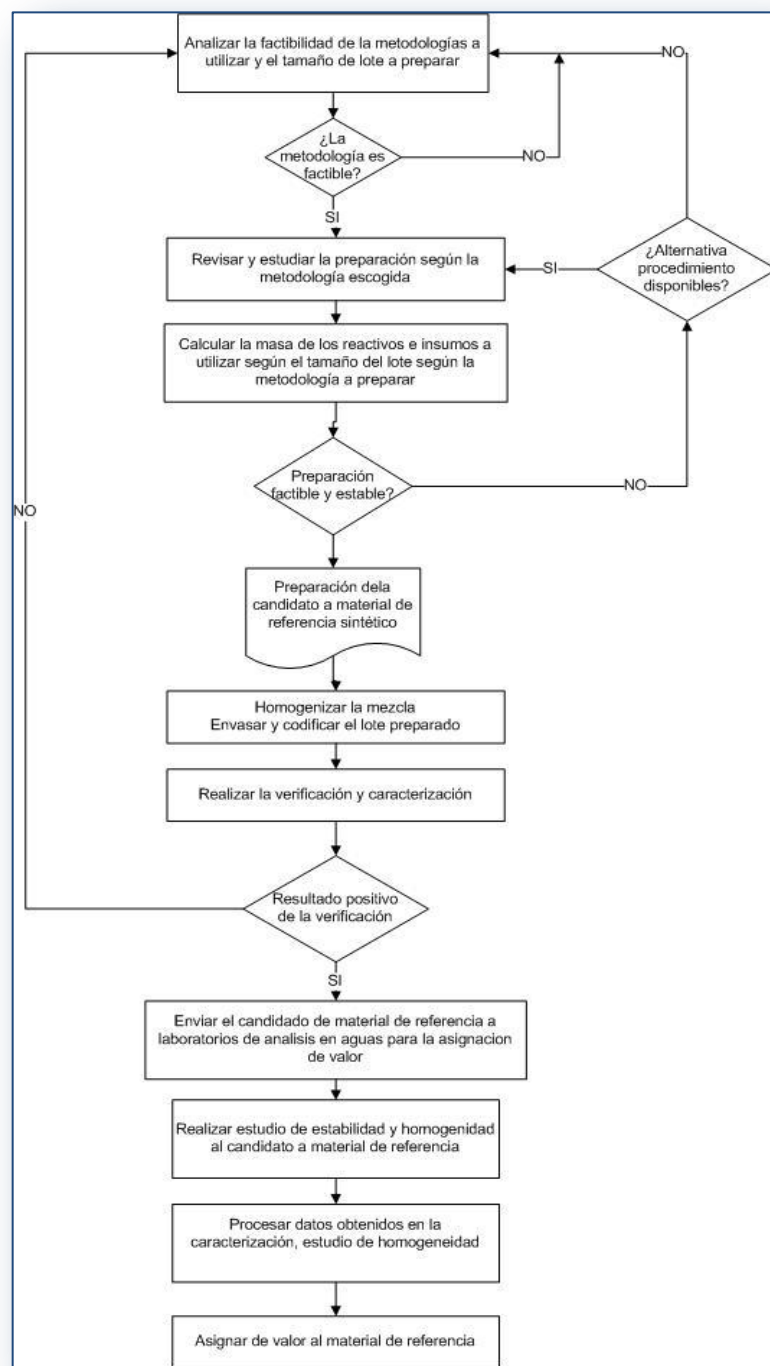
Una parte significativa de la planificación se relaciona con la cantidad de material necesario, así como con el diseño de los estudios de homogeneidad, estabilidad y caracterización. El diseño también incluye la elección de métodos de medición adecuados para estos estudios.

Es importante tomar las debidas precauciones contra la posible contaminación del material de referencia durante su producción y certificación. Los equipos de medición utilizados por el productor deben ser utilizados en conformidad con la norma ISO/IEC 17025. Deben ser calibrados, verificados y tener el mantenimiento correspondiente.

---

<sup>15</sup> GUIDE ISO 34

**Figura. 14 PROCESO DE PRODUCCIÓN Y CERTIFICACIÓN DE MR<sup>16</sup>**



<sup>16</sup> Fuente propia

#### **3.4.3.1.1. MEDICIÓN Y ENSAYO**

Se deben usar métodos o procedimientos apropiados y de acuerdo los ensayos y matriz a analizar.

#### **3.4.3.1.2. DETERMINACIÓN DE pH EN AGUA RESIDUAL<sup>17</sup>**

El *pH* es un parámetro que mide la concentración de iones hidronio presentes en el agua. El pH metro consta de un electrodo de vidrio que genera una corriente eléctrica proporcional a la concentración de protones de la solución y que se mide en un galvanómetro. La corriente puede transformarse fácilmente en unidades de pH o mV por diferentes procedimientos de calibrado. El valor del *pH* depende de la temperatura. El pH metro se calibra potenciométricamente, con un electrodo indicador de vidrio y uno de referencia, (que pueden presentarse combinados en uno solo), utilizando patrones trazables. Soluciones buffer o tampón de diferentes pH, preferiblemente de pH = 4,00 pH = 7,00 y pH = 10,00.

#### **3.4.3.1.3. DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS TOTALES SUSPENDIDOS EN AGUA RESIDUAL<sup>18</sup>**

Las aguas crudas naturales contienen tres tipos de sólidos no sedimentables: suspendidos, coloidales y disueltos. Los sólidos suspendidos son transportados gracias a la acción de arrastre y soporte del movimiento del agua; los más pequeños (menos de 0.01 mm) no sedimentan rápidamente y se consideran sólidos no sedimentables, y los más grandes (mayores de 0.01 mm) son generalmente sedimentables.

Los sólidos coloidales consisten en limo fino, bacterias, partículas causantes de color, virus, etc., los cuales no sedimentan sino después de periodos razonables, y su efecto global se traduce en el color y la turbiedad de aguas sedimentadas sin coagulación. Los sólidos disueltos, materia orgánica e inorgánica, son invisibles por separado, no son

---

<sup>17</sup> método 4500-H<sup>+</sup> APHA-AWWA-WEF

<sup>18</sup> Procedimiento específico IDEAM

sedimentables y globalmente causan diferentes problemas de olor, sabor, color y salud, a menos que sean precipitados y removidos mediante métodos físicos y químicos.

#### **3.4.3.1.4. DETERMINACIÓN DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO EN AGUA RESIDUAL <sup>19</sup>**

La *Demanda Química de Oxígeno* (DQO) se define como la cantidad de un oxidante específico que reacciona con una muestra bajo condiciones controladas. La cantidad de oxidante consumida se expresa en términos de su equivalencia en oxígeno: mgO<sub>2</sub>/L. El método colorimétrico se basa en la oxidación de la materia orgánica por medio de un oxidante fuerte como el dicromato, el cromo Cr+6 de color naranja presente en la solución de análisis se reduce a Cr+3 de color verde, la reducción del cromo depende directamente de su reacción con la materia orgánica total existente en la muestra, lo que permite cuantificar la materia orgánica presente en la muestra por medio del método colorimétrico que mide la Absorbancia del Cr+3 a 600nm.

#### **3.4.4. CARACTERIZACIÓN**

Existen diversos planteamientos técnicamente validados para caracterizar un material de referencia:

- a) Un solo método primario (definitivo), por una sola organización.
- b) Dos o más métodos de referencia independientes por organización.
- c) Una red de organismos certificados que utilicen métodos de exactitud demostrable.
- d) Una propuesta de un método específico (estudio de intercomparación).

Para este caso se realizó la caracterización del material de referencia mediante un estudio de intercomparación llevado a cabo con laboratorios de análisis de aguas de

---

<sup>19</sup> Método 5220 A, APHA-AWWA-WEF

distintos departamentos esto con la finalidad de evaluar la muestra expuesta a diferentes condiciones, además de realizar un estudio de reproducibilidad de resultados.

#### **3.4.5. HOMOGENEIDAD**

El estudio de homogeneidad es necesario en los proyectos de certificación de lote para demostrar que un lote de envases (unidades) es suficientemente homogéneo. Los aspectos del aseguramiento de la calidad son tan importantes como la determinación de la variación entre envases del lote restante, el cual es un componente de la incertidumbre que se debe incluir en la estimación de la incertidumbre del valor de la propiedad del Material de Referencia. Incluso cuando se espera que el material sea homogéneo, como en el caso de las soluciones, se requiere de una evaluación de la falta de homogeneidad entre envases.

Idealmente, un Material de Referencia (MR) debe ser caracterizado con respecto al grado de no homogeneidad para cada característica de interés pero en la práctica son usualmente heterogéneos en cierto grado, a pesar de los mejores esfuerzos para asegurar la homogeneidad. Cuando el material es dividido para distribuir a varios laboratorios, las unidades producidas varían ligeramente en composición entre ellas. Para los MR con un número relativamente grande de propiedades a certificar, la evaluación del grado de no homogeneidad para todas las características puede ser complicada, tanto física como económicamente y en algunos casos no es factible. Sin embargo, conviene reconocer que la calidad de los MR producidos depende (entre otras cosas) de la correcta evaluación de la falta de homogeneidad del lote.

#### **3.4.6. ESTABILIDAD**

Se debe evaluar la estabilidad del material de referencia. El ensayo, calibración, medición, muestreo u otras actividades realizadas para la evaluación de la estabilidad se

deben llevar a cabo en conformidad con ISO/IEC 17025. Los ensayos de estabilidad sólo se pueden realizar si se demuestra una homogeneidad suficiente.

Las propiedades de interés del material de referencia candidato se deben valorar para las condiciones de almacenamiento adoptadas. Efecto de, por ejemplo, la luz, la humedad y la temperatura se deben valorar en función del tiempo para la estimación de la vida útil del material de referencia y por ende establecer un período de validez del certificado.

La evaluación de la homogeneidad y estabilidad debe utilizar uno o más de los siguientes enfoques:

- a) estudios experimentales descritos en el anexo B de la norma ISO 13528:2015 o métodos experimentales alternativos que equivalencia o mayor seguridad de homogeneidad y estabilidad;
- b) experiencia con el comportamiento de pruebas de competencia similares en las rondas anteriores de un sistema de pruebas de aptitud, verificado como necesario para la ronda actual;
- c) evaluación de los datos de los participantes en la ronda actual del sistema de pruebas de aptitud para pruebas de consistencia con las rondas anteriores, para evidencia de cambio con el tiempo de reporte o producción orden, o cualquier dispersión inesperada atribuible a inhomogeneidad o inestabilidad.

Es importante resaltar que estos enfoques pueden adoptarse caso por caso, utilizando técnicas estadísticas apropiadas y justificación técnica. El enfoque cambiará a menudo durante la vida útil de un esquema de pruebas de experiencia acumulada reduce el requisito inicial para el estudio experimental.

### **3.5. MATERIAL DE REFERENCIA EN AGUA RESIDUAL**

La preparación se desarrolló de acuerdo al estudio realizado por el grupo de investigación GRESIA, equipo de trabajo que realizó el estudio de preparación,

### **composición y uso de agua residual sintética para alimentación de reactores prototipo y de laboratorio**

El estudio de aguas residuales es difícil debido a las grandes variaciones de sus características y principalmente debido a la presencia de microorganismos patógenos. Por este motivo, los estudios sobre aspectos fundamentales del tratamiento anaerobio son limitados además de que los sustratos sintéticos comúnmente utilizados a escala de laboratorio presentan composición fisicoquímica completamente distinta del agua residual doméstica lo que no permite la reproducción de los procesos bioquímicos importantes para el desarrollo de los sistemas de tratamiento.

A partir de datos de la literatura sobre las características físico-químicas de estos residuos, se definió la composición de un sustrato sintético para ser utilizado en reactores a escala de laboratorio. La fracción orgánica fue compuesta por extracto de carne, sacarosa, almidón, celulosa e aceite y la fracción inorgánica constituida por compuestos minerales normalmente encontrados en este tipo de aguas residuales.<sup>20</sup>

**El Grupo de Investigación GRESIA de la Facultad de Ingeniería Ambiental de la Universidad Antonio Nariño de Bogotá D.C., Colombia**, presento una propuesta de sustrato para la preparación de agua residual sintética con fines de uso en laboratorio y en reactores prototipo. Con este estudio establecieron las características fisicoquímicas del agua residual sintética y efectuaron ensayos para verificar su comportamiento. Los resultados obtenidos mostraron comportamientos análogos entre el agua residual doméstica y el sustrato sintético propuesto.

En las instalaciones del Laboratorio de Biotecnología Ambiental Aplicada, adscrito a la Facultad de Ingeniería Ambiental de la Universidad Antonio Nariño, entre los meses de enero y marzo de 2011, llevaron a cabo los ensayos de biodegradabilidad para evaluar el comportamiento del sustrato sintético propuesto para preparar el agua residual sintética (ARS) en términos de Demanda Química de Oxígeno (DQO), comparado con el del

---

<sup>20</sup> COMPOSICIÓN Y USO DE AGUA RESIDUAL DOMÉSTICA EN REACTORES A ESCALA DE LABORATORIO, Torrez

agua residual domestica (ARD) cruda. A partir de los datos recopilados por la literatura especializada referentes a las características de las ARD (proteínas, carbohidratos y lípidos), se propuso la composición del sustrato sintético que es utilizado en este proyecto. Este sustrato se compuso de elementos orgánicos e inorgánicos, procurando obtener parámetros fisicoquímicos similares a los del Agua Residual Doméstica.

La composición del agua residual sintética fue obtenida como resultado a sus estudios, Las cantidades por constituyente se muestran en la Tabla 3:

**Tabla 3. Composición del sustrato sintético obtenido del estudio realizado por el Grupo de investigación colombiano GRESIA**

COMPUESTO	CANTIDAD (mg/L)	OBSERVACIONES
<b>Leche en polvo</b>	100	La descremada es más rica en sales minerales, pero tiene menos contenido de grasa. Si no tiene azúcar, evaluar la necesidad de agregar glucosa.
<b>Gelatina sin sabor</b>	35	Si además es sin azúcar, evaluar la necesidad de agregar glucosa a la mezcla
<b>Almidón</b>	170	Se puede usar fécula de maíz, comercialmente conocida como “maicena”
<b>Sal común</b>	7	NaCl
<b>Azúcar</b>	28	Glucosa (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> )
<b>Urea</b>	3	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
<b>Fosfato Bicálcico</b>	40	CaHPO <sub>4</sub> -2H <sub>2</sub> O
<b>Sulfato de Magnesio</b>	2,5	Conocida comercialmente como Sal de EPSON
<b>Jabón de tocador</b>	3 gotas	Líquido y No antibacterial. Para algunos ensayos puede prescindirse de el
<b>Aceite de Soya</b>	15 gotas	Puede prescindirse de el en algunos ensayos



El grupo de investigación colombiano, GRESIA, llegó a la siguiente conclusión: el sustrato sintético propuesto se comporta de forma similar al agua residual doméstica cruda y presenta unas características análogas a esta.

Este sustrato propuesto, es fácil y económico de preparar en el laboratorio, evita el uso excesivo de ingredientes presentes en otros sustratos que, además, son en ocasiones, de difícil consecución.

### 3.5.1. REQUERIMIENTOS PARA CONSERVACIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS DE AGUA RESIDUAL

El personal del laboratorio debe establecer si las muestras se mantuvieron en enfriamiento durante el transporte, en su posibilidad la temperatura debe mantenerse entre 1 °C a 4 °C.

En la Tabla 5 se detalla un resumen de las técnicas adecuadas para la preservación de muestras de los parámetros a analizar.<sup>21</sup>

**Tabla 4. Técnicas adecuadas de conservación, preservación y Almacenamiento de la muestra natural**

<b>Parámetro a estudiar</b>	<b>Tipo de recipiente</b>	<b>Técnica de preservación</b>	<b>Tiempo de preservación máximo recomendado antes del análisis</b>	<b>Comentarios</b>
<b>Demanda Química de Oxígeno (DQO)</b>	Plástico o vidrio	Acidificar a pH entre 1 y 2 con ácido sulfúrico	1 mes	6 meses
<b>pH</b>	Plástico o vidrio	Enfriar entre 1 °C y 5 °C	6 horas	El ensayo se debería llevarse a cabo lo más pronto posible.

<sup>21</sup> NTC /ISO 5667-3

<b>Parámetro a estudiar</b>	<b>Tipo de recipiente</b>	<b>Técnica de preservación</b>	<b>Tiempo de preservación máximo recomendado antes del análisis</b>	<b>Comentarios</b>
<b>Sólidos Suspendidos Totales (SST)</b>	Plástico o vidrio	Enfriar entre 1 °C y 5 °C	2 días	

## **CAPÍTULO IV.**

### **4. MARCO METODOLÓGICO**

#### **4.1. PLANIFICACIÓN DE LA PREPARACIÓN**

En las instalaciones del Laboratorio de Química, dependiente de la Dirección de Metrología Industrial y científica del Instituto Boliviano de Metrología, entre los meses de septiembre y octubre del 2017, se llevaron a cabo los ensayos para la caracterización del sustrato sintético propuesto para Agua Residual Sintética.

Este sustrato se compuso de elementos orgánicos e inorgánicos, a partir de los datos recopilados referentes a las características de agua residual y basándome en el estudio realizado por el grupo de investigación colombiano.

Los parámetros de control fueron: *Demanda Química de Oxígeno, pH y Sólidos Suspendidos Totales.*

#### **4.1.1. PREPARACIÓN DEL CANDIDATO A MATERIAL DE REFERENCIA**

##### **4.1.1.1. REACTIVOS E INSUMOS.**

Los reactivos utilizados para la preparación son los descritos a continuación:

**Tabla 6. Reactivos utilizados**

N°	Producto	Grado	Marca*	Lote*
1	Urea	p.a.	Scharlau	16050601
2	Fosfato Bicálcico	Extra puro	Scharlau	16648001
3	Sulfato de Magnesio	p.a.	SIGMA ALDRICH	SZBD1270V

Los insumos utilizados para la preparación son los descritos a continuación:

**Tabla 7. Insumos utilizados**

N°	Producto	Marca*	Industria*	Lote*	Fecha De Vencimiento*
1	Gelatina Sin Sabor	Kris	Boliviana	Lp70730003	Mar-19
2	Leche En Polvo Instantánea	Pil	Boliviana	8762 Sc2 14919	27/05/2018
3	Jabón de tocador	Nutrive Mar	Paraguaya	1507013	Dic-18
4	Azúcar	Guabirá	Boliviana	16	22/03/2019
5	Aceite de Soya y Girasol	Fino	Boliviana	T.1	13/03/2017
6	Sal Yodada	Prodisal	Boliviana	---	Ene-20
7	Almidón De Maíz	Kris	Boliviana	Lp70510003	Ago-18

(\*) Cabe resaltar que la información del lote marca es mencionado para un tema de trazabilidad y seguimiento al lote preparado, los datos no influyen de manera directa con la caracterización del candidato material de referencia.

El sustrato fue preparado con agua potable con las siguientes características:

**Tabla 8. pH y Conductividad del agua utilizada**

Parámetro	Valor	Unidades
pH	8,26	Unidad de pH
Conductividad	668	μS/cm

El pH del agua potable utilizado debe cumplir con lo descrito en el acápite 5.2 de la norma NB 512:2004, que indica que el rango de medición debe estar entre 9 y 6,5 unidades de pH, asimismo el dato de conductividad solo es informativo.

#### **4.1.1.2. EQUIPOS Y/O INSTRUMENTOS**

Los equipos de medición y auxiliares utilizados para la preparación del candidato a material de referencia fueron:

#### **4.1.1.3. BALANZAS**

Para la pesada de los insumos requeridos se utilizaron dos balanzas, previamente verificadas y calibradas (Anexo V).

**Tabla 9. Características Balanzas Analíticas**

Especificaciones	Balanza 1	Balanza 2
Tipo	Analítica	De plataforma
Marca	Mettler Toledo	Mettler Toledo
Modelo	XS 204	X64001L
Alcance	220 gramos	60000 gramos
División de escala	0,0001 g	0,1 g
Certificado de calibración	LP-CIB-009-2016	LP-CIB-006-2016

#### 4.1.1.4.AGITADOR

Para poder garantizar la disolución de los reactivos e insumos se utilizó un agitador con las siguientes características:

**Tabla 10. Características Agitador**

Marca	DAIHAN Scientific
Modelo	MSH-20A

#### 4.1.1.5.PROCESO DE PREPARACIÓN DEL CANDIDATO A MATERIAL DE REFERENCIA

Se llevaron a cabo los siguientes pasos para la preparación del sustrato sintético:

- a. Se verificó el estado de los equipos y la disponibilidad de insumos y reactivos requeridos para la producción del candidato a material de referencia.
- b. Se realizó el ajuste a las balanzas previa su utilización

**Figura. 15 Ajuste previo a la pesada**



- c. Se realizó la toma de datos de las condiciones ambientales del laboratorio (Temperatura y humedad).
- d. Se procedió a pesar los reactivos e insumos anteriormente mencionados ( detalle de la pesada en anexo V )

**Figura. 16 Pesada de reactivos e insumos requeridos para la preparación del sustrato**



- e. Se vació todos los reactivos e insumos sólidos, previamente pesados, en el balde que contenía una masa de 8000 gramos de agua (Anexo V),
- f. Se instaló el equipo de agitación para la disolución de los reactivos e insumos añadidos, además de garantizar la homogeneidad del material a los primeros minutos de agitación se adicionó gotas de aceite y jabón líquido. Se mantuvo el sustrato con agitación constante, se considera un tiempo óptimo de agitación durante 1 hora aproximadamente

**Figura. 17** Agitación del sustrato preparado



- g. Posterior a ese tiempo se empezó con el envasado del sustrato, en envases plásticos de PVC de capacidad de 250 ml codificados según el orden de llenado, cabe resaltar que se mantuvo la agitación constante para garantizar la homogeneidad del lote.

Se envasó la mitad del sustrato, obteniéndose 13 ítems de ensayo siendo estos los ítems tomados para el análisis de pH y Sólidos Suspendidos Totales,

Al restante se adicionó 5 mililitros de ácido sulfúrico concentrado, para mantener la muestra estable para el parámetro de *Demanda Química de Oxígeno*, siendo una técnica de preservación la acidificación de la muestra a un pH entre 1 y 2 unidades de pH.

**Figura. 18 Envasado del sustrato**



- h. Una vez concluido el envasado se verifico que los envases se encuentren cerrados, asimismo se mantuvo la muestra a temperatura ambiente, condiciones controladas de temperatura ( $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y humedad ( $40\% \pm 5\%$ ) durante 5 horas mínimamente, esto con la finalidad de asentar el sustrato además de permitir la formación de Ácidos Grasos volátiles que se encuentran comúnmente en las aguas residuales.
- i. Se procedió a etiquetar las muestras según el parámetro a analizar, obteniéndose así una cantidad de 13 muestras para los parámetros de *pH* y *Sólidos Suspendidos Totales* y 11 muestras para la determinación de *Demanda Química de Oxígeno*.



**Figura. 18 Etiquetado del candidato a Material de Referencia**



- j. Para mantener la estabilidad, por un mayor tiempo, las muestras fueron almacenadas en un refrigerador caracterizado (Anexo III) a una temperatura de  $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### **4.2. PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA CARACTERIZACIÓN**

Para la caracterización del candidato a material de referencia, particularmente en el caso de los materiales de referencia matriz, a menudo es altamente conveniente utilizar varios métodos y, con frecuencia, también varios laboratorios.

Existen dos enfoques principales:

- a) caracterización mediante un solo método, y
- b) caracterización mediante varios métodos y/o varios laboratorios.

El enfoque b) incluye configuraciones experimentales conocidas como estudio colaborativo o prueba colaborativa. Ambos nombres respaldan el esfuerzo conjunto del coordinador y los participantes para caracterizar el material de referencia. En todos los casos, los procedimientos de medición usados en la caracterización deberían ser trazables a “referencias establecidas”, preferiblemente hasta unidades del Sistema Internacional.

Para la caracterización de Material de referencia por comparación interlaboratorial se consideró la participación de 10 laboratorios a nivel nacional, incluido el laboratorio de Química de IBMETRO, los mismos demuestran competencia técnica en análisis de parámetros físico químicos en agua, los laboratorios que apoyaron en la caracterización se detallan en la siguiente Tabla:

**Tabla 11. Laboratorios que apoyaron con la certificación**

N°	LABORATORIOS	DEPARTAMENTO
1	CIALAB	LA PAZ
2	COSAALT	TARIJA
3	EPSAS – LABORATORIO CENTRAL	LA PAZ
4	INSTITUTO BOLIVIANO DE TECNOLOGÍA NUCLEAR - IBTEN	LA PAZ
5	LABORATORIO DE MEDIO AMBIENTE – UAGRAM	SANTA CRUZ
6	LABORATORIO DE QUIMICA - IBMETRO	LA PAZ
7	QUEBRACHO	SANTA CRUZ
8	RED MÓNICA – DGCA – GAMEA	LA PAZ
9	SEMAPA	COCHABAMBA
10	TENTA LABS	SANTA CRUZ

#### 4.2.1. LOGÍSTICA DE ENVÍO DE ÍTEMS CANDIDATOS A MATERIAL DE REFERENCIA

Previamente se envió el formulario de reporte de resultados (Anexo VI) y el protocolo (Anexo VII) con las especificaciones requeridas para los distintos parámetros, asimismo se les informo sobre la fechas de envío del ítem, recepción de reportes de medición, emisión de un informe sobre el análisis de resultados.

Los candidatos a material de referencia fueron enviados en envases térmicos y con refrigerantes que garantizaban temperaturas entre 1°C a 4°C durante un tiempo aproximado de 15 horas.

**Figura. 20 Envío Candidato Material de Referencia**



Los laboratorios recibieron dos ítems de ensayo, uno para los parámetros de *pH* y *Sólidos Suspendidos Totales*, y el otro para la *Demanda Química de Oxígeno*

#### 4.2.2. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

Los laboratorios realizaron los registros de las mediciones en el formulario de registro de resultados enviados. Se les pidió reportar al menos dos mediciones de los parámetros en cuestión. Por temas de confidencialidad se asignó un código a cada laboratorio.

#### 4.2.3. MEDICIÓN DE pH

Las condiciones ambientales no son críticas para la realización de este ensayo. El método de medición empleado por los laboratorios para este parámetro se detalla a continuación:

**Tabla 12. Método de medición para pH**

N°	Métodos empleados (Reporte de los laboratorios)
1	Métodos Normalizados para análisis de aguas potables y residuales APHA- AWWA-WPCF. 4500-H+ B. Método electrométrico. STANDARD METHODS / POTENCIOMETRÍA

#### 4.2.4. MEDICIÓN DE SÓLIDOS TOTALES SUSPENDIDOS

Las condiciones ambientales no son críticas para la realización de este ensayo.

Los métodos de medición empleados, para estos parámetros, por los laboratorios se detallan a continuación:

**Tabla 13. Métodos de medición para Sólidos Suspendedos Totales**

N°	Métodos empleados (Reporte de los laboratorios)
1	Métodos Normalizados para análisis de aguas potables y residuales APHA- AWWA-WPCF. 2540 D. Sólidos Totales en suspensión Secados a 103-105°C. Gravimétrico
2	Método 8006 Fotométrico.

#### 4.2.5. MEDICIÓN DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO

Los métodos de medición empleados, para estos parámetros, por los laboratorios se detallan a continuación:

**Tabla 14. Métodos de medición para Demanda Química de Oxígeno**

Nº	Métodos empleados (Reporte de los laboratorios)
1	Métodos Normalizados para análisis de aguas potables y residuales APHA- AWWA-WPCF. Método 8000. Método de digestión de reactor. Método de laboratorio HACH
2	STANDARD METHODS / REFLUJO CERRADO

#### 4.2.6. HOMOGENEIDAD

A partir del modelo básico para la evaluación de homogeneidad, la contribución de la homogeneidad quedará expresada en base a la varianza entre las botellas y la varianza de repetibilidad respectivamente:

$$u_{hom}^2 = s_{bb}^2 + s_r^2$$

Dónde:

$s_{bb}$  , la desviación estándar entre botellas

$$s_{bb} = \sqrt{\frac{Prom. Cuadrados_{entre} - Prom. Cuadrados_{dentro}}{n_0}}$$

$s_r$  , la desviación estándar de repetibilidad

$$s_r = \sqrt{Prom. Cuadrados_{dentro}}$$

Donde:

$Prom. Cuadrados_{entre}$  , promedio de cuadrados entre botellas

$Prom. Cuadrados_{dentro}$  , promedio de cuadrados dentro de las botellas

$n_0$  , número de su muestras medidas para una botella

Si por razones experimentales, se obtiene un valor negativo para  $S_{bb}$ , se dice que hay ausencia de efecto entre los grupos, entonces  $S_{bb}$  es igual a cero.

#### 4.2.7. ESTABILIDAD

La contribución de la estabilidad quedará expresada en base a la varianza por la pendiente (error típico de la pendiente):

$$U_{est} = S_b * t$$

Dónde:

$t$ , tiempo máximo de evaluación donde  $Y_t$  se encuentre dentro de la incertidumbre del valor de caracterización

$s_b$ , la incertidumbre asociada con la pendiente de la recta

$$S_b = \frac{S}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - a - bX_i)^2}{n-2}}$$

Dónde:

$a$ , valor de intercepto

$b$ , valor de la pendiente

$\bar{X}$ , valor medio de las mediciones

$X_i$ , tiempo,  $t_i$

$Y_i$ , valor medido para  $t_i$

$n$ , número total de intervalos de tiempos medidos para el lote.

El monitoreo de un Material de Referencia durante la vida útil obtenida por el estudio de estabilidad del Material Referencia no tiene consecuencia en la incertidumbre asociada con el valor de la propiedad, es decir el control es una demostración de que la incertidumbre en el certificado sigue siendo válida.

## CAPÍTULO V.

### 5. DISCUSIÓN DE DATOS Y RESULTADOS

#### 5.1. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los principales enfoques estadísticos utilizados en comparaciones interlaboratoriales se basan en la distribución normal de datos. Sin embargo, es común que, aunque el conjunto de resultados de los participantes obedezcan esencialmente a una distribución normal, estén contaminados en ambos extremos de la distribución con una pequeña proporción de valores extremos. El enfoque recomendado en la norma ISO 13528, es el uso de estadística robusta (La robustez es una medida de la capacidad de un procedimiento analítico de no ser afectado por variaciones pequeñas pero deliberadas de los parámetros del método; proporciona una indicación de la fiabilidad del procedimiento en un uso normal.). Los estadísticos robustos tienen la ventaja de reducir la contribución de los valores extremos a los parámetros estadísticos calculados como la media y la desviación estándar. Existen una serie de modelos que aplican estadística robusta, algunos de los cuales se describen en la norma ISO 13528.

La norma ISO 13528 describe cinco métodos disponibles para obtener el asignado valor y su incertidumbre típica asociada:

- a) Formulación
- b) Materiales certificados de referencia
- c) Valores de referencia
- d) Valor de consenso aportado por un grupo de laboratorios expertos
- e) Valor de consenso obtenido a partir de los participantes

El uso de un valor de consenso, producido en cada ronda interlaboratorial, en base a los resultados obtenidos por los participantes, está ampliamente difundido en el área de los laboratorios de análisis (*opción e*). El valor de consenso suele ser estimado utilizando técnicas de estadística robusta. El enfoque de consenso es claramente el más sencillo y,

en algunos casos, por ejemplo, al usar muestras de matrices naturales, es a menudo, la única forma de establecer una estimación del valor real.

La norma utiliza los siguientes criterios para determinar el valor asignado,

**Tabla 16. Criterios de Análisis de valores consenso ISO 13528:2015**

MÉTODO	CRITERIO	FORMULA
Media aritmética / con outliers / sin outliers	Es el promedio de un grupo de datos.  Es fácil de calcular, pero es afectada por valores extremo o outliers y por asimetrías	$\bar{x} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p x_i$
Mediana	Es el numero central de un grupo de valores cuando están ordenados secuencialmente de menor a mayor.  Es preferible usar la mediana antes que la media porque es robusta, es decir no es afectada por los valores extremos, y es más estable frente a distribuciones asimétricas	si N es impar: $mediana = x_{\frac{N+1}{2}}$  Si N es par: $mediana = \frac{x_{\frac{N}{2}} + x_{\frac{N}{2}+1}}{2}$
Algoritmo A	Es fácil de calcular en sistemas computacionales, pero es afectado por asimetrías fuertes	$x^* = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p x_i^* \quad S^* =$ $1,134 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (x_i^2 - x^*)^2}{(p-1)}}$
Hampel	afectado por asimetrías fuertes en la distribución de datos.	<a href="http://quodata.de/en/web-services/QHampel.html">http://quodata.de/en/web-services/QHampel.html</a>

*Para la asignación de valor del candidato a material de referencia se optó por utilizar los criterios de la mediana.*



La mediana tiene una mayor tolerancia con los valores extremos u outliers lo cual no afecta los cálculos ni valores de consenso obtenidos, es decir, que no afecta a la estimación del valor central, para el cálculo de la incertidumbre por caracterización la mediana viene acompañada de la MADe, que son los únicos que tienen esta cualidad, por lo que se vio conveniente utilizar este criterio de análisis para la asignación de valor,

En la siguiente Tabla se observa la comparación de los estimadores según su punto de quiebre.

**Tabla 17. Comparación entre estimadores recomendados por la ISO 13528:20015**

<b>Estimador estadístico</b>	<b>Parámetro estimado de población</b>	<b>Punto de quiebre</b>	<b>Resistencia</b>
<b>Mediana</b>	Media	50%	Bueno
<b>MADe</b>	Desviación estándar	50%	Moderado – Bueno
<b>Hampel</b>	Media y desviación estándar	50%	Moderado
<b>Algoritmo A</b>	Media y desviación	25 %	Moderado
<b>Muestra Promedio</b>	Media	0%	Pobre
<b>Desviación estándar de la muestra</b>	Desviación estándar	0%	Pobre

El **punto de quiebre** de un estimador es la proporción de observaciones incorrectas (por ejemplo, observaciones arbitrariamente grandes) que un estimador puede manejar antes

de proporcionar un resultado incorrecto (por ejemplo, un resultado arbitrariamente grande).

La mediana se calculó según la siguiente ecuación:

$$Mediana = x_{i \frac{N+1}{2}} \quad (1); \text{ si } N \text{ es impar}$$

$$Mediana = \frac{x_{i \frac{N}{2}} + x_{i \frac{N}{2}+1}}{2} \quad (2); \text{ si } N \text{ es par}$$

Siendo  $x_i$  el promedio individual de las mediciones de cada muestra (A y B), el cual fue calculado según la siguiente ecuación:

$$x_i = \frac{Valor_1 + Valor_2 + \dots + Valor_x}{2} \quad (3)$$

Siendo Valor 1 y Valor 2 las mediciones reportadas por los laboratorios

Para cada parámetro la dispersión asignada se calculó como la Mediana de la Dispersión Absoluta (MADe), calculada de la siguiente manera

$$MADe = 1,4826 * Me | x_i - Me_{x_i} | \quad (4)$$

Dónde:

$Me$ =valor de la mediana

$x_i$ =resultados de cada Laboratorio

$Me_{x_i}$ =mediana de los resultados de cada Laboratorio

El MAD tiene el mejor punto de quiebre (50%, el doble que el rango), y su función de influencia es limitada, con el límite más preciso posible entre todos los estimadores de escala. El MAD<sup>22</sup> fue promovido primero por Hampel (1974), quien lo atribuyó a Gauss. La constante es necesaria para hacer que el estimador sea consistente para el parámetro

<sup>22</sup> Alternatives to the Median Absolute Deviation

de interés. Estableciéndose en el caso del parámetro usual  $a$  en las distribuciones Gaussianas como  $= 1,4826$

La incertidumbre estándar de cada uno de los valores asignados ha sido estimada mediante la siguiente expresión:

$$u_x = \frac{1,25 \cdot \sigma^*}{\sqrt{p}} \quad (5)$$

Siendo

$\sigma^*$  = desviación estándar robusta (MADe) obtenida mediante la ecuación 4

$p$  = Número de Laboratorios participantes

El factor **1,25** se basa en la desviación estándar de la mediana, o la eficiencia de la mediana como una estimación de la media, en un gran conjunto de resultados extraídos de una distribución normal. Se aprecia que la eficiencia de los métodos robustos más sofisticados puede ser mucho mayor que la de la mediana, justificando un factor de corrección menor que 1,25. Sin embargo, este factor ha sido recomendado porque las pruebas de aptitud los resultados típicamente no están estrictamente distribuidos normalmente, y contienen proporciones desconocidas de resultados de diferentes distribuciones ('resultados contaminados'). El factor de 1,25 se considera una estimación conservadora (alta) para tener en cuenta la posible contaminación.<sup>23</sup>

## **5.2. RESULTADOS OBTENIDOS EN pH**

Los laboratorios participantes realizaron la medición del parámetro de **pH** entre las fechas del 14 al 22 de septiembre del presente año, los métodos utilizados fueron mencionados en la Tabla 12, se pidió a los laboratorios en su posibilidad realizar más de 2 mediciones.

Se obtuvieron los siguientes resultados por parte de los laboratorios participantes:

---

<sup>23</sup> ISO 13528:2015

**Tabla 18. Reporte de resultados parámetro pH**

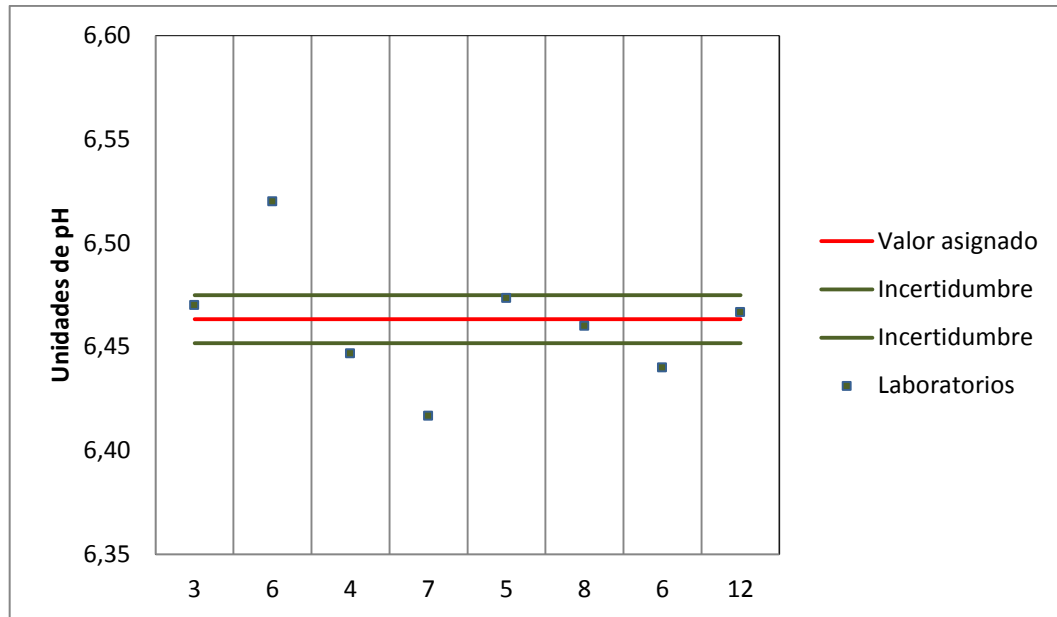
LAB.	MEDICIONES (Unidades de pH)				PROMEDIO	SD	U (k=2)
3	6,52	6,46	6,43	--	6,47	0,05	0,3
6	6,62	6,54	6,4	--	6,52	0,11	--
4	6,41	6,46	6,47	6,46	6,45	0,03	--
7	6,42	6,41	6,42	6,45	6,43	0,02	0,180
5	6,47	6,48	6,47	--	6,47	0,01	--
8	6,45	6,47	6,46	6,47	6,46	0,01	--
6	6,45	6,43	--	--	6,44	0,01	--
12	6,48	6,47	6,45	6,47	6,47	0,01	--

Con todos los resultados enviados por los laboratorios se realizó el tratamiento estadístico para una asignación de valor por consenso de acuerdo al método de la mediana se obtuvieron los siguientes valores asignados:

Parámetro	Valor asignado	Incertidumbre de la caracterización	Unidades
<b>pH</b>	6,46	0,01	Unidad de pH

Se procedió a graficar el estado de los resultados de los laboratorios en relación al valor asignado y la incertidumbre de la caracterización obtenida para el parámetro de **pH**

**Figura. 21 RESULTADOS DE LABORATORIOS PARÁMETRO PH**



### 5.2.1. ESTUDIO DE HOMOGENEIDAD

Se ha ejecutado un estudio de homogeneidad para el parámetro de **pH** entre tres botellas del material de referencia en estudio, las muestras se mantenían almacenadas, hasta esa fecha en condiciones controladas, refrigeradas a una temperatura de  $4^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ , las mediciones se realizaron en fecha 15 de septiembre del presente año, para el estudio de homogeneidad se dejaron los tres ítems de ensayo a temperatura ambiente ( $18^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ), durante dos horas aproximadamente, posteriormente se procedió a realizar 8 mediciones de cada botella con el **pH** metro de mesa identificado como Q-EM-07, los resultados obtenidos fueron los siguientes:

**Tabla 19. Mediciones Homogeneidad pH**

N° Botella	5	10	8
N° medición	Unidades de pH		
1	6,474	6,547	6,543
2	6,466	6,524	6,395
3	6,391	6,471	6,482
4	6,401	6,49	6,473
5	6,401	6,461	6,45
6	6,389	6,47	6,501
7	6,377	6,456	6,403
8	6,382	6,458	6,473

Se realizó el cálculo el análisis de varianza, para el estudio de homogeneidad entre envases, con datos de la Tabla ANOVA obtenida mediante el análisis de datos de una hoja de cálculo Excel, obteniéndose así el promedio de cuadrados entre grupos y dentro los grupos, siendo los valores requeridos para el cálculo de la incertidumbre generada dentro y entre las botellas estudiadas, según lo descrito en el punto 4.2.6.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

**Tabla 20. Análisis de resultados homogeneidad parámetro pH**

RESUMEN

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
Fila 1	8	51,281	6,410125	0,00143841
Fila 2	8	51,877	6,484625	0,00113655
Fila 3	8	51,72	6,465	0,00239514

ANÁLISIS DE VARIANZA

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,02385775	2	0,011928875	7,20037294	0,00415597	3,46680011
Dentro de los grupos	0,03479075	21	0,001656702			
Total	0,0586485	23				

Con los valores de promedio de los cuadrados obtenidos de la Tabla ANOVA se procedió a calcular la desviación estándar entre botellas de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$S_{bb} = \sqrt{\frac{\text{Prom. Cuadrados}_{\text{entre}} - \text{Prom. Cuadrados}_{\text{dentro}}}{n_0}}$$

$$S_{bb} = \sqrt{\frac{0,01193 - 0,00166}{8}} = 0,0358 = 0,04$$

$$S_{bb} = 0,04$$

La desviación estándar de la repetibilidad se puede calcular a partir de *Prom. Cuadrados dentro*:

$$s_r = \sqrt{0,0016}$$

$$s_r = 0,04$$

Finalmente la incertidumbre aportada por la homogeneidad da como resultado:

$$u_{\text{homogeneidad}} = \sqrt{s_{bb}^2 + s_r^2}$$

$$u_{\text{homogeneidad}} = \sqrt{(0,04)^2 + (0,04)^2} =$$

$$u_{\text{homogeneidad}} = 0,06 \text{ Unidades de pH}$$



### 5.2.2. ESTUDIO DE ESTABILIDAD

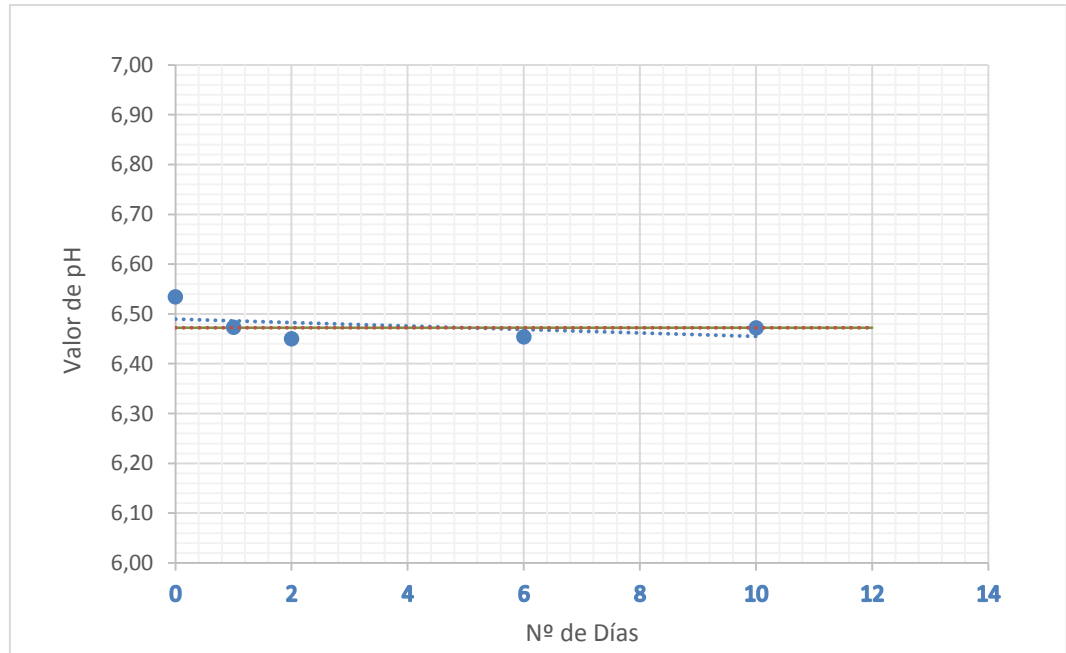
El estudio de estabilidad se realizó por un tiempo de 10 días, tiempo considerado de acuerdo a la fecha de recepción de ítems de ensayo y mediciones realizadas por parte de los laboratorios participantes. Los ítems de ensayo se mantuvieron almacenados, en un refrigerador caracterizado a una temperatura de  $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ , antes de realizar los análisis correspondientes.

**Tabla 21. Mediciones Estabilidad pH**

FECHA	No. Días	pH
2017/09/13	0	6,534
2017/09/14	1	6,473
2017/09/15	2	6,450
2017/09/19	6	6,454
2017/09/26	10	6,472

Realizando el gráfico de estabilidad para este parámetro en relación al tiempo de estudio, se puede observar cierta desviación la cual nos indica que el valor de **pH** se mantiene homogéneo en el monitoreo realizado el día 10, realizando el estudio por más tiempo se observó que el **pH** disminuye siendo típico este comportamiento en esta matriz.

**Figura. 22. ESTABILIDAD PARÁMETRO PH**



El material se mantuvo estable por 10 días, lo cual es un buen indicador dado que se trata de una matriz muy compleja, el tiempo de estabilidad coincidió con el tiempo de envío y análisis previsto con los laboratorios participantes

Para poder obtener el valor de la varianza de la pendiente (el error típico de la pendiente), se realizó el análisis de varianza ANOVA para una regresión lineal, mediante una hoja Excel, obteniéndose los siguientes resultados:

**Tabla 22. Análisis de resultados estabilidad parámetro pH**

Resumen

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coefficiente de correlación múltiple	0,91762893
Coefficiente de determinación R <sup>2</sup>	0,84204285
R <sup>2</sup> ajustado	0,80255356
Error típico	0,02977926
Observaciones	6

ANÁLISIS DE VARIANZA

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
				21,323322	
Regresión	1	0,01890962	0,01890962	8	0,00989805
Residuos	4	0,00354722	0,0008868		
Total	5	0,02245683			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Intercepción	6,49748819	0,01562463	415,849073	2,0063E-10	6,45410726	6,5408691	6,45410726	6,54086912
Variable X 1	-0,00632393	0,00136949	-4,61771835	0,0098980	-0,01012626	0,0025216	0,01012626	-0,00252161

La contribución de la estabilidad quedará expresada en base a la varianza por la pendiente (error típico de la pendiente), por lo que La contribución de incertidumbre ( $S_b$ ) por estabilidad estará dada por:

$$S_b = \text{Error típico variable } x = 0,00137$$

$$u_{est} = S_b * \text{tiempo (días)} =$$

$$u_{est} = 0,00137 * 26 =$$

$$u_{estabilidad} = 0,04$$

### 5.2.3. VALOR E INCERTIDUMBRE ASIGNADO PARA pH

Realizando un resumen de los valores obtenidos en la asignación de valor para el parámetro de pH tenemos la siguiente Tabla :

Parámetro	Valor asignado	Unidades
pH	6,46	Unidad de pH
Incertidumbre asociada a la caracterización	Incertidumbre asociada a la Homogeneidad	Incertidumbre asociada a la Estabilidad
0,01	0,04	0,04

Realizando el cálculo de la incertidumbre para el material de referencia:

$$u_{MRC} = \sqrt{u_{Car}^2 + u_{est}^2 + u_{hom}^2}$$

↑

Incertidumbre asociada al valor asignado

↑

Incertidumbre asociada a la caracterización

↑

Incertidumbre asociada a la estabilidad

↑

Incertidumbre asociada a la homogeneidad

$$u_{MRC} = \sqrt{(0,01)^2 + (0,04)^2 + (0,04)^2} =$$

$$u_{MRC} = 0,06$$

En el campo de la metrología, a menudo se usa un nivel de confianza  $p \cong 95\%$ . En el caso frecuente de que la dispersión de los valores del mensurando corresponda a una distribución normal (distribución gaussiana),  $U_{MRC}$  se obtiene expandiendo la incertidumbre estándar  $u_{MRC}$  por un factor  $k= 2$ , por lo que obtenemos como incertidumbre expandida para el parámetro de **pH**

$$U_{MRC} = 2 * u$$

$$U_{MRC} = 2 * 0,06$$

$$U_{MRC} = 0,12$$

Obteniéndose como valores certificados para el parámetro de **pH** los siguientes resultados:

**Tabla 23. Valores certificados del Material de Referencia parámetro pH**

Parámetro	Valor Material de referencia	Incertidumbre Expandida	Unidades	Estabilidad
pH	6,46	0,12	Unidades de pH	10 días

Según bibliografía obtenida del Estándar Methods<sup>24</sup>, en su acápite 6 indica que utilizando bien un medidor de pH con buenos electrodos, se puede conseguir una precisión de  $\pm 0,05$  unidades de pH. Sin embargo, en condiciones normales, el límite de precisión es  $\pm 0,1$  unidades de pH, especialmente para determinaciones en el agua y soluciones mal tamponadas. Por esta razón, el pH se debe dar en los valores más próximos a 0,1 unidades de pH.

La precisión obtenida de la caracterización del candidato a material de referencia cumple con lo especificado en bibliografía siendo la incertidumbre del parámetro de pH es próximo a 0,1 unidades de pH.

<sup>24</sup> Análisis de aguas y agua residual en el método de evaluación de pH (4500-H<sup>+</sup>)/ método electrométrico

### 5.3. RESULTADOS OBTENIDOS EN SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES

Los laboratorios realizaron la medición del parámetro de *Sólidos suspendidos totales* entre las fechas del 14 al 22 de septiembre del presente año, los métodos utilizados fueron mencionados en la Tabla 13, se pidió a los laboratorios en su posibilidad realizar más de 2 mediciones.

Se obtuvieron los siguientes resultados por parte de los laboratorios participantes:

**Tabla 24. Reporte de resultados Sólidos Suspendidos Totales**

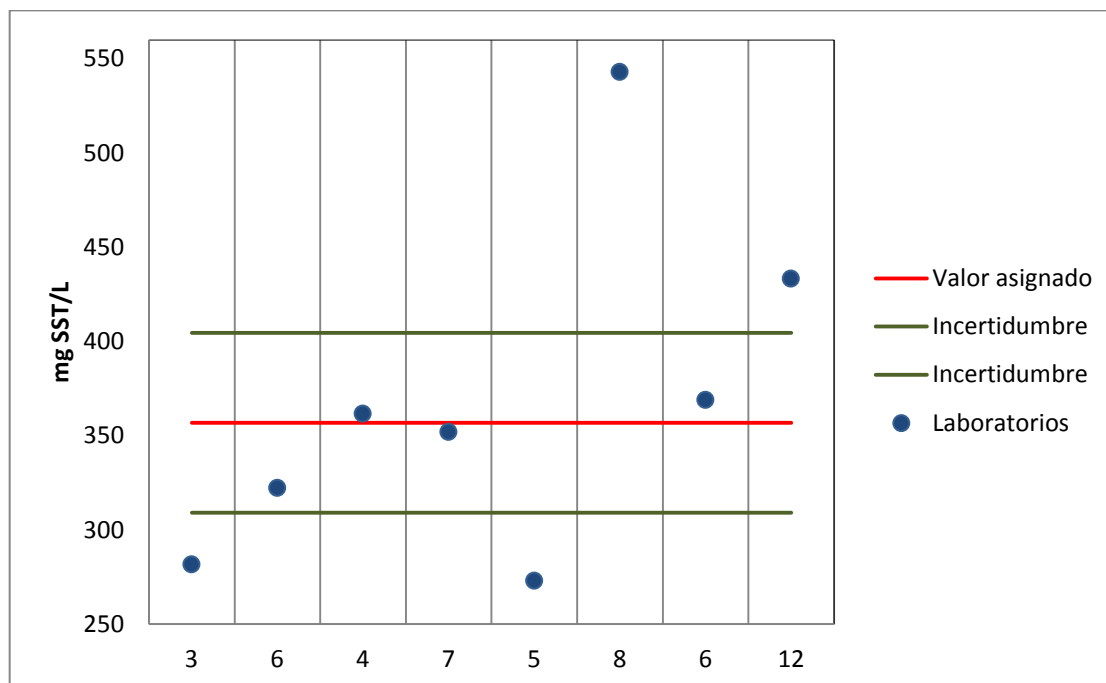
LAB.	MEDICIONES (mg SST/L)				PROMEDIO	SD
3	335	300	210	--	281,67	64,49
6	326	320	321	--	322,33	3,21
4	370	360	355	--	361,67	7,64
7	356	348	--	--	352,00	5,66
5	270	276	--	--	273,00	4,24
8	540	545	544	542	542,75	2,22
6	362	376	--	--	369,00	9,90

Con todos los resultados enviados por los laboratorios se realizó el tratamiento estadístico para una asignación de valor por consenso de acuerdo al método de la mediana obteniéndose los siguientes valores asignados:

Parámetro	Valor asignado	Incertidumbre estándar	Unidades
<b>Sólidos Suspendidos Totales</b>	356,83	23,85	mg SST/L

Se procedió a graficar el estado de los resultados de los laboratorios en relación al valor asignado y la incertidumbre de la caracterización obtenida para el parámetro *Sólidos Suspendidos Totales*.

**Figura. 23 RESULTADOS DE LABORATORIOS**  
**SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES**



### 5.3.1. ESTUDIO DE HOMOGENEIDAD

Se ha ejecutado un estudio de *homogeneidad* entre dos botellas del material de referencia en estudio, las muestras se mantenían almacenadas, hasta esa fecha en condiciones controladas, refrigeradas a una temperatura de  $4^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ , las mediciones se realizaron en fecha 19 de septiembre, para el estudio de homogeneidad se dejaron los tres ítems de ensayo a temperatura ambiente ( $18^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ), durante dos horas aproximadamente, posteriormente se procedió a realizar 5 mediciones de cada botella la balanza analítica utilizada para la medición está identificada como Q-EM-01, los resultados obtenidos fueron los siguientes:

**Tabla 25. Mediciones Homogeneidad Sólidos Suspendidos Totales**

N° Botella	5	10
N° medición	mg SST/L	
1	450	540
2	505	545
3	530	544
4	570	542
5	460	543

Se realizó el cálculo del análisis de varianza, para el estudio de homogeneidad entre envases, con datos de la Tabla ANOVA obtenida mediante el análisis de datos de una hoja de cálculo Excel, obteniéndose así el promedio de cuadrados entre grupos y dentro los grupos, siendo los valores requeridos para el cálculo de la incertidumbre generada dentro y entre las botellas estudiadas, según lo descrito en el punto 4.2.6.

Se obtuvieron los siguientes resultados:



**Tabla 26. Análisis de resultados homogeneidad parámetro SST**

RESUMEN

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
Fila 1	5	2515	503	2470
Fila 2	5	2713,75	542,75	3,6875

ANÁLISIS DE VARIANZA

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	3950,15625	1	3950,15625	3,1937391	0,11173256	5,31765507
Dentro de los grupos	9894,75	8	1236,84375			
Total	13844,90625	9				

Con los valores de promedio de los cuadrados obtenidos de la Tabla ANOVA se procedió a calcular la desviación estándar entre botellas de acuerdo a la siguiente formula:

$$S_{bb} = \sqrt{\frac{\text{Prom. Cuadrados}_{\text{entre}} - \text{Prom. Cuadrados}_{\text{dentro}}}{n_0}}$$

$$S_{bb} = \sqrt{\frac{3950,15 - 1236,84}{5}} = 23,30$$

$$S_{bb} = 23,30$$

La desviación estándar de la repetibilidad se puede calcular a partir de *Prom. Cuadrados dentro*:

$$s_r = \sqrt{1236,84}$$

$$S_r = 35,17$$

Finalmente la incertidumbre aportada por la homogeneidad da como resultado:

$$u_{\text{homogenidad}} = \sqrt{s_{bb}^2 + s_r^2}$$

$$u_{\text{homogenidad}} = \sqrt{(23,30)^2 + (35,17)^2} =$$

$$u_{\text{homogenidad}} = 42,18 \text{ mg SST/L}$$

### 5.3.2. ESTUDIO DE ESTABILIDAD

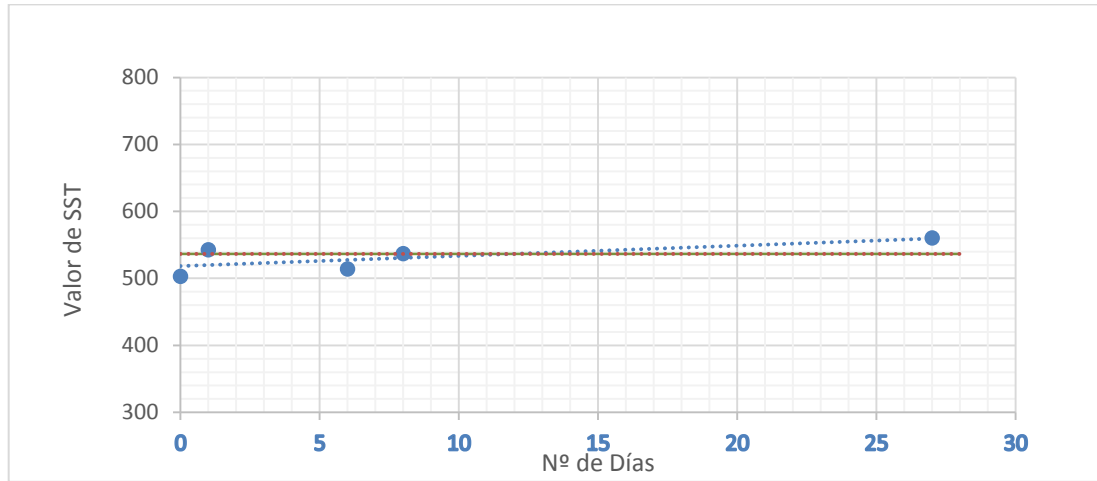
El estudio de estabilidad se realizó por un tiempo de 27 días, tiempo considerado de acuerdo a la recepción de ítems de ensayo y mediciones realizadas por parte de los laboratorios participantes. Los ítems de ensayo se mantuvieron almacenados, en un refrigerador caracterizado a una temperatura de  $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ , antes de realizar los análisis correspondientes.

**Tabla 27. Mediciones Estabilidad SST**

FECHA	No. Días	SST (mg SST/L)
2017/09/13	0	503,0
2017/09/14	1	542,7
2017/09/19	6	513,8
2017/09/21	8	536,7
2017/10/10	27	560,0

Realizando el gráfico de estabilidad para este parámetro en relación al tiempo de estudio, se puede observar cierta desviación la cual nos indica que el valor de sólidos suspendidos totales va incrementando en el monitoreo realizado el día 27, siendo típico este comportamiento en esta matriz, en futuros estudios se prevé realizar un monitoreo diario para ver cuál es el tiempo límite de estabilidad.

**Figura. 24 ESTABILIDAD PARÁMETRO  
SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES**



El material se mantuvo estable por 10 días, lo cual es un buen indicador dado que se trata de una matriz muy compleja, el tiempo de estabilidad coincidió con el tiempo de envío y análisis previsto con los laboratorios participantes

Para poder obtener el valor de la varianza de la pendiente (el error típico de la pendiente) Se realizó el análisis de varianza ANOVA para una regresión lineal, mediante una hoja Excel, obteniéndose los siguientes resultados:

**Tabla 28. Análisis de resultados estabilidad parámetro SST**

Resumen

Estadísticas de la regresión

Coeficiente de correlación múltiple	0,72799779
Coeficiente de determinación $R^2$	0,52998079
$R^2$ ajustado	0,37330772
Error típico	18,0951945
Observaciones	5

ANÁLISIS DE VARIANZA

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	1107,62381	1107,62381	3,38271781	0,16316504
Residuos	3	982,308194	327,436065		
Total	4	2089,932			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Intercepción	518,442498	10,6725226	48,5773156	1,9209E-05	484,477768	552,407228	484,477768	552,407228
Variable X 1	1,52351215	0,8283484	1,83921663	0,16316504	1,11266216	4,15968646	1,11266216	4,15968646

La contribución de la estabilidad quedará expresada en base a la varianza por la pendiente (error típico de la pendiente), por lo que La contribución de incertidumbre ( $S_b$ ) por estabilidad estará dada por:

$$S_b = \text{Error típico variable } x = 0,828$$

$$u_{est} = S_b * \text{tiempo (días)}$$

$$u_{est} = 0,828 * 27$$

$$u_{est} = 22,37$$

### 5.3.3. VALOR E INCERTIDUMBRE ASIGNADO PARA SST

Realizando un resumen de los valores obtenidos en la asignación de valor para el parámetro de solidos suspendidos totales tenemos la siguiente Tabla:

Parámetro	Valor asignado	Unidades
<b>SST</b>	356,83	mg SST/L
<b>Incertidumbre Caracterización</b>	<b>Incertidumbre Homogeneidad</b>	<b>Incertidumbre Estabilidad</b>
<b>23,85</b>	42,18	22,37

Realizando el cálculo de la incertidumbre para el material de referencia:

$$u_{MRC} = \sqrt{u_{Car}^2 + u_{est}^2 + u_{hom}^2}$$

↑

Incertidumbre asociada al valor asignado

↑

Incertidumbre asociada a la caracterización

↑

Incertidumbre asociada a la estabilidad

↑

Incertidumbre asociada a la homogeneidad

$$u_{MRC} = \sqrt{(23,85)^2 + (22,37)^2 + (42,18)^2} =$$

$$u_{MRC} = 53,17$$

En el campo de la metrología, a menudo se usa un nivel de confianza  $p \cong 95\%$ . En el caso frecuente de que la dispersión de los valores del mensurando corresponda a una distribución normal (distribución gaussiana),  $U_{MRC}$  se obtiene expandiendo la incertidumbre estándar  $u_{MRC}$  por un factor  $k=2$ , por lo que obtenemos como incertidumbre expandida para el parámetro de pH

$$U_{MRC} = 2 * u$$

$$U_{MRC} = 2 * 53,17$$

$$U_{MRC} = 106,74$$

Según bibliografía obtenida del Estándar Methods<sup>25</sup>, en su acápite 5, *Precisión del método*, indica que en estudios efectuados por dos analistas sobre cuatro series de 10 determinaciones cada una la desviación estándar fue de 5,2 mg/l, obteniéndose un coeficiente de variación 33 por 100, a 15 mg/l.

*Se considera un resultado óptimo, un coeficiente de variación menor al descrito en el Estándar Methods.*

El coeficiente de variación permite compara muestras de variables de distinta naturaleza o muestras de la misma variable en poblaciones en las que el orden de magnitud de las observaciones sea muy diferente.

$$CV = \frac{s}{\bar{X}} * 100$$

Siendo:

CV = Coeficiente de variación

s = Desviación estándar

---

<sup>25</sup> Análisis de aguas y agua residual en el método de evaluación de Sólidos totales en suspensión (2540 D)

$\bar{X}$  = Promedio de las mediciones

Para calcular la precisión de nuestras mediciones se calculó la desviación estándar y el promedio de las mediciones de la Tabla N° 24, obteniéndose los siguientes valores:

Promedio ( $\bar{X}$ )                    371,37  
Desviación estándar (s)    99,40

Realizando el cálculo del coeficiente de variación, para el parámetro de Sólidos Suspendidos Totales, obtenemos:

Coeficiente de Variación (CV)    26,77  $\approx$  27

Finalmente podemos decir el coeficiente de variación obtenido para el parámetro de Sólidos Suspendidos Totales es menor al especificado en el Estandar Methods, lo cual es óptimo dada la complejidad de la matriz.

$$CV_{\text{Proyecto}} < CV_{\text{SM}} \\ 27 < 33$$

Finalmente, podemos decir que el material de referencia es homogéneo y que las propiedades del material se mantienen estables en condiciones determinadas de almacenamiento, y obteniéndose así como valores certificados para el parámetro de Sólidos Suspendidos Totales (SST) los siguientes resultados:

**Tabla 29. Valores certificados del Material de Referencia parámetro SST**

Parámetro	Valor Material de referencia	Incertidumbre Expandida	Unidades	Estabilidad
<b>Sólidos Suspendidos Totales</b>	356,83	106,74	mg SST/L	10 días



#### 5.4. RESULTADOS OBTENIDOS EN DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

Los laboratorios realizaron la medición del parámetro de *Demanda Química de Oxígeno* entre las fechas del 14 al 22 de septiembre, los métodos utilizados fueron mencionados en la Tabla 14, se pidió a los laboratorios en su posibilidad realizar más de 2 mediciones.

Se obtuvieron los siguientes resultados por parte de los laboratorios participantes:

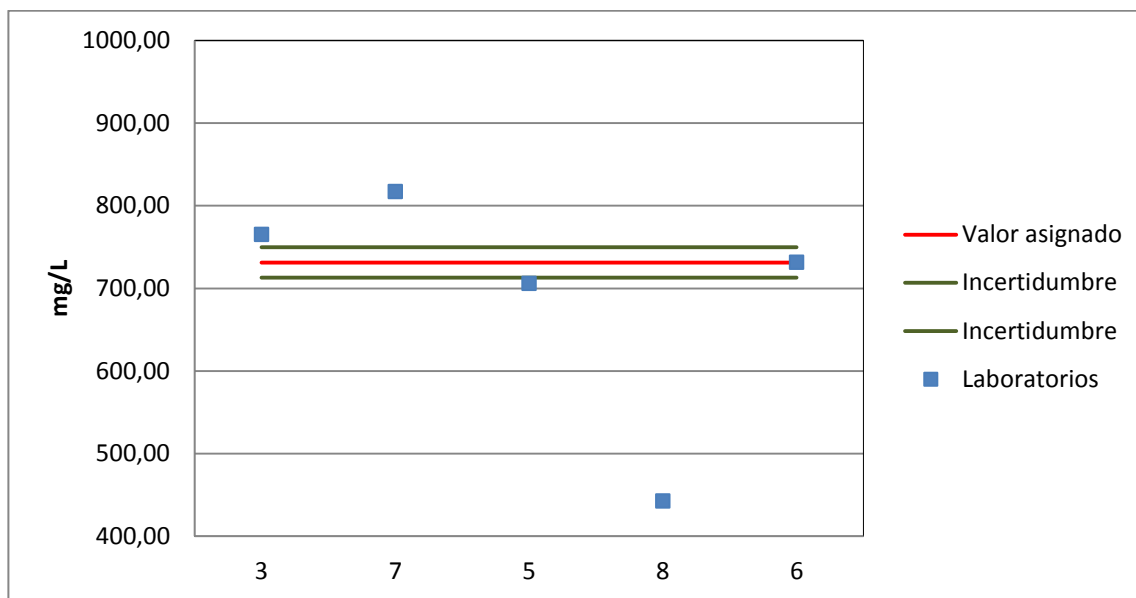
**Tabla 30. Reporte de resultados Demanda Química de Oxígeno**

CÓDIGO	MEDICIONES mg O <sub>2</sub> /L				PROMEDIO	SD
3	789	722	784	--	765,00	37,32
7	845	807	799	835	821,50	21,99
5	705,88	705,88	--	--	705,88	0,00
8	440	440	448	444	443,00	3,83
6	730,58	730,58	732,82	--	731	1,29

Con todos los resultados enviados por los laboratorios se realizó el tratamiento estadístico para una asignación de valor por consenso de acuerdo al método de la mediana obteniéndose los siguientes valores asignados:

Parámetro	Valor asignado	Incertidumbre estándar	Unidades
DQO	731,33	18,52	mg O <sub>2</sub> /L

**Figura. 25 RESULTADOS DE LABORATORIOS  
DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO**



#### 5.4.1. ESTUDIO DE HOMOGENEIDAD

Se realizó un estudio de homogeneidad entre y dentro de botellas del material de referencia en estudio, dándose los siguientes resultados:

**Tabla 31. Mediciones de Homogeneidad DQO**

N° Botella	8	1
N° medición	mg O <sub>2</sub> /L	
1	1364	1226
2	1326	1244

Se realizó el cálculo el análisis de varianza, para el estudio de homogeneidad entre envases, con datos de la Tabla ANOVA obtenida mediante el análisis de datos de una hoja de cálculo Excel, obteniéndose así el promedio de cuadrados entre grupos y dentro los grupos, siendo los valores requeridos para el cálculo de la incertidumbre generada dentro y entre las botellas estudiadas, según lo descrito en el punto 4.2.6.

**Tabla 32. Análisis de resultados homogeneidad parámetro DQO**

RESUMEN

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
Fila 1	2	2690	1345	722
Fila 2	2	2470	1235	162

ANÁLISIS DE VARIANZA

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	12100	1	12100	27,375565	6	0,03464193
Dentro de los grupos	884	2	442			18,5128205
Total	12984	3				

Con los valores de promedio de los cuadrados obtenidos de la Tabla ANOVA se procedió a calcular la desviación estándar entre botellas de acuerdo a la siguiente formula:

$$S_{bb} = \sqrt{\frac{\text{Prom. Cuadrados}_{\text{entre}} - \text{Prom. Cuadrados}_{\text{dentro}}}{n_0}}$$

$$S_{bb} = \sqrt{\frac{12100 - 442}{2}} =$$

$$S_{bb} = 76,35$$

La desviación estándar de la repetibilidad se puede calcular a partir de *Prom. Cuadrados dentro*:

$$s_r = \sqrt{442} =$$

$$s_r = 21,02$$

Finalmente la incertidumbre aportada por la homogeneidad da como resultado:

$$u_{\text{homogenidad}} = \sqrt{s_{bb}^2 + s_r^2}$$

$$u_{\text{homogenidad}} = \sqrt{(76,35)^2 + (21,02)^2}$$

$$u_{\text{homogenidad}} = 79,19$$

### 5.4.2. ESTUDIO DE ESTABILIDAD

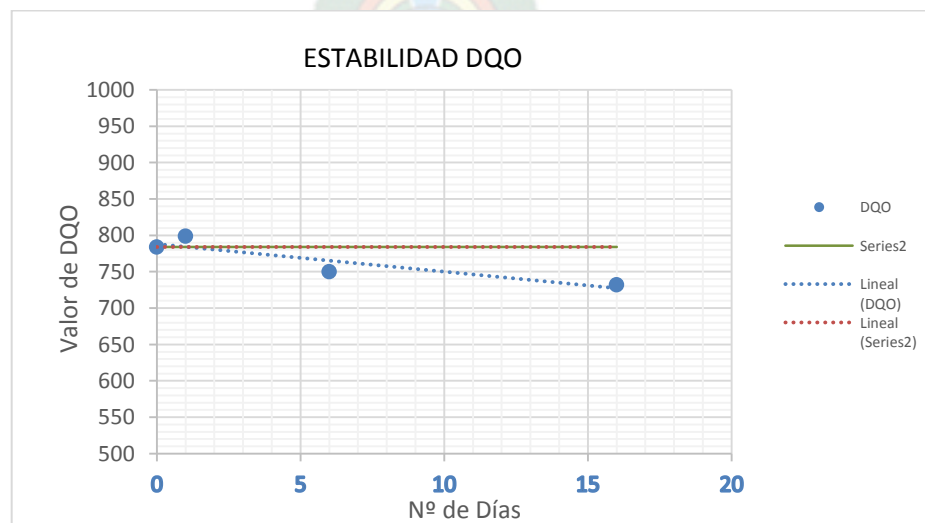
El estudio de estabilidad se lo realizo por un tiempo de 16 días, tiempo considerado de acuerdo a la recepción de ítems de ensayo y mediciones realizadas por parte de los laboratorios participantes.

**Tabla 33. Mediciones Estabilidad DQO**

FECHA	No. Días	SST mg O <sub>2</sub> /L
2017/09/13	0	784
2017/09/14	1	799
2017/09/19	6	750
2017/09/29	16	732

Realizando el grafico de estabilidad para este parámetro en relación al tiempo de estudio, se puede observar cierta desviación la cual nos indica que el valor de la *Demanda Química de Oxígeno* va disminuyendo en el monitoreo realizado el día 16, siendo típico este comportamiento en esta matriz, dada su complejidad.

**Figura. 26 Estabilidad parámetro DQO**



El material se mantuvo estable por 6 días, lo cual es un buen indicador dado que se trata de una matriz muy compleja, el tiempo de estabilidad coincidió con el tiempo de envío y análisis previsto con los laboratorios participantes

Para poder obtener el valor de la varianza de la pendiente (el error típico de la pendiente) Se realizó el análisis de varianza ANOVA para una regresión lineal, mediante una hoja Excel, obteniéndose los siguientes resultados:

**Tabla 34. Análisis de resultados estabilidad parámetro DQO**

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coefficiente de correlación múltiple	0,90932226
Coefficiente de determinación R <sup>2</sup>	0,82686696
R <sup>2</sup> ajustado	0,74030045
Error típico	15,6374158
Observaciones	4

ANÁLISIS DE VARIANZA

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	2335,69246	2335,69246	9,55181038	0,09067774
Residuos	2	489,057543	244,528771		
Total	3	2824,75			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Intercepción	788,167963	10,5558523	74,6664445	0,00017932	742,749796	833,58613	742,749796	833,58613
Variable X 1	-3,8118196	1,23335896	-3,09060033	0,09067774	-9,11853488	1,49489569	-9,11853488	1,49489569

La contribución de la estabilidad quedará expresada en base a la varianza por la pendiente (error típico de la pendiente), por lo que la contribución de incertidumbre ( $S_b$ ) por estabilidad estará dada por:

$$S_b = \text{Error típico variable } x = 1,23$$

$$u_{est} = S_b * \text{tiempo (días)}$$

$$u_{est} = 1,23 * 16$$

$$u_{est} = 19,73$$

### 5.4.3. VALOR E INCERTIDUMBRE ASIGNADO PARA DQO

Parámetro	Valor asignado	Unidades
<b>DQO</b>	731,33	mg O <sub>2</sub> /L
<b>Incertidumbre Caracterización</b>	Incertidumbre Homogeneidad	Incertidumbre Estabilidad
<b>18,52</b>	79,19	19,73

Realizando el cálculo de la incertidumbre para el material de referencia:

$$u_{MRC} = \sqrt{u_{Car}^2 + u_{est}^2 + u_{hom}^2}$$

↑

Incertidumbre asociada al valor asignado

↑

Incertidumbre asociada a la caracterización

↑

Incertidumbre asociada a la estabilidad

↑

Incertidumbre asociada a la homogeneidad

$$u_{MRC} = \sqrt{(18,52)^2 + (19,73)^2 + (79,19)^2} =$$

$$u_{MRC} = 83,69$$



En el campo de la metrología, a menudo se usa un nivel de confianza  $p \cong 95\%$ . En el caso frecuente de que la dispersión de los valores del mensurando corresponda a una distribución normal (distribución gaussiana),  $U_{MRC}$  se obtiene expandiendo la incertidumbre estándar  $u_{MRC}$  por un factor  $k=2$ , por lo que obtenemos como incertidumbre expandida para el parámetro de pH

$$U_{MRC} = 2 * u$$

$$U_{MRC} = 2 * 83,69$$

$$U_{MRC} = 167,37$$

Según bibliografía obtenida del Estándar Methods<sup>26</sup>, en su acápite 6, ***Precisión del método***, indica que en estudios efectuados con Cuarenta y ocho muestras sintéticas que contienen hidrogenoftalato de potasio y NaCl fueron analizadas por cinco laboratorios. A una Demanda Química de Oxígeno promedio de 193 mg de O<sub>2</sub> / L en ausencia de cloruro, la desviación estándar fue de  $\pm 17$  mg de O<sub>2</sub> / L (coeficiente de variación del 8.7%). A una Demanda Química de Oxígeno promedio de 212 mg O<sub>2</sub> / L y 100 mg Cl<sup>-</sup> / L, la desviación estándar fue  $\pm 20$  mg O<sub>2</sub> / L (coeficiente de variación, 9.6%).

El coeficiente de variación permite compara muestras de variables de distinta naturaleza o muestras de la misma variable en poblaciones en las que el orden de magnitud de las observaciones sea muy diferente.

$$CV = \frac{s}{\bar{X}} * 100$$

Siendo:

---

<sup>26</sup> 5220 D. Closed Reflux, Colorimetric Method

CV = Coeficiente de variación

s = Desviación estándar

$\bar{X}$  = Promedio de las mediciones

Para calcular la precisión de nuestras mediciones se calculó la desviación estándar y el promedio de las mediciones de la Tabla N° 24, obteniéndose los siguientes valores:

Promedio ( $\bar{X}$ ) 684,92

Desviación estándar (s) 150,46

Realizando el cálculo del coeficiente de variación, para el parámetro de Sólidos Suspendedos Totales, obtenemos:

Coeficiente de Variación (CV) 21,94  $\approx$  22

El coeficiente de variación obtenido para el parámetro de *Demanda Química de Oxígeno* es mayor al especificado en el *Estandar Methods*.

$$CV_{\text{Proyecto}} > CV_{\text{SM}} \\ 22 > 9,6$$

Este parámetro presenta distintas variaciones debido a la complejidad de la matriz, en un estudio sobre *Estimación de incertidumbre de la determinación de la Demanda Química de Oxígeno*<sup>27</sup>, presentado en el VI IBEROLAB se determinó que:

Los resultados de la determinación de la Demanda Química de Oxígeno en aguas naturales y residuales suelen tener gran importancia a nivel ambiental y legal, por lo tanto resulta indispensable la expresión correcta de los mismos, donde la incertidumbre de medida puede resultar crucial para su interpretación. Siguiendo las recomendaciones del Nordtest Report para el Cálculo de Incertidumbre para Laboratorios Ambientales; utilizando datos de control de calidad interno, análisis de muestras replicadas y

<sup>27</sup> Estimación de incertidumbre DQO

resultados de comparaciones interlaboratorios se obtuvo una incertidumbre expandida del 22,7% (95,5% de confianza).

Realizando los cálculos con los resultados obtenidos para nuestro proyecto tenemos los siguientes resultados:

$$\text{Incertidumbre expandida (\%)} = \frac{167,37}{731,33} * 100 = 22,9 \%$$

**Incertidumbre Proyecto > Incertidumbre Teórica**  
**22,9 > 22,7**

El resultado obtenido es satisfactorio para una determinación donde la composición del mensurando y la matriz presentan gran variabilidad y en muchos casos amplia heterogeneidad.

Se concluye que los resultados obtenidos para el parámetro de ***Demanda Química de Oxígeno***, son considerados informativos, siendo los valores los siguientes:

**Tabla 35. Valores informativos del Material de Referencia parámetro DQO**

Parámetro	Valor Material de referencia	Incertidumbre Expandida	Unidades	Estabilidad
<b>Demanda Química de Oxígeno</b>	731,33	167,37	mg/L	6 días

Obteniéndose como resumen y parte del modelo para el certificado de material de referencia el siguiente modelo:

<b>Preparación del Material:</b>	El material fue preparado en el Laboratorio de Química del Instituto Boliviano de Metrología a partir de un lote producido de agua residual sintética.			
<b>Almacenamiento:</b>	Se recomienda mantener la botella refrigerada entre una temperatura entre 1 °C a 4 °C.			
<b>Estabilidad</b>	Se realizó un estudio de estabilidad y homogeneidad, el estudio se basó en la determinación de la constancia de los valores de los distintos parámetros en el tiempo. Se garantiza la estabilidad del material durante 10 días (excepto para el parámetro Demanda Química de Oxígeno) a partir de la fecha de emisión de este certificado, si se siguen las instrucciones descritas en Almacenamiento en el presente certificado. El certificado no tendrá valor en caso de que el MRC sea dañado, contaminado o alterado.			
<b>Homogeneidad:</b>	El estudio de homogeneidad se realizó para cada elemento bajo condiciones de repetibilidad. Las muestras fueron escogidas de manera aleatoria y estratificada. El estudio aseguró la homogeneidad del lote.			
<b>Valores certificados:</b>				
<b>Parámetro</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valor Asignado</b>	<b>U</b>	<b>Técnica utilizada para certificar</b>
pH	Unidades de pH	6,46	0,12	Electrométrico
Sólidos Suspendidos Totales	mg SST/L	356,83	106,74	Gravimétrico
<b>Valor informativo</b>				
<b>Parámetro</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valor Asignado</b>	<b>U</b>	
Demanda Química de Oxígeno	mg O <sub>2</sub> /L	731,33	167,37	
<b>Incertidumbre:</b>				
La incertidumbre declarada fue estimada con un factor de cobertura de k=2 con un Nivel de Confianza aproximado del 95 %, de acuerdo a la "Guía BIPM/ISO GUM para la expresión de la incertidumbre en las mediciones"				

## 6. CONCLUSIONES

a) Se preparó una solución de aproximadamente 8 litros, obteniéndose un lote de 12 ítems para parámetros físico-químicos y 10 ítems para el parámetro de Demanda Química de Oxígeno; se realizó la caracterización de los ítems, determinando la incertidumbre de caracterización con los estudios de homogeneidad y estabilidad (por un tiempo aproximado de tres semanas), en los parámetros de **pH**, **Sólidos Suspendidos Totales** y **Demanda Química de Oxígeno**.

b) Se asignó el valor e incertidumbre para el parámetro **pH**.

La precisión obtenida de la caracterización del candidato a material de referencia cumple con lo descrito en el acápite 6 del estándar methods, siendo la incertidumbre obtenida, 0,12 unidades de pH, próxima a 0,1 unidades de pH.

c) Se asignó el valor e incertidumbre para el parámetro de **Sólidos Suspendidos Totales**.

Los resultados obtenidos se encuentran dentro de lo descrito en el acápite 5 del Estándar Methods (coeficiente de variación del proyecto menor coeficiente de variación en bibliografía), lo cual es óptimo dada la complejidad de la matriz.

d) Se asignó el valor e incertidumbre para el parámetro de **Demanda Química de Oxígeno**, siendo estos datos informativos dada la variación en las mediciones y la diferencia del coeficiente de variación experimental con el descrito en el estándar methods.

El resultado obtenido es satisfactorio para una determinación donde la composición del mensurando y la matriz presentan gran variabilidad y en muchos casos amplia heterogeneidad.

De acuerdo a los objetivos propuestos, se concluye que el candidato a material de referencia, agua residual sintética, es óptimo para su uso en nuestro país, siendo valores certificables los parámetros de *pH*, *Sólidos Suspendidos Totales* y valor informativo en *Demanda Química de Oxígeno* estos resultados son óptimos, para un primer estudio a nivel nacional, dada también la complejidad de la matriz. Las propiedades del material se mantienen estables en condiciones determinadas de almacenamiento (refrigeradas a temperaturas entre 1°C – 4 °C), por lo que es posible concluir que cumple los requisitos necesarios para declararse “*Material de Referencia*”.

Este material de referencia será una herramienta indispensable para los laboratorios de ensayos y/o análisis en parámetros físico químicos en aguas residuales de nuestro país, utilizado como ítem de ensayo, en interlaboratoriales o material de referencia, el cual será provisto por el laboratorio de Química de IBMETRO, pudiendo los laboratorios dar trazabilidad a sus mediciones, validar métodos de análisis, dar confiabilidad y veracidad a sus resultados.

## 7. RECOMENDACIONES

- En futuros estudios se prevé realizar un monitoreo para establecer el tiempo límite de vigencia del material de referencia, dado que en este estudio solo abarco el tiempo óptimo de medición, por lo que se recomienda continuar los estudios de estabilidad por un tiempo más prolongado,
- Se recomienda ampliar el estudio para otros parámetros en agua residual, por ejemplo: conductividad, microbiológicos, metales.
- Los métodos utilizados por los diferentes laboratorios de medición deben ser estandarizados, si bien trabajan con métodos normalizados los mismos pueden presentar variaciones durante su desarrollo por lo que existe diferencias, en los resultados finales respecto a los demás laboratorios.

- Promover desde la competencia de la universidad con IBNORCA la revisión de de las normas y métodos de análisis en agua residual, para de esta manera armonizar métodos a nivel nacional.
- Es importante mantener una cadena de trazabilidad en los ensayos y mediciones a realizar, para tener la certeza que los resultados son confiables.

## **BIBLIOGRAFÍA**

1. Sistema internacional de Medidas, Oficina Internacional de Pesas y Medidas Organización Intergubernamental de la Convención del Metro. Centro Español de Metrología, Octava edición 2006.
2. Vocabulario Internacional de metrología Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados VIM. Centro Español de Metrología, Tercera de edición 2012.
3. Presentación del curso de área de metrología química IBMETRO 2015, Expositora Lic. Mabel Delgado.
4. NB/ISO 17025:2008 Requisitos Generales para la acreditación de laboratorios de ensayo y de calibración.
5. Materiales de referencia y comparaciones inter laboratorios, herramientas para el control de la calidad en laboratorios de ensayo, Manuel A. Leiva – Guzmán. Fundación Centro Nacional del Medio Ambiente – CENMA Universidad de Chile 2006.

6. Sistemas de lagunas de estabilización, Sergio Rolim Mendoca, Colombia, McGRAW-HILL Interamericana S.A. 2000
7. MARKA S. LUIS, Proyecto de Desarrollo de Capacidades para el Uso Seguro de Aguas Servidas en Agricultura, Producción de aguas servidas en Agricultura, Dirección general de riego. Viceministerio de recursos hídricos y riego, Bolivia. Octubre 2012.
8. MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE Y AGUA, 2013. Sistematización sobre tratamiento y reúso de aguas residuales. La Paz – Bolivia. PROAGRO – PERIAGUA
9. En 105 pueblos, el agro usa Agua Residual, artículo periódico La Razón, sección el financiero B1, fecha Domingo 26 de enero del 2014
10. Sistematización sobre tratamiento y reúso de aguas residuales, Programa de Desarrollo Agropecuario Sustentable PROAGRO, Ministerio de Medio Ambiente y Agua 2013.
11. Reglamento en materia de contaminación hídrica, Reglamentación de la ley N° 1333 del medio ambiente, promulgada el 27 de abril de 1992.
12. DE SOUZA VANDERLÈA, apuntes curso ISO GUÍAS SERIE 30, INMETRO Brasil 2015
13. ISO Guide 30, Definiciones y terminología relacionadas con Material de referencia.



14. Guía ISO 35: 2013 Materiales de Referencia — Principios generales y estadísticos para la certificación, Adaptación norma técnica colombiana
15. ISO Guide 34, Competencia necesaria de los productores de Material de referencia.
16. Métodos Normalizados para análisis de aguas potables y residuales APHA-AWWA-WPCF. 4500-H+ B. Método electrométrico, vigésima segunda edición.
17. Métodos Normalizados para análisis de aguas potables y residuales APHA-AWWA-WPCF. 2540 D. Sólidos Totales en suspensión Secados a 103-105°C, edición 21.
18. Métodos Normalizados para análisis de aguas potables y residuales APHA-AWWA-WPCF. Método 8000. Método de digestión de reactor. Método de laboratorio HACH, 11/2014 edición 9.
19. Preparación, composición y uso de agua residual sintética para alimentación de reactores prototipo y de laboratorio, Ivonne Marcela Rodríguez Sánchez y William Antonio Lozano-Rivas, Revista de didáctica ambiental N° 11 Septiembre 2012.
20. NTC/ISO 5667-3: 2014, Calidad del agua. Muestreo. Parte 3: Directrices para la preservación y manejo de las muestras. Norma Técnica Colombiana
21. ISO Guide 35:2015, Caracterización y certificación de Material de Referencia

22. MARTI VECIANA ANTONIO, Materiales de referencia. Utilización en el laboratorio de higiene industrial. Ministerio de trabajo y asuntos sociales. España.
23. MAYARÍ NAVARRO, ROGELIO; ESPINOSA LLORÉNS, MA. DEL C.; SUÁREZ MUÑOZ, MARGARET; RODRÍGUEZ PETIT, XIOMARA; ÁLVAREZ LLAGUNO, YAMILÉ; PEDRO, SANDRA. Material de Referencia para la Determinación de la Demanda Química de Oxígeno en Aguas y Aguas Residuales. Revista CENIC. Ciencias Químicas, vol. 36, 2005 Centro Nacional de Investigaciones Científicas, La Habana, Cuba
24. SOLIZ FLORES HUGO, Relevamiento de la situación actual en el control y el tratamiento de las aguas residuales domésticas y de las descargas de la industria, IBMETRO. Agosto 2015.
25. TORRES LOZADA PATRICIA, FORESTE EUGENIO, VAZOLLER ROSANA. Composición y uso de agua residual doméstica en reactores a escala de laboratorio. Univalle, Fac. Ingeniería. Cali Colombia.
26. GUERRERO POSTIGO HUGO. Control interno de la calidad de los resultados en laboratorio de ensayos. Dirección Técnica de Acreditación IBMETRO.
27. A. PIGHIN, G. BARRETO, L. BRIZUELA Y C. VODOPIVEZ, Estimación de la incertidumbre de la determinación de la Demanda Química de Oxígeno (SM5220D) aplicando el Nordtest Report
28. ISO 13528:2015 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison

## ANEXOS

1. Certificado de aprobación de Sistema de Gestión de calidad – Laboratorio de Química IBMETRO
2. Artículo de preparación, composición y uso de agua residual sintética para alimentación de reactores prototipo y de laboratorio. Grupo de investigación GRESIA
3. Certificado de calibración equipos de medición
4. Certificado de calibración de equipos auxiliares
5. Preparación sustrato sintético Agua residual
6. Formulario enviado a los laboratorios para el Reporte de resultados
7. Protocolo Prueba Piloto Agua residual sintética