

**IMPLEMENTACIÓN Y ESTANDARIZACIÓN DE LOS MÉTODOS PARA
EVALUAR LAS CARACTERÍSTICAS CORROSIVAS E INFLAMABLES DE
RESIDUOS QUÍMICOS PELIGROSOS EN EL LABORATORIO DEL CENTRO
DE ESTUDIOS E INVESTIGACIONES AMBIENTALES (CEIAM) DE LA
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER.**

**JHON ALEXANDER ARDILA ANTOLINES
DIEGO ANDRES LOPEZ ARROYO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2012**

**IMPLEMENTACIÓN Y ESTANDARIZACIÓN DE LOS MÉTODOS PARA
EVALUAR LAS CARACTERÍSTICAS CORROSIVAS E INFLAMABLES DE
RESIDUOS QUÍMICOS PELIGROSOS EN EL LABORATORIO DEL CENTRO
DE ESTUDIOS E INVESTIGACIONES AMBIENTALES (CEIAM) DE LA
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER.**

**JHON ALEXANDER ARDILA ANTOLINES
DIEGO ANDRES LOPEZ ARROYO**

Trabajo de grado para optar el título de: Químico

**Director:
MARIANNY YAJAIRA COMBARIZA
QUIMICA Ph.D**

**Codirector:
YANETH QUINTERO
M.Sc. EN QUÍMICA AMBIENTAL**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2012**

DEDICATORIA

A mi Dios por darme la fuerza y la voluntad para llegar hasta aquí.

A mis padres por su apoyo incondicional, por sus sacrificios pero sobre todo... por su fe en mí.

A mi tío Chacón quien me enseñó a no desfallecer aun en las pruebas más difíciles de la vida y con quien, hubiese deseado compartir este gran momento.

Jhon.

A dios por darme la oportunidad de culminar, y darme fuerza en ciertos momentos difíciles ocurridos durante esta etapa de mi vida.

A mis padres por el gran sacrificio que han hecho por mí para que culminara con éxito mis estudios y a mis hermanos que siempre me han colaborado.

A los profesores que aportaron con sus conocimientos en este proceso de aprendizaje.

A mis familiares que de alguna u otra manera han estado pendientes especialmente a dos personas muy importantes que hubiese querido que me acompañara en este momento tan especial, mi Abuela Elena y Alcides "el chile".

Diego Lopez.

AGRADECIMIENTOS

Los más sinceros agradecimientos a nuestra directora de proyecto, la Doctora Marianny Yajaira Combariza, por su paciencia, dedicación y confianza.

A nuestra Codirectora Yaneth Quintero encargada de la dirección del Laboratorio del CEIAM, por brindarnos el espacio necesario para el desarrollo del presente proyecto, por sus concejos y por compartir con nosotros su experiencia profesional y su valioso conocimiento.

Al laboratorio del CEIAM y todos sus integrantes, por darnos la oportunidad de formar parte del grupo, por el ambiente laboral tan ameno que nos brindaron para el desarrollo de nuestro trabajo de grado y además, por todo lo vivido.

A COLCIENCIAS por su apoyo financiero.

Muchas gracias,

JHON ALEXANDER ARDILA ANTOLINES

DIEGO ANDRES LOPEZ ARROYO

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	19
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	21
2. JUSTIFICACIÓN	24
3. OBJETIVOS	25
3.1. OBJETIVO GENERAL	25
3.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS	25
4. MARCO TEÓRICO	26
4.1. RESIDUOS PELIGROSOS	26
4.1.1 Corrosividad	26
4.1.2 Inflamabilidad	27
5. METODOLOGIA	28
5.1. PROTOCOLOS METODOLÓGICO PARA CORROSIVIDAD	28
5.1.1. Medición electrométrica de pH	28
5.1.2. Determinación de reserva ácido álcali	28
5.1.3. Evaluación de corrosividad al acero	29
5.2. PROTOCOLOS METODOLÓGICOS PARA INFLAMABILIDAD	31
5.2.1. Inflamabilidad de líquidos	31
5.3. ESTANDARIZACIÓN DE MÉTODOS	32
5.3.1. Medición electrométrica de pH	32
5.3.1.1. Preparación de las soluciones patrón	34
5.3.1.2. Muestras reales	35
5.3.2. Determinación de reserva ácido álcali	36
5.3.2.1. Estandarización de la solución de ácido sulfúrico 2N	38
5.3.2.2. Preparación de las soluciones patrones	38
5.3.2.3. Procedimiento de la prueba reserva ácido/álcali	38
5.3.3. Evaluación de corrosividad al acero	39
5.3.3.1. Procedimiento de la prueba corrosión al acero	41
5.3.4. Inflamabilidad de líquidos	43
6. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	46

6.1.	MEDICIÓN ELECTROMÉTRICA DE pH	46
6.1.1.	Cartas de control para pH	47
6.1.2.	Mediciones de pH de muestras reales	50
6.2.	DETERMINACIÓN DE RESERVA ÁCIDO ÁLCALI	51
6.2.1.	Resultados de la estandarización del H ₂ SO ₄	51
6.2.2.	Resultados prueba reserva ácido/álcali	52
6.2.3.	Medición de muestras reales	54
6.3.	EVALUACIÓN DE CORROSIVIDAD AL ACERO	56
6.3.1.	Medición de muestras reales	60
6.4.	INFLAMABILIDAD DE LÍQUIDOS	62
6.4.1.1.	Cartas de control para inflamabilidad de líquidos	66
6.4.2.	Medidas puntos de inflamabilidad de muestras reales	68
7.	ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE DE LOS MÉTODOS	69
7.1.	MEDICION ELECTROMÉTRICA DE pH	69
7.1.1.	Fuentes de incertidumbre	69
7.1.2.	Estimación de la incertidumbre	69
7.2.	DETERMINACIÓN RESERVA ÁCIDO/ÁLCALI	70
7.2.1.	Fuentes de incertidumbre	70
7.2.2.	Estimación de la incertidumbre	71
7.3.	METODO DE PRUEBA CORROSIÓN AL ACERO	71
7.3.1.	Fuentes de incertidumbre	71
7.3.2.	Estimación de la incertidumbre	72
7.4.	INFLAMABILIDAD DE LÍQUIDOS	73
7.4.1.	Fuentes de incertidumbre	73
7.4.2.	Estimación de la incertidumbre	73
8.	CONCLUSIONES	75
9.	RECOMENDACIONES	77
	BIBLIOGRAFIA	79
	ANEXOS	82

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 5.1. MRC utilizados para la prueba de pH	33
Figura 5.2. pH-metro ORION utilizado para la medición de pH	34
Figura 5.3. Montaje para la prueba reserva ácido/álcali	39
Figura 5.4. Cupones utilizados para el ensayo corrosión al acero	41
Figura 5.5. Izquierda montaje de la prueba, derecha montaje de los cupones y aspecto de la muestra después de 8 horas	42
Figura 5.6. Equipo de corrosión y cupones después de haber sido sometidos a la prueba	42
Figura 5.7. A la izquierda, cupones después de haber terminado la prueba, a la derecha equipo utilizado para la limpieza ultrasónica	43
Figura 5.8. Equipo de Pensky Martens copa cerrada semiautomático	44
Figura 6.1. Cupones para la prueba: fase líquida, interface líquido-vapor y fase vapor	56
Figura 7.1. Diagrama de causa y efecto para la medición de pH	69
Figura 7.2. Diagrama de causa y efecto para la medición Reserva ácido/álcali	70
Figura 7.3. Diagrama de causa y efecto para la prueba de corrosión al acero	72
Figura 7.4. Diagrama de causa y efecto para la determinación del punto de inflamabilidad	73

LISTA DE GRÁFICAS

	Pág.
Gráfica 1.1. <i>Producción de Respel por CIU</i>	23
Gráfica 6.1. <i>Carta de control para el MRC de pH 2.00</i>	48
Gráfica 6.2. <i>Carta de control para el MRC de pH 4.01</i>	48
Gráfica 6.3. <i>Carta de control para el MRC de pH 7.00</i>	49
Gráfica 6.4. <i>Carta de control para el MRC de pH 10.01</i>	49
Gráfica 6.5. <i>Carta de control para el MRC de pH 12.46</i>	50
Gráfica 6.6. <i>Carta de control para el n-decano</i>	66
Gráfica 6.7. <i>Carta de control para el n-tetradecano</i>	67
Gráfica 6.8. <i>Carta de control para el n-hexadecano</i>	67

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.1. Estimación de RESPEL generados en el sector industrial	22
Tabla 5.1. Materiales de referencia certificados inflamabilidad de líquidos	44
Tabla 6.1. Valores de pH de las soluciones patrones y certificadas, medidas por triplicado durante siete días	46
Tabla 6.2. Criterios estadísticos para los valores de pH obtenidos	47
Tabla 6.3. Valores de pH de muestras reales líquidas (MRL) y sólidas (MRS)	50
Tabla 6.4. Resultados de la estandarización del H ₂ SO ₄	52
Tabla 6.5. Resultados prueba reserva ácido/álcali patrón ácido acético	53
Tabla 6.6. Resultados prueba reserva ácido/álcali solución patrón carbonato de potasio	53
Tabla 6.7. Criterios estadísticos prueba reserva ácido/álcali	53
Tabla 6.8. Muestra real líquida pH ácido	54
Tabla 6.9. Muestra real líquida pH básico	55
Tabla 6.10. Muestra real sólida pH ácido	55
Tabla 6.11. Muestra real sólida pH básico	55
Tabla 6.12. Dimensiones de los cupones expuestos a la solución patrón	57
Tabla 6.13. Área superficial de los cupones	58
Tabla 6.14. Masas de los cupones utilizados durante la prueba	58
Tabla 6.15. Resultados prueba corrosión al acero solución patrón	59
Tabla 6.16. Criterios estadísticos prueba corrosión al acero	59
Tabla 6.17. Resultado muestra real N. 1, primer ensayo pH = 4.59	60
Tabla 6.18. Resultado muestra real N. 1, segundo ensayo pH = 4.59	60
Tabla 6.19. Resultado muestra real N. 2, primer ensayo pH = 9.34	61
Tabla 6.20. Resultado muestra real N. 2, segundo ensayo pH = 9.34	61
Tabla 6.21. Resultado muestra real N. 3, primer ensayo pH = 4.02	61
Tabla 6.22. Resultado muestra real N. 3, segundo ensayo pH = 4.02	61
Tabla 6.23. Resultado muestra real N. 4, primer ensayo pH = 8	62
Tabla 6.24. Resultado muestra real N. 4, segundo ensayo pH = 8	62
Tabla 6.25. Resultados prueba de inflamabilidad MRC n-Decano	63
Tabla 6.26. Resultados prueba de inflamabilidad MRC n-Tetradecano	64
Tabla 6.27. Resultados prueba de inflamabilidad MRC n-Hexadecano	65
Tabla 6.28. Criterios estadísticos para los valores de las temperaturas de inflamabilidad obtenidos para cada MRC	65
Tabla 6.29. Valores de puntos de inflamabilidad de 2 muestras Reales líquidas	68
Tabla 7.1. Resultados de pH con su incertidumbre expandida para cada MRC	70

Tabla 7.2. <i>Incertidumbre estándar combinada y expandida para la prueba de corrosión al acero</i>	72
Tabla 7.3. <i>Resultados de la incertidumbre expandida para cada MRC</i>	74

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A ESTANDARIZACIÓN	82
ANEXO B CRITERIOS DE VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS	84
ANEXO C DIAGRAMA DE CAUSA Y EFECTO	95
ANEXO D ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE PARA MEDICIÓN ELECTROMÉTRICA DE pH	96
ANEXO E ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE PARA RESERVA ÁCIDO/ÁLCALI	102
ANEXO F. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE PARA CORROSIÓN AL ACERO	122
ANEXO G ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE PARA INFLAMABILIDAD DE LÍQUIDOS	127
ANEXO H INCERTIDUMBRES ESTÁNDAR DE PESOS ATÓMICOS	133
ANEXO I DENSIDADES DEL AGUA A DISTINTAS TEMPERATURAS	134
ANEXO J NORMAS Y GUIAS DE REFERENCIA	135

LISTA DE ABREVIATURAS

MAVDT: Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial

CVC: Corporación Autónoma Regional del Valle del Cauca

CECODES: Consejo Empresarial Colombiano para el Desarrollo Sostenible

FUNDES: Fundación para el Desarrollo Sostenible

IDEAM: Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales

CIU: Clasificación Industrial Internacional Uniforme de todas las actividades económicas

EUA: Estados Unidos de América

ISO: Organización Internacional de Normalización

MRC: Material de Referencia Certificado

EPA: Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos

IUPAC: Unión Internacional de Química Pura y Aplicada

CEIAM: Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales

VIM: Vocabulario Internacional de Metrología

ASTM: American Society for Testing and Materials

IEEP: Institute for European Environmental Policy

NIST: National Institute of Standards and Technology

RESUMEN

TITULO: IMPLEMENTACIÓN Y ESTANDARIZACIÓN DE LOS MÉTODOS PARA EVALUAR LAS CARACTERÍSTICAS CORROSIVAS E INFLAMABLES DE RESIDUOS QUÍMICOS PELIGROSOS EN EL LABORATORIO DEL CENTRO DE ESTUDIOS E INVESTIGACIONES AMBIENTALES (CEIAM) DE LA UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER.*

AUTORES:

JHON ALEXANDER ARDILA ANTOLINES
DIEGO ANDRES LOPEZ ARROYO****

PALABRAS CLAVE: Estandarización, inflamabilidad, corrosividad, pH, exactitud, carta de control, incertidumbre.

DESCRIPCIÓN

El presente documento contiene información sobre el desarrollo de los protocolos y procedimientos de medición de las características de peligrosidad (inflamabilidad y corrosividad) de residuos químicos peligrosos de acuerdo con la definición del IDEAM en la resolución N. 0062 de 2007.

Dentro de las pruebas implementadas para evaluar la corrosividad en residuos líquidos y sólidos se encuentran: medición electrométrica de pH, determinación de reserva ácido álcali y evaluación de corrosividad al acero. Para la determinación de la inflamabilidad de residuos se cuenta con tres procedimientos dependiendo del estado en que se encuentre la sustancia (sólido, líquido o gaseoso). En el presente trabajo se implementó la prueba para medir la inflamabilidad en residuos líquidos, basada en la determinación del punto de chispa utilizando el equipo Pensky-Martens semiautomático de copa cerrada.

Las pruebas mencionadas anteriormente, se implementaron midiendo patrones de referencias certificados y soluciones patrones previamente preparadas por un periodo de siete días, con el fin de hallar la variabilidad de las mediciones y el comportamiento de los equipos utilizados. Posteriormente se midieron algunas muestras de residuos líquidos y sólidos, con el fin de observar la respuesta de los métodos frente a éstas, por el mismo periodo de tiempo.

Los resultados obtenidos en la implementación de cada prueba, fueron analizados estadísticamente para establecer criterios de calidad analítica como cartas de control, exactitud e incertidumbre y para asegurar la generación de resultados confiables y técnicamente válidos.

*Proyecto de grado

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora: Dra. Marianny Yajaira Combariza Montañez. Codirector: M.Sc. Yaneth Quintero.

ABSTRACT

TITLE: IMPLEMENTATION AND STANDARDIZATION OF METHODS TO EVALUATE THE CORROSIVE AND FLAMMABLE CHARACTERISTICS OF HAZARDOUS CHEMICAL WASTE AT THE LABORATORY OF THE CENTRO DE ESTUDIOS E INVESTIGACIONES AMBIENTALES (CEIAM) OF INDUSTRIAL UNIVERSITY OF SANTANDER.

AUTHORS:

**JHON ALEXANDER ARDILA ANTOLINES
DIEGO ANDRES LOPEZ ARROYO**

KEYWORDS: Standardization, flammability, corrosiveness, pH, accuracy, control chart, uncertainty.

DESCRIPTION

This document contains information on the development of protocols and procedures for measurement of the hazardous characteristics (ignitability and corrosiveness) of hazardous chemical waste as defined in the resolution IDEAM N. 0062, 2007.

Among the implemented tests to assess the corrosiveness in liquid and solid waste are: electrometric measurement of pH, acid alkali reserve determination and evaluation of corrosiveness to steel.

For determining the flammability of waste are three procedures depending on the state in which it is the substance (solid, liquid or gaseous). This paper was implemented the test to determine the flammability of liquid waste, the semiautomatic Pensky–Martens closed-cup equipment was used, based on the determination of the flash point.

The above tests were implemented by measuring certified reference patterns and previously prepared standard solutions for a period of seven days, in order to find the variability of the measurements and the performance of the equipment used. Subsequently, some samples were measured liquid and solid waste, in order to observe the response against these methods, for the same time period.

The results obtained in the implementation of each test were statistically analyzed to establish analytical quality criteria such as control charts, accuracy and uncertainty and to ensure the generation of reliable and technically valid results.

*Degree Project.

**Science Faculty. Chemistry School. Director: Marianny Yajaira Combariza Montañez, Ph.D. Codirector: M.Sc. Yaneth Quintero.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad el manejo integral de los residuos peligrosos se ha convertido en una prioridad debido a las consecuencias negativas de su vertimiento incontrolado al medio ambiente. Consecuentemente, a todo nivel, se han incrementado planes y regulaciones para su manejo apropiado. En Colombia, particularmente, en las últimas décadas se ha avanzado en la identificación de las fuentes, cantidades y composición general de los residuos peligrosos generados principalmente por actividades industriales, con el fin de darles un tratamiento y una disposición final adecuada.

En el año 2005 el Ministerio de Ambiente emitió el Decreto 4741, que busca prevenir la generación de residuos peligrosos, así como regular el manejo de los desechos con estas características. El Decreto establece que todo generador, debe elaborar un Plan de gestión integral de residuos peligrosos para prevenir la generación y fomentar la reducción en la fuente, así como, minimizar la cantidad y peligrosidad de los mismos. Por otro lado, el mismo Decreto exige al generador demostrar ante la autoridad ambiental que sus residuos no presentan ninguna característica de peligrosidad, para lo cual deberá efectuar la caracterización físico-química de los mismos. De igual forma en el 2008 el Congreso de la República aprobó la Ley 1252, que establece las obligaciones y las responsabilidades del generador de residuos peligrosos, así como el que los transporta.

El Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales (CEIAM) viendo la importancia de un manejo y una disposición final adecuada de los residuos peligrosos y contando con el apoyo de COLCIENCIAS, ha tomado la iniciativa de implementar algunos de los métodos de ensayos establecidos por el IDEAM, en la Resolución N° 0062 del 30 de Marzo del 2007 para la caracterización fisicoquímica de residuos peligrosos.

El presente trabajo está enfocado en el montaje y estandarización de los métodos para medir las características de corrosividad e inflamabilidad de residuos peligrosos líquidos y sólidos. Se describen los métodos, los equipos y los procedimientos seguidos para el desarrollo de cada una de las pruebas y el aseguramiento de la calidad de los datos obtenidos mediante tratamiento estadístico.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los residuos peligrosos se han convertido en un tema de gran interés debido a su acelerado crecimiento en todo el planeta. El consumo per cápita ha crecido de forma exponencial y para suplirlo han aumentado la producción industrial, la extracción de recursos naturales y la agricultura intensiva. Todas estas actividades tienen como consecuencia el incremento de los residuos peligrosos que en su turno, y que debido a sus características fisicoquímicas, presentan un riesgo potencial para el ambiente y la salud humana. En los países en desarrollo, el problema es mayor ya que no se le da la importancia que es debida, y que conlleva al establecimiento de políticas y medidas para el manejo adecuado de este tipo de residuos. Nuestro país no está exento de la problemática de los residuos peligrosos y en los últimos años los impactos en los ecosistemas y la salud humana causados por su manejo inapropiado se han hecho evidentes y van desde la contaminación de innumerables cuerpos de agua hasta intoxicaciones masivas por residuos altamente tóxicos descargados en sitios inadecuados. ^[1]

El Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, en convenio con FUNDES y con apoyo de la CVC y CECODES, realizó en el año 2004 una estimación aproximada del volumen de residuos peligrosos generados en el país. En estos diagnósticos se dio prioridad al sector industrial. Como resultado de este estudio se obtuvo la siguiente información: ^[2]

Tabla 1. Estimación de RESPEL generados en el sector industrial

CIU. Rev. 2.	Producción de RESPEL en Ton/Año (2000)
31.Alimentos	18.576.27
32.Textiles	9.590.55

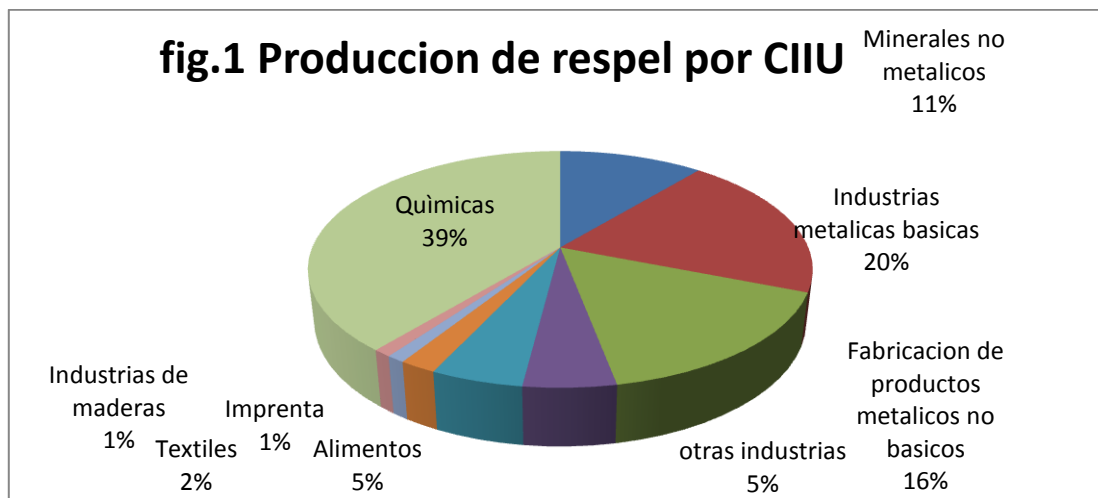
Tabla 1. (Continuación)

CIIU. Rev. 2.	Producción de RESPEL en Ton/Año (2000)
33.Industrias de madera	1.951.70
34.Imprenta	3.225.52
35.Químicas	149.107.15
36.Minerales no metálicos	43.807.01
37.Industrias metálicas básicas	78.463.13
38.Productos metálicos no básicos	63.795.13
39.Otras industrias	20.508.36
TOTAL GENERAL	389.025.05

Fuente. Fundes año 2004

De lo anterior se deduce que la industria Química, con la fabricación de sustancias y productos derivados del petróleo, carbón, minerales, aceites, etc., tiene el mayor porcentaje de participación en la generación de residuos peligrosos con 149.107.15 ton/año que corresponde al 39% de la producción nacional. Seguidamente se encuentran las industrias metálicas básicas con 78.463.36 ton/año, correspondientes al 20% del total, y las industrias minerales no metálicas con 63.795.13 ton/año equivalente al 16%. Las industrias mencionadas anteriormente representan 75% del total nacional. ^[2]

Grafica 1.1. Producción de Respel por CIU



Fuente. Fundes año 2004

A nivel internacional existen métodos de análisis para la determinación de características de peligrosidad de un residuo o desecho, desarrollados y estandarizados por entidades de control ambiental como la EPA en EUA y el IEEP en Europa. En Colombia, el IDEAM es la entidad que define los protocolos de muestreo y análisis de laboratorio para determinar las características de peligrosidad de los residuos, de acuerdo con esto mediante la Resolución N° 0062 del 30 de marzo de 2007, el IDEAM adoptó los protocolos para el muestreo y análisis de las características de peligrosidad de los diferentes residuos.^[3]

A pesar de la existencia de un marco legal para la disposición y análisis de residuos tóxicos y peligrosos, en Colombia el personal calificado en el tema es muy limitado. De igual forma, la implementación de los métodos de análisis en los laboratorios de servicios ambientales ha sido lenta debido a la poca demanda por parte de los generadores, quienes a pesar de estar obligados legalmente, en su mayoría no clasifican, identifican o disponen correctamente los residuos.

2. JUSTIFICACIÓN

El medio ambiente provee el entorno necesario para el desarrollo de la vida humana, la flora y la fauna. De igual manera satisface los requerimientos necesarios para el bienestar del ser humano. Por eso en los últimos años ha ganado cada vez más atención y preocupación por parte de las organizaciones internacionales, en Colombia también se ha venido expidiendo por parte del gobierno normas para llevar a cabo un control más riguroso en lo concerniente a los distintos tipos de residuos generados con características peligrosas desconocidas.

La debida clasificación de los residuos peligrosos constituye el primer paso para garantizar su manejo y gestión adecuada. Una correcta clasificación informa sobre los peligros asociados con los residuos y posibilita la toma de decisiones apropiadas con relación a su manejo, tratamiento y proceso de disposición final.

En este sentido y teniendo en cuenta las iniciativas del COLCIENCIAS orientadas al fortalecimiento de la calidad técnica de los laboratorios de servicios ambientales, el presente proyecto se enfoca en el desarrollo de los protocolos y procedimientos de medición de las características de peligrosidad de residuos químicos peligrosos (inflamabilidad y corrosividad) definidos por el IDEAM.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Implementar y estandarizar los procedimientos descritos en la Resolución 0062 de 2007 del IDEAM, para la clasificación de los desechos químicos peligrosos en términos de corrosividad e inflamabilidad.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Implementar y estandarizar el método: determinación electrométrica de pH, para evaluar la característica de corrosividad en residuos peligrosos sólidos y líquidos.
- ✓ Implementar y estandarizar el método: determinación de reserva ácido/álcali, para evaluar la característica de corrosividad en residuos peligrosos sólidos y líquidos.
- ✓ Desarrollar y estandarizar el método: evaluación de corrosividad al acero, para evaluar la característica de corrosividad, en residuos peligrosos sólidos y líquidos.
- ✓ Desarrollar y estandarizar la prueba de inflamabilidad para evaluar la característica de inflamabilidad, en residuos peligrosos líquidos.

4. MARCO TEÓRICO

4.1 RESIDUOS PELIGROSOS.

De acuerdo con el decreto 4741 del 30 de diciembre de 2005 del Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, un residuo o desecho peligroso es aquel que por sus características corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, inflamables, infecciosas o radioactivas pueden causar riesgo o daño a la salud humana y el ambiente. Así mismo se considera residuo o desecho peligroso los envases, empaques y embalajes que hayan estado en contacto con materiales que tengan estas características. ^[4]

De esta manera los residuos o desechos peligrosos pueden ser clasificados de acuerdo con sus características de peligrosidad. Las principales características a las que se hace referencia a nivel internacional son: Toxicidad, corrosividad, Inflamabilidad y reactividad. En el contexto colombiano, además de considerarse las anteriores, también se incluyen características explosivas, radiactivas y patógenos. ^[6, 7]

Las características mencionadas se describen a continuación:

4.1.1 Corrosividad

Es la característica que hace que un residuo o desecho por acción química pueda causar daños graves en los tejidos vivos que estén en contacto o en caso de fuga puede dañar gravemente otros materiales, y posee cualquiera de las siguientes propiedades:

- a) Ser acuoso y presentar un pH menor o igual a 2 o mayor o igual a 12.5 unidades.
- b) Ser líquido y corroer el acero a una tasa mayor de 6.35 mm por año a una temperatura de ensayo de 55° C. ^[6, 7]

4.1.2 Inflamabilidad

Es la característica que presenta un residuo o desecho cuando en presencia de una fuerte ignición, puede arder bajo ciertas condiciones de presión y temperatura, o presentar cualquiera de las siguientes propiedades:

- a) Ser un gas que a una temperatura de 20° C y 1.0 atmosfera de presión arde en una mezcla igual o menor al 13% del volumen de aire.
- b) Ser un líquido cuyo punto de inflamabilidad es inferior a 60° C de temperatura, con excepción de las soluciones acuosas con menos de 24% de alcohol en volumen.
- c) Ser un sólido con la capacidad bajo condiciones de temperatura de 25° C y presión de 1.0 atmosfera, de producir fuego por fricción, adsorción de humedad o alteraciones químicas espontaneas y quema vigorosa y persistentemente dificultando la extinción del fuego.
- d) Ser un oxidante que puede liberar oxígeno, y como resultado, estimular la combustión y aumentar la intensidad del fuego con otro material. ^[6, 7].

5. METODOLOGÍA

5.1 PROTOCOLOS METODOLÓGICOS PARA CORROSIVIDAD

Para la evaluación de esta característica, se seleccionaron y se implementaron tres pruebas diferentes:

5.1.1 Determinación electrométrica de pH

En esta prueba, el pH de la muestra se determina electrométricamente usando un electrodo de vidrio en combinación con un electrodo de referencia o un electrodo combinado. La sustancia se considera corrosiva si el valor de pH se encuentra fuera de los rangos sugeridos por la normatividad, es decir, si presenta un pH menor o igual a 2 o mayor o igual a 12.5 unidades. ^[3]

5.1.2 Determinación de reserva ácido/álcali.

Una muestra de la sustancia en estado sólido o líquido es titulada con solución de hidróxido de sodio (para el caso de las sustancias con pH inferior a 4.0) o solución de ácido sulfúrico (para las sustancias con pH superior a 10.0) hasta valores de pH establecidos (4.00 ± 0.05 y 10.00 ± 0.05 para sustancias ácidas y alcalinas respectivamente). ^[22] El valor de la reserva ácido álcali se expresa en términos de la cantidad equivalente de hidróxido de sodio necesaria para la titulación de cien (100) gramos sustancia.

La reserva ácido/álcali, expresada como g NaOH/ 100 g muestra, se calcula como:

$$\text{reserva} \frac{\text{ácido}}{\text{álcali}} = \frac{8000 * V}{m}$$

Donde,

V = volumen de solución de NaOH o H₂SO₄ adicionado para alcanzar un valor de pH = 4.0 o pH= 10.0 (L).

m = peso de la muestra (g).

La definición de un residuo como corrosivo con base en la reserva ácido/álcali se realiza en combinación con el pH de éste mediante el cálculo de la ecuación 5a para muestras con pH básico y con la ecuación 5b para muestras con pH ácido:

$$\text{resultado test reserva ácido/álcali} = \left(\text{pH} + \frac{\text{reserva } \frac{\text{ácido}}{\text{álcali}}}{12} \right) \quad (5a)$$

$$\text{resultado test reserva ácido/álcali} = \left(\text{pH} - \frac{\text{reserva } \frac{\text{ácido}}{\text{álcali}}}{12} \right) \quad (5b)$$

El residuo evaluado se considera corrosivo si para muestras básicas el resultado es mayor o igual 14.5, o para muestras ácidas el resultado es igual o inferior a - 0.5. ^[3]

5.1.3 Evaluación de corrosividad al acero.

En este método se exponen cupones de Acero SAE 1020 al desecho líquido que se va a evaluar a una temperatura de 55°C por un tiempo de 24 horas, después del cual se mide el grado de pérdida de material. La corrosividad del desecho evaluado se determina por diferencia de peso.

Para determinar la velocidad de corrosión se usa la siguiente fórmula:

$$\text{Tasa de corrosión (mm/año)} = \frac{[(W_{ic} - W_{fc}) - (W_{ib} - W_{fb})] \times 11.145}{A \times T}$$

Donde,

W_{ic} : peso inicial del cupón después de la limpieza inicial (mg)

W_{fc}: peso final del cupón después de la exposición a la sustancia en evaluación y del proceso de limpieza realizado (mg)

W_{ib}: peso inicial del cupón usado como blanco antes del proceso de limpieza (el mismo realizado para el cupón del ensayo) (mg)

W_{fb}: peso final del cupón usado como blanco después del procesos de limpieza (el mismo realizado para el cupón del ensayo) (mg)

A: área del cupón (cm²)

T: tiempo (horas)

11.145: factor de conversión considerando la densidad del acero tipo SAE 1020 (7.86 g/cm³), y la conversión de unidades a tasa de corrosión en mm/año.

El desecho evaluado se considera corrosivo si la tasa de corrosión es mayor a 6.35 mm/año. ^[3]

Para el análisis de la corrosividad de un residuo peligroso, el orden de ejecución de los anteriores procedimientos es el siguiente: la primera prueba a realizar corresponde a la determinación del pH del residuo. Si los resultados de esta prueba se encuentran dentro de los límites establecidos, se considera que el residuo es corrosivo y la evaluación de la propiedad finaliza. Si por el contrario, el pH determinado se encuentra en el rango que indica que el residuo evaluado no es corrosivo, se procede a realizar la determinación de la reserva ácido/álcali, cuyo resultado combinado con el pH determinado en la etapa anterior permitirá la catalogación del residuo. Si los resultados están dentro del intervalo establecido, la prueba finaliza y se considera que el residuo exhibe propiedades corrosivas. En caso que este resulte ser no corrosivo desde el punto de vista de la combinación pH-Reserva ácido/álcali, se procede a hallar la tasa de corrosión producida por el residuo sobre el acero. Si el resultado de los tres protocolos ejecutados arroja que el residuo no puede ser catalogado como corrosivo, se finaliza la serie de pruebas y se concluye que el residuo bajo estudio no es corrosivo.

5.2 PROTOCOLOS PARA DETERMINACIÓN DE INFLAMABILIDAD

Para la determinación de la inflamabilidad de un residuo, se cuenta con tres procedimientos diferentes cuya aplicación depende del estado en el que se encuentre la sustancia a analizar (líquido, sólido o gaseoso). En el presente proyecto se implementó la prueba para evaluar la inflamabilidad en residuos líquidos.

5.2.1 Inflamabilidad de líquidos.

El método permite la determinación del punto de inflamación de un residuo líquido mediante el calentamiento progresivo de éste y la puesta en contacto con una fuente de ignición a intervalos determinados de tiempo. El rango de la determinación se encuentra entre 40 a 360 °C.

La determinación puede realizarse siguiendo dos procedimientos: A o B. El primero es aplicable a sustancias como aceites destilados (diesel, queroseno, aceite térmico y combustible de turbina), aceites lubricante nuevos y otros líquidos del petróleo no incluidos en el alcance del procedimiento B. El procedimiento B tiene aplicabilidad en residuos de aceites usados, aceites lubricantes usados, mezclas de líquidos del petróleo y sólidos, líquidos del petróleo que tienden a formar una película en la superficie bajo las condiciones de la prueba o líquidos del petróleo de tal viscosidad cinemática, que no son calentados uniformemente bajo las condiciones de agitación y calentamiento utilizadas en el procedimiento A.

La temperatura determinada como punto de inflamación, se corrige a la presión de 760 mm Hg en caso que las condiciones de presión en la realización de la prueba no correspondan a este valor. La corrección se realiza mediante la siguiente ecuación:

$$\text{punto de inflamacion corregido} = C + 0.0338(760 - P)$$

Donde,

C = punto de inflamación observado (°C)

P = presión atmosférica del sitio de realización de la prueba (mm Hg)

El reporte de los resultados debe indicar el procedimiento utilizado A o B, y la temperatura de inflamación corregida a 760 mm Hg y redondeada a 0.5°C.

El resultado obtenido se compara con el límite establecido, que para el caso de Colombia es de 60°C, y dependiendo de ello, la muestra evaluada se cataloga como inflamable o no. ^[3]

5.3 ESTANDARIZACIÓN DE MÉTODOS (ver anexo 5.1)

5.3.1 Medición electrométrica de pH

La implementación de la prueba de pH, se llevó a cabo siguiendo el procedimiento establecido por el IDEAM en la resolución 0062 del año 2007, “Protocolos para el muestreo y análisis de laboratorio para la caracterización fisicoquímica de los residuos o desechos peligrosos Apartado 2.1”, y el método electrométrico 4500 H⁺ B descrito en el Standard Methods, ^[3, 19] para lo cual se prepararon diferentes soluciones patrón que abarcaran toda la escala de pH.

Los materiales, reactivos y equipos utilizados durante la prueba fueron:

- pH metro ORION (figura 5.2)
- Sonda de temperatura ORION
- Electrodo con cuerpo epoxico ORION
- Vaso de precipitados
- Balones aforados de 1000 ml

- Balanza analítica precisión 0.0001g
- MRC de pH 2.00, 4.01, 7.00, 10.01 y 12.46 (Figura 5.1)
- Soluciones patrón
-

Figura 5.1. MRC utilizados para la prueba de pH.



Fuente. Autores

El procedimiento a seguir fue el siguiente: ^[3]

- ✓ Calibrar el equipo con los MRC, siguiendo las indicaciones del fabricante.
- ✓ Verter la solución patrón o material certificado en un beaker de vidrio limpio, usando suficiente volumen para cubrir los elementos sensores del electrodo, y dar un adecuado espacio para la barra de agitación magnética.
- ✓ Corregir la medición de pH si la temperatura de la solución medida difiere en más de 2 °C del MRC.
- ✓ Leer y registrar el pH y la temperatura de la solución.

Cada patrón preparado y solución certificada, se midió por triplicado durante un periodo de siete días, con el fin de hallar la variabilidad de las mediciones y el comportamiento del pH-metro utilizado.

Los datos obtenidos fueron consignados y analizados estadísticamente.

Figura 5.2. pH-metro ORION utilizado para la medición de pH.



Fuente. Autores

5.3.1.1 Preparación de las soluciones patrón

❖ **Ftalato ácido de potasio 0.05 M ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) pH 4.00**

El $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ se secó durante 2 horas a 110°C , se tomó 10.12 g y se disolvieron en agua destilada aforando a 1000 ml.

❖ **Fosfato ácido de potasio (K_2HPO_4) 0.05M + fosfato ácido disódico (Na_2HPO_4) 0.025M pH 6.863**

El K_2HPO_4 se secó durante 2 horas a 110°C , se tomó 3.39 g de K_2HPO_4 y 3.53 g de Na_2HPO_4 y se disolvieron en agua destilada recién hervida y enfriada (exenta de CO_2), diluyendo a 1000 ml.

❖ **Borato de sodio decahidratado (bórax) 0.01M pH 7.415**

Se pesaron 3.80 g de bórax y se disolvieron en agua destilada diluyendo a 1000 ml.

❖ **Bicarbonato de sodio (NaHCO_3) 0.025 M + carbonato de sodio (Na_2CO_3) 0.025M pH 9.183**

Se pesaron 2.09 g de NaHCO_3 y 2.64 g de Na_2CO_3 y se disolvieron en agua destilada diluyendo a 1000 ml.

5.3.1.2 Muestras reales

Después de evaluar el comportamiento del equipo y la variabilidad de las mediciones con los patrones primarios y las soluciones certificadas, se procedió a tomar medidas de pH a muestras reales (líquidas y sólidas). Para el caso de las muestras sólidas, su pH se midió siguiendo el procedimiento descrito en el método 9045D de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) el cual se describe a continuación:^[12]

- ✓ Agregar 20 g de muestra a un vaso de 50 ml, verter 20 ml de agua destilada, tapar y agitar continuamente la suspensión durante 5 minutos. Si se trabaja con desechos higroscópicos, sales u otras matrices, se pueden hacer diluciones adicionales.
- ✓ Dejar reposar la suspensión del residuo durante aproximadamente 15 minutos para permitir que la mayoría de los residuos suspendidos precipiten a partir de la suspensión o filtrar o centrifugar la fase acuosa para la medición del pH. Si el residuo es higroscópico y absorbe toda el agua grado reactivo, comenzar de nuevo el experimento usando 20 g de muestra y 40 ml de agua destilada. Si el sobrenadante es multifásico, decantar la fase oleosa y medir el pH de la fase acuosa.
- ✓ Ajustar el electrodo en las mordazas de la pinza de manera que, al bajar al vaso de precipitados, el electrodo de vidrio quede lo suficientemente inmerso en la solución con el fin de establecer un buen contacto eléctrico.
- ✓ Si la temperatura de la muestra difiere en más de 2 °C de la solución buffer, la medición de pH debe ser corregida.
- ✓ Informar los resultados como "pH del residuo medido en agua en °C", donde "°C" es la temperatura a la cual se llevó a cabo la prueba.^[12]

5.3.2 Determinación de reserva ácido álcali

Se llevó a cabo siguiendo el procedimiento establecido por el IDEAM en la resolución 0062 del año 2007, “Protocolos para el muestreo y análisis de laboratorio para la caracterización fisicoquímica de los residuos o desechos peligrosos Apartado 2.2”.^[3]

Los materiales, reactivos y equipos utilizados durante la prueba fueron:

- pH metro ORION
- Vaso de precipitados
- Balones aforados de 100 ml y 500 ml
- Bureta de 25 ml
- Balanza analítica precisión 0.0001g
- Carbonato de sodio (Na_2CO_3)
- Solución NaOH 2N
- Solución H_2SO_4 95%
- Solución patrón ácido acético
- Solución patrón carbonato de potasio

El procedimiento fue el siguiente:

Muestras líquidas

- ✓ Calibrar el pH metro siguiendo el procedimiento del fabricante
- ✓ Medir 50 ml de muestra y transferir a un vaso de precipitados
- ✓ Registrar el peso de la muestra
- ✓ Medir y registrar el pH manteniendo una agitación constante

- ✓ Si la muestra presenta un pH ácido (2 - 4), titular con una solución de NaOH 2N hasta que el pH alcance un valor de 4 ± 0.05
- ✓ Si la muestra presenta un pH básico (10 – 12.5), titular con una solución de H_2SO_4 2N hasta que el pH alcance un valor de 10 ± 0.05 .
- ✓ Registrar el volumen de ácido o base gastado

Muestras solidas

- ✓ Calibrar el pH metro siguiendo el procedimiento del fabricante
- ✓ Pesar 5 g de muestra y transferir a un vaso de precipitados
- ✓ Registrar el peso de la muestra
- ✓ Diluir o suspender en 50 ml de agua destilada
- ✓ Medir y registrar el pH manteniendo una agitación constante
- ✓ Si la muestra presenta un pH ácido (2 - 4), titular con una solución de NaOH 2N hasta que el pH alcance un valor de 4 ± 0.05
- ✓ Si la muestra presenta un pH básico (10 – 12.5), titular con una solución de H_2SO_4 2N hasta que el pH alcance un valor de 10 ± 0.05
- ✓ Registrar el volumen de ácido o base gastado

A continuación se describe la estandarización de la solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 2N, utilizada para la titulación de muestras básicas que se encuentran en el rango de pH de la prueba. Para la titulación de muestras ácidas, se dispuso de una solución de Hidróxido de sodio (NaOH) 2N marca TitriPUR MERCK.

Para la estandarización de la prueba, se prepararon 2 soluciones con pH conocido, las cuales se utilizaron como soluciones patrones. Finalmente, se analizaron algunas muestras reales de residuos químicos.

5.3.2.1 Estandarización de la solución de ácido sulfúrico 2N.

La solución de ácido sulfúrico se estandarizó frente a un patrón primario de carbonato de sodio (Na_2CO_3 pureza 99.5 ± 0.5); para ello se pesaron 5.3 g del estándar primario previamente secado a 250°C durante 2 horas, y se aforó en un balón de 100 ml con agua destilada recién hervida. Por otro lado, se midieron 28 ml de ácido sulfúrico concentrado del 95%, se transfirieron a un balón de 500 ml, y se aforó con agua destilada, luego se midió una alícuota de 25 ml de la solución de carbonato de sodio y se valoró con la solución de ácido sulfúrico utilizando fenolftaleína como indicador.

5.3.2.2 Preparación de las soluciones patrones.

❖ Solución de Ácido Acético al 10%

Para muestras ácidas se preparó una solución de 500 ml de ácido acético al 10%, a partir de una solución de ácido acético glacial del 99.95%, para ello se tomaron 15 ml de ácido acético concentrado, se transfirieron a un matraz de 500 ml y se aforó con agua destilada.

❖ Solución de carbonato de potasio 50g/l

Para muestras básicas se preparó una solución de carbonato de potasio, para lo cual se pesaron 25 g de carbonato, se transfirieron a un balón de 500 ml y se aforó con agua destilada.

5.3.2.3 Procedimiento de la prueba reserva ácido/álcali.

• Muestra básica

Del patrón básico (carbonato de potasio), se midieron 50 ml con una pipeta, se transfirieron a un vaso de precipitados, se pesó y luego de medirle el pH se tituló con la solución de H_2SO_4 2N hasta un pH de 10 ± 0.05 registrando el volumen gastado en la valoración. Por último, se calculó su respectivo valor de reserva ácido/álcali.

- **Muestra ácida**

Del patrón ácido (ácido acético), se midieron 50 ml con una pipeta, se transfirieron a un vaso de precipitados, se pesó y luego de medirle el pH se tituló con la solución de NaOH 2N hasta un pH de 4 ± 0.05 registrando el volumen gastado en la valoración. Por último se calculó su respectivo valor de reserva ácido/álcali.

Los anteriores procedimientos se llevaron a cabo durante 7 días para observar si había algún cambio significativo; posteriormente se analizaron algunas muestras problema acidas y básicas, durante el mismo periodo de tiempo.

Figura 5.3. Montaje para la prueba reserva ácido/álcali



Fuente. Autores

5.3.3 Evaluación de corrosividad al acero

Se llevó a cabo siguiendo el procedimiento establecido por el IDEAM en la resolución 0062 del año 2007, “Protocolos para el muestreo y análisis de laboratorio para la caracterización fisicoquímica de los residuos o desechos peligrosos Apartado 2.3” y la norma ASTM G31-72. [3, 14]

Los reactivos, equipos y materiales utilizados para la prueba fueron los siguientes:

- Solución patrón. Se pesaron 25 g de cloruro de calcio (CaCl_2), 40 g de carbonato de calcio (CaCO_3) y 20 g de cloruro férrico (FeCl_3), se adicionaron en un balón

de 500 ml y se aforo con agua destilada. La solución final se acidificó hasta un pH aproximado de 4.5.

- Metanol
- Detergente de limpieza Extran
- Equipo ultrasonido limpieza final
- Balanza analítica. Precisión 0.0001
- Calibrador pie de rey digital precisión 0.01mm
- Reactor de vidrio con sistema de condensación acoplado
- Plancha de calentamiento con sistema de agitación
- Desecador
- Abrasivo grueso lija N° 120. Limpieza inicial
- Abrasivo suave lija N° 220. Limpieza final
- Cupones redondos de ensayo (Acero SAE 1020)
- Termómetro

El procedimiento a seguir fue el siguiente:

- ✓ Limpiar inicialmente los cupones de ensayo
- ✓ Ensamblar el montaje para la prueba
- ✓ Medir las dimensiones del cupón: diámetro interno, diámetro externo, grosor.
- ✓ Pesar los cupones
- ✓ Adicionar la muestra al reactor y agitar
- ✓ Calentar la muestra a $55^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$
- ✓ Introducir los cupones durante 24 horas con agitación continua
- ✓ Después de las 24 horas sacar los cupones, y realizar la limpieza final
- ✓ Pesar los cupones y determinar la tasa de corrosión. [3, 13, 14]

5.3.3.1 Procedimiento de la prueba corrosión al acero.

La limpieza inicial consistió en remover de los cupones (figura 5.4), una pequeña capa superficial mediante un tratamiento de limpieza para eliminar cualquier interferencia por pasivación; esta se llevó a cabo mecánicamente con un abrasivo grueso (lija N° 120). Posteriormente los cupones se lavaron con detergente líquido, se enjuagaron con agua destilada y se limpiaron con metanol, se dejaron secar al aire, se les midió las dimensiones y su masa, y se colocaron en un desecador hasta el momento de la prueba.

Figura 5.4. A la izquierda, cupones utilizados para el ensayo. A la derecha, medición de los cupones con el calibrador pie de rey.



Fuente. Autores

Teniendo los cupones listos para el ensayo, se procedió a ensamblar el montaje de la prueba mostrado en la figura 5.5 para lo cual, se adicionaron los 500 ml de la solución patrón preparada, se inició el calentamiento de ésta hasta 55°C (se utilizó un baño de arena para mantener las condiciones de temperatura) con agitación constante. Los cupones se colocaron en sus posiciones, uno de ellos totalmente sumergido, el otro sumergido a la mitad y el tercer cupón en la fase de vapor durante un tiempo de 24 horas (figura 5.5).

Figura 5.5. Izquierda montaje de la prueba, derecha montaje de los cupones y aspecto de la muestra después de 8 horas.



Fuente. Autores

Pasada las 24 horas, se desmontó el equipo (figura 5.6) y se procedió a la limpieza final de los cupones, estos se lavaron inicialmente con agua y detergente líquido para retirar cualquier residuo, y luego por tratamiento mecánico con lija suave N° 220, se removieron los productos de corrosión, teniendo cuidado de no remover metal sano.

Figura 5.6. Equipo de corrosión al acero y cupones, después de ser sometidos a la prueba.



Fuente. Autores

Posteriormente, los cupones se sometieron a un baño ultrasónico por 15 minutos (Figura 5.7) seguido de la limpieza con metanol como solvente. Este último procedimiento de limpieza ultrasónico seguido de la limpieza con metanol, se realizó por tres veces con el fin de asegurar la eliminación total de la corrosión y

cualquier tipo de suciedad en los cupones. Finalmente los cupones se pesaron para determinar la tasa de corrosión.

En los procesos de limpieza inicial y final se incluyó un cupón como blanco, que nunca se puso en contacto con el residuo, con el fin de estimar la pérdida de masa derivada del proceso de limpieza final.

Figura 5.7. A la izquierda cupones después la prueba, derecha equipo utilizado para la limpieza ultrasónica.



Fuente. Autores

Después de evaluar diariamente el comportamiento de los cupones en la solución utilizada como patrón por un periodo de 7 días, 4 muestras reales se sometieron a la misma prueba (cada una de ellas por duplicado), para determinar su respectiva tasa de corrosión.

5.3.4 Inflamabilidad de líquidos

La implementación de la prueba *inflamabilidad de líquidos*, se realizó siguiendo los protocolos y procedimientos definidos en la resolución N.0062 del Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM) y la norma ASTM D93-11 (Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester), [3, 15] para lo cual se utilizaron materiales de referencia certificados (MRC)

mostrados en la tabla 5.1, cuyas temperaturas de inflamación (flash point) cubren un buen intervalo de funcionamiento del equipo utilizado.

Tabla 5.1. Materiales de referencia certificados para inflamabilidad de líquidos.

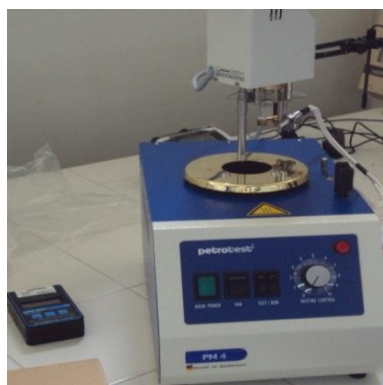
MRC	pureza	Flash point, (°C)	Límites (°C)
n-Decano	99 +	52.8	±2.3
n-Tetradecano	99 +	68.7	±4.8
n-Hexadecano	99 +	133.9	±5.9

Fuente. ASTM D93-11

Los materiales, reactivos y equipos utilizados durante la prueba fueron:

- Equipo de Pensky-Martens de copa cerrada semiautomático (figura 5.8)
- Barómetro certificado
- Termómetro ASTM 9C certificado
- Termómetro ASTM 10C certificado
- n-decano
- n-tetradecano
- n-hexadecano

Figura 5.8. Equipo de Pensky Martens de copa cerrada semiautomático.



Fuente. Autores

El procedimiento que se siguió para la prueba fue el procedimiento A - equipo manual (aplicable a sustancias como diesel, queroseno, aceite térmico y combustibles de turbina, entre otros), el cual se describe a continuación:

Procedimiento A - Equipo manual:

- ✓ Ubicar el equipo en una superficie plana
- ✓ Limpiar y secar todas las partes y accesorios del equipo utilizando los solventes de limpieza indicados.
- ✓ Introducir en la cápsula de prueba la cantidad de MRC necesaria para alcanzar la marca que se encuentra en su interior.
- ✓ Colocar la cubierta en la cápsula y ubicar el conjunto en el equipo, asegurándose que el mecanismo de seguridad se encuentre adecuadamente ajustado.
- ✓ Iniciar el calentamiento de la muestra a una velocidad tal que la temperatura se incremente entre 5 y 6°C cada minuto.
- ✓ Encender el sistema de agitación a una velocidad de 90 a 120 rpm.
- ✓ Calentar la muestra hasta $15 \pm 5^\circ\text{C}$, e iniciar la aplicación de la fuente de ignición cada vez que la temperatura se eleve 1°C .
- ✓ Registrar como la temperatura de inflamación, aquella que se indique en el mecanismo de medición de temperatura en el momento en que la aplicación de la fuente de ignición causa una llama en el interior de la cápsula de prueba y ésta se extiende sobre toda la superficie de la muestra.^[15]

Cada uno de los MRC se midió por duplicado durante un periodo de siete días, con el fin de hallar el comportamiento del equipo y la variabilidad de las mediciones. Los datos obtenidos fueron consignados y analizados estadísticamente. Posteriormente se analizaron dos muestras problema con diferente temperatura de inflamabilidad durante el mismo periodo de tiempo.

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

6.1 MEDICIÓN ELECTROMÉTRICA DE pH

A continuación se presentan los valores de pH obtenidos para cada una de las soluciones medidas:

Tabla 6.1. Valores de pH de las soluciones patrones y certificadas, medidas por triplicado durante siete días.

Día	Blanco	MRC pH 2.00	MRC pH 4.01	MRC pH 7.00	MRC pH 10.01	MRC pH 12.46	FAP pH 4.004	FAP+FAD pH 6.863	FDP+FAD pH 7.415	Bórax pH 9.183
	6.11	2.00	4.05	7.02	10.02	12.47	4.03	6.91	7.42	9.21
1	5.96	2.01	4.04	7.03	10.04	12.45	4.02	6.89	7.42	9.25
	5.98	1.99	4.05	7.04	10.04	12.46	3.99	6.86	7.43	9.23
	5.95	2.00	4.00	7.03	10.06	12.49	4.03	6.92	7.44	9.24
2	6.09	2.02	4.03	7.01	10.06	12.45	4.04	6.93	7.47	9.25
	6.08	2.03	4.05	7.02	10.03	12.47	4.03	6.92	7.46	9.24
	6.04	2.01	3.99	7.03	10.04	12.44	4.02	6.92	7.48	9.20
3	6.07	2.02	4.00	6.99	10.03	12.44	4.02	6.94	7.44	9.23
	6.06	2.01	4.04	6.99	10.03	12.44	4.01	6.89	7.46	9.28
	6.08	2.00	3.99	7.05	10.04	12.45	4.05	6.89	7.45	9.25
4	6.08	2.00	4.03	7.05	10.03	12.45	4.05	6.88	7.43	9.22
	6.10	2.01	4.01	7.04	10.03	12.47	4.06	6.91	7.43	9.23
	5.98	2.01	4.01	7.02	10.02	12.47	4.06	6.90	7.45	9.26
5	6.03	2.02	4.06	7.03	10.05	12.49	4.02	6.88	7.45	9.26
	6.01	2.00	4.05	7.02	10.01	12.49	4.04	6.91	7.46	9.24
	6.03	1.99	4.05	6.99	10.03	12.47	4.04	6.90	7.48	9.21
6	6.05	2.01	4.05	7.04	10.05	12.47	4.03	6.92	7.47	9.22
	6.04	2.01	4.06	7.01	10.05	12.46	4.04	6.93	7.49	9.21
	5.95	2.00	4.04	7.00	10.03	12.49	4.04	6.90	7.45	9.18
7	5.97	2.02	4.03	7.03	10.04	12.48	4.03	6.91	7.44	9.20
	5.95	2.02	4.05	7.03	10.06	12.49	4.05	6.89	7.43	9.21

En la tabla 6.2 se presentan los criterios estadísticos para estimar la dispersión de los datos de pH obtenidos con respecto a la media (ver anexo 6.1).

Tabla 6.2. Criterios estadísticos para los valores de pH obtenidos.

SOLUCIÓN	Promedio (\bar{X})	Desviación estándar (s)	Coefficiente de variación (CV%)
Blanco	6.03	0.05	0.90
MRC pH 2.00	2.01	0.01	0.65
MRC pH 4.01	4.03	0.02	0.60
MRC pH 7.00	7.02	0.02	0.28
MRC pH 10.01	10.04	0.02	0.16
MRC pH 12.46	12.47	0.02	0.14
FAP pH 4.004	4.03	0.02	0.42
FAP+FAD pH 6.86	6.90	0.02	0.28
FDP+FAD pH 7.42	7.45	0.02	0.27
Bórax 9.18	9.23	0.02	0.26

Los resultados en general, tuvieron un alto grado de precisión, lo cual se ve reflejado en la poca dispersión de los valores obtenidos representada mediante la desviación estándar (s), y en los pequeños porcentajes de los coeficientes de variación (CV) para cada una de las soluciones evaluadas.^[3] Lo anterior indica que el tiempo y la preparación de las soluciones patrones, no afectan de manera significativa los resultados arrojados por el método, siempre y cuando se asegure la calidad de estos, mediante la utilización de materiales certificados, reactivos de alta pureza y se cuente con un equipo en excelentes condiciones para la medición.

6.1.1 Cartas de control para pH

Los gráficos de control para pH se determinaron a partir de las 21 mediciones obtenidas para cada solución buffer, medidas por triplicado por un periodo de 7 días. Con los datos obtenidos se calculó la media final (\bar{X}) y la desviación estándar (s), para hallar los límites de control y de aviso de cada MRC.

Gráfica 6.1. Carta de control para el MRC de pH 2.00

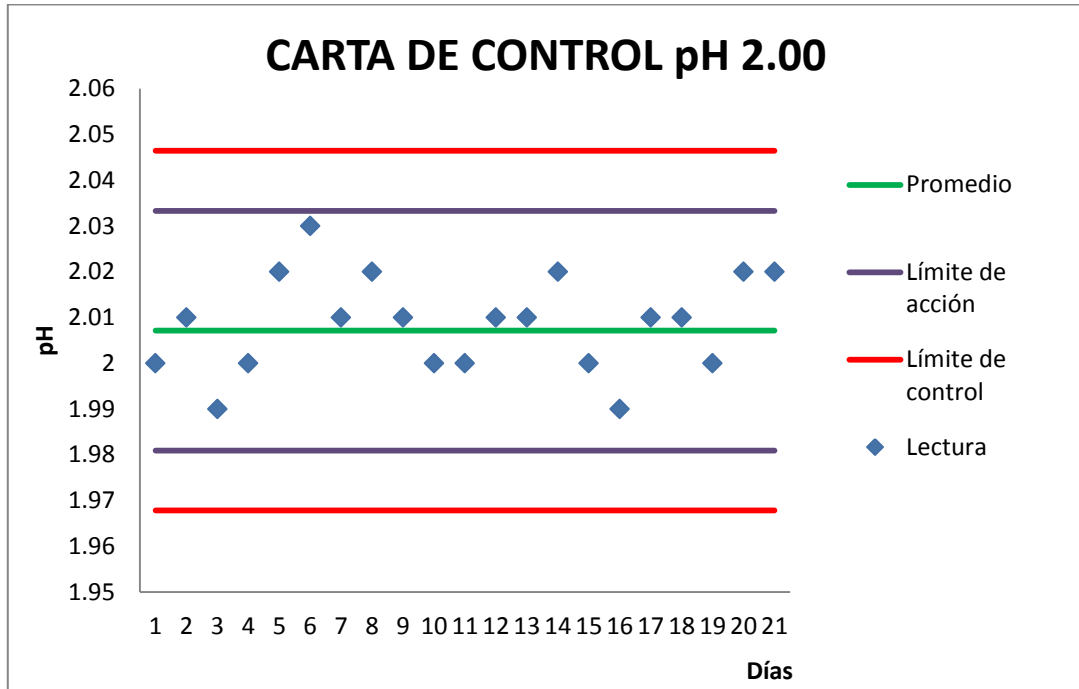
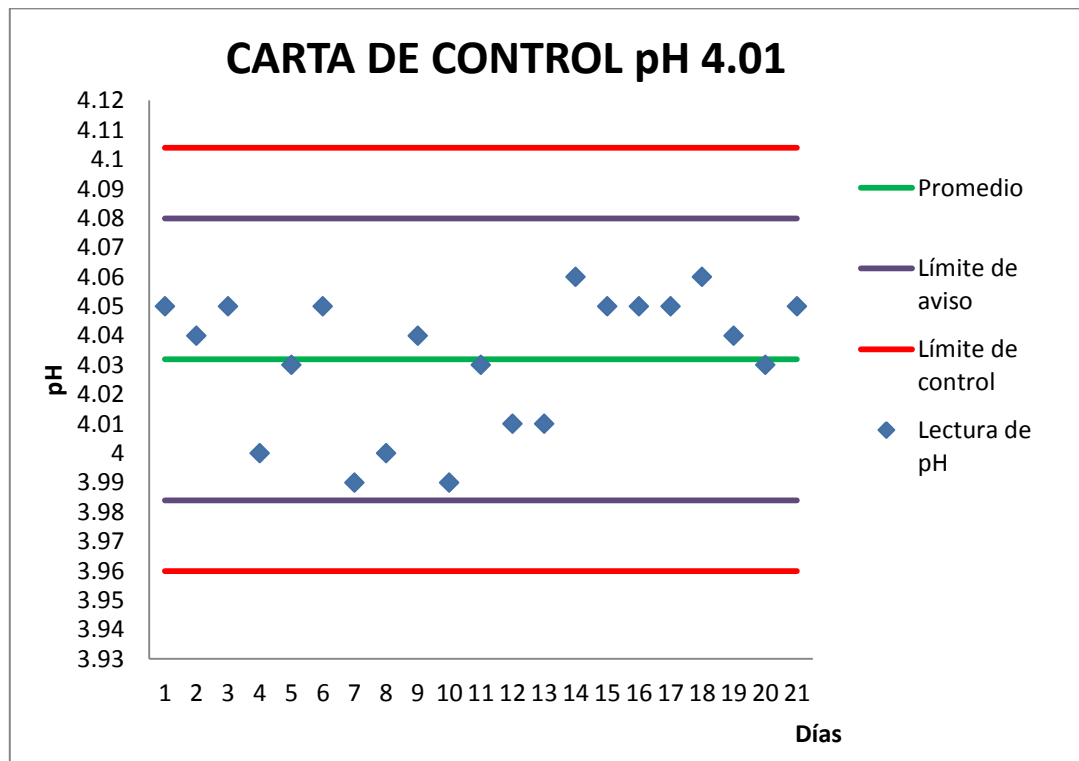
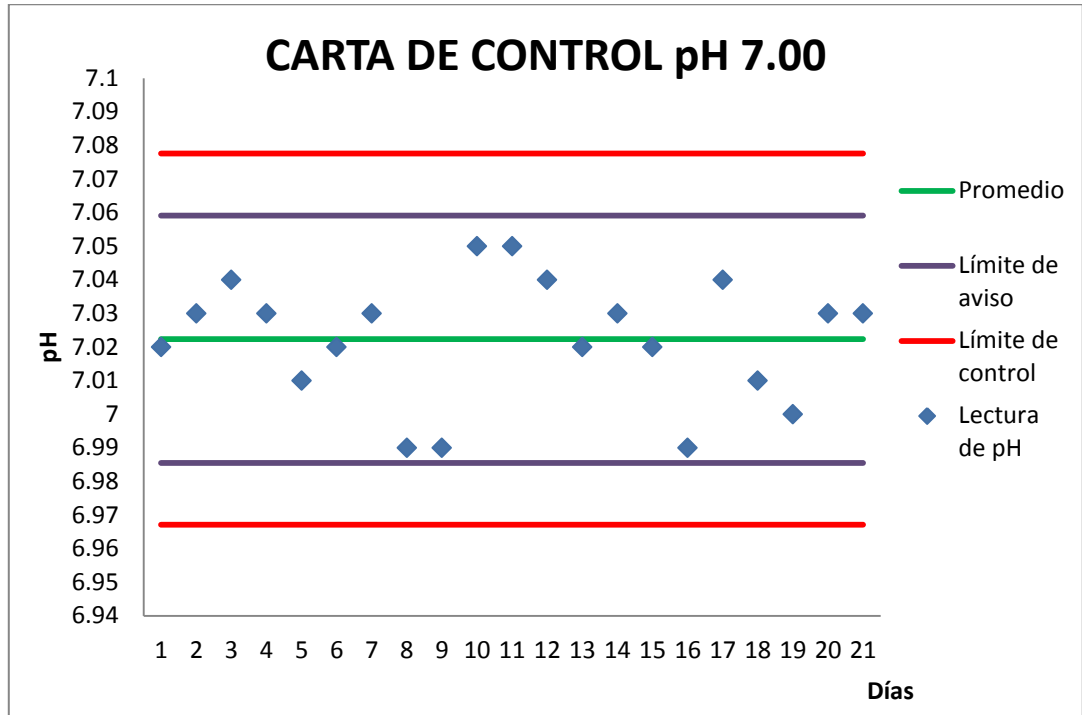


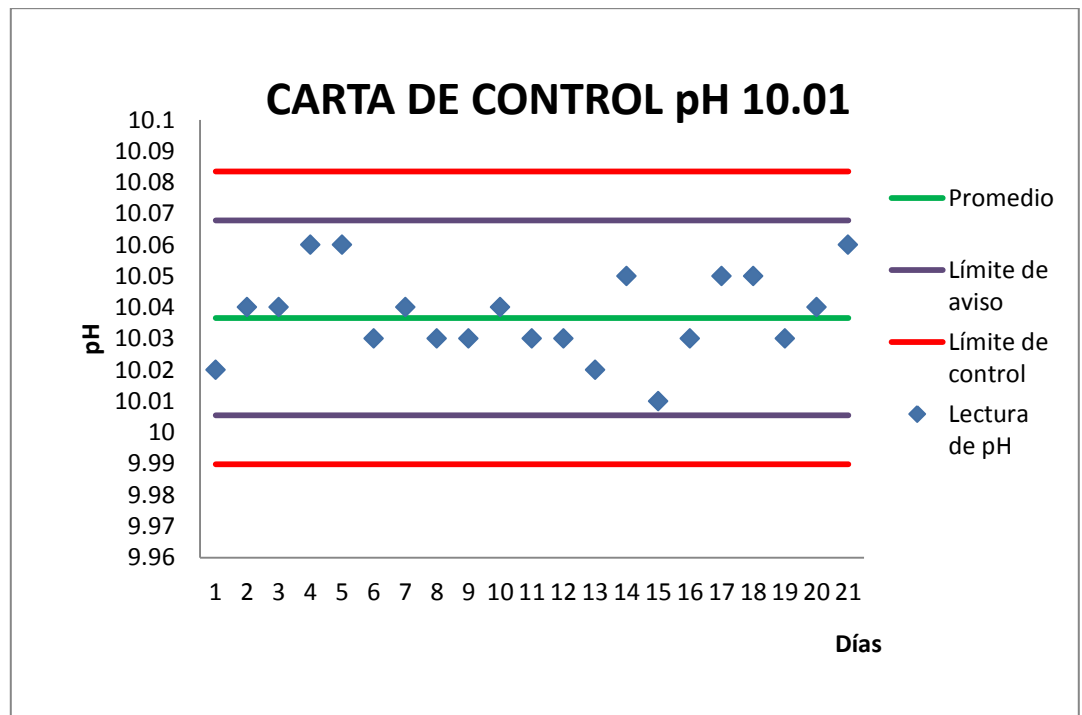
Gráfico 6.2. Carta de control para el MRC de pH 4.01



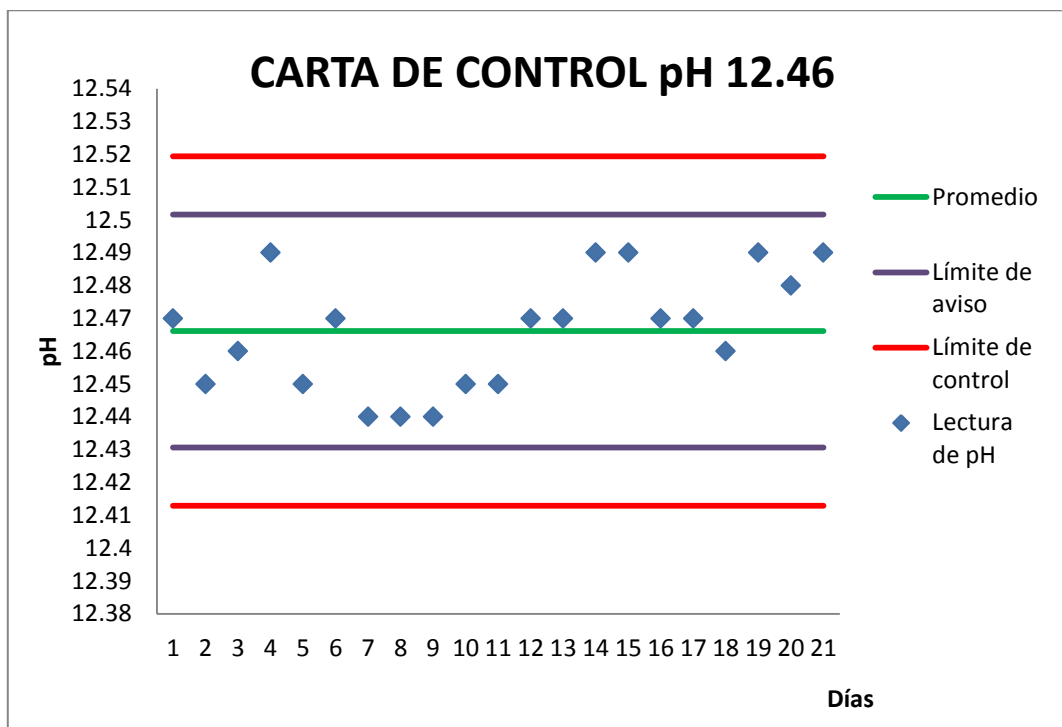
Gráfica 6.3. Carta de control para el MRC de pH 7.00



Gráfica 6.4. Carta de control para el MRC de pH 10.01



Gráfica 6.5. Carta de control para el MRC de pH 12.46



6.1.2 Mediciones de pH de muestras reales

Después de evaluar cada uno de los patrones y materiales de referencia certificados, se evaluaron también seis muestras reales (sólidas y líquidas) con diferente pH, por triplicado y por el mismo periodo de tiempo sin que se notara un cambio en los valores medidos.

Tabla 6.3. Valores de pH de muestras reales líquidas (MRL) y sólidas (MRS).

Día	MRL #1 pH	MRL #2 pH	MRL #3 pH	MRL #4 pH	MRS #1 pH	MRS #2 pH
	3.47	4.59	9.34	10.17	2.35	10.57
1	3.49	4.63	9.34	10.17	2.35	10.59
	3.49	4.59	9.33	10.15	2.34	10.58
	3.48	4.60	9.21	10.16	2.37	10.57
2	3.46	4.59	9.24	10.15	2.39	10.58
	3.46	4.61	9.22	10.18	2.38	10.58

Tabla 6.3. (Continuación)

Día	MRL #1 pH	MRL #2 pH	MRL #3 pH	MRL #4 pH	MRS #1 pH	MRS #2 pH
	3.46	4.64	9.20	10.17	2.38	10.58
3	3.45	4.63	9.19	10.17	2.39	10.57
	3.45	4.64	9.19	10.15	2.37	10.57
	3.48	4.60	9.22	10.15	2.38	10.55
4	3.50	4.60	9.21	10.15	2.37	10.54
	3.49	4.58	9.23	10.18	2.38	10.56
	3.46	4.64	9.20	10.15	2.37	10.56
5	3.49	4.63	9.20	10.14	2.37	10.57
	3.49	4.63	9.20	10.16	2.38	10.57
	3.47	4.62	9.23	10.18	2.39	10.57
6	3.45	4.62	9.23	10.17	2.38	10.55
	3.44	4.62	9.24	10.18	2.39	10.54
	3.41	4.64	9.22	10.16	2.38	10.56
7	3.43	4.63	9.23	10.16	2.38	10.56
	3.42	4.62	9.23	10.18	2.39	10.57

6.2 DETERMINACIÓN DE RESERVA ÁCIDO ÁLCALI

A continuación se presentan los resultados de la estandarización de la solución de Ácido sulfúrico y los resultados obtenidos durante la aplicación de la prueba a la soluciones patrones y por último, los resultados de la prueba con muestras reales.

6.2.1 Resultados de la estandarización del H₂SO₄

El patrón primario de carbonato de sodio se valoró 3 veces con la solución de ácido sulfúrico para determinar de esta forma la concentración del ácido mediante la siguiente formula:

$$[N] = \frac{(A)(B)}{53.00(C)}$$

Donde,

A = masa de carbonato en g para un litro (se tomaron 5.3025 g para 100 ml, por lo tanto para un litro sería: $5.3025/0.1 = 53.0250$ (g)

B = volumen de carbonato tomados para la titulación (25 ml)

C = volumen de ácido gastado en la titulación

A continuación en la tabla 6.4 se presentan los resultados del volumen gastado de ácido durante la valoración y la concentración final después de haber aplicado la fórmula anterior.

Tabla 6.4. Resultados de la estandarización del H_2SO_4

Volumen gastado de H_2SO_4 (ml)	Concentración del ácido (N)
12.45	2.009
12.40	2.017
12.0	2.017
Promedio	2.014

6.2.2 Resultados prueba reserva ácido/álcali

Las soluciones patrón se midieron diariamente durante un periodo de 7 días, arrojando los resultados reportados en la tabla 6.5 para el caso del patrón ácido (ácido acético) y en la tabla 6.6 para el caso del patrón básico (carbonato de potasio). En las siguientes tablas se presenta el pH inicial de la solución, el volumen de muestra utilizado en la determinación con su respectiva masa, y la cantidad de volumen de ácido y base gastado en la titulación.

Los valores de la reserva ácido/álcali de las soluciones usadas como patrón se calcularon mediante las ecuaciones mostradas en las páginas 27 y 28.

Tabla 6.5. Resultados prueba reserva ácido/álcali patrón ácido acético.

Ácido acético al 10%						
Día	pH	Masa de la muestra (g)	Volumen de muestra (ml)	Volumen Gastado de NaOH 2N (ml)	Reserva Ácido/Álcali	Resultado test Reserva Ácido/Álcali
1	2.22	49.5053	50.0	10.30	1.664	2.08
2	2.22	49.3206	50.0	10.50	1.703	2.08
3	2.23	49.4790	50.0	10.50	1.698	2.09
4	2.22	49.8105	50.0	10.50	1.686	2.08
5	2.23	49.6168	50.0	10.50	1.693	2.09
6	2.24	49.7787	50.0	10.25	1.647	2.10
7	2.22	49.8470	50.0	10.55	1.693	2.08

Tabla 6.6. Resultados prueba reserva ácido/álcali patrón carbonato de potasio.

Solución K ₂ CO ₃ (50g/L)						
Día	pH	Masa de la muestra (g)	Volumen de muestra (ml)	Volumen Gastado de H ₂ SO ₄ 2N (ml)	Reserva Ácido/Álcali	Resultado test Reserva Ácido/Álcali
1	11.81	52.1742	50.0	4.55	0.698	11.87
2	11.80	52.2975	50.0	4.60	0.704	11.86
3	11.81	52.2128	50.0	4.65	0.712	11.87
4	11.82	52.3891	50.0	4.60	0.702	11.88
5	11.83	52.3732	50.0	4.70	0.718	11.89
6	11.83	52.1775	50.0	4.70	0.721	11.89
7	11.83	52.3340	50.0	4.60	0.703	11.89

Una vez realizadas las mediciones se procedió a calcular los parámetros estadísticos característicos del proceso de estandarización. En la tabla 6.7 se presentan los criterios estadísticos de confianza para estimar la dispersión de los datos obtenidos con respecto a la media.

Tabla 6.7. Parámetros estadísticos prueba reserva ácido/álcali.

SOLUCIÓN PATRÓN	Promedio (\bar{X})	Desviación Estándar (s)	Coficiente de Variación (CV %)
Solución de ácido acético al 10%	2.09	0.00787	0.377
Solución de K ₂ CO ₃ (50g/L)	11.88	0.0121	0.102

Se puede observar claramente que se obtuvieron buenos resultados, tanto como para la solución en el rango de pH ácido como para la solución de pH básico. Al comparar los datos de la desviación estándar relativa en términos porcentuales (CV), que es un criterio para estimar la precisión, se aprecia que ni el factor días ni la preparación de las soluciones afectan significativamente el resultado final del método.

6.2.3 Medición de muestras reales

Después de evaluar cada uno de los patrones, se evaluaron también 4 muestras reales (sólidas y líquidas) de diferente pH, con los resultados presentados en las tablas 6.8 a 6.11.

Se puede observar, en los datos reportados, la poca variabilidad de los resultados finales de la prueba.

Tabla 6.8 Muestra real líquida pH ácido.

Muestra líquida pH ácido						
Día	pH	Masa de la muestra (g)	Volumen de muestra (ml)	Volumen Gastado de NaOH 2N (ml)	Reserva Ácido/Álcali	Resultado test Reserva Ácido/Álcali
1	3.49	45.1336	50.0	0.15	0.02659	3.49
2	3.49	45.0236	50.0	0.15	0.02665	3.49
3	3.47	45.3037	50.0	0.15	0.02649	3.47
4	3.48	45.4210	50.0	0.10	0.01762	3.48
5	3.48	45.0801	50.0	0.15	0.02662	3.48
6	3.46	45.3223	50.0	0.10	0.01765	3.46
7	3.47	45.2568	50.0	0.10	0.01768	3.47

Tabla 6.9. Muestra real líquida pH básico.

Muestra líquida pH básico						
Día	pH	Masa de la muestra (g)	Volumen de muestra (ml)	Volumen Gastado de H ₂ SO ₄ (ml)	Reserva Ácido/Álcali	Resultado test Reserva Ácido/Álcali
1	10.08	48.7597	50.0	0.05	0.00820	10.08
2	10.11	48.8897	50.0	0.05	0.00818	10.11
3	10.11	49.0263	50.0	0.05	0.00816	10.11
4	10.08	48.8471	50.0	0.05	0.00819	10.08
5	10.11	48.5956	50.0	0.05	0.00823	10.11
6	10.09	49.1726	50.0	0.05	0.00813	10.09
7	10.11	49.2905	50.0	0.05	0.00812	10.11

Tabla 6.10. Muestra real sólida pH ácido.

Muestra sólida pH ácido						
Día	pH	Masa de la muestra (g)	Volumen agua destilada (ml)	Volumen Gastado de NaOH 2N (ml)	Reserva Ácido/Álcali	Resultado test Reserva Ácido/Álcali
1	2.24	5.0030	50.0	1.25	1.99	2.07
2	2.24	5.0010	50.0	1.25	1.99	2.07
3	2.24	5.0012	50.0	1.25	1.99	2.07
4	2.24	5.0008	50.0	1.25	1.99	2.07
5	2.24	5.0063	50.0	1.25	1.99	2.07
6	2.22	5.0019	50.0	1.20	1.92	2.06
7	2.22	5.0088	50.0	1.20	1.92	2.06

Tabla 6.11. Muestra real sólida pH básico.

Muestra sólida pH básico						
DIAS	pH	Masa de la muestra (g)	Volumen agua destilada (ml)	Volumen Gastado de H ₂ SO ₄ 2N (ml)	Reserva Ácido/Álcali	Resultado test Reserva Ácido/Álcali
1	10.58	5.0155	50.0	2.30	1.99880072	10.89
2	10.59	5.0122	50.0	2.35	1.99952012	10.90
3	10.58	5.0011	50.0	2.40	1.99952012	10.90
4	10.58	5.0158	50.0	2.60	1.99968005	10.93
5	10.60	5.0135	50.0	2.35	1.99748317	10.91
6	10.56	5.0110	50.0	2.40	1.91927068	10.88
7	10.55	5.0021	50.0	2.45	1.91662674	10.88

6.3 EVALUACIÓN DE CORROSIVIDAD AL ACERO

En la prueba se expusieron 3 cupones de acero SAE 1020 a la solución patrón (solución de $\text{CaCl}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{FeCl}_3$, acidificada hasta un pH de 4.5), durante 24 horas. Cada cupón se marcó con un numero para identificarlo, el uno corresponde al que se encuentra totalmente sumergido, el dos corresponde al que se encuentra en la interface liquido-vapor (sumergido a la mitad) y el cupón 3 corresponde al que se encuentra en la fase vapor de la solución (figura 6.1).

Figura 6.1. Cupones para la prueba: fase liquida, interface liquido-vapor y fase vapor.



Fuente. Autores

Primero se llevó a cabo la medición de las dimensiones de cada cupón, la cuales son reportados en la tabla 6.12.

Tabla 6.12. Dimensiones de los cupones expuestos a la solución patrón.

Cupón	1			2			3		
	D(mm)	d (mm)	E (mm)	D(mm)	d (mm)	E (mm)	D(mm)	d (mm)	E (mm)
Día 1	37.97	7.98	4.62	37.99	7.97	4.87	37.97	8.04	5.12
	37.98	8.01	4.62	37.98	7.98	4.86	37.96	8.07	5.13
	38.01	8.00	4.62	38.01	7.97	4.87	37.99	8.06	5.13
Promedio	37.99	8.00	4.62	37.99	7.97	4.87	37.97	8.06	5.13
Día 2	37.85	8.14	4.56	37.85	8.06	5.11	37.93	8.18	4.84
	37.85	8.16	4.55	37.90	8.05	5.12	37.92	8.15	4.85
	37.85	8.17	4.56	37.87	8.04	5.11	37.91	8.15	4.85
Promedio	37.85	8.16	4.56	37.87	8.05	5.11	37.92	8.16	4.85
Día 3	37.83	8.07	4.44	37.84	8.10	4.72	37.99	8.01	5.09
	37.83	8.11	4.45	37.80	8.08	4.71	38.01	8.00	5.09
	37.86	8.10	4.44	37.82	8.12	4.64	37.97	8.02	5.08
Promedio	37.84	8.10	4.44	37.82	8.10	4.69	37.99	8.01	5.09
Día 4	38.03	7.90	3.89	38.09	7.93	3.90	38.02	7.98	3.57
	38.03	7.91	3.89	38.04	7.95	3.91	38.01	7.98	3.58
	38.05	7.90	3.88	38.04	7.93	3.91	38.01	7.99	3.58
Promedio	38.04	7.90	3.89	38.06	7.94	3.91	38.01	7.98	3.58
Día 5	37.95	8.00	3.06	38.01	7.97	3.48	37.98	7.97	3.48
	37.92	7.99	3.05	38.03	7.98	3.50	37.99	8.00	3.47
	37.93	8.00	3.03	38.05	7.98	3.46	38.00	8.00	3.48
Promedio	37.93	8.00	3.05	38.03	7.98	3.48	37.99	8.00	3.48
Día 6	37.64	8.30	4.28	37.99	8.03	3.39	38.00	7.99	3.44
	37.64	8.29	4.29	37.99	8.01	3.40	37.98	7.97	3.46
	37.66	8.30	4.28	37.93	8.02	3.39	37.96	7.99	3.46
Promedio	37.65	8.30	4.28	37.97	8.02	3.39	37.98	7.98	3.45
Día 7	37.89	8.04	3.02	37.84	8.22	4.71	37.88	8.06	5.04
	37.87	8.06	2.99	37.82	8.21	4.70	37.90	8.04	5.10
	37.86	8.06	3.02	37.83	8.24	4.70	37.89	8.05	5.08
Promedio	37.87	8.05	3.01	37.83	8.22	4.70	37.89	8.05	5.07

*Diámetro externo, **diámetro interno, ***grosor.

Con los promedios de las dimensiones de cada cupón utilizados para cada día, se calculó el área de la superficie de cada uno de ellos mediante la siguiente fórmula:

$$A = \pi \left[\left(\frac{D^2 - d^2}{2} \right) + (Ed) + (ED) \right]$$

Donde,

D = diámetro del cupón (cm)

d = diámetro interno (agujero) del cupón (cm)

E = espesor o grosor del cupón (cm)

A = área superficial del cupón (cm²)

En la tabla 6.13 se presentan los resultados de las áreas superficiales de los 3 cupones de acero SAE 1020 utilizados durante los 7 días de las pruebas.

Tabla 6.13. Resultados obtenidos del área superficial de los cupones.

Días	Cupón 1 (cm ²)	Cupón 2 (cm ²)	Cupón 3 (cm ²)
1	28.35	28.70	29.04
2	28.03	28.88	28.54
3	27.86	28.19	29.00
4	27.34	27.39	26.85
5	27.65	26.73	21.66
6	27.35	26.52	26.26
7	24.32	25.78	26.28

En la siguiente tabla se presentan los resultados de la masa de los cupones utilizados en las pruebas diariamente.

Tabla 6.14. Masas de los cupones utilizados durante la prueba.

Días	Cupón 1		Cupón 2		Cupón 3		Cupón blanco	
	*w _{ic} (mg)	**w _{fc} (mg)	w _{ic} (mg)	w _{fc} (mg)	w _{ic} (mg)	w _{ic} (mg)	+w _{ib} (mg)	**w _{fb} (mg)
1	37961.5	37275.1	40069.2	39747.9	42446.7	42370.2	26666.9	26658.1
2	37088.7	36383.9	39443.4	39127.6	42235.9	42170.5	26541.1	26531.0
3	36038.7	35296.5	38308.4	38051.5	42093.3	42034.4	26503.9	26501.4
4	32187.1	31504.2	32340.2	32011.3	29443.0	29382.0	26496.3	26494.7
5	24655.1	23994.7	28564.4	28280.5	28557.2	28500.2	26494.7	26489.8
6	34469.4	33787.4	27816.0	27488.5	28336.0	28263.0	26489.5	26470.8
7	23928.8	23309.1	37913.9	37655.7	41840.9	41781.3	26470.7	26468.0

*peso inicial del cupón, **peso final del cupón, +peso inicial del blanco, **peso final del blanco

En la tabla 6.15 se registran los resultados obtenidos de la prueba de corrosión al acero SAE 1020 en mm por año (mm/año), de la solución patrón medida durante los 7 días. En ésta se muestra los resultados para el cupón 1, 2 y 3. Este resultado es el indicativo de si una sustancia o residuo puede catalogarse como corrosivo. Si el valor de la tasa de corrosión es superior a los 6.35 mm/año según la norma establecida por el IDEAM, el residuo se cataloga como corrosivo.

Tabla 6.15. Resultado de la tasa de corrosión para la solución patrón.

Días	Tasa de corrosión (mm/año)	Tasa de corrosión (mm/año)	Tasa de corrosión (mm/año)
1	11.10	5.06	1.08
2	11.51	4.92	0.90
3	12.33	4.23	0.94
4	11.57	5.55	1.02
5	11.01	4.85	1.12
6	11.26	5.41	0.95
7	11.78	4.60	1.01

En la tabla 6.16 se reportan los parámetros estadísticos para la prueba de corrosión al acero.

Tabla 6.16. Criterios estadísticos prueba corrosión al acero.

Cupón	Promedio (\bar{X})	Desviación Estándar (s)	Coficiente de Variación CV %
1	11.51	0.453	3.93
2	4.94	0.454	9.17
3	1.00	0.0789	7.87

En los resultados estadísticos reportados para la prueba de corrosión al acero, se registró buena Repetibilidad del método. Los valores de corrosión presentan coeficientes de variación inferiores al 10% que es un buen criterio de aceptación para los resultados obtenidos,^[25] si se toma en cuenta que en esta prueba se pueden inducir a errores fácilmente debido al proceso mecánico de limpieza de los cupones del ensayo, ya que se puede remover metal sano (no corroído) y también

a la deposición de película inerte en la superficie del metal (pasivación) o cualquier tipo de picadura que puede hacer difícil el acceso a la limpieza.

6.3.1 Medición de muestras reales

Después de evaluada la solución patrón, se realizaron también, medidas por duplicado de la tasa de corrosión de 4 muestras reales. En las siguientes tablas se reportan los resultados obtenidos:

Tabla 6.17. Resultado muestra real N.1, primer ensayo pH = 4.59

Cupón	Masa inicial (mg)	Masa final (mg)	Área (cm ²)	Tasa corrosión (mm/año)
1	27784.9	26361.0	23.21	28.33
2	26697.3	25950.50	23.14	14.83
3	27247.5	27207.60	23.21	0.64
Blanco	26906.6	26898.8		

Tabla 6.18. Resultado muestra real N. 1, segundo ensayo pH = 4.59

Cupón	Masa inicial (mg)	Masa final (mg)	Área (cm ²)	Tasa corrosión (mm/año)
1	27784.9	26212.0	26.66	27.26
2	26697.3	25950.5	26.42	12.99
3	27247.5	27207.6	26.78	0.56
Blanco	26906.6	26898.8		

Tabla 6.19. Resultado muestra real N. 2, primer ensayo pH = 9.34

Cupón	Masa inicial (mg)	Masa final (mg)	Área (cm ²)	Tasa corrosión (mm/año)
1	27479.7	27464.6	26.70	0.22
2	27210.8	27194.0	26.67	0.25
3	28182.9	28168.2	26.73	0.22
Blanco	26875.8	26873.5		

Tabla 6.20. Resultado muestra real N. 2, segundo ensayo pH = 9.34

Cupón	Masa inicial (mg)	Masa final (mg)	Área (cm ²)	Tasa corrosión (mm/año)
1	27701.3	27679.4	26.60	0.35
2	28749.4	28725.3	26.83	0.39
3	28633.7	28621.9	26.73	0.18
Blanco	26871.7	26870.1		

Tabla 6.21. Resultado muestra real N. 3, primer ensayo pH = 4.02

Cupón	Masa inicial (mg)	Masa final (mg)	Área (cm ²)	Tasa corrosión (mm/año)
1	27442.9	27229.2	26.61	3.68
2	29457.1	29290.6	26.87	2.83
3	28004.8	27915.9	26.61	1.51
Blanco	26869.6	26867.0		

Tabla 6.22. Resultado muestra real N. 3, segundo ensayo pH = 4.02

Cupón	Masa inicial (mg)	Masa final (mg)	Área (cm ²)	Tasa corrosión (mm/año)
1	25681.7	25434.7	26.28	3.81
2	29279.8	29125.2	26.84	2.14
3	28011.2	27919.0	26.61	1.07
Blanco	26865.1	26834.0		

Tabla 6.23. Resultado muestra real N. 4, primer ensayo pH = 8

Cupón	Masa inicial (mg)	Masa final (mg)	Área (cm ²)	Tasa corrosión (mm/año)
1	32725.2	32713.3	27.46	0.18
2	32412.9	32396.3	27.36	0.26
3	29516.8	29500.7	26.87	0.25
Blanco	26851.8	26850.3		

Tabla 6.24. Resultado muestra real N. 4, segundo ensayo pH = 8

Cupón	Masa inicial (mg)	Masa final (mg)	Área (cm ²)	Tasa corrosión (mm/año)
1	39801.4	39790.8	28.63	0.17
2	41846.1	41830.8	29.00	0.24
3	43724.5	43703.6	29.25	0.33
Blanco	26851.8	26850.3		

6.4 INFLAMABILIDAD DE LÍQUIDOS

Como se mencionó anteriormente, para esta prueba se utilizaron 3 materiales de referencia certificados (n-decano, n-tetradecano, n-hexadecano) con diferentes puntos de inflamabilidad. Cada uno de los MRC se midió por duplicado durante un periodo de siete días, con el fin de hallar la variabilidad de los resultados y el comportamiento del equipo.

La determinación se realizó siguiendo el procedimiento A mencionado anteriormente en la página 43.

Cada temperatura determinada como punto de inflamación (P.I), se corrigió (P.I.C), a la presión de 760 mm Hg y se redondeó a 0.5 °C. La corrección se realizó mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Punto de inflamación corregido} = C + 0.033 (760 - P)$$

Donde,

C = punto de inflamación observado (°C)

P = presión atmosférica del sitio de realización de la prueba (mm Hg)

A continuación se presentan los puntos de inflamabilidad (P.I) obtenidos, para cada una de los estándares medidos. Según la norma establecida por el IDEAM, una sustancia se cataloga como inflamable si su punto de inflamabilidad (flash point) es menor o igual a 60 °C.

Tabla 6.25. Puntos de inflamabilidad para n-decano.

MRC	Día	P.I (°C)	Presión (mm Hg)	P.I.C (°C)
n-decano	1	50	677.2	53
		51	677.6	54
	2	50	678.7	53
		50	676.6	53
	3	50	676.6	53
		51	678.7	54
	4	51	679.1	54
		50	677.5	53
	5	51	679.3	54
		50	677.1	53
	6	51	677.2	54
		50	676.8	53
	7	51	677.2	54
		51	678.1	54

Tabla 6.26. Puntos de inflamabilidad para n-tetradecano.

MRC	Día	P.I (°C)	Presión (mm Hg)	P.I.C (°C)
n-decano	1	50	677.2	53
		51	677.6	54
	2	50	678.7	53
		50	676.6	53
	3	50	676.6	53
		51	678.7	54
	4	51	679.1	54
		50	677.5	53
	5	51	679.3	54
		50	677.1	53
	6	51	677.2	54
		50	676.8	53
	7	51	677.2	54
		51	678.1	54

Tabla 6.27. Puntos de inflamabilidad para n-hexadecano.

MRC	Día	P.I (°C)	Presión (mm Hg)	P.I.C (°C)
n- hexadecano	1	132	679.5	135
		132	678.1	135
	2	130	677	133
		130	677.4	133
	3	132	677.6	135
		130	677.5	133
	4	130	677.8	133
		130	678.1	133
	5	130	677.5	133
		132	677.8	135
	6	132	678.1	135
		130	678.4	133
	7	132	678	135
		130	678.2	133

Una vez obtenidos los datos, se realizó un tratamiento estadístico que permitió obtener información del método. Estos parámetros sirven como criterios de confianza del método analítico a implementar y se presentan en la tabla 6.28

Tabla 6.28. Criterios estadísticos para los valores de las temperaturas de inflamabilidad obtenidos para cada MRC.

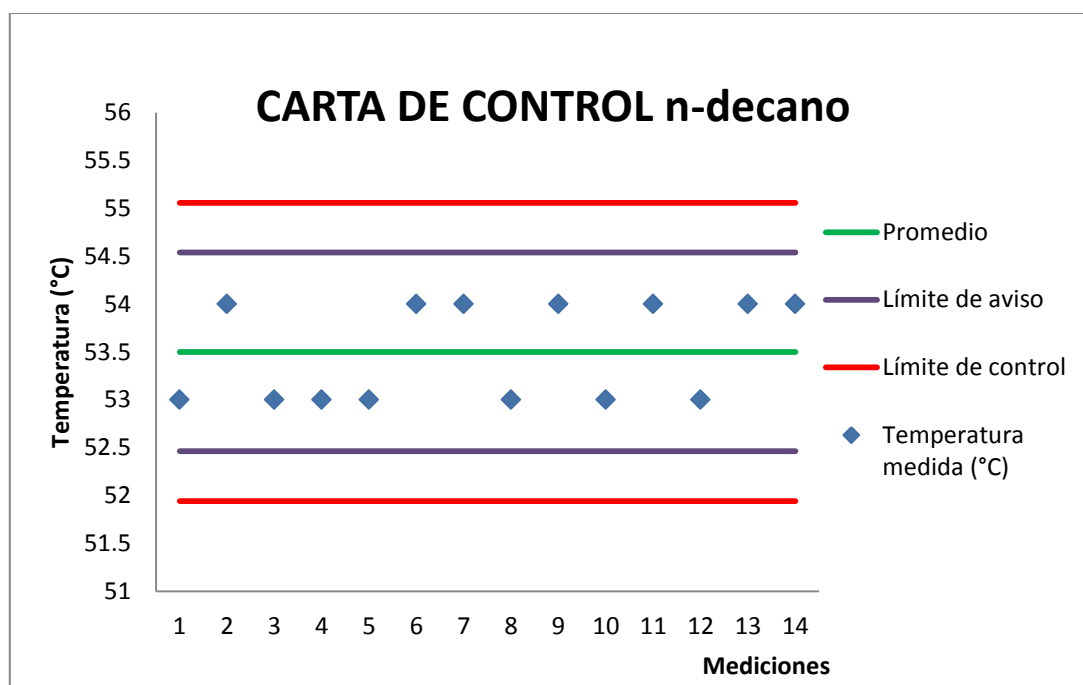
MRC	Promedio (\bar{X})	Desviación estándar (s)	Coefficiente de variación (CV%)
n-decano	53.5	0.518	0.97
n-tetradecano	110	1.027	0.93
n-hexadecano	134	1.027	0.77

Al observar los resultados en la tabla, el n-decano a pesar de presentar la menor desviación estándar, es el MRC que presenta el mayor coeficiente de variación (0.97%), seguido por el n-tetradecano (0.93%) y el n-hexadecano con un coeficiente de variación del 0.77%. En general los resultados obtenidos tuvieron un buen grado de precisión, lo cual se ve reflejado en los porcentajes de los coeficientes de variación (< al 1%) de cada material evaluado.

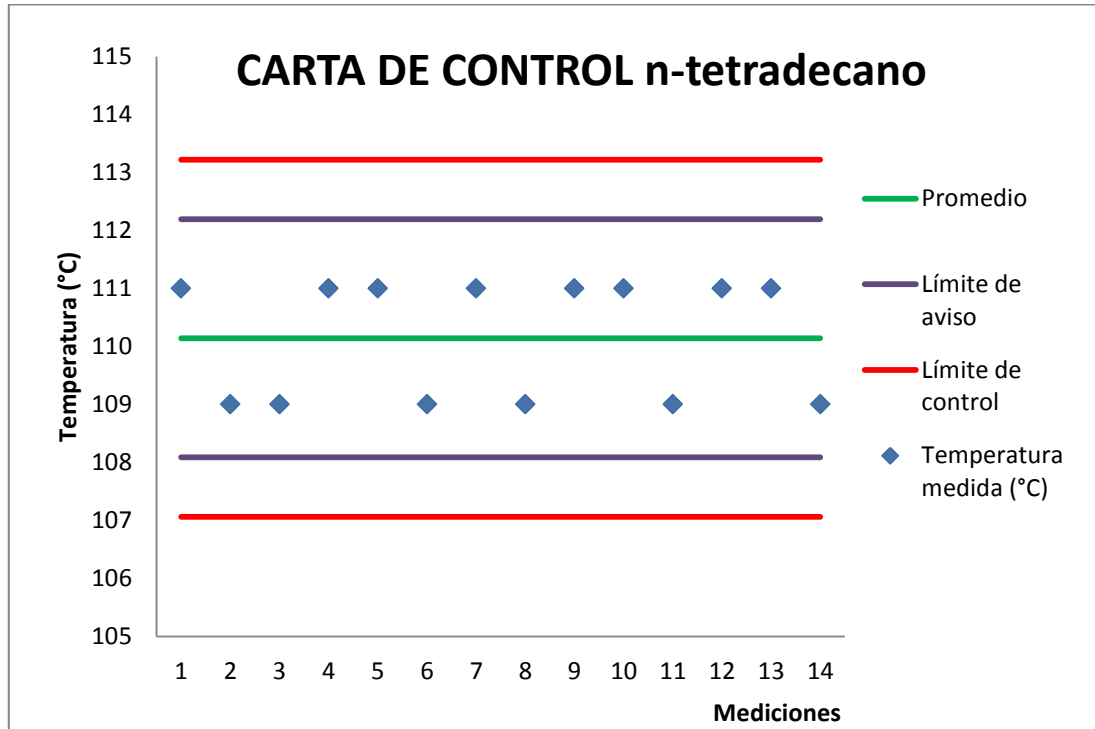
6.4.1 Cartas de control para la determinación del punto de inflamabilidad de líquidos.

Los gráficos de control para la medición de flash point se determinaron a partir de las 14 mediciones obtenidas para cada material de referencia, medidas por duplicado por un periodo de 7 días. Con los datos obtenidos se calculó la media final (\bar{X}) y la desviación estándar (s), para hallar los límites de control y de aviso de cada MRC.

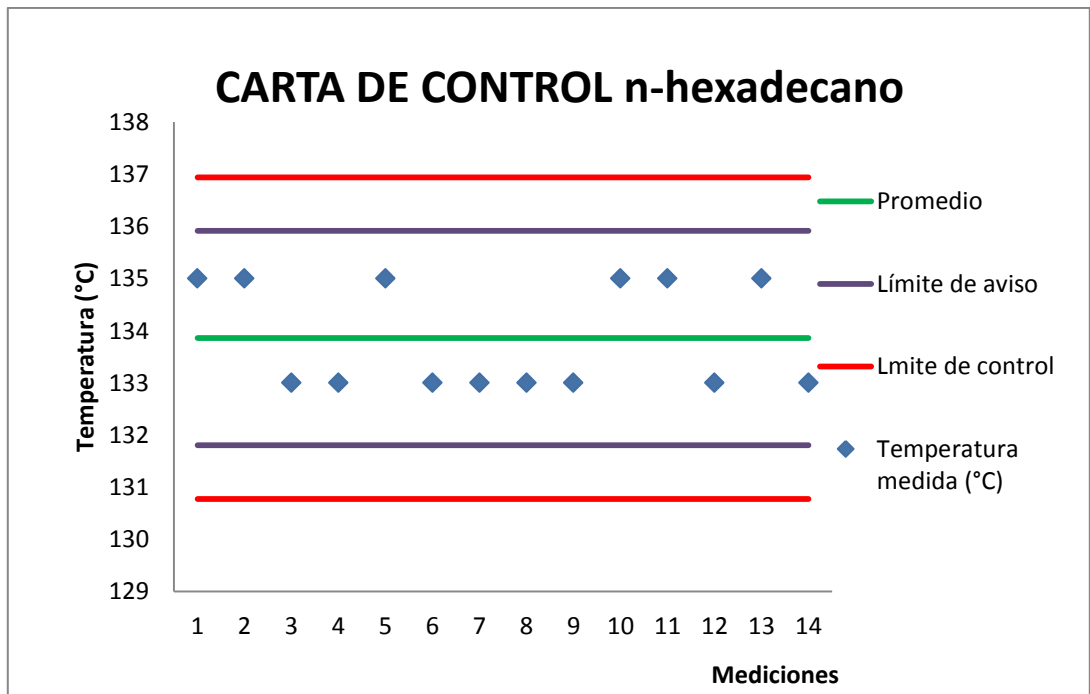
Gráfica 6.6. Carta de control para el n-decano.



Gráfica 6.7. Carta de control para el n-tetradecano.



Gráfica 6.8. Carta de control para el n-hexadecano.



6.4.2 Medidas de temperaturas de inflamabilidad de muestras reales

Después de evaluar cada uno de los tres materiales de referencia certificados, se evaluaron también dos muestras reales (diesel y biodiesel) con diferente temperatura de inflamabilidad, durante el mismo periodo de tiempo:

Tabla 6.29. Valores de puntos de inflamabilidad de 2 muestras reales líquidas, medidas diariamente por un periodo de siete días.

Día	Diesel P. de inflam. (°C)	Biodiesel P. de inflam. (°C)
1	105	167
2	105	163
3	104	167
4	104	167
5	105	167
6	103	167
7	103	167

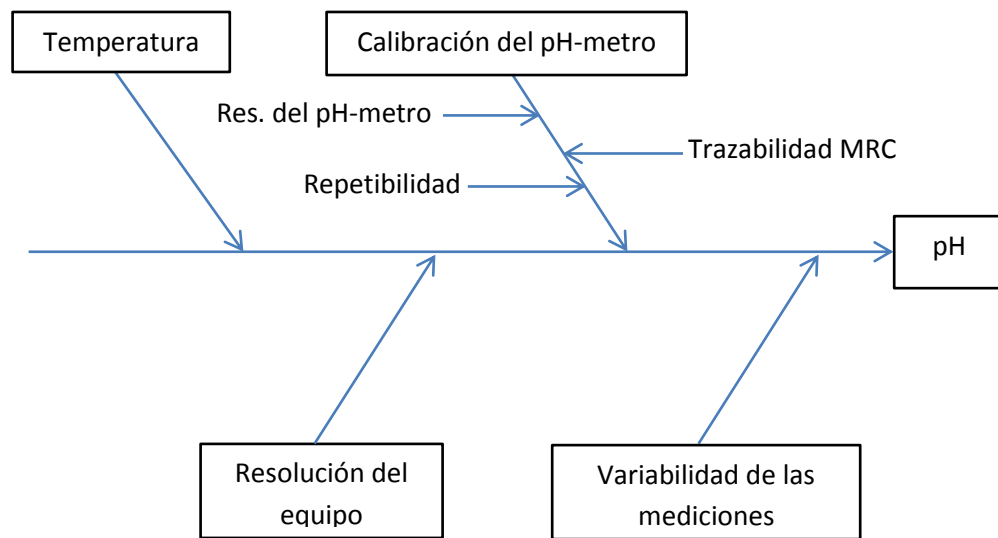
7. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LOS MÉTODOS

7.1 MEDICION ELECTROMÉTRICA DE pH

7.2 Fuentes de incertidumbre

En el diagrama de causa y efecto de la figura 7.1, se identifican las fuentes de incertidumbre más significativas en la medición de pH (ver anexo 7.1 y 7.2).

Figura 7.1. Diagrama de causa y efecto para la medición de pH.



7.2.1 Estimación de la incertidumbre

La estimación de la incertidumbre para cada una de las fuentes, en la medición de pH, se muestra en el anexo 7.2.

Los resultados obtenidos se expresan como $pH \pm U(pH)$ unidades de pH. Los resultados para cada material certificado, se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 7.1. Resultados de pH con su incertidumbre expandida para cada MRC.

MRC (pH)	pH±U(pH)	Unidades
2.00	2.01 ± 0.03	u pH
4.01	4.03 ± 0.05	u pH
7.00	7.02 ± 0.05	u pH
10.01	10.04 ± 0.04	u pH
12.46	12.47 ± 0.05	u pH

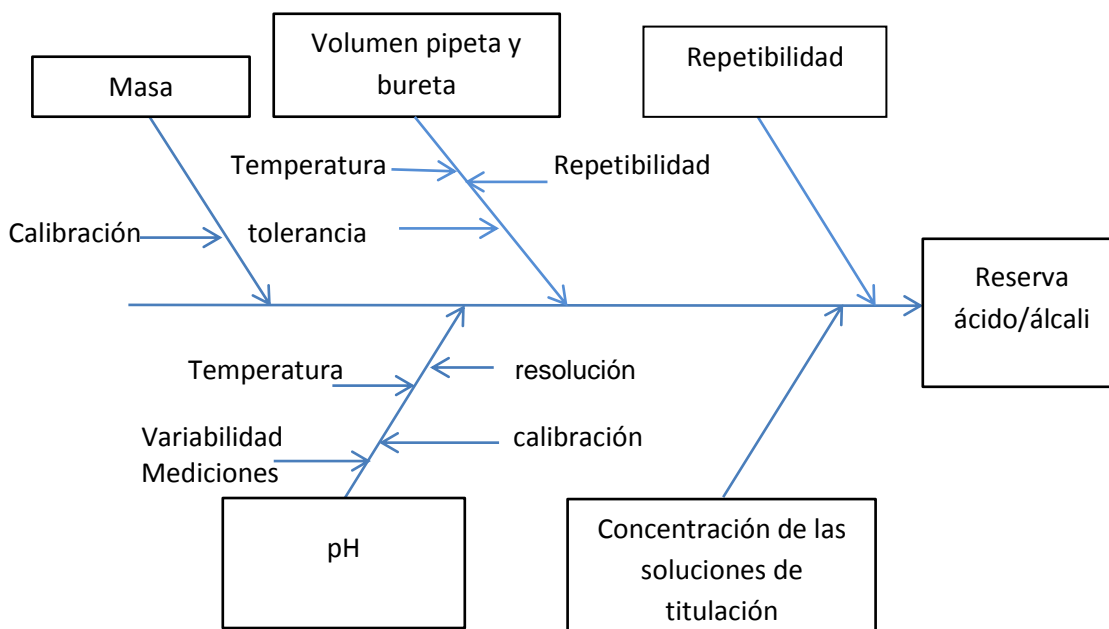
Donde la incertidumbre reportada es una incertidumbre expandida, calculada usando un factor de cobertura de 2, lo cual proporciona un nivel de confianza del 95% aproximadamente.

7.3 DETERMINACIÓN RESERVA ÁCIDO/ÁLCALI

7.3.1 Fuentes de incertidumbre

En el diagrama causa y efecto que aparece en la figura 7.2, se identifican las principales fuentes de incertidumbres que afectan la medida de la prueba de reserva ácido/álcali.

Figura 7.2. Diagrama de causa y efecto para la medición reserva ácido/álcali.



7.3.2 Estimación de la incertidumbre para reserva ácido/álcali.

La estimación de la incertidumbre para cada una de las fuentes, en la determinación de reserva ácido/álcali, se muestra en el anexo 7.3.

Los valores de incertidumbre expandida para el ácido y para la base se muestran a continuación:

Incertidumbre expandida para el ácido acético:

$$U(R_{aci/alc})= 0.046 R_{aci/alc}$$

Incertidumbre expandida para el carbonato de potasio:

$$U(R_{aci/alc})= 0.11 R_{aci/alc}$$

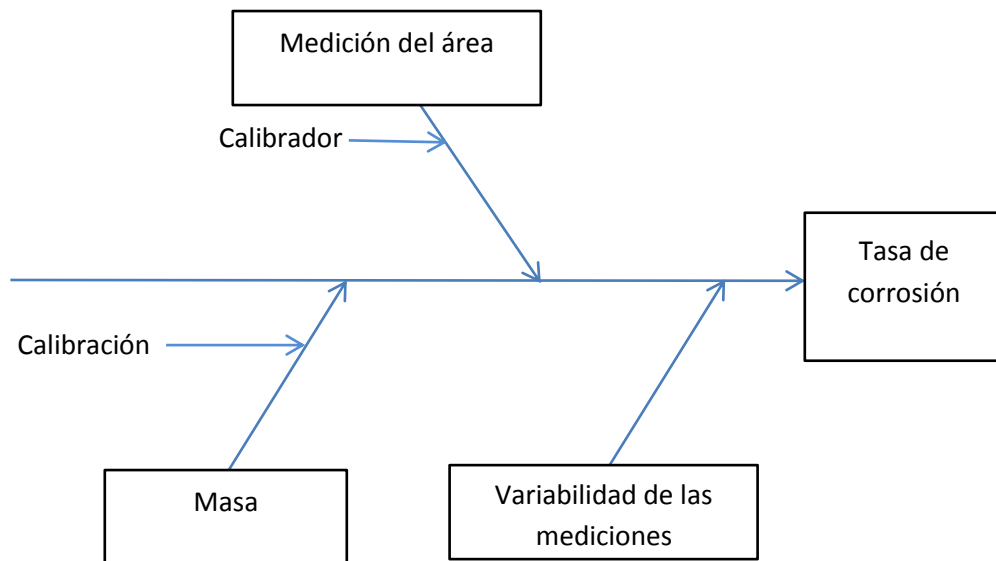
Donde la incertidumbre reportada es una incertidumbre expandida, calculada usando un factor de cobertura de 2, lo cual proporciona un nivel de confianza del 95% aproximadamente.

7.2 METODO DE PRUEBA CORROSIÓN AL ACERO

7.3.1 Fuentes de incertidumbre.

En el diagrama de causa y efecto que aparece en la figura 7.3, se identifican las fuentes de incertidumbre más significativas en la prueba de corrosión al acero.

Figura 7.3. Diagrama de causa y efecto para la prueba de corrosión al acero.



7.3.2 Estimación de la incertidumbre para corrosión al acero.

La estimación de la incertidumbre para cada una de las fuentes, en la medición de corrosión al acero, se muestra en el anexo 7.4.

A continuación en la tabla 7.2, se resumen los valores de las diferentes incertidumbres obtenidas para cada uno de los cupones.

Tabla 7.2. Incertidumbre estándar combinada y expandida para la prueba de corrosión al acero.

Cupón	1	2	3
TC_{Prom}	11.51	4.95	1.00
u_{r(Rep.)}	0.0149	0.0347	0.0297
u_{r(A)}	0.00021	0.00021	0.00022
u_{r(m)}	0.00023	0.00053	0.00025
u_{tc}	0.171	0.172	0.0300
U	0.34	0.34	0.060

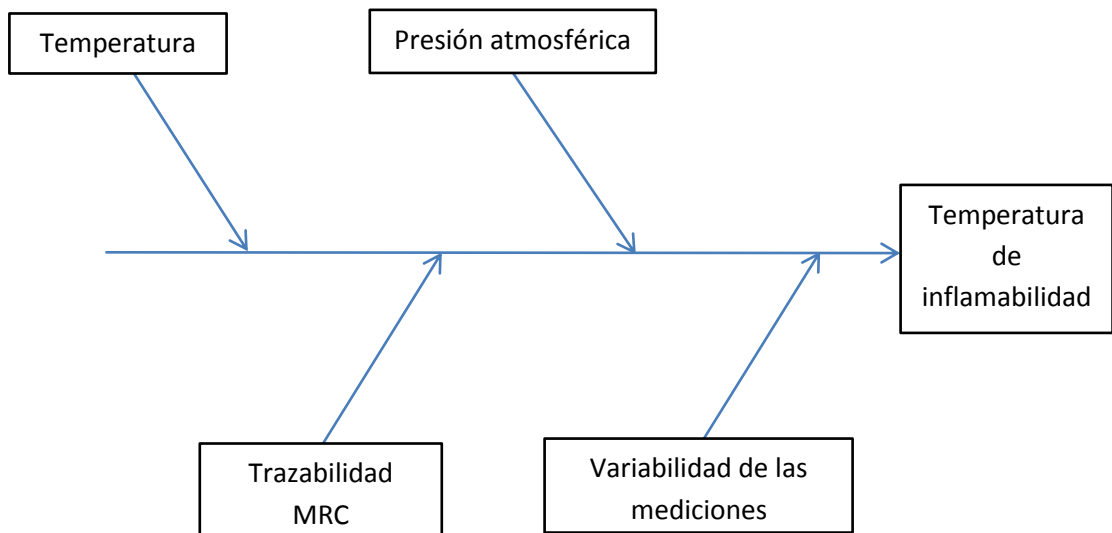
Donde la incertidumbre reportada es una incertidumbre expandida, calculada usando un factor de cobertura de 2, lo cual proporciona un nivel de confianza del 95% aproximadamente.

7.3 INFLAMABILIDAD DE LÍQUIDOS

7.4.1 Fuentes de incertidumbre

En el diagrama de causa y efecto que aparece en la figura 7.4, se identifican las fuentes de incertidumbre significativas en la medición del punto de inflamación de líquidos.

Figura 7.4. Diagrama de causa y efecto para la determinación del punto de inflamabilidad.



7.4.2 Estimación de la incertidumbre para inflamabilidad de líquidos.

La estimación de la incertidumbre para cada una de las fuentes, para inflamabilidad de líquidos, se muestra en el anexo 7.5.

Los resultados obtenidos se expresan como $T_{MRC} \pm U(T)$ unidades de temperatura ($^{\circ}\text{C}$). Los resultados para cada material certificado, se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 7.3. Resultados de la incertidumbre expandida para cada MRC.

MRC	$T \pm U(T)$	Unidades
n-decano	53.5 ± 2.1	$^{\circ}\text{C}$
n-tetradecano	110 ± 4.6	$^{\circ}\text{C}$
n-hexadecano	134 ± 5.4	$^{\circ}\text{C}$

Donde la incertidumbre reportada es una incertidumbre expandida, calculada usando un factor de cobertura de 2, lo cual proporciona un nivel de confianza del 95% aproximadamente.

8. CONCLUSIONES

Mediante el montaje y posterior implementación de las pruebas establecidas por el IDEAM para la caracterización de residuos peligrosos en términos de corrosividad de sólidos y líquidos e inflamabilidad de líquidos, se lograron obtener criterios estadísticos de confianza para los resultados obtenidos con las condiciones particulares del Laboratorio del Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales CEIAM de la universidad industrial de Santander.

Al aplicar los distintos protocolos implementados por el IDEAM a muestra conocidas como parte del proceso de estandarización, se pudo determinar la poca variabilidad de los resultados obtenidos en cada ensayo. Lo anterior se corroboró también, mediante mediciones sucesivas de matrices reales de desechos peligrosos.

En los resultados estadísticos reportados para la prueba de corrosión al acero, los valores de corrosión presentan coeficientes de variación inferiores al 10% que es un buen criterio de aceptación para los resultados obtenidos. Es necesario, sin embargo, considerar que en esta prueba se puede fácilmente inducir a errores debido al proceso de limpieza mecánico de los cupones del ensayo.

Para el caso de la prueba, inflamabilidad de líquidos, el valor de la incertidumbre aumentó de manera proporcional con el punto de inflamabilidad del patrón utilizado en cada caso; esto es: hay mayor incertidumbre en la medida para el patrón con la mayor temperatura de inflamación, en este caso el n-hexadecano. Lo anterior teniendo en cuenta que este último fue medido con el termómetro 10C (90°C – 360°C), el cual presenta una mayor incertidumbre en su resolución.

Los gráficos de control obtenidos a partir de las mediciones de los estándares para cada una de las pruebas, confirman la buena calidad de los datos medidos en función del tiempo.

La estandarización de las pruebas para la caracterización de residuos peligrosos permitió evaluar experimentalmente la repetibilidad de las medidas en términos estadísticos de coeficiente de variación en valores inferiores al 10%. Este valor de CV permite clasificar las mediciones como precisas para los objetivos previstos.

En la estandarización de un método, solo se puede garantizar su confiabilidad basándose en estudios experimentales y mediante el análisis estadístico de los resultados, pues es la forma de presentar evidencia que argumente los resultados obtenidos y si esta corresponde a los objetivos planteados.

9. RECOMENDACIONES

- Para la medición electrométrica de pH, se recomienda utilizar electrodos que resistan valores extremos de pH (menores a 4 y mayores a 10), principalmente, electrodos de cuerpo epoxico.
- Con el fin de obtener una mejor respuesta por parte del pH-metro utilizado para la prueba de medición electrométrica de pH, se recomienda que éste sea calibrado por arriba o por debajo del pH neutro, dependiendo de la acidez o la basicidad de la muestra. La calibración a lo largo de todo el rango de pH, puede generar que el equipo pierda su comportamiento lineal, dando de esta manera, valores un poco aislados del valor real.
- Para el caso de la prueba de corrosión al acero, el procedimiento de limpieza de los cupones debe remover todos los productos de la corrosión, pero se debe tener precaución de no remover material no corroído, en especial cuando se usa el método de limpieza mecánico, para evitar resultados erróneos al determinar la tasa de corrosión de los cupones evaluados.
- En la prueba de inflamabilidad de líquidos, en ocasiones resulta difícil observar la llama formada en el interior de la capsula de prueba del equipo, es importante estar muy atento a otras características que también pueden indicar el punto de inflamación de la muestra, como la generación de humo en el interior, o el sonido que produce la muestra al encenderse.
- En la prueba de reserva acido/álcali, se recomienda trabajar con soluciones de titulación certificadas, debido a que al estandarizar estas soluciones frente a un patrón primario aumentan las fuentes de incertidumbre.

- En la prueba de corrosión al acero se recomienda utilizar procedimiento de limpieza químicos debido a que en los procedimientos de limpieza mecánicos, se puede incurrir fácilmente a errores por la remoción de metal sano.
- Se recomienda expandir el proceso de implementación y estandarización de otras técnicas analíticas en el laboratorio del CEIAM, para la evaluación de otras características de peligrosidad de los residuos químicos. Lo anterior, viendo la importancia que tiene en este momento, la caracterización de los residuos químicos peligrosos en los diversos campos de la industria.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Movimiento político MIRA. CONTAMINACIÓN AMBIENTAL EN COLOMBIA. Problemas Ambientales, Globales y Nacionales. Tomo I primera versión 2010.
- [2] Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, Dirección de Desarrollo Sectorial Sostenible/Organización de Control Ambiental y Desarrollo Empresarial OCADE. Gestión Integral de Residuos o Desechos Peligrosos, Bogotá 2007.
- [3] Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. Resolución N°. 0062 del 30 de marzo de 2007. “Por la cual se adoptan los protocolos de muestreo y análisis de laboratorio para la caracterización fisicoquímica de los residuos o desechos peligrosos en el país”.
- [4] Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. Decreto 4741 de 30 de diciembre de 2005. “Por el cual se reglamenta parcialmente la prevención y el manejo de los residuos o desechos peligrosos generados en el marco de la gestión integral”.
- [5] Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales IDEAM. PROTOCOLO – ESTANDARIZACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS. Versión: 02, 2006.
- [6] Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. Gestión Integral de Residuos o Desechos Peligrosos. Diciembre 2005.
- [7] OhiEPA. Division of Hazardous Waste Management. HAZARDOUS WASTE GENERATOR HANDBOOK. Octubre 2009.
- [8] MILLER, J., MILLER, J.: Estadística y quimiometría para química analítica, 4ª ed. Madrid, Pearson Educación S.A., 2002.

[9] Fuente. EURACHEM/CITAC. Quantifying uncertainty in analytical measurement. GUIDE CG 4. 2^{da} ed. 2000.

[10] NORMA INTERNACIONAL ISO/IEC 17025:2005. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración, ISO 2005.

[11] Method 9040C. pH ELECTROMETRIC MEASUREMENT. SW 846. Revisión 3 de noviembre del 2004.

[12] Method 9045D. SOIL AND WASTE pH. Revisión 4 de noviembre del 2004.

[13] Norma ASTM. G1 - 03. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.

[14] Norma ASTM. G31 - 72. Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metal.

[15] Norma ASTM D93 - 11. Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester. United States, 2010.

[16] VILLAMIZAR VILLABONA, María Paula. Estandarización de métodos analíticos usados para el análisis de agua, en el laboratorio del Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales (CEIAM). Bucaramanga. 2008. Trabajo de grado (Química). Universidad Industrial de Santander. Escuela de química.

[17] BAÉZ MUÑOZ, María Fernanda. Validación de métodos de ensayo para el análisis de parámetros físico-químicos en aguas limpias y residuales en el laboratorio de medio ambiente. Sangolquí-Ecuador. 2009. Trabajo de grado (Ingeniera geógrafa y del medio ambiente). Escuela politécnica del ejército.

[18] ALVES DOS SANTOS, Marcelo. Curso cálculo de incertidumbre de medición. QLM Tecnológica. Enero 2012.

[19] Standard Methods for the Examination of Water and wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, 20 ed., New York, 1998.

[20] National Institute of Standards and Technology. Sección [en línea] Standard deviations from assumed distributions. <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/mpc/section5/mpc541.htm> [consulta 3 de septiembre de 2012].

[21] The NIST Reference on Constants, units and Uncertainty. Sección [en línea] Standard Uncertainty and Relative Standard Uncertainty. <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Info/Constants/definitions.html> [consulta 3 de septiembre de 2012].

[22] Health Canada. Sección [en línea] Hazards in Your Environment. <http://www.hc-sc.gc.ca/index-eng.php> [consulta 22 de agosto de 2012].

[23] ASTM International. Sección [en línea] ASTM Overview. <http://www.astm.org/ABOUT/overview.html> [consulta 20 de agosto de 2012].

[24] Universidad Complutense de Madrid. Sección [en línea] cálculo de incertidumbre de una medida indirecta. <http://www.UCM.es/info/Geofis/practicas/errores> [Consulta 28 de septiembre].

[25] Method 1110A. CORROSIVITY TOWARD STEEL. SW 846. Revisión 1 de noviembre del 2004.

ANEXOS

ANEXO A ESTANDARIZACIÓN

La estandarización de un método analítico es el proceso que permite demostrar que los resultados producidos por el método son fiables y repetibles, y que es adecuado para el uso previsto en el laboratorio. Se trata de probar la calidad del procedimiento analítico determinando sus características sobre la base de parámetros estadísticos. Por lo tanto en un laboratorio de medición es fundamental realizar procedimientos de estandarización de sus ensayos que aseguren la producción de datos analíticos confiables.^[17]

La estandarización de un método analítico comprende las siguientes etapas:

a. Montaje

En el montaje se establece el procedimiento de medida. Es la etapa de la estandarización mediante la cual se define los atributos del método a ensayar e incluye los siguientes pasos:

- Procedimiento detallado de análisis.
- Verificación de equipos, reactivos y elementos de laboratorio.

b. Validación

La validación es un proceso netamente experimental, que se efectúa mediante estudios de laboratorio y que permite: evaluar o determinar la capacidad de un esquema analítico particular, cuyas características de diseño cumplen con los requerimientos metodológicos y de resultados para la aplicación analítica propuesta; y desarrollar un protocolo, que incluya la estimación de las medidas de

precisión y exactitud aplicables a cualquier método analítico, esté o no normalizado.

c. Cálculo de atributos

Son los parámetros que se derivan del proceso de validación e identifican el método. Algunos de ellos son:

- Exactitud
- Precisión
- Repetibilidad
- Reproducibilidad
- Incertidumbre de la medición
- Cartas de Control

ANEXO B CRITERIOS DE VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS

Una vez obtenidos, los datos de cada uno de los métodos implementados, se analizan estadísticamente con el fin de obtener información del método comúnmente en términos de precisión, repetibilidad, desviación estándar, cartas de control, e incertidumbre de la medición.

Todos estos parámetros permiten demostrar que los métodos analíticos validados proporcionan resultados confiables y adecuados para el propósito para el que están diseñados. A continuación se da una descripción detallada de cada uno de ellos: ^[5]

- **Exactitud**

Es el grado de concordancia entre el valor medio obtenido de un conjunto de resultados de un ensayo y el valor de referencia aceptado; normalmente se expresa en términos de error. La exactitud expresada como el porcentaje de error, se calcula como:

$$\%E = \frac{X_p - X_R}{X_R} * 100$$

Donde,

X_p : Valor promedio obtenido

X_R : Valor de referencia aceptado

- **Precisión**

Indica el grado de concordancia entre los resultados obtenidos para réplicas de una misma muestra, aplicando el mismo procedimiento experimental bajo condiciones

prefijadas. Usualmente se expresa en términos de la desviación estándar (s) o del coeficiente de variación (CV).

- **Coeficiente de variación (CV)**

Es una medida de la variabilidad de un conjunto de datos, también conocido como desviación estándar relativa (DER), se define como:

$$CV = \frac{S}{\bar{X}} * 100\%$$

Donde,

S : Desviación estándar

\bar{X} : Valor medio del conjunto de datos.

- **Desviación estándar (s)**

Proporciona una medida de la dispersión de un conjunto de resultados alrededor del valor medio. [8]

$$S = \sqrt{\frac{\sum_i^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

- **Promedio o media (\bar{X})**

Es el valor más probable de la medición, estimado a través de una serie de observaciones independientes. La media se calcula como:

$$\bar{X} = \frac{\sum_i^n X_i}{n}$$

Donde,

X_i : Valor independiente de cada observación

n : Número de observaciones

- **Repetibilidad**

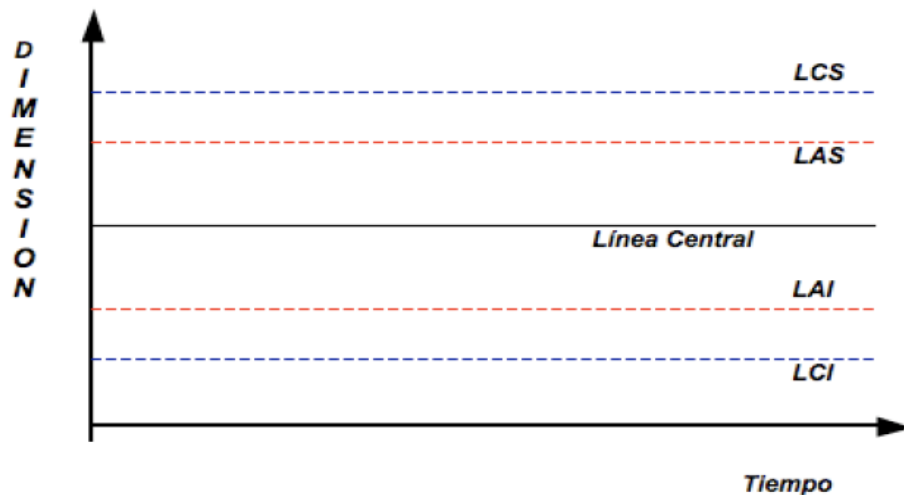
Es una medida de la precisión de datos obtenidos por un solo operador trabajando siempre bajo las mismas condiciones (equipos, materiales y reactivos).

- **Cartas de Control**

Una carta de control es una herramienta estadística utilizada para evaluar la estabilidad de un proceso en el tiempo. Asegura que el proceso o el método que se está analizando se encuentra en condiciones de control estadístico, y por tanto, su variabilidad se debe únicamente a causas no asignables, es decir, aleatorias.

El gráfico de control más conocido es el de *Shewhart*, que se caracteriza porque en el eje de abscisas se representa siempre el tiempo y en eje de las ordenadas se representa la variable que se está midiendo (Gráfica 6.1).

Gráfica 6.1. Carta de control general.

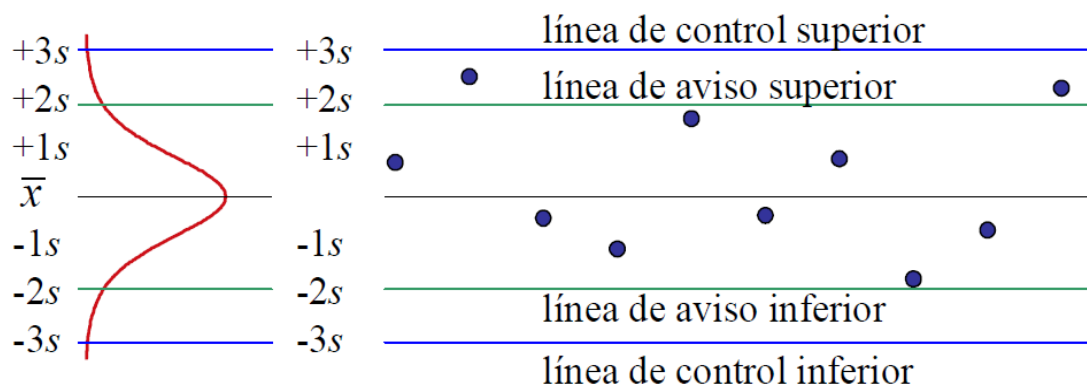


Fuente. VILLAMIZAR VILLABONA, María Paula. Estandarización de métodos analíticos usados para el análisis de agua, en el laboratorio del Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales (CEIAM). Bucaramanga. 2008.

Como se muestra en la gráfica 6.1, en la línea central (LC) aparece el valor medio de la magnitud medida, las líneas externas representan los límites de control superior e inferior (LCS y LCI, respectivamente), que generalmente se sitúan a más o menos tres desviaciones estándar ($\pm 3s$) de la línea central (Gráfica 6.2). Entre estos límites se encuentra aproximadamente el 99.73% de las observaciones, y cualquier punto que se encuentre fuera de los mismos se considera que está fuera de control.

Las líneas internas a las de control, representan los límites de aviso o de alerta superior e inferior (LAS y LAI, respectivamente); se suelen situar a más o menos dos desviaciones estándar (± 2) de la línea media, por lo que entre ambas se encontrará aproximadamente el 95.44% de las observaciones. Estos límites de alerta se utilizan para comenzar a tomar medidas preventivas. Los límites de control son, por tanto, límites de acción, los límites de alerta son valores a partir de los cuales hay que extremar la vigilancia del sistema y comenzar a tomar ciertas medidas por si es necesario tener que actuar sobre él o sobre su entorno.

Gráfica 6.2. Líneas de aviso y de control en un gráfico de control (parte derecha), y su relación con la distribución de la muestra de control.



Fuente. CHESNIUK, Sergio. Memorias, Curso Validación de Métodos Físicoquímicos. Ministerio de Comercio, Industria y Turismo. 7-9, mayo: Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga. 2012.

Las líneas de control y de aviso se determinan de la siguiente forma:

Límite de Aviso Superior (L.A.S) = $\bar{X} + 2*s$; 95.44% de confianza

Límite de Aviso Inferior (L.A.I) = $\bar{X} - 2*s$; 95.44% de confianza

Límite de Control Superior (L.C.S) = $\bar{X} + 3*s$; 99.7% de confianza

Límite de Control Inferior (L.C.I) = $\bar{X} - 3*s$; 99.7% de confianza

Donde \bar{X} es el valor promedio de la medición y s , su desviación estándar.

▪ **Incertidumbre**

De acuerdo con el Vocabulario Internacional de Metrología (VIM):

“La incertidumbre es un parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de valores que pueda ser razonablemente atribuido al mensurando (magnitud que se desea medir)”.

El parámetro puede ser, por ejemplo, una desviación estándar (o múltiplo dado de ella) o la amplitud de un intervalo de confianza. La incertidumbre proporciona entonces una idea de la calidad del resultado, ya que indica cuánto puede alejarse un resultado del valor considerado como “valor verdadero”.

La incertidumbre de la medición no implica dudar acerca de la validez de una medida; por el contrario, implica un incremento de la confianza en la validez del resultado de una medición. ^[8]

- **Fuentes de incertidumbre**

En la práctica la Incertidumbre puede ser el resultado de varios factores involucrados en la medición, por ejemplo:

- Los resultados de la calibración del instrumento
- La incertidumbre del patrón o del material de referencia
- La repetibilidad de las lecturas
- La reproducibilidad de las mediciones por cambio de operadores, instrumentos u otros elementos.
- Características del propio instrumento, como resolución, histéresis, deriva, etc.
- Variaciones de las condiciones ambientales
- La definición del propio mensurando
- Variaciones en las magnitudes de influencia

- **Cuantificación**

En la literatura se distinguen dos métodos principales para cuantificar las fuentes de incertidumbre: El *método de evaluación tipo A*, basado en un análisis estadístico de una serie de mediciones repetidas obtenidas del mismo proceso de medición, y el *método de evaluación tipo B*, que comprende todas las demás maneras de estimar la incertidumbre basadas en la experiencia o información externa al analista, como certificados de calibración, manuales del instrumento de medición, valores de mediciones anteriores, conocimiento sobre las características o el comportamiento del sistema de medición.

- **Componentes de la Incertidumbre**

En la estimación de la incertidumbre es necesario tomar cada fuente de incertidumbre y tratarla por separado para obtener la contribución de esa fuente. Cada una de estas contribuciones a la incertidumbre, se entiende como una componente de la incertidumbre. Las principales componentes de incertidumbre son: ^[9]

- **Incertidumbre estándar (u).** Esta componente se expresa como una desviación estándar (s):

$$u = s$$

Todas las contribuciones a la incertidumbre deben ser expresadas como incertidumbres estándar (u).

- **Incertidumbre estándar relativa (u_r):** la incertidumbre estándar relativa de una medición y , está definida por:^[21]

$$u_r(y) = \frac{u(y)}{|y|}$$

Donde,

$u(y)$ es la incertidumbre estándar estimada de y , con y diferente de cero.

- **Incertidumbre estándar combinada (u_c).** La incertidumbre total o incertidumbre estándar combinada es una estimación de la desviación estándar igual a la raíz cuadrada positiva del total de la varianza obtenida, por la combinación de cada uno de los componentes de la incertidumbre:

$$u_c = \sqrt{u_{cal}^2 + u_{instrum}^2 + u_{ref}^2 \dots + u_n^2}$$

- **Incertidumbre expandida (U).** Define un intervalo dentro del cual el valor de la cantidad que se está midiendo es dado con un alto nivel de confianza. La incertidumbre expandida se obtiene multiplicando la incertidumbre estándar combinada (u_c) por un factor de cobertura, k (para un nivel de confianza del 95%, k es igual a 2), elegido según el grado de confianza exigido para el rango:

$$U = u_c * k$$

Una vez calculada la incertidumbre expandida para el nivel de confianza dado (en este caso 95%), el resultado del ensayo y , y la incertidumbre expandida U , deben expresarse como $y \pm U$ y acompañarse de una indicación del nivel de confianza, que dependerá de la naturaleza de la distribución de probabilidad. ^[9]

- **Distribuciones de probabilidad**

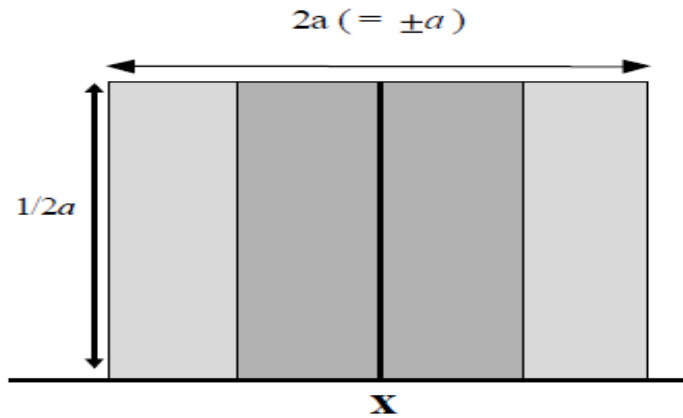
La cuantificación de una fuente de incertidumbre incluye la asignación de un valor y la determinación de la distribución a la cual se refiere este valor. Las distribuciones más frecuentes son: ^[9]

➤ Distribución rectangular o uniforme

La distribución rectangular (figura 6.1) conduce a la estimación más conservadora de la incertidumbre, es decir, en ella se da la mayor desviación estándar. El cálculo de la desviación estándar se basa en la suposición de que los puntos finales, $\pm a$, de la distribución se conocen. También incorpora el supuesto de que todos los efectos sobre el valor reportado, entre $-a$ y $+a$, tienen la misma probabilidad para la fuente de incertidumbre en estudio.

Esta distribución se utiliza cuando un certificado u otra especificación da límites, sin especificar un nivel de confianza.

Figura 6.1. Distribución rectangular



Fuente. EURACHEM/CITAC. Quantifying uncertainty in analytical measurement. GUIDE CG 4. 2^{da} ed. 2000.

La incertidumbre estándar ($u(x)$) para la distribución rectangular se calcula como:

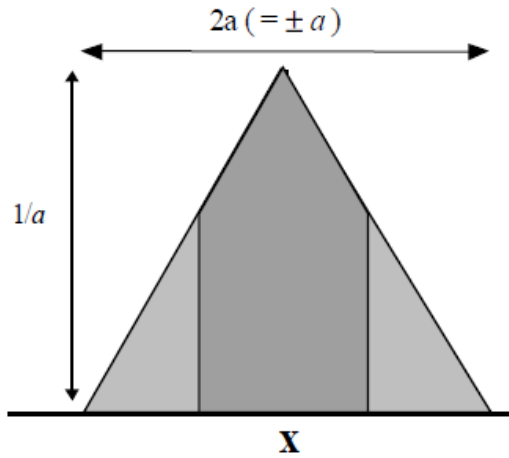
$$u(x) = \left(\frac{\pm a}{\sqrt{3}} \right)$$

➤ Distribución triangular

La distribución triangular (figura 6.2), conlleva a una estimación de la incertidumbre menos conservadora, es decir, da una desviación estándar menor que en la distribución rectangular. El cálculo de la desviación estándar se basa en la suposición de que los puntos finales, $\pm a$, de la distribución son conocidos, tiene un valor máximo en el centro del intervalo (valor más probable) y disminuye linealmente hacia los extremos del mismo hasta cero.

Se utiliza cuando la información disponible acerca de “y” es menos limitada que para una distribución rectangular, o los valores próximos a “y” son más probables que cerca de los límites.

Figura 6.2. Distribución triangular



Fuente. EURACHEM/CITAC. Quantifying uncertainty in analytical measurement. GUIDE CG 4. 2^{da} ed. 2000.

La incertidumbre estándar ($u(x)$) para este caso se calcula como:

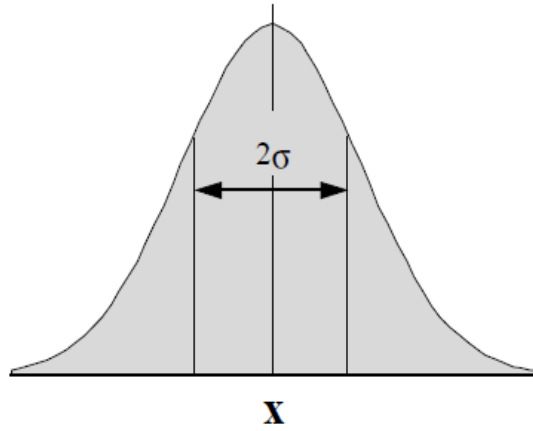
$$u(x) = \left(\frac{\pm a}{\sqrt{6}} \right)$$

➤ Distribución normal

La distribución normal (figura 6.3) también conocida como distribución de Gauss-Laplace, conlleva a la estimación menos conservadora de la incertidumbre, es decir, da la desviación estándar más pequeña. El cálculo de la desviación estándar se basa en la suposición de que los puntos finales, $\pm a$, abarca un 95% o un 99.7% de la distribución. ^[9, 20]

Esta distribución es utilizada para análisis en procesos conocidos, con resultados ya esperados o con un gran número de repeticiones.

Figura 6.3. Distribución normal



Fuente. EURACHEM/CITAC. Quantifying uncertainty in analytical measurement. GUIDE CG 4. 2^{da} ed. 2000.

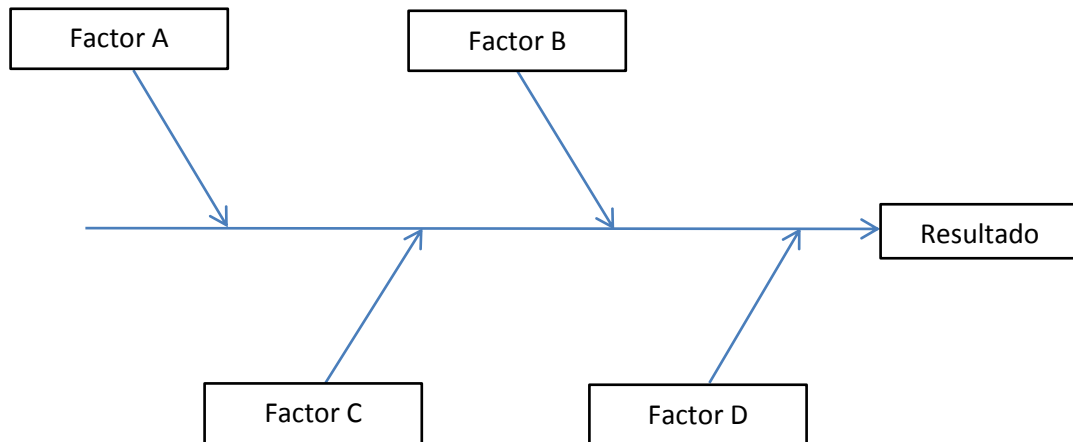
Una serie de medidas obtenidas bajo condiciones de repeticiones, presenta una dispersión de sus valores observados. En esta condición, la incertidumbre estándar ($u(x)$) es la desviación estándar la cual tiene su distribución normal:

$$u(x) = S$$

ANEXO C DIAGRAMA DE CAUSA Y EFECTO

Un diagrama de causa y efecto (figura 7.1), es un gráfico que muestra las relaciones entre una característica y sus factores o causas.

Figura 7.1. Diagrama de causa y efecto general.



El diagrama consta de una estructura jerárquica que culmina en un resultado único. Este resultado es un resultado concreto de análisis. Las "ramas" que conducen al resultado son los efectos contributivos, que incluyen tanto los resultados de determinadas medidas intermedias y otros factores, como los efectos ambientales o matriz. Cada rama puede a su vez tener efectos aún más contribuyentes. Estos "efectos" comprenden todos los factores que afectan el resultado, ya sea variable o constante, las incertidumbres en cualquiera de estos efectos claramente contribuye a la incertidumbre en el resultado. ^[9]

ANEXO D ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE PARA MEDICIÓN ELECTROMÉTRICA DE pH.

La incertidumbre para medición de pH, se estima mediante las siguientes fuentes:

- **Incertidumbre por calibración del equipo**

El pH-metro se calibra utilizando materiales de referencia certificados de pH 2.00, 4.01, 7.00, 10.01 y 12.46.

Para el cálculo de la incertidumbre aportada por la calibración del pH-metro ($u(\text{pH}_{\text{cal}})$), se consideran las siguientes fuentes:

- **Repetibilidad**

Esta fuente de incertidumbre se calcula a partir de la desviación estándar (s) que se obtiene de la medición repetida de los materiales de referencia certificados, empleados para la calibración.

A continuación se presenta la incertidumbre estándar por repetibilidad ($u_{(\text{rep})}$) para cada una de las soluciones buffer medidas diez veces.

Tabla 1. Valores de incertidumbre estándar para la repetibilidad de los materiales certificados medidos.

MRC/ Lectura	2.00	4.01	7.00	10.01	12.46
1	2.01	4.00	7.01	10.02	12.47
2	2.00	4.02	7.01	10.00	12.45
3	2.00	3.99	7.02	10.01	12.46
4	2.02	4.00	7.02	10.02	12.45
5	2.00	4.02	6.99	10.02	12.45
6	2.01	4.01	6.99	10.01	12.47
7	2.01	3.99	7.02	10.01	12.47
8	2.00	4.00	7.01	10.00	12.47
9	2.02	4.01	7.02	10.02	12.46
10	2.02	4.01	6.99	10.01	12.45
Desviación Estándar(s)	0.00875	0.0108	0.0131	0.00788	0.0094
(u_(rep))	0.00875	0.0108	0.0131	0.00788	0.0094

- Trazabilidad

La establece el fabricante de las soluciones certificadas, y se asume un nivel de confianza del 95%, y un factor de cobertura (k) igual a 2. Se calcula como:

$$u(pH_{Mrc}) = \frac{U}{2}$$

En la tabla 2 se muestra la incertidumbre estándar por la trazabilidad (u(pH_{MRC})) para cada material de referencia.

Tabla 2. Valores de incertidumbre estándar para la trazabilidad de los materiales certificados medidos.

MRC	2.00	4.01	7.00	10.01	12.46
U_{MRC}	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03
k	2	2	2	2	2
u(pH_{MRC})	0.005	0.005	0.005	0.010	0.015

- **Resolución del equipo.**

Esta contribución se debe a la división de escala del pH-metro. Se calcula como sigue:

$$u(pH_{res}) = \left(\frac{R_E}{2\sqrt{3}} \right) = \left(\frac{0.01}{2\sqrt{3}} \right) = 2.88 * 10^{-3}$$

Donde,

R_E es la resolución del equipo.

Las tres contribuciones anteriores se combinan para dar la incertidumbre estándar $u(pH_{cal})$ por la calibración del equipo:

$$u(pH_{cal}) = \sqrt{u(pH_{MRC})^2 + u(pH_{res})^2 + u(pH_{rep})^2}$$

Los valores de la incertidumbre estándar por la calibración del equipo ($u(pH_{cal})$) para cada pH, son mostrados a continuación:

Tabla 3. Valores de la incertidumbre estándar por la calibración del equipo ($u(pH_{cal})$) para cada solución certificada.

MRC (pH)	2.00	4.01	7.00	10.01	12.46
$u(pH_{cal})$	0.0104	0.0122	0.0143	0.0130	0.0179

▪ **Resolución del equipo**

Como se mencionó anteriormente, esta componente de la incertidumbre se debe a la división de escala del pH-metro y se calcula como sigue:

$$u(pH_{res}) = \left(\frac{R_E}{2\sqrt{3}} \right) = \left(\frac{0.01}{2\sqrt{3}} \right) = 2.88 * 10^{-3}$$

- **Repetibilidad (variabilidad) de las mediciones**

Se estableció a través de la desviación estándar (s) de un grupo de 21 mediciones de pH, tomadas en diferentes días y para cada solución certificada utilizada. Los valores obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4. Valores de incertidumbre estándar para la repetibilidad de los materiales certificados medidos.

Día	MRC pH 2.00	MRC pH 4.01	MRC pH 7.00	MRC pH 10.01	MRC pH 12.46
	2.00	4.05	7.02	10.02	12.47
1	2.01	4.04	7.03	10.04	12.45
	1.99	4.05	7.04	10.04	12.46
	2.00	4.00	7.03	10.06	12.49
2	2.02	4.03	7.01	10.06	12.45
	2.03	4.05	7.02	10.03	12.47
	2.01	3.99	7.03	10.04	12.44
3	2.02	4.00	6.99	10.03	12.44
	2.01	4.04	6.99	10.03	12.44
	2.00	3.99	7.06	10.04	12.45
4	2.00	4.03	7.06	10.03	12.45
	2.01	4.01	7.04	10.03	12.47
	2.01	4.01	7.02	10.02	12.47
5	2.02	4.06	7.03	10.05	12.49
	2.00	4.05	7.02	10.01	12.49
	1.99	4.05	6.99	10.03	12.47
6	2.01	4.05	7.04	10.05	12.47
	2.01	4.06	7.01	10.05	12.46
	2.00	4.04	7.00	10.03	12.49
7	2.02	4.03	7.03	10.04	12.48
	2.02	4.05	7.03	10.06	12.49
Desviación Estándar (s)	0.0106	0.0230	0.0184	0.0137	0.0177
Incertidumbre estándar ($u_{(rep)}$)	0.0106	0.0230	0.0184	0.0137	0.0177

- **Temperatura**

La temperatura es otra fuente de incertidumbre, sin embargo, el equipo medidor de pH cuenta con una sonda de compensación automática de temperatura, por lo que esta fuente de incertidumbre no se tuvo en cuenta.

Las incertidumbres asociadas a cada componente se combinan de la siguiente manera:

$$u_c(pH) = \sqrt{u(pH_{cal})^2 + u(pH_{res})^2 + u(pH_{rep})^2}$$

La incertidumbre estándar combinada ($u_c(pH)$) para cada pH, es mostrada en la siguiente tabla:

Tabla 5. Incertidumbre estándar combinada ($u_c(pH)$) para cada pH.

MRC (pH)	2.00	4.01	7.00	10.01	12.46
$u_c(pH)$	0.0148	0.0261	0.0233	0.0191	0.0254

Teniendo la incertidumbre combinada, se halla la incertidumbre expandida. La incertidumbre expandida ($U(pH)$) se obtiene multiplicando la incertidumbre estándar combinada ($u_c(pH)$) de cada pH, por un factor de cobertura (k) de 2:

$$U(pH) = u_c(pH) * k$$

La estimación de cada componente de incertidumbre (u_i), la incertidumbre combinada $u_c(pH)$ y la incertidumbre expandida ($U(pH)$), para cada punto crítico del pH-metro se resume en la tabla 6.

Tabla 6. Componentes de la incertidumbre.

MRC (pH)	2.00	4.01	7.00	10.01	12.46
$u(pH_{cal})$	0.010	0.012	0.014	0.013	0.018
$u(pH_{res})$	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
$u(pH_{rep})$	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
$u_c(pH)$	0.014	0.024	0.025	0.024	0.027
k	2	2	2	2	2
$U(pH)$	0.03	0.05	0.05	0.04	0.05

ANEXO E ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE PARA RESERVA ÁCIDO/ÁLCALI.

La incertidumbre para la reserva ácido/álcali, se estima mediante la combinación de 5 fuentes de incertidumbre:

- **Concentración de las soluciones de titulación**

Las fuentes de incertidumbre en la concentración, están dadas por la preparación del ácido sulfúrico y el hidróxido de sodio. A continuación se analiza cada una de las fuentes de incertidumbre que se presentan en la preparación del H_2SO_4 . Para el caso del NaOH , la concentración y su incertidumbre, viene reportada en el certificado entregado por el fabricante.

- **Preparación del patrón primario (NaCO_3) para la estandarización del H_2SO_4 .**

En la preparación del patrón primario se presentan 5 fuentes de incertidumbre:

- **Masa molar del patrón**

Esta fuente de incertidumbre se obtiene a partir del peso atómico. La IUPAC (ver anexo 7.6) tiene una lista de los elementos con sus respectivos valores reportados de incertidumbres. Para el carbonato de sodio cuya fórmula es NaCO_3 , cada valor dentro del rango de duda reportado por la IUPAC, tiene la misma probabilidad, por lo cual se toma como una distribución rectangular. La incertidumbre estándar se obtiene entonces, dividiendo los valores de incertidumbre reportados por $\sqrt{3}$, y multiplicando por el número de átomos presentes en la molécula:

$$u_{(e)} = \frac{u_{IUPAC}}{\sqrt{3}}$$

Los resultados obtenidos se reportan a continuación:

Tabla 1. Contribución de cada elemento a la incertidumbre por la masa molar.

Elementos	Peso atómico (g)	Incertidumbre IUPAC	Incertidumbre estándar	Incertidumbre estándar
Na	22.989770	±0.000002	0,0000012x2	0.0000023g/mol
C	12.0107	±0.0008	0.00046x1	0.00046g/mol
O	15.9994	±0.0003	0.00017x3	0.00052g/mol

La incertidumbre estándar combinada de la masa molar ($u_{(M)}$), se obtiene utilizando la ley propagación de incertidumbres, es decir, como la raíz cuadrada de la suma de cada incertidumbre estándar al cuadrado:

$$u_{(M)} = \sqrt{(0.0000023)^2 + (0.00046)^2 + (0.00052)^2} = 0.00069\text{g/mol}$$

Por último se calcula la incertidumbre estándar relativa ($u_{r(M)}$) que es el cociente de la desviación estándar combinada entre el valor medido. Para este caso se tiene:

$$u_{r(M)} = \frac{u_{(M)}}{M} = \frac{0.00069\text{g/mol}}{105.99\text{g/mol}} = 0.0000065$$

- **Masa**

La contribución de la masa está dada por la incertidumbre de la balanza al momento de la pesada. La incertidumbre en la balanza está dado por la sensibilidad, la linealidad y la resolución de la escala de la balanza la cual se encuentra en el certificado de calibración emitido por un ente externo al laboratorio por lo cual se toma el valor de incertidumbre reportado en dicho certificado; este valor ($U = 0.0001587\text{ g}$) está dado como una incertidumbre expandida con un factor de cobertura (k) de 2, por lo cual se determina la incertidumbre estándar combinada ($u_{(cb)}$) para poder determinar la incertidumbre estándar de la masa ($u_{(m)}$) y de esta manera, la incertidumbre estándar relativa ($u_{r(m)}$):

Dado que:

$$U = u_{(cb)}k$$

Donde,

U = incertidumbre expandida de la balanza.

$u_{(cb)}$ = incertidumbre combinada de la balanza.

k = factor de cobertura.

La incertidumbre estándar combinada ($u_{(cb)}$) es:

$$u_{(cb)} = 0.00007935 \text{ g}$$

La incertidumbre estándar está dada como la raíz cuadrada de la incertidumbre combinada al cuadrado. A continuación el valor 2 indica las dos mediciones independientes al momento de pesar, una al momento de tarar y la otra al momento de medir la masa:

$$u_{(m)} = \sqrt{2 * 0.00007935^2} = 0.000112\text{g}$$

Por la tanto para la incertidumbre estándar relativa de la masa ($u_{r(m)}$) se obtiene como:

$$u_{r(m)} = \frac{u_{(m)}}{m} = \frac{0.000112\text{g}}{5.3\text{g}} = 0.000021$$

Donde,

m = masa del Na_2CO_3

- **Pureza del Na₂CO₃**

Esta contribución se obtiene a partir de las especificaciones del reactivo en la etiqueta. Para el caso del carbonato de sodio, la pureza es de 99,5% ±0,5%. Asumiendo el valor como una distribución rectangular, la incertidumbre estándar de la pureza ($u_{(p)}$) se obtiene como:

$$u_{(p)} = \frac{0.5}{\sqrt{3}} = 0.29\%$$

La incertidumbre estándar relativa para la pureza del reactivo viene dada como el resultado de dividir la incertidumbre estándar de la pureza ($u_{(p)}$), entre el valor de la pureza (p) reportado, es decir:

$$\frac{u_{(p)}}{p} = \frac{0.29\%}{99.5\%} = 0.0029$$

- **Material volumétrico**

La solución patrón para la estandarización del H₂SO₄, se preparó en un balón aforado (tipo A). En este caso se estiman tres fuentes de incertidumbre: tolerancia del balón, repetibilidad del volumen del balón y la temperatura:

- **Tolerancia**

Para el balón de 100 ml utilizado el fabricante asegura una incertidumbre de ± 0.1ml. No se reporta ningún valor de confianza o de la distribución, por lo tanto se asume una distribución triangular ya que es más probable el valor central que los valores extremos. De esta manera, la incertidumbre estándar para la tolerancia se obtiene dividiendo la incertidumbre reportada por el fabricante por la raíz cuadrada de 6:

$$u_{(tolerancia)} = \frac{0.1ml}{\sqrt{6}} = 0.041ml$$

- **Repetibilidad del volumen del balón**

Esta fuente de incertidumbre se presenta por la variación del volumen en el aforo. Para ello se utilizó el método gravimétrico llenando el balón con agua 10 veces y pesándolo sucesivamente (valores reportados en la tabla 2), luego tomando la densidad del agua a la temperatura del ensayo (ver anexo 7.7) se obtuvieron las 10 mediciones de volumen para, de esta manera, obtener la estimación de la incertidumbre (tipo A) en términos de la desviación estándar (s), al dividir por la raíz cuadrada de las mediciones (n):

$$u_{(repetibilidad)} = \frac{S}{\sqrt{n}} = 0.037ml$$

Donde,

$$s = 0.1172 \text{ ml}$$

$$n = 10$$

Tabla 2. Medición del volumen balón aforado 100 ml por Repetibilidad.

Mediciones de masa (g)	Volumen (ml)
99.9879	100.2385
99.7048	99.9547
99.7213	99.9712
99.9922	99.9421
99.9885	100.2428
99.9881	100.2387
99.8025	100.0526
99.8370	100.0872
99.8545	100.1048
99.8248	100.0750

- **Temperatura**

Para el efecto debido a la diferencia de temperaturas, el fabricante reporta un valor de temperatura en la calibración del balón de 20°C, la temperatura del laboratorio varía cerca de 20°C ±4°C, luego, tomando el coeficiente de expansión volumétrico del agua que es 2,1*10⁻⁴ C⁻¹ y asumiendo una distribución rectangular, la incertidumbre debido a la temperatura es:

$$u_{(temperatura)} = \frac{2,1 * 10^{-4} C^{-1} * 4^{\circ}C * 100ml}{\sqrt{3}} = 0.0485ml$$

Las incertidumbres anteriores se combinan para dar la incertidumbre combinada para el volumen ($u_{c(v)}$):

$$u_{c(v)} = \sqrt{(u_{(temperatura)})^2 + (u_{(repetibilidad)})^2 + (u_{(tolerancia)})^2} = 0.074ml$$

La incertidumbre estándar relativa para el volumen ($u_{r(v)}$) se calcula como:

$$u_{r(v)} = \frac{u_{(v100)}}{V} = \frac{0.074ml}{100ml} = 0.00074$$

- **Incertidumbre en la preparación del ácido sulfúrico (H₂SO₄)**

Las principales fuentes que influyen en la preparación son: las pipetas con las que se midió el volumen de ácido concentrado y el balón aforado de 500 ml donde se preparó la solución 2N. Como la incertidumbre es volumétrica, se realiza el mismo análisis anterior:

- **Material volumétrico**

En este caso se estiman tres fuentes de incertidumbre: tolerancia del balón y la pipeta, repetibilidad del volumen del balón y la temperatura:

- **Tolerancia para el balón**

Para el balón de 500 ml utilizado, el fabricante reporta una incertidumbre de ± 0.25 ml. No se reporta ningún valor de confianza o de la distribución, por lo tanto se asume como una distribución triangular dado que es más probable el valor central que los valores extremos. De esta manera, la incertidumbre estándar para la tolerancia se obtiene dividiendo la incertidumbre reportada por el fabricante, por la raíz cuadrada de 6:

$$u_{(tolerancia)} = \frac{0.25ml}{\sqrt{6}} = 0.102ml$$

- **Repetibilidad del volumen del balón**

Esta fuente de incertidumbre se presenta por la variación del volumen en el aforo. Para ello se utilizó el método gravimétrico llenando el balón con agua 10 veces y pesándolo sucesivamente (valores reportados en la tabla 3), luego tomando la densidad del agua a la temperatura del ensayo (ver anexo 7.7) se obtuvieron las 10 mediciones de volumen para, de esta manera, obtener la estimación de la incertidumbre (tipo A) en términos de la desviación estándar (s), al dividir por la raíz cuadrada de las mediciones (n):

$$u_{(repetibilidad)} = \frac{S}{\sqrt{n}} = 0.113ml$$

Donde,

$$s = 0.3566 \text{ ml}$$

$$n = 10$$

Tabla 3. Medición del volumen balón aforado 500 ml por Repetibilidad.

Mediciones de masa (g)	Volumen (ml)
498.8565	500.1067
498,8045	500.0546
498.9345	500.1850
498.8239	500.0741
498.9885	500.2390
498.9881	500.2386
499.8025	500.0526
499.8370	500.0847
498.8545	500.1047
498.8248	500.0750

- **Temperatura**

Para el efecto debido a la diferencia de temperaturas, el fabricante reporta un valor de temperatura en la calibración del balón de 20°C, la temperatura del laboratorio varía cerca de 20°C ±4°C, luego, tomando el coeficiente de expansión volumétrico del agua que es $2.1 \cdot 10^{-4} \text{ C}^{-1}$ y asumiendo una distribución rectangular, la incertidumbre debido a la temperatura es:

$$u_{(temperatura)} = \frac{2.1 \cdot 10^{-4} \text{ C}^{-1} * 4^\circ\text{C} * 500\text{ml}}{\sqrt{3}} = 0.242\text{ml}$$

Las incertidumbres anteriores se combinan para dar la incertidumbre combinada para el volumen:

$$u_{(v)} = \sqrt{(u_{(temperatura)})^2 + (u_{(repetibilidad)})^2 + (u_{(tolerancia)})^2} = 0.29\text{ml}$$

La incertidumbre estándar relativa para el volumen ($u_{r(v)}$) se calcula como:

$$u_{r(v)} = \frac{u_{(v500)}}{V} = \frac{0.29\text{ml}}{500\text{ml}} = 0.00057$$

- **Tolerancia para las pipetas**

Para la preparación de los 500 ml de solución de ácido sulfúrico, se requirieron 28 ml de ácido concentrado por lo cual se utilizaron dos pipetas aforadas, una de 25 ml y una de 3 ml. Para la pipeta de 25 ml y 3 ml el fabricante asegura una incertidumbre de ± 0.03 ml y 0.01 ml respectivamente. No se reporta ningún valor de confianza o de la distribución, por lo tanto se asume como una distribución triangular dado que es más probable el valor central que los valores extremos. De esta manera, la incertidumbre estándar para la tolerancia se obtiene dividiendo la incertidumbre reportada por el fabricante, por la raíz cuadrada de 6:

Pipeta 25 ml

$$u_{(tolerancia)} = \frac{0,03ml}{\sqrt{6}} = 0.0122ml$$

Pipeta 3 ml

$$u_{(tolerancia)} = \frac{0,01ml}{\sqrt{6}} = 0.00408ml$$

○ **Repetibilidad del volumen de las pipetas**

Esta fuente de incertidumbre se determinó, de igual forma, utilizando el método gravimétrico llenando las pipetas con agua 10 veces sucesivamente, y descargándolas en un vaso de precipitados para ser pesado posteriormente (valores reportados en la tabla 4), luego tomando la densidad del agua a la temperatura del ensayo (ver anexo 7.7) se obtuvieron las 10 mediciones de volumen para, de esta manera, obtener la estimación de la incertidumbre (tipo A) en términos de la desviación estándar (s), al dividir por la raíz cuadrada de las mediciones (n):

$$u_{(repetibilidad\ 25ml)} = \frac{S}{\sqrt{n}} = 0.00072ml$$

Donde,

$$s = 0.002264 \text{ ml}$$

$$n = 10$$

$$u_{(\text{repetibilidad } 3 \text{ ml})} = \frac{S}{\sqrt{n}} = 0.00035 \text{ ml}$$

Donde,

$$s = 0,001101 \text{ ml}$$

$$n = 10$$

Tabla 4. Medición del volumen pipeta aforada 25 y 3 ml por Repetibilidad.

Mediciones de masa pipeta de 25ml (g)	Volumen Pipeta de 25ml (ml)	Mediciones de masa pipeta de 3ml (g)	Volumen Pipeta de 3ml (ml)
24.9450	25.0076	2.9980	3.0056
24.9520	25.0145	2.9963	3.0038
24.9446	25.0071	2.9979	3.0054
24.9446	25.0071	2.9988	3.0063
24.9461	25.0086	2.9984	3.0059
24.9455	25.0080	2.9993	3.0063
24.9462	25.0087	2.9974	3.0049
24.9468	25.0093	2.9977	3.0052
24.9452	25.0077	3.0003	3.0078
24.9441	25.0066	2.9977	3.0055

○ **Temperatura**

Para el efecto debido a la diferencia de temperaturas, el fabricante reporta un valor de temperatura en la calibración del balón de 20°C, la temperatura del laboratorio varía cerca de 20°C ±4°C, luego, tomando el coeficiente de expansión volumétrica del agua que es $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ C}^{-1}$ y asumiendo una distribución rectangular, la incertidumbre debido a la temperatura es:

Pipeta 25 ml

$$u_{(temperatura)} = \frac{2.1 * 10^{-4} \text{C}^{-1} * 4^{\circ}\text{C} * 25\text{ml}}{\sqrt{3}} = 0.0121\text{ml}$$

Pipeta 3 ml

$$u_{(temperatura)} = \frac{2.1 * 10^{-4} \text{C}^{-1} * 4^{\circ}\text{C} * 3\text{ml}}{\sqrt{3}} = 0.00145\text{ml}$$

Las incertidumbres anteriores se combinan para dar la incertidumbre combinada para el volumen de la pipeta de 25 ml y de 3 ml respectivamente:

$$u_{(v25)} = \sqrt{(u_{(temperatura)})^2 + (u_{(repetibilidad)})^2 + (u_{(tolerancia)})^2} = 0.017\text{ml}$$

$$u_{(v3)} = \sqrt{(u_{(temperatura)})^2 + (u_{(repetibilidad)})^2 + (u_{(tolerancia)})^2} = 0.0043\text{ml}$$

La incertidumbre estándar relativa para el volumen de cada pipeta ($u_{r(v)}$) se calcula como:

$$u_{r(v25)} = \frac{u_{(v25)}}{V} = \frac{0.017\text{ml}}{25\text{ml}} = 0.00068$$

$$u_{r(v3)} = \frac{u_{(v3)}}{V} = \frac{0.0043\text{ml}}{3\text{ml}} = 0.0014$$

- **Incertidumbres en la titulación**

En este punto se tienen en cuenta 2 fuentes de incertidumbre: la incertidumbre de la pipeta de 25 ml donde se tomó la alícuota del patrón primario para estandarizar el ácido, y la incertidumbre de la bureta con la que se hizo la titulación.

- **Pipeta**

A la pipeta utilizada de 25ml, ya se le ha determinado anteriormente su incertidumbre estándar relativa ($u_{r(v25)}$) la cual es:

$$u_{r(v25)} = \frac{u_{(v)}}{V} = \frac{0.017ml}{25ml} = 0.00068$$

- **Bureta**

En este caso se tienen en cuenta las mismas fuentes de incertidumbre que para los materiales volumétricos: la tolerancia, la repetibilidad y la temperatura, pero además, se le adiciona una fuente más, en este caso la resolución de la bureta.

- **Tolerancia**

Para la bureta de 25 ml el fabricante asegura una incertidumbre de ± 0.03 ml. No se reporta ningún valor de confianza o de la distribución, por lo tanto se asume como una distribución triangular dado que es más probable el valor central que los valores extremos. De esta manera, la incertidumbre estándar para la tolerancia se obtiene dividiendo la incertidumbre reportada por el fabricante, por la raíz cuadrada de 6:

$$u_{(tolerancia)} = \frac{0.03ml}{\sqrt{6}} = 0.0122ml$$

- **Repetibilidad del volumen de la bureta**

Se determinó utilizando el método gravimétrico llenando la bureta con agua 10 veces sucesivamente, y descargándola en un vaso de precipitados para ser pesado posteriormente (valores reportados en la tabla 5), luego tomando la densidad del agua a la temperatura del ensayo (ver anexo 7.7) se obtuvieron las 10 mediciones de volumen para, de esta manera, obtener la estimación de la incertidumbre (tipo

A) en términos de la desviación estándar (s), al dividir por la raíz cuadrada de las mediciones (n):

$$u_{(repetibilidad)} = \frac{S}{\sqrt{n}} = 0.0099ml$$

Donde,

$$s = 0,003148ml$$

$$n = 10$$

Tabla 5. Medición del volumen bureta 25 ml por Repetibilidad.

Mediciones de masa bureta de 25ml (g)	Volumen bureta de 25ml (ml)
24.9851	25.0477
24.9720	25.0345
24.9099	24.9723
24.9099	24.9723
24.9461	25.0086
25.0055	25.0681
24.9762	25.0381
24.9568	25.0193
24.9832	25.0458
24.9641	25.0266

○ **Temperatura**

Para el efecto debido a la diferencia de temperaturas, el fabricante reporta un valor de temperatura en la calibración del balón de 20°C, la temperatura del laboratorio varía cerca de 20°C ±4°C, luego, tomando el coeficiente de expansión volumétrico del agua que es 2.1*10⁻⁴ C⁻¹ y asumiendo una distribución rectangular, la incertidumbre debido a la temperatura es:

$$u_{(temperatura)} = \frac{2.1 * 10^{-4} C^{-1} * 4^{\circ}C * 25ml}{\sqrt{3}} = 0.0121ml$$

○ **Resolución**

La resolución de la bureta es de 0.05 ml; como el valor nominal se puede encontrar en ese rango, la distribución se asume como rectangular por lo que la incertidumbre de la resolución se halla dividiendo la resolución reportada por raíz de 12:

$$u_{(resolucion)} = \frac{0.05ml}{2\sqrt{3}} = 0.0144ml$$

Las incertidumbres anteriores se combinan para dar la incertidumbre combinada para el volumen de la bureta:

$$u_{(vbur)} = \sqrt{(u_{(temperatura)})^2 + (u_{(repetibilidad)})^2 + (u_{(tolerancia)})^2 + (u_{(resolucion)})^2} = 0.025ml$$

La incertidumbre estándar relativa para el volumen de la bureta ($u_{r(vbur)}$) se calcula como:

$$u_{r(vbur)} = \frac{u_{(vbur)}}{V} = \frac{0.025ml}{25ml} = 0.00098$$

Todas las incertidumbres relativas tanto la de la preparación del patrón primario como la de la preparación del H_2SO_4 y la de la titulación, se combinan para reportar el valor de la incertidumbre combinada ($u_{c(acido)}$) en unidades de concentración del H_2SO_4 2N de la siguiente forma:

$$\frac{u_{c(Cacido)}}{C_{acido}} = \sqrt{\left(\frac{u_{(M)}}{M}\right)^2 + \left(\frac{u_{(m)}}{m}\right)^2 + \left(\frac{u_{(p)}}{p}\right)^2 + \left(\frac{u_{(v100)}}{V}\right)^2 + \left(\frac{u_{(v500)}}{V}\right)^2 + \left(\frac{u_{(v25)}}{V}\right)^2 + \left(\frac{u_{(v3)}}{V}\right)^2 + \left(\frac{u_{(v25)}}{V}\right)^2 + \left(\frac{u_{(vbu)}}{V}\right)^2}$$

$$u_{r(Cacido)} = \frac{u_{c(Cacido)}}{C_{acido}} = 0.0036 \quad u_{c(C)acido} = 0.0036 * 2.014N = 0.0073N$$

Finalmente, la incertidumbre expandida para la concentración del ácido, con un factor de cobertura (k) de 2 para un 95% de confianza, es:

$$U = u_{(c)acido} * 2 = 0.015 N$$

Por lo tanto la incertidumbre en la concentración del ácido sulfúrico estandarizado es:

$$C_{H_2SO_4} = (2.01 \pm 0.02) \text{ N}$$

- **Incertidumbre del NaOH**

En el certificado, el fabricante reporta una concentración de NaOH de $2.000 \pm 0.1\% \text{N}$, el 0.1% es la incertidumbre estándar relativa (u_r) en términos porcentuales, al dividirla entre 100%.

En términos de concentración, la incertidumbre estándar es:

$$(2.000 \pm 0.002) \text{ N}$$

La incertidumbre estándar relativa queda definida como:

$$u_{r(Cbase)} = \frac{0.002 \text{ N}}{2.00 \text{ N}} = 0.001$$

▪ **Incertidumbre por el pH**

En los datos de pH analizados anteriormente, se reportan los valores de incertidumbre para el rango de pH de la prueba.

Según el reporte, la incertidumbre expandida de pH ($U(\text{pH})$) para el rango de 10 a 12.5 y 2 a 4, es de ± 0.05 unidades de pH con un factor de cobertura (k) de 2. La incertidumbre combinada para pH es por lo tanto:

$$u_{(cpH)} = \frac{U}{k} = 0.025 \text{ upH}$$

A la solución patrón ácida se le midió 7 veces el pH obteniéndose un promedio de 2.23. Por lo tanto la incertidumbre estándar relativa es:

$$u_{r(pH)} = \frac{u_{(cpH)}}{pH} = \frac{0.025}{2.23} = 0.011$$

A la solución patrón básica se le midió 7 veces el pH obteniéndose un promedio de 10.10. La incertidumbre estándar relativa es:

$$u_{r(pH)} = \frac{u_{(cpH)}}{pH} = \frac{0.025}{10.10} = 0.0025$$

- **Incertidumbre de las Soluciones de ácido y base**

Estas fuentes fueron determinadas anteriormente, obteniéndose:

$$u_{r(Cacido)} = 0.0036$$

$$u_{r(Cbase)} = 0.0010$$

- **Masa**

Esta fuente también fue determinada. La incertidumbre en la primera parte depende de la balanza:

$$u_{(m)} = \sqrt{2 * 0.00007935^2} = 0.000112 \text{ g}$$

La incertidumbre estándar relativa es determinada de la masa promedio para cada una de las soluciones:

$$\frac{u_{r(m)}}{m_{acido}} = \frac{0.000112}{45.2202} = 0.0000025$$

$$\frac{u_{r(m)}}{m_{base}} = \frac{0.000112}{48.9402} = 0.0000023$$

- **Incertidumbre del volumen**

- **Pipeta**

Los volúmenes de las soluciones se midieron en una pipeta aforada de 50 ml tomando las mismas fuentes de incertidumbres que para el material volumétrico:

- **Tolerancia**

Para la pipeta de 50 ml el fabricante asegura una incertidumbre de $\pm 0,05\text{ml}$. No se reporta ningún valor de confianza o de la distribución, por lo tanto se asume como una distribución triangular dado que es más probable el valor central que los valores extremos. De esta manera, la incertidumbre estándar para la tolerancia se obtiene dividiendo la incertidumbre reportada por el fabricante, por la raíz cuadrada de 6:

$$u_{(tolerancia)} = \frac{0.05\text{ml}}{\sqrt{6}} = 0.0204\text{ml}$$

- **Repetibilidad del volumen de la pipeta**

Esta fuente de incertidumbre se determinó, utilizando el método gravimétrico llenando las pipetas con agua 10 veces sucesivamente, y descargándolas en un vaso de precipitados para ser pesado posteriormente (valores reportados en la tabla 6), luego tomando la densidad del agua a la temperatura del ensayo (ver anexo 7.7) se obtuvieron las 10 mediciones de volumen para, de esta manera, obtener la estimación de la incertidumbre (tipo A) en términos de la desviación estándar (s), al dividir por la raíz cuadrada de las mediciones (n):

$$u_{(repetibilidad)} = \frac{S}{\sqrt{n}} = 0.026\text{ml}$$

Donde,

$$s = 0.08401\text{ml}$$

$$n = 10$$

Tabla 6. Medición del volumen pipeta aforada 50 ml por Repetibilidad.

Mediciones de masa pipeta de 50 ml (g)	Volumen pipeta de 50 ml (ml)
49.9951	50.1204
49.7632	49.8879
49.9299	50.0550
49.8099	49.9347
49.9461	50.0712
49.8555	49.9804
49.8762	50.0012
49.9951	50.1204
49.7632	49.8879
49.9299	50.0550

○ **Temperatura**

Para el efecto debido a la diferencia de temperaturas, el fabricante reporta un valor de temperatura en la calibración del balón de 20°C, la temperatura del laboratorio varía cerca de 20°C ±4°C, luego, tomando el coeficiente de expansión volumétrico del agua que es 2.1*10⁻⁴ C⁻¹ y asumiendo una distribución rectangular, la incertidumbre debido a la temperatura es:

$$u_{(temperatura)} = \frac{2.1 * 10^{-4} \text{C}^{-1} * 4^{\circ}\text{C} * 50\text{ml}}{\sqrt{3}} = 0.0242\text{ml}$$

Las incertidumbres anteriores se combinan para dar la incertidumbre combinada para el volumen de la pipeta:

$$u_{(vpipeta)} = \sqrt{(u_{(temperatura)})^2 + (u_{(repetibilidad)})^2 + (u_{(tolerancia)})^2} = 0.041\text{ml}$$

La incertidumbre estándar relativa para el volumen de la pipeta ($u_{r(vpipeta)}$) se calcula como:

$$u_{r(vpipeta)} = \frac{u_{(vpipeta)}}{V} = \frac{0.041ml}{50ml} = 0.00082$$

- **Volumen de la bureta**

Esta fuente ya se había calculado anteriormente, la incertidumbre estándar relativa para el volumen de la bureta ($u_{r(vbur)}$) es:

$$u_{r(vbur)} = \frac{u_{(vbur)}}{V} = \frac{0.025ml}{25ml} = 0.00098$$

- **Repetibilidad en las mediciones**

Esta se obtiene a partir de las 7 mediciones del patrón ácido y del patrón básico realizadas para la prueba (tabla 6.5 y 6.6) y su desviación estándar:

$$u_{(rep\ ácido)} = \frac{S}{\sqrt{n}} = 0.0030ml$$

$$u_{(rep\ básico)} = \frac{S}{\sqrt{n}} = 0.0046ml$$

Se divide entre el promedio de cada medición de reserva ácido/álcali ($R_{aci/alc}$) para determinar la incertidumbre relativa:

$$u_{r(rep\ ácido)} = \frac{u_{(rep\ ácido)}}{R_{aci/alc}} = \frac{0.0030ml}{2.09} = 0.0014$$

$$u_{r(rep\ base)} = \frac{u_{(rep\ base)}}{R_{aci/alc}} = \frac{0.0046ml}{11.88} = 0.00039$$

Por último se calcula la incertidumbre combinada (u_c) para las dos soluciones patrón: ácido acético y el patrón básico, carbonato de potasio:

Para el ácido acético:

$$\frac{u_{R_{aci/alc}}}{R_{aci/alc}} = \sqrt{\left(\frac{u_c(cpH)}{pH}\right)^2 + \left(\frac{u_c(Cacido)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u_c(m)}{m_{acido}}\right)^2 + \left(\frac{u_c(vpipeta)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u_c(rep\ acido)}{R_{aci/alc}}\right)^2 + \left(\frac{u_c(vbur)}{V}\right)^2} = 0.011$$

Para el carbonato de potasio:

$$\frac{u_{R_{aci/alc}}}{R_{aci/alc}} = \sqrt{\left(\frac{u_c(cpH)}{pH}\right)^2 + \left(\frac{u_c(Cbase)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u_c(m)}{m_{base}}\right)^2 + \left(\frac{u_c(vpipeta)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u_c(rep\ basico)}{R_{aci/alc}}\right)^2} = 0.0045$$

Se calcula la incertidumbre combinada para posteriormente calcular la incertidumbre expandida con $k = 2$.

Ácido acético

$$\frac{u_{R_{aci/alc}}}{R_{aci/alc}} = 0.011 \quad u_{c(R_{aci/alc})} = 0.023$$

Carbonato de potasio

$$\frac{u_{R_{aci/alc}}}{R_{aci/alc}} = 0.0045 \quad u_{c(R_{aci/alc})} = 0.053$$

Incertidumbre expandida para el ácido acético:

$$U(R_{aci/alc}) = 0.046$$

Incertidumbre expandida para el carbonato de potasio:

$$U(R_{aci/alc}) = 0.11$$

ANEXO F ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE PARA CORROSIÓN AL ACERO.

La incertidumbre en la corrosión al acero, se estima mediante la combinación de 3 fuentes de incertidumbre:

- **Incertidumbre debido a la medida del área superficial del cupón**

El área superficial es una medición indirecta, debido a que se obtiene a partir de una ecuación donde se encuentran las dimensiones lineales del cupón como mediciones directas, se debe hacer un procedimiento matemático de propagación de incertidumbres definida como: ^[24]

$$\Delta A(x, y..z) = \left| \frac{\partial A}{\partial x} \right| \Delta x + \left| \frac{\partial A}{\partial y} \right| \Delta y \dots + \left| \frac{\partial A}{\partial z} \right| \Delta z$$

En donde, A = área, y, x, z son las variables independientes y Δ , la incertidumbre de la medición.

Las dimensiones del cupón fueron medidos con un calibrador (pie de rey), cuyo certificado de calibración reporta una incertidumbre expandida de U= 0.0004 cm, con factor de cobertura (k) de 2, por lo que la incertidumbre combinada de las fuentes que contribuyen en el calibrador es:

$$u_c = \frac{U}{2}$$

Por lo tanto

$$u_c = 0.0002 \text{ cm}$$

Para este caso la ecuación para determinar el área del cupón de acero se muestra a continuación:

$$A = \pi \left[\left(\frac{D^2 - d^2}{2} \right) + (Ed) + (ED) \right]$$

Derivando parcialmente y multiplicando por la incertidumbre combinada de cada dimensión, se obtiene:

$$u_{cA(D, d, E)} = |\pi D + \pi E| (0,0002) + |-\pi d + \pi E| (0,0002) + |\pi D + \pi d| (0,0002)$$

$$u_{cA(D, d, E)} = [0,0002 * \pi (|D + E| + |-d + E| + |D + d|)] \text{ (cm}^2\text{)}$$

En la tabla 1 se presentan los resultados obtenidos diariamente, de la incertidumbre estándar combinada del área ($u_{c(A)}$) para cada cupón de la prueba.

Tabla 1. Incertidumbre estándar combinada del área de los cupones.

Día	Cupón 1 (cm ²)	Cupón 2 (cm ²)	Cupón3 (cm ²)
1	0.00578	0.00577	0.00577
2	0.00578	0.00577	0.00578
3	0.00577	0.00577	0.00578
4	0.00577	0.00578	0.00578
5	0.00577	0.00578	0.00578
6	0.00577	0.00578	0.00577
7	0.00577	0.00578	0.00577
Promedio	0.0058	0.0058	0.0058

La incertidumbre combinada para cada cupón es de 0.0058 cm². Con el promedio de las áreas de cada cupón medidos los 7 días, se calcula la incertidumbre estándar relativa (u_r) para cada cupón mediante la siguiente expresión:

$$u_{r(A)} = \frac{u_{c(A)}}{A}$$

Los resultados obtenidos son mostrados a continuación en la siguiente tabla:

Tabla 2. Incertidumbre estándar relativa del área de los cupones.

Cupón	1	2	3
$u_{c(A)}$	0.0058	0.0058	0.0058
Área pr. (cm²)	27.27	27.45	26.80
$u_{r(A)}$	0.00021	0.00021	0.00022

▪ **Incertidumbre debido a la balanza (masa de los cupones)**

Esta contribución se obtiene a partir del certificado de calibración de la balanza. El valor reportado en este caso es 0.0001587g (valor reportado como incertidumbre expandida) para un factor de cobertura (k) de 2.

En la siguiente tabla se presentan los promedios de las medidas de masa inicial y masa final durante los 7 ensayos para los cupones de la prueba y el cupón utilizado como blanco:

Tabla 3. Promedio de las masas de los 7 días. Cupones al inicio y al final del ensayo.

Cupón	1	2	3	Blanco
Masa inicial (mg)	32332.8	34922.2	36421.9	26523.3
Masa final (mg)	31650.1	34623.3	36357.4	26516.2

La incertidumbre combinada para la balanza (u_{cbal}) se calcula a partir de la incertidumbre expandida y el factor de cobertura ($k = 2$) como:

$$U = u_{cbal} * 2$$

Lo que genera una incertidumbre combinada de 0.00007935 g, pero dado que en cada prueba el cupón se pesa al inicio y al final, estas dos pesadas se combinan para reportar una incertidumbre final igual a:

$$u_{cbalc} = \sqrt{2 * (u_{cbal})^2} = 0.000112g = 0.112mg$$

Como en el resultado influye tanto la incertidumbre debido a los cupones de la prueba como el del blanco, estos se combinan para obtener la incertidumbre total combinada debido a la balanza:

$$u_c = \sqrt{u_{cbalc1} + u_{cbalcb}}$$

Pero como es el mismo valor de incertidumbre tanto para el blanco como para los cupones de la prueba:

$$u_c = \sqrt{2 * (u_{cbal})^2} = 0.158 mg$$

Por último se obtiene la incertidumbre estándar relativa como:

$$u_{r(m)} = \frac{u_c}{w_i - w_f}$$

En la tabla 4 se muestran las incertidumbres estándar relativas para cada uno de los cupones de la prueba.

Tabla 4. Incertidumbre estándar relativa de la masa de los cupones.

Cupón	1	2	3
u_r	0.00023	0.00053	0.0025

▪ **Fuente de incertidumbre debido a la repetibilidad en las mediciones**

Se determina a partir de los resultados de la prueba, como el cociente de la desviación estándar entre la raíz cuadrada de las mediciones o desviación estándar experimental (σ) de la media:

$$S = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

En la tabla 5 se presenta la desviación estándar para cada uno de los cupones:

Tabla 5. Desviación estándar de cada cupón en la medición de la tasa de corrosión.

Cupón	1	2	3
DESV	0.453	0.454	0.0789
S	0.171	0.171	0.0298
$u_{r(rep)}$	0.0149	0.0347	0.0297

La incertidumbre estándar relativa para la repetibilidad ($u_{r(rep)}$) de cada cupón se calcula dividiendo la desviación estándar (s) sobre el promedio. Los datos para cada cupón son mostrados a continuación:

Tabla 6. Incertidumbre estándar relativa de la Repetibilidad en la medición de la tasa de corrosión.

Cupón	1	2	3
TC Prom	11.51	4.95	1.00
$u_{r(Rep.)}$	0.0149	0.0347	0.0297

La incertidumbre estándar combinada se obtiene combinando todas las fuentes que contribuyen en el resultado de la tasa de corrosión:

$$\frac{u_{tc}}{TC} = \sqrt{u_{r(rep)}^2 + u_{r(m)}^2 + u_{r(A)}^2}$$

La incertidumbre expandida se obtiene multiplicando cada incertidumbre estándar combinada por un factor de cobertura (k) de 2.

$$U = u_c * 2$$

ANEXO G ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE PARA INFLAMABILIDAD DE LÍQUIDOS.

Como se observa en el diagrama de causa y efecto de la figura 7.4, la incertidumbre en la determinación del punto de inflamabilidad de líquidos denotada para este caso como T, se estima mediante la combinación de cuatro fuentes de incertidumbre:

- **Presión atmosférica**

Esta se obtiene de dos componentes:

- **Calibración del barómetro**

La incertidumbre de calibración del barómetro ($u(T_{calB})$) se obtiene del certificado de calibración expresada como incertidumbre expandida con un factor de cobertura (k) igual a 2, considerando una distribución normal:

$$u(T_{calB}) = \left(\frac{U_B}{2}\right) = \left(\frac{0,14}{2}\right) = 0,07$$

- **Resolución del barómetro**

La incertidumbre estándar debida a la resolución finita del barómetro ($u(T_{RB})$) se estima asumiendo la resolución (dada por el fabricante del equipo) como un intervalo con una distribución rectangular:

$$u(T_{RB}) = \left(\frac{R_E}{2\sqrt{3}}\right) = \left(\frac{0.1}{2\sqrt{3}}\right) = 2.88 * 10^{-2}$$

Las dos contribuciones anteriores se combinan para dar la incertidumbre estándar por la presión atmosférica ($u(T_{PA})$):

$$u(T_{PA}) = \sqrt{u(T_{calB})^2 + u(T_{RB})^2}$$

$$u(T_{PA}) = \sqrt{0.07^2 + 0.0288^2} = 0.076$$

- **Temperatura ambiente**

Al igual que en la incertidumbre debida a la presión atmosférica, la incertidumbre debida a la temperatura del ambiente se obtiene de las siguientes componentes:

- **Calibración del termómetro**

La incertidumbre de calibración del termómetro ($u(T_{calT})$) se obtiene del certificado de calibración expresada como incertidumbre expandida con un factor de cobertura (k) igual a 2, considerando una distribución normal.

Para las mediciones en la prueba, se utilizaron dos termómetros certificados (-0.5°C a 110°C y 90°C a 370°C). A continuación se presenta la incertidumbre de calibración para cada uno de ellos:

Termómetro 1 (-0.5°C a 110°C)

$$u(T_{calT1}) = \left(\frac{U_T}{2}\right) = \left(\frac{0.1}{2}\right) = 0,05$$

Termómetro 2 (90°C a 370°C). La incertidumbre para el termómetro 2 se divide en dos rangos:

90°C a 200°C

$$u(T_{calT1}) = \left(\frac{U_T}{2}\right) = \left(\frac{0.5}{2}\right) = 0.25$$

202°C a 370°C

$$u(T_{calT2}) = \left(\frac{U_T}{2}\right) = \left(\frac{1.0}{2}\right) = 0.5$$

- **Resolución del termómetro**

La incertidumbre estándar debida a la resolución finita del termómetro $u(T_{resT})$ se estima asumiendo la resolución (dada por el fabricante del instrumento) como un intervalo el cual presenta una distribución rectangular. Para cada termómetro utilizado en la prueba, se tiene:

Termómetro 1 (-0.5°C a 110°C)

$$u(T_{resT1}) = \left(\frac{R_E}{2\sqrt{3}} \right) = \left(\frac{0.5}{2\sqrt{3}} \right) = 0.144$$

Termómetro 2 (90°C a 370°C)

$$u(T_{resT2}) = \left(\frac{R_E}{2\sqrt{3}} \right) = \left(\frac{2.0}{2\sqrt{3}} \right) = 0.577$$

Las dos contribuciones anteriores se combinan para dar la incertidumbre estándar por la temperatura ambiente ($u(T_{TA})$):

$$u(T_{TA}) = \sqrt{u(T_{RT})^2 + u(T_{calT})^2}$$

Teniendo en cuenta que se usaron dos termómetros para las valoraciones, la incertidumbre estándar por la temperatura ambiente ($u(T_{TA})$) se halla para cada termómetro y rango de temperatura. Los resultados son mostrados a continuación en la siguiente tabla:

Tabla 1. Incertidumbre estándar por la temperatura ambiente para cada termómetro.

Termómetro	Rango (°C)	$(u(T_{TA}))$
1	-0.5 a 110	0.152
2	90 a 200	0.628
2	202 a 370	0.763

- **Repetibilidad (variabilidad) de las mediciones**

Se estableció a través de la desviación estándar (s) de un grupo de 14 mediciones de temperatura de inflamabilidad, tomadas en diferentes días y para cada material de referencia utilizado. Los valores obtenidos de las desviaciones estándar para cada material certificado, son mostrados en la siguiente tabla:

Tabla 2. Incertidumbre por la repetibilidad.

MRC	n-decano	n-tetradecano	n-hexadecano
Desviación estándar (s)	0.51887452	1.02710518	1.02710518
u(T_{rep})	0.51887452	1.02710518	1.02710518

- **Trazabilidad**

Se estableció a partir de la incertidumbre reportada por la norma ASTM D93-11 para cada material de referencia certificado (MRC). En este caso la incertidumbre estándar se calcula suponiendo una distribución triangular porque el valor nominal es más probable que los extremos. Se calcula como:

$$u(T_{traz}) = \left(\frac{\pm a}{\sqrt{6}} \right)$$

Los valores de incertidumbre estándar para la trazabilidad (u(T_{traz})) de cada material se muestran a continuación:

Tabla 3. Incertidumbre estándar por la trazabilidad.

MRC	U	u(T_{traz})
n-decano	2.3	0.94
n-tetradecano	4.8	1.96
n-hexadecano	5.9	2.41

Las incertidumbres asociadas a cada componente se combinan para obtener la incertidumbre estándar combinada (u_c) para cada patrón medido pero antes, cada incertidumbre se divide por su magnitud medida para hallar la incertidumbre estándar relativa (u_r); esto, con el fin de obtener la incertidumbre combinada en unidades de temperatura:

$$\frac{u_c(T)}{T_{MRC}} = \sqrt{\left(\frac{u(T_{PA})}{P_{MRC}}\right)^2 + \left(\frac{u(T_{TA})}{T_{MRC}}\right)^2 + \left(\frac{u(T_{rep})}{T_{MRC}}\right)^2 + \left(\frac{u(T_{traz})}{T \cdot R_{MRC}}\right)^2}$$

La incertidumbre estándar combinada ($u_c(T)$) junto con las demás componentes para cada material de referencia, son mostradas en la siguiente tabla:

Tabla 4. Incertidumbre estándar combinada para cada MRC.

MRC	n-decano	n-tetradecano	n-hexadecano
P_(MRC)	677.7	679.1	677.8
T_(MRC)	53.5	110	134
T.R_{MRC}	52.8	109.3	133.9
u(T_{PA})	0.076	0.076	0.076
u(T_{TA})	0.152	0.628	0.628
u(T_{rep})	0.51887	1.02710	1.02710
u(T_{traz})	1.15	2.4	2.95
u_c(T)	1.070	2.3109	2.6936

La incertidumbre expandida ($U(T)$) se obtiene multiplicando la incertidumbre estándar combinada ($u_c(T)$) para cada MRC, por un factor de cobertura (k) de 2:

$$U(T) = u_c(T) * k$$

La estimación de cada componente de incertidumbre (u_i), la incertidumbre combinada $u_c(T)$ y la incertidumbre expandida ($U(T)$), para cada material certificado se resume en la tabla 5.

Tabla 5. Incertidumbre expandida y demás componentes para cada MRC.

MRC	n-decano	n-tetradecano	n-hexadecano
$u(T_{PA})$	0.076	0.076	0.076
$u(T_{TA})$	0.152	0.628	0.628
$u(T_{rep})$	0.518	1.027	1.027
$u(T_{traz})$	0.94	1.96	2.41
$u_c(T)$	1.070	2.3109	2.6936
k	2	2	2
$U(T)$	2.1	4.6	5.4

ANEXO G INCERTIDUMBRES ESTÁNDAR DE PESOS ATÓMICOS.

Tabla Periódica – Incertidumbre Estándar de los Pesos Atómicos

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1 H 1,00794(7)																	2 He 4,002602(2)	
3 Li 6,941(2)	4 Be 9,012182(3)											5 B 10,811(7)	6 C 12,0107(8)	7 N 14,0064(7)	8 O 15,9994(3)	9 F 18,9984032(3)	10 Ne 20,1797(6)	
11 Na 22,989770(2)	12 Mg 24,3050(6)											13 Al 26,981538(2)	14 Si 28,0855(3)	15 P 30,973761(2)	16 S 32,065(5)	17 Cl 35,453(2)	18 Ar 39,948(1)	
19 K 39,0983(1)	20 Ca 40,078(4)	21 Sc 44,955910(3)	22 Ti 47,867(1)	23 V 50,9415(1)	24 Cr 51,9961(6)	25 Mn 54,938040(9)	26 Fe 55,845(2)	27 Co 58,933200(9)	28 Ni 58,6934(2)	29 Cu 63,546(3)	30 Zn 65,409(4)	31 Ga 69,723(1)	32 Ge 72,64(1)	33 As 74,92160(2)	34 Se 78,96(3)	35 Br 79,904(1)	36 Kr 83,798(2)	
37 Rb 85,4678(3)	38 Sr 87,62(1)	39 Y 88,90585(2)	40 Zr 91,224(2)	41 Nb 92,90638(2)	42 Mo 95,94(1)	43 Tc [98]	44 Ru 101,07(2)	45 Rh 102,90550(2)	46 Pd 106,42(1)	47 Ag 107,8682(2)	48 Cd 112,411(8)	49 In 114,818(3)	50 Sn 118,710(7)	51 Sb 121,760(1)	52 Te 127,60(3)	53 I 126,90447(3)	54 Xe 131,293(6)	
55 Cs 132,90545(2)	56 Ba 137,327(7)	57-70 (a)	71 Lu 174,967(1)	72 Hf 178,49(2)	73 Ta 180,9479(1)	74 W 183,84(1)	75 Re 186,207(1)	76 Os 190,23(3)	77 Ir 192,217(3)	78 Pt 195,078(2)	79 Au 196,96655(2)	80 Hg 200,59(2)	81 Tl 204,3833(2)	82 Pb 207,2(1)	83 Bi 208,98038(2)	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]
87 Fr [223]	88 Ra [226]	89-102 (b)	103 Lr [263]	104 Rf [261]	105 Db [262]	106 Sg [266]	107 Bh [264]	108 Hs [269]	109 Mt [268]	110 Uun [271]	111 Uuu [272]	112 Uub [285]	114 Uuq [289]					
			57 La 138,9055(2)	58 Ce 140,116(1)	59 Pr 140,90765(2)	60 Nd 144,24(3)	61 Pm [145]	62 Sm 150,36(3)	63 Eu 151,964(1)	64 Gd 157,25(3)	65 Tb 158,92534(2)	66 Dy 162,500(1)	67 Ho 164,93032(2)	68 Er 167,259(3)	69 Tm 168,93421(2)	70 Yb 173,04(3)		
			89 Ac [227]	90 Th 232,0381(1)	91 Pa 231,03588(2)	92 U 238,02891(3)	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]		

La incertidumbre estándar combinada en la masa molar de un compuesto puede ser determinada por la incertidumbre estándar en los pesos atómicos de sus elementos contribuyentes. La tabla de los pesos atómicos, incluyendo los estimados de incertidumbre, es publicada bianualmente por la IUPAC. Para cada elemento del compuesto, la incertidumbre estándar se determina por el tratamiento de los estimados de incertidumbre de la IUPAC, modelando los límites de una distribución rectangular.

En la tabla los estimados de incertidumbre en los pesos atómicos se indican a través del valor que aparece entre paréntesis, en determinada posición después de la coma. Por ejemplo, el hidrógeno posee un peso atómico de 1,00794 g·mol⁻¹ y un estimado de incertidumbre de 0,00007 g·mol⁻¹. En este caso la incertidumbre estándar se determina como:

$$u(x) = \frac{0,00007}{\sqrt{3}} = 0,0000404 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

FUENTES DE INFORMACION: EURACHEM, IUPAC.

ACTUALIZADO: SEPTIEMBRE DEL 2002.

Fuente. Consultores C.A

ANEXO H DENSIDADES DEL AGUA A DISTINTAS TEMPERATURAS

PROCEDIMIENTO PARA LA MEDICION DE RECIPIENTES VOLUMETRICOS

TABLA DE LA DENSIDAD (kg/m³) DEL AGUA LIBRE DE AIRE PARA 101 325 Pa COMO
FUNCION DE LA TEMPERATURA CELSIUS CON BASE EN LA ESCALA INTERNACIONAL DE
TEMPERATURA DE 1990 (I TS - 90)

t(°C)	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0	999,8396	999,8463	999,8528	999,8591	999,8653	999,8713	999,8771	999,8827	999,8882	999,8882
1	999,8986	999,9035	999,9082	999,9128	999,9172	999,9214	999,9254	999,9293	999,9330	999,9365
2	999,9399	999,9431	999,9461	999,9490	999,9516	999,9542	999,9565	999,9587	999,9607	999,9625
3	999,9642	999,9657	999,9671	999,9682	999,9693	999,9701	999,9708	999,9713	999,9717	999,9719
4	999,9720	999,9718	999,9716	999,9711	999,9705	999,9698	999,9689	999,9678	999,9665	999,9652
5	999,9637	999,9620	999,9602	999,9582	999,9560	999,9537	999,9513	999,9486	999,9459	999,9430
6	999,9399	999,9357	999,9333	999,9298	999,9261	999,9223	999,9184	999,9143	999,9100	999,9056
7	999,9011	999,8964	999,8915	999,8865	999,8814	999,8761	999,8707	999,8651	999,8594	999,8536
8	999,8476	999,8415	999,8352	999,8288	999,8222	999,8155	999,8087	999,8017	999,7945	999,7873
9	999,7799	999,7724	999,7647	999,7569	999,7490	999,7409	999,7327	999,7244	999,7159	999,7073
10	999,6985	999,6896	999,6806	999,6714	999,6622	999,6527	999,6432	999,6335	999,6237	999,6137
11	999,6037	999,5934	999,5831	999,5726	999,5620	999,5513	999,5405	999,5295	999,5184	999,5071
12	999,4958	999,4843	999,4726	999,4609	999,4490	999,4370	999,4249	999,4127	999,4003	999,3878
13	999,3752	999,3624	999,3495	999,3366	999,3234	999,3102	999,2968	999,2834	999,2698	999,2560
14	999,2422	999,2282	999,2141	999,1999	999,1856	999,1712	999,1566	999,1419	999,1271	999,1122
15	999,0972	999,0820	999,0667	999,0513	999,0358	999,0202	999,0045	998,9886	998,9726	998,9566
16	998,9404	998,9204	998,9076	998,8911	998,8744	998,8576	998,8407	998,8237	998,8065	998,7894
17	998,7721	998,7546	998,7371	998,7194	998,7016	998,6837	998,6657	998,6476	998,6293	998,6110
18	998,5928	998,5740	998,5553	998,5365	998,5177	998,4987	998,4796	998,4604	998,4410	998,4216
19	998,4021	998,3824	998,3627	998,3428	998,3229	998,3028	998,2826	998,2623	998,2419	998,2214
20	998,2008	998,1801	998,1593	998,1384	998,1174	998,0963	998,0751	998,0537	998,0323	998,0108
21	997,9891	997,9674	997,9455	997,9236	997,9015	997,8794	997,8571	997,8348	997,8123	997,7898
22	997,7671	997,7443	997,7215	997,6985	997,6755	997,6528	997,6300	997,6057	997,5822	997,5586
23	997,5350	997,5112	997,4874	997,4634	997,4394	997,4152	997,3910	997,3666	997,3422	997,3176
24	997,2930	997,2683	997,2434	997,2185	997,1935	997,1683	997,1431	997,1178	997,0924	997,0669
25	997,0413	997,0156	996,9898	996,9639	996,9379	996,9118	996,8857	996,8594	996,8330	996,8066
26	996,7800	996,7534	996,7267	996,6998	996,6729	996,6459	996,6188	996,5916	996,5643	996,5369
27	996,5095	996,4819	996,4542	996,4265	996,3988	996,3707	996,3427	996,3146	996,2864	996,2581
28	996,2297	996,2012	996,1726	996,1440	996,1152	996,0864	996,0574	996,0284	995,9993	995,9701
29	995,9408	995,9115	995,8820	995,8525	995,8228	995,7931	995,7633	995,7334	995,7034	995,6733
30	995,6431	995,6129	995,5826	995,5521	995,5216	995,4910	995,4603	995,4296	995,3987	995,3677
31	995,3367	995,3056	995,2744	995,2431	995,2117	995,1803	995,1487	995,1171	995,0854	995,0536
32	995,0217	994,9897	994,9577	994,9255	994,8933	994,8610	994,8286	994,7962	994,7636	994,7310
33	994,6983	994,6654	994,6325	994,5995	994,5665	994,5334	994,5002	994,4669	994,4335	994,4000
34	994,3695	994,3329	994,2992	994,2654	994,2315	994,1976	994,1636	994,1294	994,0952	994,0609
35	994,0266	993,9922	993,9576	993,9231	993,8884	993,8536	993,8188	993,7839	993,7489	993,7138
36	993,6787	993,6434	993,6081	993,5728	993,5373	993,5018	993,4661	993,4304	993,3947	993,3588
37	993,3229	993,2869	993,2508	993,2146	993,1784	993,1421	993,1057	993,0692	993,0327	992,9961
38	992,9594	992,9226	992,8857	992,8488	992,8118	992,7747	992,7375	992,7004	992,6631	992,6257
39	992,5882	992,5507	992,5131	992,4755	992,4377	992,3999	992,3620	992,3240	992,2860	992,2479

ANEXO I NORMAS Y GUÍAS DE REFERENCIA

Resolución N. 0062 del Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM).

El IDEAM como organismo de apoyo técnico y científico del Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial; define los estudios, investigaciones, inventarios y actividades de seguimiento y manejo de información que sirven al Ministerio para fundamentar la toma de decisiones en materia de política ambiental y suministra las bases para el establecimiento de las normas, disposiciones y regulaciones para el ordenamiento ambiental del territorio, el manejo, uso y aprovechamiento de los recursos naturales. ^[3]

Mediante la resolución N. 0062 de 2007, el IDEAM, adoptó los protocolos de muestreo y análisis de laboratorio para la caracterización de los residuos peligrosos en el país. De igual forma, estableció un periodo de transición para que los laboratorios implementaran los métodos de ensayo y de esta forma logaran su acreditación. A partir de esa fecha no se aceptan resultados de laboratorios que no cuentan con la debida acreditación.

Normas ASTM

ASTM International, anteriormente conocida como la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM), es un líder reconocido a nivel mundial en el desarrollo y entrega de las normas internacionales de consenso voluntario. Alrededor de 12.000 normas ASTM se utilizan en todo el mundo para mejorar la calidad de un producto, aumentar la seguridad, facilitar el acceso a los mercados y el comercio y fomentar la confianza de los consumidores. ^[23]

Varias de las normas ASTM sirvieron como base para el desarrollo del presente proyecto. Las normas ASTM D93-11, G31-72 y G1-03 son algunas de ellas.

Norma Internacional ISO/IEC 17025:2005

Esta Norma Internacional establece los requisitos generales para la competencia en la realización de ensayos o calibraciones. Facilita la cooperación entre los laboratorios y otros organismos y ayuda al intercambio de información y experiencia, así como a la armonización de normas y procedimientos. Es útil para los laboratorios cuando desarrollan los sistemas de gestión para sus actividades de la calidad, administrativas y técnicas.^[10]

La norma contiene todos los requisitos que los laboratorios de calibración y de ensayo deben cumplir en caso de que deseen demostrar que operan bajo un sistema de gestión de calidad, poseen una competencia técnica y son capaces de generar resultados técnicamente válidos.