

**ESTANDARIZACIÓN DE LOS MÉTODOS DE DUREZA TOTAL, CALCIO, MAGNESIO,
ALCALINIDAD TOTAL, CLORUROS Y SU CARACTERIZACIÓN EN AGUAS CRUDAS Y
TRATADAS EN EL ACUEDUCTO DE EMPIENDAMO E.S.P**

YESID HERNANDO SAMBONI VIDAL

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
UNIVERSIDAD DEL CAUCA**

POPAYÁN

2016

**ESTANDARIZACIÓN DE LOS MÉTODOS DE DUREZA TOTAL, CALCIO, MAGNESIO,
ALCALINIDAD TOTAL, CLORUROS Y SU CARACTERIZACIÓN EN AGUAS CRUDAS Y
TRATADAS EN EL ACUEDUCTO DE EMPIENDAMO E.S.P**

YESID HERNANDO SAMBONI VIDAL

Pasantía

Director M.Sc. JOSÉ ANTONIO GALLO CORREDOR

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
UNIVERSIDAD DEL CAUCA
POPAYÁN
2016**

Nota de Aceptación

Director _____

M.Sc. JOSE ANTONIO GALLO CORREDOR

Jurado _____

Dra. TANÍA MILENA GUTIERREZ VALENCIA

Jurado _____

M.Sc. CLARA INES HURTADO SÁNCHEZ

Fecha de sustentación: Popayán, 10 de octubre de 2016

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos a mi familia por su constante apoyo y comprensión

A todos profesores de la Universidad del Cauca quienes fueron los maestros y guías académicos que dedicaron su tiempo y esmero por enseñarme los conocimientos teóricos y prácticos que he adquirido durante mis estudios, además de sus múltiples enseñanzas para sobrellevar la vida cumpliendo todos los valores humanos, y reconociendo las virtudes de los demás, lo cual hizo de mí una mejor persona y seguramente me hará exitoso.

Al personal de empleados de la planta de tratamiento de agua potable de las empresas municipales de Piendamó Cauca, quienes me brindaron sus espacios de laboratorio y de la planta para poder desarrollar mi práctica profesional.

A la Universidad del Cauca por aportarme los conocimientos necesarios para mi carrera y hacer de mi un profesional en el área de Química.

A mis amigos y amistades personales quienes me brindaron consejos y orientaciones para mi futuro profesional.

LISTA DE TABLAS

	Páginas
Tabla 1. Características de principal influencia en la calidad del agua.....	75
Tabla 2. Características químicas que tienen reconocido efecto adverso en la salud humana.....	75
Tabla 3. Características químicas que tienen mayores consecuencias económicas indirectas sobre la salud humana.....	75
Tabla 4. Valores admisibles desde el punto de vista microbiológico.....	76
Tabla 5. Grupos de muestras utilizadas por día	76
Tabla 6. Criterios de calidad del método analítico.....	76
Tabla 7. Sitios de muestreo de la PTAP de EMPIENDAMO E.S.P.....	77
Tabla 8. Calibración de material volumétrico.....	77
Tabla 9. Curva de calibración de dureza total, cálcica y magnésica en 100 mL.....	78
Tabla 10. Curva de calibración de alcalinidad en 100 mL.....	78
Tabla 11. Curva de calibración de cloruros en 100 mL	78
Tabla 12. Resultados de la evaluación de la linealidad instrumental para determinar Dureza Total bajo condiciones de precisión intermedia	79
Tabla 13. Resultados de la prueba de normalidad Shapiro-Wilk para linealidad instrumental en Dureza Total, Cálcica, Magnésica, Alcalinidad Total y Cloruros en días diferentes	79
Tabla 14. Evaluación de la linealidad instrumental en la determinación de dureza total, cálcica, magnésica, alcalinidad y cloruros.....	79

Tabla 15. Resultados de la prueba Pearson para la regresión en la curva de calibración de dureza total, cálcica, magnésica, alcalinidad y cloruros.....	80
Tabla 16. Análisis de varianza (ANOVA de una vía) para la curva de calibración de Dureza Total, Cálcica, Magnésica, Alcalinidad Total y Cloruros	80
Tabla 17. Resultados de la prueba de normalidad Shapiro-Wilk en Dureza Total, Cálcica, Magnésica, Alcalinidad Total y Cloruros en días diferentes para muestras reales de agua.....	81
Tabla 18. Análisis de varianza (ANOVA de una vía) para muestras reales de Dureza Total, Cálcica, Magnésica, Alcalinidad Total y Cloruros durante 10 días.....	81
Tabla 19. Curvas de calibración bajo condiciones de repetibilidad en la determinación de dureza total.....	81
Tabla 20. Precisión instrumental en condiciones de repetitividad y precisión intermedia para Dureza Total, Cálcica, Magnésica, Alcalinidad y Cloruros.....	82
Tabla 21. Resultados de evaluación estadística a la regresión lineal de la pendiente e intercepto de Dureza Total.....	34
Tabla 22. Datos para hallar LDI, LOD y LOQ.....	37
Tabla 23. Exactitud y precisión del método para determinar dureza total.....	82
Tabla 24. Resultados de dureza total en muestras agua cruda expresados como ppm de CaCO ₃	39
Tabla 25. Resultados de dureza total en muestras agua tratada expresados como ppm de CaCO ₃	39
Tabla 26. Resultados de la evaluación de linealidad instrumental para determinar dureza cálcica bajo condiciones de precisión intermedia.....	83

Tabla 27. Resultados de evaluación estadística de regresión lineal de la pendiente y el intercepto de la prueba de Dureza Cálctica	43
Tabla 28. Curvas de calibración bajo condiciones de repetibilidad en la determinación de dureza cálcica.....	83
Tabla 29. Datos para hallar LDI, LOD y LOQ	45
Tabla 30. Exactitud y precisión del método para determinar dureza cálcica.....	84
Tabla 31. Resultados de dureza cálcica en muestras agua cruda expresados como ppm de CaCO ₃	47
Tabla 32. Resultados de dureza cálcica en muestras agua tratada expresados como ppm de CaCO ₃	47
Tabla 33. Resultados de la evaluación de linealidad instrumental para determinar dureza magnésica bajo condiciones de precisión intermedia.....	84
Tabla 34. Resultados de evaluación estadística de la regresión lineal a la pendiente y el intercepto de la prueba Dureza de Magnesio.....	51
Tabla 35. Curvas de calibración bajo condiciones de repetibilidad en la determinación de dureza magnésica	85
Tabla 36. Datos para hallar LDI, LOD y LOQ.....	53
Tabla 37. Exactitud y precisión del método para determinar dureza magnésica.....	85
Tabla 38. Resultados de dureza magnésica en muestras agua cruda expresados como ppm de CaCO ₃	55
Tabla 39. Resultados de dureza magnésica en muestras agua tratada expresados como ppm de CaCO ₃	55

Tabla 40. Resultados de la evaluación de linealidad instrumental para determinar alcalinidad bajo condiciones de precisión intermedia	86
Tabla 41. Resultados de evaluación estadística de la pendiente y el intercepto en las ecuaciones de regresión lineal en la prueba de alcalinidad.....	58
Tabla 42. Curvas de calibración bajo condiciones de repetibilidad en la determinación de alcalinidad.....	86
Tabla 43. Datos para hallar LDI, LOD y LOQ	61
Tabla 44. Exactitud y precisión del método para determinar alcalinidad total.....	86
Tabla 45. Resultados de alcalinidad en muestras agua tratada expresados como ppm de CaCO ₃	62
Tabla 46. Resultados de alcalinidad en muestras agua cruda expresados como ppm de CaCO ₃	63
Tabla 47. Resultados de la evaluación de linealidad instrumental para determinar cloruros bajo condiciones de precisión intermedia	87
Tabla 48. Resultados de evaluación estadística de la regresión lineal de la pendiente, coeficiente de correlación y el intercepto en la prueba de cloruros.....	67
Tabla 49. Curvas de calibración bajo condiciones de repetibilidad en la determinación de cloruros	87
Tabla 50. Resultados de LDI, LOD y LOQ	69
Tabla 51. Exactitud y precisión del método para determinar cloruros.....	87
Tabla 52. Resultados de cloruros en muestras agua tratada expresados como ppm de Cl ⁻	70

Tabla 53. Resultados de cloruros en muestras agua cruda expresados como ppm de Cl⁻
.....71

Tabla 54. Límites críticos obtenidos bajo condiciones de
repetibilidad.....88

Tabla 55. Resultados medios obtenidos de la caracterización de agua cruda y tratada...88

LISTA DE ANEXOS

	Páginas
Anexo 1. Parámetros que influyen en la calidad del agua	75
Anexo 2. Diseño experimental.....	76
Anexo 3. Proceso de estandarización.....	76
Anexo 4. Metodología.....	77
Anexo 5. Análisis estadístico de resultados.....	79
Anexo 6. Resumen de los límites críticos obtenidos para cloruros, alcalinidad, dureza total, cálcica y magnésica.....	88
Anexo 7. Resumen de los resultados obtenidos de la caracterización de agua cruda y tratada respecto a dureza total, calcio, magnesio, alcalinidad y cloruros.....	88

LISTA DE FIGURAS

	Páginas
Figura 1. Proceso de potabilización realizado frecuentemente en la planta de tratamiento municipal.....	20
Figura 2. Fotografías de los sitios de muestreo de la Planta de Tratamiento (PTAP) Municipal de Piendamó Cauca. (a): Tanque de almacenamiento de agua tratada No: 1, (b): Tanque de almacenamiento de agua tratada No: 2.....	21
Figura 3. Sitio de muestreo agua cruda bocatoma (tanque No. 3) de la Planta de Tratamiento Municipal de Piendamó Cauca.....	21
Figura 4. Linealidad instrumental para dureza total en los días 1, 2 y 3.....	33
Figura 5. Repetibilidad para Dureza Total en las muestras 1, 2 y 3.....	36
Figura 6. Resultados de la evaluación de la linealidad instrumental para determinar Dureza Cálcica bajo condiciones de precisión intermedia	41
Figura 7. Repetibilidad para dureza cálcica en las muestras 1, 2 y 3.....	44
Figura 8. Resultados de la evaluación de la linealidad instrumental para determinar dureza magnésica bajo condiciones de precisión intermedia	50
Figura 9. Repetibilidad para dureza magnésica en las muestras 1, 2 y 3.....	52
Figura 10. Resultados de la evaluación de la linealidad instrumental para determinar alcalinidad total bajo condiciones de precisión intermedia	57
Figura 11. Repetibilidad para alcalinidad en las muestras 1, 2 y 3.....	59
Figura 12. Resultados de la evaluación de la linealidad instrumental para determinar cloruros bajo condiciones de precisión intermedia.....	65
Figura 13. Repetibilidad para cloruros en las muestras 1, 2 y 3.....	67

Figura 14. Grafica de calibración de la probeta de 10 mL77

Lista de Acrónimos

ANOVA	Análisis de varianza
A	Intercepto
B	Pendiente
CV	Coefficiente de variación
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
Dd	Destilada y desionizada
DT	Dureza total
EDTA	Ácido etiléndiaminotetraacético
EMPIENDAMO E.S.P	Empresas municipales de Piendamó Cauca
gl	Grados de libertad
HAP	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
H0	Hipótesis nula
H1	Hipótesis alternativa
IDEAM	Instituto de estudios ambientales
ISO	International organization for standarization
IUPAC	Unión de química pura y aplicada
LDI	Límite de detección instrumental
LOD	Límite de detección del método
LOQ	Límite de cuantificación del método
mL	Mililitro
m.s.n.m	Metros sobre el nivel del mar
mg/L	Miligramos por litro
mprom	Promedio de las pendientes
Mín.	Mínimo
Máx.	Máximo
M	Molar
M MAX	Gradiente de pendiente máximo

M MIN	Gradiente de pendiente mínimo
NTC	Normas técnicas colombianas
P	Coefficiente de correlación de Pearson
pH	Potencial de hidrógeno
PM	Peso molecular
PAC	Policloruro de aluminio
PTAP	Planta de tratamiento de agua potable
ppm	Partes por millón
R	Coefficiente de correlación
R.A	Reactivo analítico
%E	Porcentaje de error
%E _{prom.}	Porcentaje de error promedio
SC	Suma de cuadrados
s	Desviación estándar
S _{inter}	Desviación estándar de los interceptos
S _a	Desviación estándar del intercepto
S _b	Desviación estándar de la pendiente
sblanco	Desviación estándar del blanco
Sig	Significancia
Std	Estándar
SC	Suma de cuadrados
UFC	Unidades formadoras de colonias
UNT	Unidades nefelométricas de turbiedad
UPC	Unidades platino cobalto
X _{prom}	Promedio de volumen gastado de titulante en una titulación
≤	Menor o igual
≥	Mayor o igual
<	Menor que
>	Mayor que

Título de la propuesta: ESTANDARIZACIÓN DE LOS MÉTODOS DE DUREZA TOTAL, CALCIO, MAGNESIO, ALCALINIDAD TOTAL, CLORUROS Y SU CARACTERIZACIÓN EN AGUAS CRUDAS Y TRATADAS EN EL ACUEDUCTO DE EMPIENDAMO E.S.P

Investigador principal: Yesid Hernando Samboní Vidal

Director: M.Sc. José Antonio Gallo Corredor

Grupo de Investigación: Química Analítica Ambiental

Lugar de ejecución: Laboratorio de la Planta de Tratamiento de Agua Potable del Acueducto Municipal de Piendamó Cauca (EMPIENDAMO E.S.P)

Duración del proyecto: Seis meses

Tipo del proyecto: Pasantía

Financiación: EMPIENDAMO E.S.P y Universidad del Cauca

Costo total del proyecto: 6.366.562 pesos

Descriptores: Implementación, estandarización, caracterización, dureza total, dureza cálcica, dureza magnésica, alcalinidad total, cloruros

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	7
1. INTRODUCCIÓN.....	7
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	8
3. OBJETIVOS.....	9
3.1 Objetivo general.....	9
Objetivos específicos.....	9
4. FUNDAMENTO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE.....	9
4.1 Ubicación geográfica del acueducto municipal de Piendamó-Cauca.....	10
4.2 Método volumétrico para la determinación de dureza total	10
4.2.1 Interferencias	12
4.2.2 Precauciones de la titulación	12
4.3 Método volumétrico para la determinación de alcalinidad total	12
4.3.1 Interferencias	13
4.4 Método volumétrico para la determinación de cloruros.....	13
4.4.1 Interferencias	13
4.5 Calidad del agua potable	13
4.6 Parámetros que influyen en la calidad del agua.....	14
4.7 Proceso de potabilización.....	14
4.7.1 Aireación.....	14
4.7.2 Mezcla Rápida.....	14
4.7.3 Floculación	15
4.7.4 Sedimentación.....	15

4.7.5 Filtración	15
4.7.6 Cloración.....	15
4.8 Proceso de estandarización	16
4.8.1 Precisión	16
4.8.2 Exactitud	16
4.8.3 Incertidumbre	17
4.8.4 Error de valores discretos (Ej).....	18
4.8.5 Sensibilidad	19
4.8.6 Selectividad	19
4.8.7 Límite de detección (LOD).....	19
4.8.8 Límite de cuantificación (LOQ).....	19
4.8.9 Límite de detección instrumental	19
5. METODOLOGÍA.....	20
5.1 Proceso de potabilización.....	20
5.2 Metodologías seleccionadas para estandarizar los parámetros.....	21
5.3 Proceso de Estandarización.....	22
5.3.1 Toma de muestras	22
5.3.2 Estandarización del sistema instrumental	23
5.3.3 Linealidad instrumental.....	23
5.3.4 Precisión instrumental.....	23
5.3.5 Límites críticos.....	23

5.3.6 Estandarización de las metodologías	24
5.4 Análisis de los métodos en aguas cruda y tratada.....	24
5.5 Diseño experimental.....	25
5.6 Procedimientos.....	25
5.6.1 Método volumétrico para la determinación de dureza total en agua potable.....	25
5.6.1.1 Recolección y almacenamiento de la muestra.....	25
5.6.1.2 Reactivos.....	25
5.6.1.3 Dureza Total.....	26
5.6.1.4 Dureza Cálcica.....	27
5.6.1.5 Dureza Magnésica.....	27
5.6.1.6 Cálculos.....	27
5.6.2 Método volumétrico para determinar alcalinidad.....	29
5.6.2.1 Reactivos.....	29
5.6.2.2 Procedimiento.....	29
5.6.2.3 Cálculos	30
5.6.3 Método volumétrico para determinar cloruros.....	30
5.6.3.1 Reactivos.....	30
5.6.3.2 Procedimiento.....	31
5.6.3.3 Cálculos.....	31
6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS.....	31
6.1 Implementación del método volumétrico complejométrico de dureza total en agua potable....	32
6.1.1 Estandarización del sistema instrumental.....	32
6.1.2 Linealidad instrumental.....	32

6.1.3	Precision instrumental.....	35
6.1.4	Límites críticos.....	37
6.1.5	Estandarización de la metodología para la determinación de dureza total en agua potable en muestras reales.....	38
6.1.5.1	Linealidad	38
6.1.5.2	Precisión y Exactitud	38
6.1.6	Caracterización de dureza total en muestras de agua cruda y tratada de la planta de tratamiento	38
6.2	Implementación de la volumetría complejométrica en la determinación de dureza cálcica en agua potable.....	41
6.2.1	Estandarización del sistema instrumental.....	41
6.2.2	Linealidad instrumental.....	41
6.2.3	Precisión instrumental.....	43
6.2.4	Límites críticos.....	45
6.2.5	Estandarización de la metodología para la determinación de dureza cálcica en agua potable en muestras reales	45
6.2.5.1	Linealidad	46
6.2.5.2	Precisión y Exactitud	46
6.2.6	Caracterización de dureza cálcica en muestras de agua cruda y tratada de la planta de tratamiento de agua potable de EMPIENDAMO E.S.P.....	46
6.3	Implementación de la volumetría complejométrica en la determinación de dureza de magnesio en agua potable.....	49
6.3.1	Estandarización del sistema instrumental.....	49

6.3.2 Linealidad Instrumental.....	49
6.3.3 Precisión Instrumental.....	52
6.3.4 Límites Críticos	53
6.3.5 Estandarización de la metodología para la determinación de dureza magésica en agua potable en muestras reales	54
6.3.5.1 Linealidad.....	54
6.3.5.2 Precisión y Exactitud.....	54
6.3.6 Caracterización de dureza magnésica en muestras de agua cruda y tratada de la planta de tratamiento de agua potable de EMPIENDAMO E.S.P.....	54
6.4 Implementación de la volumetría complejométrica en la determinación de alcalinidad total en agua potable.....	56
6.4.1 Estandarización del sistema instrumental	57
6.4.2 Linealidad Instrumental	57
6.4.3 Precisión Instrumental	59
6.4.4 Límites Críticos	60
6.4.5 Estandarización de la metodología para la determinación de alcalinidad en agua potable en muestras reales.....	61
6.4.5.1 Linealidad.....	61
6.4.5.2 Precisión y exactitud.....	61
6.4.6 Caracterización de alcalinidad total en muestras de agua cruda y tratada de la PTAP de EMPIENDAMO E.S.P.....	62
6.5 Implementación del método argentométrico volumétrico en la determinación de cloruros en agua potable.....	64

6.5.1 Estandarización del sistema instrumental.....	64
6.5.2 Linealidad Instrumental	65
6.5.3 Precisión Instrumental	67
6.5.4 Límites Críticos	69
6.5.5 Estandarización de la metodología para la determinación de cloruros en agua potable en muestras reales	69
6.5.5.1 Linealidad.....	69
6.5.5.2 Precisión y Exactitud.....	69
6.5.6 Caracterización de cloruros en muestras de agua cruda y tratada en la PTAP de Piendamó Cauca	70
7. CONCLUSIONES.....	73
8. RECOMENDACIONES	74
9 ANEXOS.....	75
10. BIBLIOGRAFÍA.....	89

RESUMEN

Se realizó la implementación de los métodos volumétricos de dureza total, cálcica, magnésica, cloruros y alcalinidad en el acueducto municipal de Piendamó Cauca, mediante la implementación de la estandarización del sistema instrumental y de las metodologías en donde se determinó la linealidad, precisión, exactitud y sensibilidad siendo evaluados en condiciones de repetibilidad tomando tres muestras en el mismo día para su posterior estandarización, y mediante precisión intermedia analizando muestras tomadas diariamente, lo cual se realizó en ambos casos empleando agua tratada para obtener una mejor confiabilidad, ya que en la planta de tratamiento se monitorea generalmente los parámetros de calidad principalmente en agua tratada. Los resultados promedios indican alta linealidad, reproducibilidad, sensibilidad, precisión, debido a que se obtuvieron coeficientes de correlación cercanos a 1 y coeficientes de variación $\geq 5\%$ indicando buena precisión en el proceso de estandarización ^[1] y $\%E \leq 10$ indicando buena exactitud para cada nivel de concentración en cada método. Para finalizar se realizó la caracterización de dichos métodos empleando tanto agua tratada como cruda, corroborándose en general, altos valores de coeficientes de variación al analizarse entre días ($> 5\%$) en condiciones de precisión intermedia indicando baja precisión. Bajos valores de CV fueron obtenidos al analizarse entre réplicas ($\leq 5\%$).

1. INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso natural destinado para fines residencial, comercial, industrial, rural, público, escolar, institucional, etc ^[1] siendo sus principales fuentes de nacimiento ríos, nevados, montañas, mares, las cuales se han deteriorado debido al uso inadecuado y la contaminación del medio ambiente.

La estandarización de metodologías permiten evaluar y contrastar resultados evaluándose su sensibilidad, confiabilidad, precisión y exactitud. Los métodos a estandarizar comprenden: La alcalinidad que es una concentración equivalente de base titulable determinada con una solución de ácido. Este parámetro se debe generalmente a la presencia de bicarbonato, carbonato e hidróxido y con menos frecuencia a borato, silicato y fosfatos. Además es importante su determinación para desarrollar ciertos procesos de tratamiento como ablandamiento y coagulación. Este parámetro actualmente se mide a las aguas en el laboratorio del acueducto municipal de Piendamó, pero no ha sido previamente estandarizado, por lo cual se aplicó dicho proceso en este

proyecto. También se estandarizó la dureza total que es la suma de durezas individuales debidas a los iones de calcio, magnesio, estroncio y bario en forma de carbonato o bicarbonato. Pero en la práctica corresponde únicamente con el contenido de calcio y magnesio del agua ^[2]. Éste parámetro no se ha determinado en el laboratorio del acueducto municipal de Piendamó Cauca, pero es importante para saber si se puede adicionar sustancias enalantes para regular el pH, pues un agua muy dura podría afectar las estructuras, tanques o tuberías al acumularse cal. Además se estandarizó cloruros, siendo el ion cloruro encontrado muy difundido en aguas naturales y es un indicador de contaminación debido a la acción del hombre. El acueducto municipal no ha realizado la determinación de dicho parámetro anteriormente por lo cual se implementó, además este ion en elevadas concentraciones afecta la salud humana siendo en algunos casos causante de cáncer y oxidar tuberías metálicas.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las plantas de tratamiento de agua potable deben controlar los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos del agua tratada. Además deben estandarizar y validar sus métodos de análisis, ensayos y pruebas de laboratorio para obtener una mejor confiabilidad, exactitud, precisión en los resultados logrando documentarlos adecuadamente, trabajar con manuales acondicionados a los resultados del laboratorio, guías aplicables a la operación de procedimientos según la normatividad que le rige logrando una mayor calidad en sus análisis de rutina. En el acueducto municipal de Piendamó se ha medido los parámetros fisicoquímicos de alcalinidad, pH, cloro residual, color, turbiedad y se realiza la prueba Jarras de manera continua diariamente para cumplir así lo estipulado por la resolución No. 2115 ^[3], pero no ha sido totalmente satisfactorio por tener los parámetros estadísticos y de calidad sin estandarizar, ya que cuando se requiere contrastar los resultados cuando hay visitas técnicas por delegados de la Superintendencia de Industria y Comercio o por Salud Pública Departamental o entes gubernamentales, con las contramuestras que toma el acueducto para ser analizadas en su laboratorio, no se tienen los resultados de precisión, exactitud, sensibilidad de los métodos, ni la calibración previa de sus materiales, lo cual es fundamental para justificar sus resultados de análisis. Además es necesario implementar todos los parámetros fisicoquímicos para tener un mejor control de la calidad del agua, por lo cual fue

indispensable la implementación de nuevos parámetros, para lograr una caracterización más completa del agua.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Estandarizar y evaluar los métodos de Cloruros, Alcalinidad, Dureza Total, Calcio y Magnesio en agua tratada e implementar dichos procesos analíticos como parámetros de calidad en el laboratorio del acueducto de EMPIENDAMO E.S.P.

3.2 Objetivos específicos

- Aplicación de dicha implementación en protocolos, manuales, etc., para los métodos de cloruros, alcalinidad, dureza total, de calcio y magnesio en el laboratorio del acueducto del municipio de Piendamó Cauca
- Asegurar la calidad y confiabilidad en los resultados obtenidos de alcalinidad total, cloruros, dureza total, calcio y magnesio del agua en dicho laboratorio.

4. FUNDAMENTO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

Actualmente la planta de tratamiento de las empresas municipales de Piendamó EMPIENDAMO E.S.P potabiliza el agua proveniente de la Quebrada Agua Vieja para beneficio público mediante monitoreo de algunos parámetros fisicoquímicos del agua tratada y cruda, se realiza toma de muestras cada hora por los operarios para el análisis y monitoreo del agua. Cotidianamente los operarios son rotados por turnos de ocho horas, mediante decisiones del coordinador de la planta quien planea las actividades. En el 2012 se alcanzó una cobertura del 96% con 3201 usuarios en Piendamó y 385 de Tunía. La empresa de EMPIENDAMO E.S.P desde el 1 de Junio de 1996 fue instituida de orden industrial y comercial del Estado, municipal con personería jurídica, patrimonio propio, autonomía administrativa y financiera. Además presta los servicios en acueducto, alcantarillado y aseo ^[4].

Anteriormente en el acueducto de EMPIENDAMO E.S.P no se ha realizado la evaluación y/o validación de sus parámetros fisicoquímicos realizados actualmente; tales como alcalinidad total, cloro residual, pH, color aparente y turbiedad, no cumpliéndose con el análisis de todos los

parámetros exigidos por la resolución 2115 de 2007 y Decreto 475 de 1998. Por ende se planteó implementar, estandarizar y caracterizar los parámetros fisicoquímicos de dureza total, calcio, magnesio, cloruros, alcalinidad total; iniciando con la aplicación de estándares de calidad dentro de su laboratorio, logrando un mejor control del tratamiento químico del agua.

El agua es la sustancia más abundante en los seres vivos, constituyendo el 70% o más del peso de la mayoría de organismos. Además las moléculas de agua y sus productos de ionización, H^+ y OH^- , influyen de manera profunda sobre la estructura, autoformación y propiedades de los componentes celulares. Las interacciones no covalentes responsables de la fuerza y especificidad de “reconocimiento” entre las biomoléculas están influidas de manera decisiva por las propiedades disolventes del agua, entre las que se incluye su capacidad para formar enlaces de hidrogeno consigo misma y con los solutos [6].

4.1 Ubicación geográfica del acueducto municipal de Piendamó-Cauca

El acueducto municipal de Piendamó Cauca ubicado en la cabecera municipal, procesa el agua proveniente de la Quebrada Agua Vieja, su bocatoma se ubica en una zona rural de Silvia Cauca (Usenda–Silvia) a 2290 m.s.n.m [5]. El agua presenta ligera sobre-saturación de oxígeno disuelto [7] según datos de la Corporación Autónoma Regional del Cauca CRC, lo cual se evidencia en casos extremos por la ausencia de vida acuática como los peces y plantas, ambientes ostiles con la ausencia de fotosíntesis, y acumulación de materia orgánica, por lo cual es necesaria una previa aireación del agua para que se de la oxidación y eliminación de la materia organica. A los 1750 m.s.n.m la concentración de oxígeno disuelto presenta un déficit del 10% probablemente ocasionada por la acumulación de materia orgánica en su trayecto. La captación del agua para surtir al acueducto municipal se encuentra ubicada en la parte baja de la Quebrada, lo cual implica un tratamiento que permita obtener características óptimas para su uso doméstico.

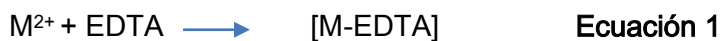
4.2 Método volumétrico para la determinación de dureza total

Originalmente, la dureza del agua se entiende que es una medida de la capacidad del agua para precipitar jabón. El jabón se precipita principalmente por los iones de calcio y magnesio presentes. Otros cationes polivalentes también pueden precipitar el jabón, pero son a menudo formas complejas que con frecuencia pertenecen a constituyentes orgánicos, y su papel en la dureza del

agua puede ser mínimo y difícil de definir. De igual forma, la dureza total se define como la suma de las concentraciones del calcio y magnesio, se expresan como ppm de carbonato de calcio. Cuando la dureza es numéricamente mayor que la suma de la alcalinidad de carbonato y bicarbonato, esa cantidad de dureza equivalente a la alcalinidad total se llama "dureza de carbonatos"; la cantidad de dureza en exceso se llama "dureza no carbonatada". La dureza puede variar desde cero hasta cientos de ppm o miligramos por litro, dependiendo de la fuente y el tratamiento al que es sometida.

El indicador utilizado para la determinación de dureza total del agua debida al calcio y al magnesio, fue el negro de eriocromo T. Este indicador es triprótico y existe inicialmente como anión divalente de color azul HIn^{2-} a pH 10. A la muestra se le adicionó solución buffer o reguladora de pH $10 \pm 0,1$, previamente se realizó la calibración del potenciómetro. No puede incrementarse el pH de este valor, por cuanto precipitan el CaCO_3 o el Mg(OH)_2 , además porque el indicador cambia de color a pH elevado, obteniéndose In^{3-} de color naranja.

El EDTA o sus sales forman un complejo de quelato soluble al añadirse a las soluciones de algunos cationes metálicos tal como se indica en la Ecuación 1.



El uso exitoso del EDTA para determinar la dureza depende de que se tenga un indicador que muestre el momento en que el EDTA se encuentre en exceso, o en que todos los iones que causan la dureza hayan formado complejos. Si a una solución acuosa que contenga iones calcio y magnesio a pH $10,0 \pm 0,1$ se añade una pequeña cantidad de negro de eriocromo T, la solución toma un color rojo vino, como lo indica la Ecuación 2.



Vino tinto

Durante la titulación con EDTA, todos los iones que producen dureza forman complejos de acuerdo con la ecuación 2. Para finalizar, el EDTA rompe el complejo vino tinto (metal-negro de eriocromo T) para formar un complejo más estable con los iones que producen dureza. Esto hace que se libere el indicador y el color vino tinto cambia a un azul que indica el final de la titulación.

La nitidez del punto final aumenta con los incrementos de pH. Sin embargo éste no puede aumentar indefinidamente debido al peligro de precipitación de carbonato de calcio (CaCO_3) o hidróxido de magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y porque la tinción cambia de color a pH alto. Se fijó un límite de cinco minutos para la titulación, a fin de reducir al mínimo la tendencia a la precipitación de CaCO_3 .

4.2.1 Interferencias: Algunos iones metálicos interfieren al causar la decoloración, indistintos puntos finales o el consumo estequiométrico de EDTA. Se pueden reducir estas interferencias adicionando algunos inhibidores antes de la titulación. Cuando se tienen concentraciones muy altas de metales pesados, el calcio y el magnesio se determinan por métodos diferentes al EDTA. Igualmente material suspendido o materia orgánica coloidal también puede interferir con el punto final. Esta interferencia se puede eliminar por evaporación de la muestra a sequedad en un baño de vapor y calefacción en una mufla horno a $550\text{ }^\circ\text{C}$ hasta que la materia orgánica se oxida completamente. Se disolvió el residuo en 20 mL ácido clorhídrico 1 N (HCl), se neutralizó a pH $7,0 \pm 0,1$ con hidróxido de sodio 1 N (NaOH), y aforó a 50 mL con agua destilada; enfriar a temperatura ambiente y se continuó de acuerdo a lo realizado generalmente en el procedimiento.

4.2.2 Precauciones de la titulación: Las titulaciones se deben realizar a temperatura ambiente. El cambio del color se hace demasiado lento a medida que la muestra se aproxima a la temperatura de congelación. La descomposición del indicador se convierte en un problema cuando se emplea agua caliente, es por eso que ésta no debe superar los 80°C . También el pH especificado puede producir un ambiente que cause precipitación de CaCO_3 . Por ello es importante realizar la titulación en cinco minutos como tiempo máximo.

4.3 Método volumétrico para la determinación de alcalinidad total

La alcalinidad del agua es su capacidad para neutralizar ácidos y es la suma de todas las bases titulables. Por lo general se debe fundamentalmente a su contenido de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos, aunque otras sales o bases también contribuyen a la alcalinidad. Su valor puede variar significativamente con el pH del punto final. La muestra se valora con una solución estandarizada de ácido fuerte hasta pH 8,3 y 4-5. Estos puntos finales determinados visualmente mediante indicadores adecuados, son los puntos de equivalencia seleccionados para la determinación de los tres componentes fundamentales. Con el indicador de fenolftaleína, el pH 8,3 está próximo al punto de equivalencia para las concentraciones de carbonato y dióxido de carbono y representa la valoración de todo el hidróxido y la mitad del carbonato, mientras que el pH inferior (4-5) está

próximo al punto de equivalencia para el ión hidrógeno y el bicarbonato y permite determinar la alcalinidad total.

4.3.1 Interferencias: Al igual que para la acidez, durante la toma de muestras, el almacenaje e incluso la valoración, pueden perderse o ganarse gases disueltos que contribuyen a la alcalinidad. Fue conveniente reducir al mínimo estos efectos, titulando inmediatamente después de abrir el recipiente, evitando agitación o mezcla vigorosa y no dejando que alcance una temperatura superior a la de recolección.

En muestras fuertemente coloreadas o turbias puede enmascarse el cambio de color en el punto final y es recomendado el método potenciométrico. El cloro residual puede bloquear el indicador, por lo que debe eliminarse añadiendo tiosulfato de sodio previo a la valoración. La interferencia de carbonatos asociados a la materia en suspensión, es reducible por filtración previa a la valoración.

4.4 Método volumétrico para la determinación de cloruros

Se busca determinar la concentración de iones cloruros de una muestra de agua. El ion cloruro es uno de los principales aniones de las aguas, incluidas las aguas negras. En concentraciones altas, el cloruro puede impartir al agua un sabor salino. Existen varios métodos para su determinación y de ellos, el argentométrico es aconsejado para aguas relativamente claras con concentraciones de Cl^- de 5 ppm o mayores y donde 0,15 a 10 mg del anión estén presentes en la porción valorada. En una solución neutra o ligeramente alcalina, el cromato de potasio puede indicar el punto final de la valoración de cloruros con nitrato de plata. Se produce la precipitación cuantitativa de cloruro de plata y posteriormente, la de cromato de plata de color rojo ladrillo.

4.4.1 Interferencias: A las concentraciones normalmente encontradas en agua potable, no interfieren otras sustancias. Bromuros, yoduros y cianuros ocasionan una interferencia positiva al valorarse como equivalentes a cloruros. Ortofosfato en concentraciones superiores a 25 ppm precipita como fosfato de plata y el hierro por encima de 10 ppm enmascara el punto final.

4.5 Calidad del agua potable

El agua potable debe reunir los requisitos organolépticos, físicos, químicos y microbiológicos indicados en las tablas 1, 2, 3 para ser consumida por la población humana sin producir efectos adversos a su salud según se establece en el Decreto 475 de marzo 10 de 1998, expedido por el Ministerio de Salud o en su defecto, el que lo reemplace, e indica el número mínimo de muestras que serán las que establecen los artículos 20, 21, 22 y 27 del citado Decreto [8]. La calidad del

agua no debe deteriorarse ni salirse de los límites establecidos durante el periodo de tiempo para el cual se diseñó el sistema de abastecimiento por lo cual se debe llevar un monitoreo continuo en la planta de tratamiento y en sus canales de distribución, hidrantes o pilas diseñadas para recoger muestras, o en acometidas escogidas aleatoriamente.

4.6 Parámetros que influyen en la calidad del agua

Las características de principal influencia en la calidad del agua según la resolución 2115 de 2007 son el color aparente, olor, sabor y turbiedad; cuyos valores máximos admisibles se indican en la tabla 1 (ver anexo 1).

Además existen algunas sustancias que podría contener el agua con reconocidos efectos adversos sobre la salud humana los cuales se indican en la tabla 2 (ver anexo 1).

También la resolución 2115 establece como sustancias químicas de influencia directa o indirecta sobre la salud humana y económica para los acueductos, ciertos elementos cuyos máximos valores permitidos se indican en la tabla 3 (ver anexo 1).

El agua para consumo humano debe cumplir con los siguientes valores admisibles desde el punto de vista microbiológico indicados en la tabla 4 (ver anexo 1).

4.7 Proceso de potabilización

Las secuencias de la potabilización del agua implican los siguientes procesos:

4.7.1 Aireación: Proceso donde el agua es sometida a contacto directo con el aire cuyas funciones más importantes son:

- Transferir oxígeno al agua para aumentar el oxígeno disuelto
- Disminuir la concentración de H_2S
- Disminuir la concentración de CO_2
- Remover gases como amoníaco, cloro y metano
- Remover compuestos orgánicos volátiles
- Remover sustancias volátiles que generan olores y sabores

4.7.2 Mezcla Rápida: Operación que permite dispersar diferentes sustancias químicas y gases. La función principal es dispersar rápida y uniformemente el coagulante que generalmente es sulfato

de aluminio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ a través de todo el flujo de agua para aclararla. La mezcla rápida se puede lograr mediante turbulencia provocada por medios hidráulicos o mecánicos, como canaletas, canales hidráulicos, vertederos rectangulares, tuberías de succión, rejillas difusoras, chorros químicos y tanques con equipos de mezcla rápida [9].

4.7.3 Floculación: Se refiere a la aglomeración de partículas coaguladas en partículas floculentas, donde una vez desestabilizados los coloides, ocurre una mezcla lenta de las partículas para incrementar las uniones al colisionar entre ellas sin romperse los agregados preformados. Al igual que la coagulación, la floculación está influenciada por fuerzas físicas y químicas tales como la carga eléctrica de las partículas, la capacidad de intercambio, el tamaño y la concentración del floc, la temperatura del agua, el pH y la concentración de los electrolitos. El floculador debe ser un tanque con una velocidad media de mezcla suave y lenta, cuyo tiempo de retención es relativamente prolongado.

4.7.4 Sedimentación: Se refiere a la operación en la cual se remueven las partículas sólidas de una suspensión por gravedad, en algunos casos se denomina clarificación o espesamiento. Existen dos formas de sedimentación usadas; una simple, otra después de coagulación y floculación después del ablandamiento. La primera se emplea para reducir la carga de sólidos sedimentados antes de la coagulación. La sedimentación después de la adición de coagulantes y de la floculación se usa para remover los sólidos sedimentados que han sido producidos por el tratamiento químico.

4.7.5 Filtración: La producción de agua clara y cristalina requiere del proceso de filtración, ya que aunque cerca del 90% de la turbiedad y el color son removidos por la coagulación y la sedimentación una cierta cantidad de floc pasa al tanque de sedimentación siendo requerida su remoción. Por esta razón se emplea filtración por medios porosos, como son arena ó arena y antracita. En la purificación se remueve el material suspendido, medido en la práctica como turbiedad, compuesto de floc, suelo, metales oxidados y microorganismos. La remoción de éstos últimos es muy importante ya que muchos de ellos son resistentes a la desinfección siendo algunos removibles mediante la filtración.

4.7.6 Cloración: Proceso a través del cual se adiciona cloro al agua en forma líquida o gaseosa, con el fin de eliminar los microorganismos que hallan logrado pasar por el proceso de filtración mejorando la calidad del agua. Se adiciona cal para que evite el efecto del daño a tuberías metálicas por cloro.

Una operación exitosa del proceso de cloración requiere:

- Control eficiente, continuo y exacto de la dosificación
- Manejo seguro en todo momento del compuesto y de los equipos utilizados para su aplicación
- Suministro adecuado y permanente del agente oxidante
- Mezcla completa y continua del cloro con toda el agua a tratar ^[9]

4.8 Proceso de estandarización: La estandarización de un método analítico es la verificación y documentación de validez, es decir adecuarse a ciertos requisitos previamente establecidos que definen los parámetros o criterios de calidad que debe poseer el método a utilizar para resolver el problema analítico en particular. La tabla 5 (ver anexo 2) muestra los criterios de calidad para un método analítico, ya sea estadístico o operativo/económico.

4.8.1 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). Otra forma de expresar la precisión es la Desviación Estándar Relativa o Coeficiente de Variación (CV), que se indica en la ecuación 3.

$$\%CV = \frac{s \times 100}{X_{prom.}}$$

Ecuación 3

s: desviación estándar

X_{prom.}: Volumen de titulante promedio

4.8.2 Exactitud: Proximidad entre el valor medio obtenido de un conjunto de resultados y el valor de referencia aceptado ^[9]; normalmente se expresa en términos de error. Se tendrán como referencia los patrones preparados en el laboratorio, o al menos un patrón externo certificado. La concentración de estos patrones deberá estar localizada dentro del rango de aplicación del método. La exactitud expresada como el porcentaje de error, se calcula por la ecuación 4 ^[10].

$$\% \text{ Error} = \frac{X_{teórico} - X_{exp.}}{X_{teórico}} \times 100$$

Ecuación 4

X_{teórico}: Valor teórico

X_{exp.}: Valor experimental

4.8.3 Incertidumbre: Una estimación asociada a un resultado que caracteriza los intervalos de confianza a un nivel de confiabilidad. En general, la incertidumbre esta dada por los errores sistematicos y aleatorios presentes en el ensayo analítico.

En el caso de una medida obtenida indirectamente, es decir donde dicha magnitud se alcanza mediante la aplicación de una fórmula o expresión a un conjunto de medidas directas (variables independientes o datos), que las relacionan con la magnitud problema, esta fórmula ha de servirnos para obtener el error de dicha magnitud. Como ocurrió en nuestro caso durante la preparación de los estándares patrón a partir de las soluciones madre patrón preparadas, a las cuales fue necesario determinar su error para cada método y incluirlo en la determinación del error final de cada estándar patrón preparado en cada nivel de concentración de las curvas de calibración [11]. Lo anterior se determino mediante las derivadas parciales de la expresión para la determinación de la concentración de los patrones estándar, donde inicialmente se determinó los errores para la concentración de las soluciones madre de cada método a partir de la ecuación 7, obtenida al realizar el diferencial total de la concentración de la solución madre patrón C_p (ppm), en función de las variables del peso en miligramos P (mg) y el volumen en litros V (L) cuyas expresiones estan indicadas en la ecuación 5 y 6:

$$C_p(\text{ppm}) = \frac{P(\text{mg})}{V(\text{L})} \quad \text{Ecuación 5}$$

$$\Delta C_p = \left| \frac{\partial C_p}{\partial P} \right| \Delta P + \left| \frac{\partial C_p}{\partial V} \right| \Delta V \quad \text{Ecuación 6}$$

$$\Delta C_p = \left| \frac{1}{V} \right| \Delta P + \left| \frac{-P}{V^2} \right| \Delta V \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde:

C_p (ppm): Concentración solución madre patrón expresado en partes por millón (ppm)

P (mg): Peso expresado en miligramos

V (L): Volumen total expresado en litros

ΔC_p : Error o incertidumbre de la concentración de la solución madre

ΔP : Error absoluto del peso expresado en miligramos

ΔV : Error absoluto del volumen expresado en litros

Luego de realizar los cálculos a la expresión obtenida anteriormente, se procedió a determinar también por derivadas parciales el error de cada uno de los patrones estándar de cada nivel de concentración a partir de las ecuación 10, obtenida a partir del diferencial total de la concentración de las soluciones patrón preparadas a partir de la solución madre para cada nivel de concentración C_d , lo cual se indica en las ecuaciones 8, 9 y 10:

$$C_d = \frac{V_p \times C_p}{V_d} \quad \text{Ecuación 8}$$

$$\Delta C_d = \left| \frac{\partial C_d}{\partial V_p} \right| \Delta V_p + \left| \frac{\partial C_d}{\partial C_p} \right| \Delta C_p + \left| \frac{\partial C_d}{\partial V_d} \right| \Delta V_d \quad \text{Ecuación 9}$$

$$\Delta C_d = \left| \frac{C_p}{V_d} \right| \Delta V_p + \left| \frac{V_p}{V_d} \right| \Delta C_p + \left| \frac{-V_p \times C_p}{V_d^2} \right| \Delta V_d \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde:

C_d : Concentración de las soluciones patrón preparadas a partir de la solución madre para cada nivel de concentración

ΔC_d : Error de la concentración de las soluciones patrón para cada nivel de concentración

V_p : Volumen de la solución madre patrón calculada para cada nivel de concentración

C_p : Concentración de la solución madre patrón

ΔV_p : Error de volumen determinado de la calibración de la bureta graduada de 10 mL

ΔC_p : Error de la solución madre patrón

Tras realizar los calculos numéricos se determinó finalmente el error de la concentración de las soluciones patrón, preparadas a partir de la solución madre para cada nivel de concentración, con los cuales se realizo las curvas de calibración.

4.8.4 Error de valores discretos (E_j): Para cada carga de prueba el error de indicación se calcula mediante la formula de calibración indicada en la ecuación 11:

$$E_j = I_j - m_{ref} \quad \text{Ecuación 11}$$

I_j = La indicación, es el promedio de más de una lectura

m_{ref} = Es la pesa de referencia o "valor verdadero" de la carga

4.8.5 Sensibilidad: Es una medida del factor de respuesta del instrumento como una función de la concentración. Normalmente se mide como la pendiente de la curva de calibración. Como valor se puede reportar el promedio para las curvas obtenidas en los ensayos de estandarización y en la medición de muestras, indicando su desviación estándar. También los límites de detección y cuantificación parte de la sensibilidad.

4.8.6 Selectividad: Capacidad de un método analítico para originar resultados que dependan de forma exclusiva del analito, para su identificación y/o cuantificación.

4.8.7 Límite de detección (LOD): Se refiere a la mínima concentración de analito que se puede detectar para un nivel de confianza dado, mediante la aplicación de un método de análisis. Tal como se expresa en la ecuación 12.

$$LOD = \frac{3s_{blanco}}{m_{promedio}} \quad \text{Ecuación 12}$$

s_{blanco} : Desviación estándar del blanco, corresponde a la desviación estándar de los interceptos (eje y) hallados gráficamente en la curva de calibración para obtener un valor real del blanco.

$m_{promedio}$: Promedio de las pendientes de las curvas de calibración

4.8.8 Límite de cuantificación (LOQ): Indica la mínima concentración de analito con que se puede realizar medidas precisas. El cual se expresa en la ecuación 13.

$$LOQ = \frac{10s_{blanco}}{m_{promedio}} \quad \text{Ecuación 13}$$

4.8.9 Límite de detección instrumental: Concentración de analito, que produce una señal superior a cinco veces la relación señal/ruido del instrumento; se ha establecido en 1,645 veces el valor de s de los análisis de blancos. Resulta muy útil para valorar la concentración de analito o la cantidad de un extracto necesaria para producir una señal que permita calcular un LDI estimado. Dicha expresión se indica en la ecuación 14.

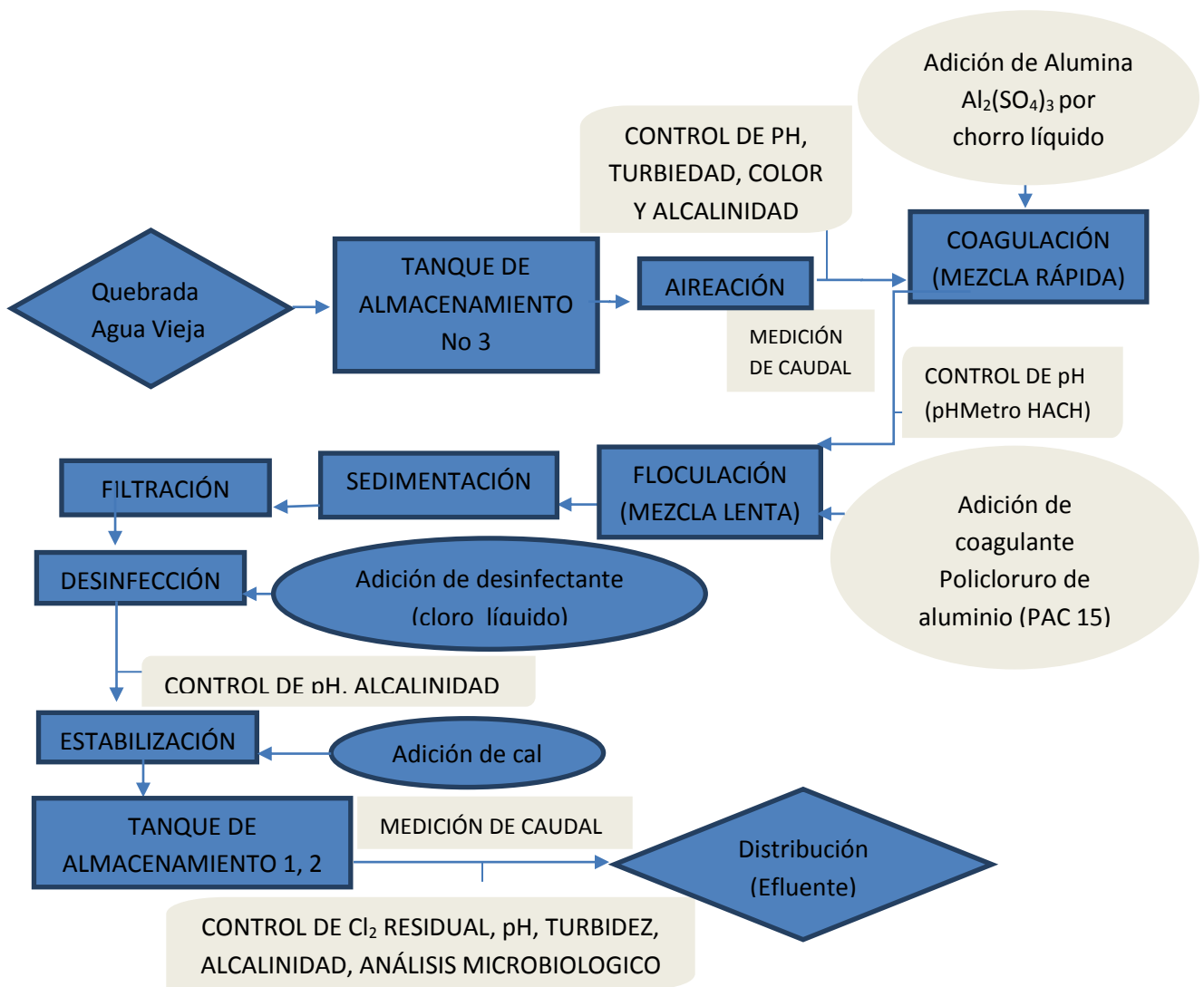
$$LDI = 1,645 \times s_{blanco} \quad \text{Ecuación 14}$$

5. METODOLOGÍA

5.1 Proceso de potabilización

La figura 1 indica el proceso general de potabilización realizado en el acueducto municipal de Piendamó Cauca, a partir del cual se decidió plantear la propuesta para implementar el proceso de estandarización de los métodos: dureza total, calcica, magnesica, alcalinidad total, cloruros y su caracterización en aguas crudas y tratadas, incluyendo nuevos parámetros de medida tales como cloruros que anteriormente no se consideraban, además de estandarizar algunos ya existentes.

Figura 1. Proceso de potabilización realizado frecuentemente en la planta de tratamiento municipal



Fuente. Elaboración propia. (Noviembre de 2000). RAS 2000

5.2 Metodologías seleccionadas para estandarizar los parámetros

Se tomarán por triplicado cada una de las muestras durante 5 días para un total de 15 muestras, tomando como punto de muestreo los tanques donde llega el agua cruda (tanque No. 3) y los tanques No. 1 y No. 2 de almacenamiento para la salida de agua al municipio de Piendamó (agua tratada); los cuales se indican en las figuras 2 y 3.



a)



b)

Figura 2. Fotografías de los sitios de muestreo de la Planta de Tratamiento (PTAP) Municipal de Piendamó Cauca. (a): Tanque de almacenamiento de agua tratada No: 1, (b): Tanque de almacenamiento de agua tratada No: 2.



Figura 3. Sitio de muestreo agua cruda bocatoma (tanque No. 3) de la Planta de Tratamiento Municipal de Piendamó Cauca

Las muestras analizadas en el laboratorio corresponderán al agua tratada o potable, el agua cruda se utiliza solo como control. Se coleccionarán las muestras en frascos plásticos o de vidrio de borosilicato.

En la tabla 7 (ver anexo 4) se detalla específicamente donde se tomaron las muestras. El agua cruda se utilizó como control para ver los cambios después del tratamiento.

Teniendo en cuenta los equipos, materiales y reactivos presentes en el laboratorio del acueducto municipal de Piendamó Cauca, y según la necesidad de aplicar calidad al laboratorio e implementar nuevas metodologías estandarizadas, se seleccionó los métodos de dureza total, calcio, magnesio, alcalinidad total y cloruros para estandarizar; donde se empleó los métodos volumétricos, según los procedimientos propuestos en los “Métodos Estándar para el Análisis de Aguas y Aguas Residuales” parte 1000-6000 [12].

5.3 Proceso de Estandarización

Se estandarizaron los siguientes parámetros durante el desarrollo del proyecto: Dureza total, calcio, magnesio, alcalinidad total y cloruros en la planta de tratamiento de agua potable de las empresas municipales de Piendamó (EMPIENDAMO E.S.P). Previamente al proceso de estandarización se realizó el montaje para aplicar el método verificando un buen funcionamiento de los materiales mediante su calibración indicados en la tabla 9 (ver anexo 4), estandarización y/o preparación de los reactivos y estándares. La linealidad fue directamente proporcional a la concentración de analito en los intervalos de concentración establecidos todos los métodos a analizar. Se evaluó la linealidad o respuesta al método analítico empleado, a partir de la aplicación de pruebas paramétricas o no paramétricas según su normalidad, tales como la prueba Pearson y ANOVA de una vía al coeficiente de regresión, pendientes, interceptos. También se determinó los límites críticos de dichos métodos cuando estos se analizaron por curva de calibración. Finalmente se realizó la caracterización de aguas crudas y tratadas a partir de dichos métodos estableciendo sus parámetros estadísticos de desviación estándar, coeficiente de variación y suma de cuadrados. La estandarización comprendió los siguientes pasos:

5.3.1 Toma de muestras: Se empleó un diseño experimental completamente aleatorio con tres puntos de muestreo (tanques No. 1 y No. 2 de almacenamiento de agua tratada y el tanque No. 3 de agua de la bocatoma-cruda), tomándose tres muestras en uno de los puntos de agua tratada el mismo día y a la misma hora para su análisis de repetibilidad. Luego por tres días se realizó los muestreos, tomando tres muestras en uno de los puntos de muestreo de agua tratada para el análisis de precisión intermedia realizado al agua tratada, para un total de 12 muestras que se coleccionaron en frascos plásticos o de vidrio de borosilicato de 1 y 3 L para cada muestra. La caracterización de dichos métodos en la planta de tratamiento consistió en tomar muestras por 10 días (2 semanas), tanto de agua cruda y tratada para analizar su comportamiento temporal, y determinar los parámetros implementados mediante su estandarización estadística, coleccionando y

marcando las muestras con fecha, hora y punto de muestreo, para un total de 10 muestras de agua tratada y 10 muestras de agua cruda.

5.3.2 Estandarización del sistema instrumental: Se definió inicialmente los parámetros analíticos: precisión, exactitud, linealidad, límites críticos y sensibilidad para evaluar la eficiencia del método bajo condiciones de reproducibilidad (muestras tomadas y analizadas en días diferentes). Los siguientes valores de concentración fueron elegidos para realizar las curvas de calibración: para Alcalinidad Total, donde debido a que dicho parámetro no sobrepasa los 100 ppm de CaCO_3 en épocas de verano o invierno, además dicho valor es el máximo permisible por la normas, se tomaron 8 niveles de concentración comprendidos entre 5 y 100 ppm de CaCO_3 ; para estandarizar Dureza, Calcio y Magnesio se tomarán 11 niveles de concentración para cada uno comprendidos entre 5 y 300 ppm de CaCO_3 y para Cloruros se prepararán 7 niveles de concentración comprendidos entre 25 y 250 ppm de Cl^- . Dichos niveles fueron elegidos de acuerdo a los lineamientos del IDEAM ^[9, 12]. La concentración de estos patrones de concentración conocida para cada nivel deberá estar localizada dentro del rango de aplicación del método, dichos rangos propuestos se eligieron de acuerdo a los resultados de investigaciones anteriores ^[13].

El sistema instrumental consistió de dos buretas marca Brand con precisión de 0,05 mL, además fueron verificadas y calibradas según la ecuación 3, cuyos resultados se indican en la tabla 9 (ver anexo 4).

5.3.3 Linealidad instrumental: Se evaluó con los mismos niveles de concentración mencionados en el numeral anterior durante 3 días diferentes, preparándose una curva de calibración por día para todos los parámetros (igualmente en condiciones de reproducibilidad).

5.3.4 Precisión instrumental: Fue evaluada bajo condiciones de repetitividad (se tomó la muestra y analizó el mismo día) y precisión intermedia (días diferentes) para los mismos niveles de concentración mencionados en el numeral 5.3.2.

5.3.5 Límites críticos: También se determinó los límites de detección y cuantificación teóricamente aplicando el método sugerido por la IUPAC ^[12, 14] según las ecuaciones 12, 13 y 14, donde se preparo 3 curvas de calibración con los mismos niveles de concentración indicados en el numeral 5.3.2, preparando patrones estándar para cada nivel de concentración por triplicado a partir de las soluciones madre para cada método a evaluar bajo condiciones de repetitividad. Los datos del valor del blanco, corresponde al valor de los interceptos en los ejes y (cuando el eje x vale cero).

5.3.6 Estandarización de las metodologías: Consistió en la implementación de los métodos de alcalinidad, cloruros, dureza total, cálcica y cloruros mediante la evaluación bajo condiciones de repetibilidad y precisión intermedia en el tiempo (entre días) por métodos volumétricos para los parámetros de: alcalinidad, empleando el método titulométrico usando como indicadores fenolftaleína y naranja de metilo; cloruros, aplicando el método de Mohr ó Argentométrico usándose como titulante nitrato de plata AgNO_3 0,0141 N; para Dureza total o de Calcio y Magnesio se empleó el método de titulación con EDTA 0,01 M estandarizado. Se realizó en cada método las curvas de calibración respectivas por adición estándar de patrón. Los estándares o soluciones madre que se utilizaron para preparar las soluciones patrón de cada nivel de concentración fueron: solución estándar de carbonato de sodio Na_2CO_3 0,02 N para estandarizar alcalinidad, estándar de 12500 ppm de Cl⁻ para estandarizar cloruros y estándar de 1000 ppm de CaCO_3 para estandarizar dureza total, de calcio y magnesio. Lo anterior se desarrolló según los “Métodos Estándar para el Análisis de Aguas y Aguas Residuales” parte 1000-5000 del método C [12,15] y para desarrollar lo indicado en el numeral 5.3.2 se aplicó un tratamiento estadístico consistente de pruebas paramétricos y/o no paramétricas dependiendo de la normalidad, utilizando paquetes estadísticos como Minitab Versión 15 (2007) de la compañía Minitab Inc. y SPSS Statistics Versión 23 (2015) de la compañía IBM.

5.4 Análisis de los métodos en aguas cruda y tratada

Finalmente se analizó los parámetros estadísticos estandarizados; cada uno por triplicado durante 10 días a agua cruda y tratada en la planta de tratamiento, determinándose el coeficiente de variación, promedio, desviación estándar y comparando dichos resultados aplicando el test de Shapiro-Wilk o Ryan-Joiner para evaluar la normalidad con lo que se estableció la posibilidad de aplicar pruebas paramétricas como la prueba Pearson y ANOVA si los datos tienen una distribución normal, además de evaluar la regresión, pendientes e interceptos. Dichos resultados de las curvas de calibración fueron obtenidos en condiciones de precisión intermedia y repetibilidad. Se determinó los límites críticos empleando las curvas de calibración en condiciones de repetibilidad para establecer una mejor confiabilidad ya que los resultados fueron obtenidos en el mismo día, a la misma hora y en el mismo sitio de muestreo (tanque de almacenamiento número 2).

5.5 Diseño experimental

Se aplicó un diseño experimental completamente aleatorio, teniendo un muestreo diario por tanque de almacenamiento con tres réplicas en cada uno de los dos sitios de muestreo de agua tratada (tanques de almacenamiento números 1 y 2 indicado en la figura 2) durante el tiempo de implementación de cinco días continuos. Se realizó un tratamiento estadístico para evaluar la linealidad instrumental, sensibilidad, precisión, exactitud, límites críticos, lo cual consistió en aplicar pruebas paramétricas o no paramétricas dependiendo de la normalidad de los resultados obtenidos para cada método en condiciones de precisión intermedia y de repetibilidad, utilizando los paquetes estadísticos Minitab 15 de Minitab Inc. y SPSS Statistics 23 de IBM.

La caracterización o determinación de Dureza Total, Calcio, Magnesio, Alcalinidad Total y Cloruros consistió en la evaluación de las muestras tomadas en los tanques de almacenamiento de agua tratada y cruda cuyos análisis de dichos parámetros se realizó por triplicado, durante diez días.

5.6 Procedimientos

5.6.1 Método volumétrico para la determinación de dureza total en agua potable

5.6.1.1 Recolección y almacenamiento de la muestra: Las muestras fueron recogidas en recipientes de plástico limpios previamente lavados con una solución de HCl (1:1), y enjuagados con agua destilada y desionizada ^[15]. La muestra no requiere de conservantes, ni condiciones especiales para su almacenamiento; solo se recomienda que debe estar bien tapada y los recipientes bien lavados.

5.6.1.2 Reactivos: La preparación de reactivos, patrones y muestras, se realizó empleando agua desionizada. Todos los reactivos son de grado analítico.

- **Solución estándar de carbonato de calcio (1000 ppm de CaCO₃):** Se pesó 1,0000 g (\pm 0,0001 g) de carbonato de calcio (CaCO₃) anhidro en una balanza analítica marca Adventurer TM OHAUS como estándar primario para dureza total en polvo. Se transfirió a un matraz erlenmeyer de 250 mL marca SIMAX y se le adicionó poco a poco 1,5 mL de ácido clorhídrico (1:1), se mantuvo en agitación hasta que se disolvió todo el carbonato; posteriormente se le agregaron 200 mL de agua desionizada y se llevó a ebullición por 5 minutos para eliminar el gas carbónico generado en la reacción. Se dejó enfriar. Posteriormente se pasó la solución a un balón aforado de un litro y se aforó con agua desionizada. A partir de esta solución estándar de carbonato de calcio de 1000,0 ppm (\pm 0,5 ppm) se preparó una curva de calibración según lo indicado en el numeral 5.3.2, como se muestra la tabla 8 (ver anexo 4).

El valor máximo de dureza para agua que según la Resolución 2115 del 2007 es de 300 ppm de CaCO_3 por lo cual se decidió tomar la curva hasta 300 ppm de CaCO_3 , teniendo en cuenta que es el rango que sugieren los “Métodos Estándar para el Análisis de Aguas y Aguas Residuales”. Las condiciones ambientales no son críticas para la realización de este ensayo.

- **Solución reguladora:** en un matraz aforado de 250,00 mL ($\pm 0,15$ mL) se agregaron 143 mL de hidróxido de amonio concentrado y posteriormente se mezcló con 1,1790 g ($\pm 0,0001$ g) de sal disódica de EDTA dihidratada y 0,7800 g ($\pm 0,0001$ g) de sulfato de magnesio heptahidratado en 50 mL de agua, posteriormente se agregó 16,9000 g ($\pm 0,0001$ g) de cloruro de amonio y se completó el volumen con agua destilada. Esta solución fue almacenada en un recipiente plástico bien lavado y tapado, se tuvo presente que dicha solución es estable por un mes.

- **Solución de hidróxido de sodio 1 N:** Se pesó 40,0000 g ($\pm 0,0001$ g) de NaOH en lentejas y se disolvió con agua en balón aforado de 1000,0 mL ($\pm 0,4$ mL) de marca Marienfeld.

- **Solución de ácido clorhídrico 1:1:** Se tomó 100,0 mL ($\pm 0,5$ mL) de HCl concentrado y se llevó a 200,00 mL ($\pm 0,15$ mL) con agua destilada en balón aforado.

- **Indicador negro de eriocromo T:** Se pesó 0,5000 g ($\pm 0,0001$ g) de polvo Negro de Eriocromo T y se mezcló con 100,0000 g ($\pm 0,0001$ g) de cloruro de sodio finamente pulverizado y seco. Finalmente se guardó en una botella oscura, su estabilidad es al menos de un año.

- **Indicador de murexida:** Se pesó 0,2000 g ($\pm 0,0001$ g) de polvo Murexida (purpurato de amonio) y fue mezclado con 100,0000 $\pm 0,0001$ g de NaCl, finalmente se pulverizó y seco. Conservar por seis meses.

- **Solución estándar de EDTA 0,01 M:** Se pesó 3,7230 g ($\pm 0,0001$ g) de la sal sódica del ácido etilendiaminotetraacético dihidratado ($\text{EDTA-Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y 0,4000 g ($\pm 0,0001$ g) de NaOH y fue disuelto con agua destilada enrasando en un matraz aforado de 1000,0 mL, con $\pm 0,4$ mL de precisión, grado A.

- **Solución estándar de Mg^{2+} :** se midió una masa 2,4630 g ($\pm 0,0001$ g) de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ equivalente a 1,0000 g ($\pm 0,0001$ g) de CaCO_3 , la cual se disolvió en un volumen de 1000,0 mL de un matraz aforado con una precisión de $\pm 0,4$ mL, empleando agua desionizada. Esta solución de aproximadamente 240,60 ppm de Mg^{2+} equivalente a 1000 ppm de CaCO_3 fue utilizada para preparar los patrones estándar de Mg^{2+} expresados como ppm de CaCO_3 , para estandarizar la dureza magnésica.

5.6.1.3 Dureza Total: Se tomó 50,0 mL ($\pm 0,5$ mL) de la muestra problema de agua con una probeta, luego se transfirió a un erlenmeyer de 250,00 mL ($\pm 0,15$ mL), posteriormente se

adiciono 1 mL de solución reguladora de amonio y se mezcló; luego se agregó una pequeña cantidad de negro de eriocromo T en polvo (aproximadamente 0,2000 g ± 0,0001 g) y se agitó hasta completar la disolución del indicador. Si aparece un color azul, la dureza es igual a cero, si la coloración es vino tinto se titula la muestra con una solución previamente estandarizada de EDTA 0,01 M, con una bureta de 0,05 mL de tolerancia, hasta que apareció un color azul claro. A continuación se tomó nota del volumen de solución de EDTA gastado. Dicho volumen utilizado para el cambio de color permitió hallar el valor de durezas a partir de las ecuaciones 15-19.

5.6.1.4 Dureza Cálcica: Se adicionó 100 mL de muestra a un erlenmeyer, luego se añadió 1 mL de solución NaOH 1 N y se verificó que el pH se encontrará de 12-13. De ser necesario, se añadió otro mL de NaOH; luego se agregó una cucharilla de Indicador de Murexida (la solución tomará color rosado). A continuación se tituló inmediatamente con solución EDTA (ya que el indicador es inestable en medio básico) hasta color violeta definido; anotar el volumen de EDTA consumido y añadir 1-2 gotas en exceso para verificar que no ocurre cambio de color adicional.

5.6.1.5 Dureza Magnésica: Se determinó para la metodología de estandarización por el método de titulación volumétrico con EDTA 0,01 M estandarizado, descrito en el numeral 5.6.1.3, empleando una solución tampón de amonio de pH 10, negro de eriocromo T y un volumen de muestra de 100 mL, medido con un matraz aforado de 100,0 mL con una precisión de ± 0,5 mL especificada en dicho material. Cuyos resultados se expresaron como ppm de carbonato de calcio según la ecuación 15 y la respectiva cantidad de solución madre para preparar los patrones estándar de cada nivel de concentración se indican en la tabla 8 (ver anexo 4). El valor para la caracterización de dichos métodos estandarizados mencionados se calculó restándole el valor de dureza de calcio a la dureza total tanto en aguas crudas y tratadas. ^[16]

5.6.1.6 Cálculos

- **Dureza Total**

El cálculo de dureza total (DT) se debe aplicar la ecuación 15.

$$\text{Dureza total como } \frac{\text{mg de CaCO}_3}{\text{L}} = \frac{A \times M \times 100 \times 1000}{\text{mL de muestra}} \quad \text{Ecuación 15}$$

Para dureza total y de calcio:

A: volumen de solución de EDTA gastado en la titulación (mL)

M: concentración molar de la solución de EDTA (0,01 M)

1000: factor de conversión (mg/g)

100: peso fórmula de CaCO₃ (100 g/mol)

Volumen de muestra de agua titulada: 50 mL

- **Dureza Cálrica**

$$\text{Dureza de calcio como } \frac{\text{mg de CaCO}_3}{\text{L}} = \frac{A \times M \times 100 \times 1000}{\text{mL de muestra}} \quad \text{Ecuación 16}$$

Para 50 mL de muestra, el volumen habitualmente utilizado, se simplifica a:

$$\text{Dureza (total o de Ca) como mg CaCO}_3/\text{L} = A \times M \times 2000 \quad \text{Ecuación 17}$$

En caso de utilizar diluciones:

$$\text{Dureza (total o de Ca) como mg CaCO}_3/\text{L} = A \times M \times 2000 \times Fd \quad \text{Ecuación 18}$$

Siendo Fd: factor de dilución

- **Dureza de Magnesio:**

$$\text{Dureza de Magnesio} = \text{Dureza Total} - \text{Dureza de Calcio} \quad \text{Ecuación 19}$$

- **Calcio:**

$$\frac{\text{mg de Ca}^{2+}}{\text{L}} = \frac{\text{Dureza de Calcio}}{2,5} \quad \text{Ecuación 20}$$

$$\text{ó } \frac{\text{mg de Ca}^{2+}}{\text{L}} = \frac{[A \times 40,08 \times M \times 1000]}{\text{mL de muestra}} \quad \text{Ecuación 21}$$

40,08: peso fórmula del Ca²⁺ (40,08 g/mol)

- **Magnesio:**

$$\frac{\text{mg de Mg}^{2+}}{\text{L}} = \frac{\text{Dureza de Magnesio}}{4,12} \quad \text{Ecuación 22}$$

$$\text{ó} \quad \frac{\text{mg de Mg}^{2+}}{\text{L}} = \frac{[\text{Ax}24,3\text{xMx}1000]}{\text{mL de muestra}} \quad \text{Ecuación 23}$$

24,3: peso fórmula del Mg^{2+} (24,3 g/mol)

5.6.2 Método volumétrico para determinar alcalinidad

5.6.2.1 Reactivos: Dicha preparación se realizó empleando agua desionizada. Todos los reactivos fueron grado analítico.

- **Solución de H_2SO_4 0,02 N:** Se transfirió 20 mL de la solución de ácido sulfúrico 1,0 N a un balón aforado de 1000,0 mL ($\pm 0,4$ mL) y enrasar con agua. Esta solución es estable por seis meses.

- **Solución hidroalcohólica indicadora de fenolftaleína al 0,5% (pH 8,3):** Se pesó $0,5000 \pm 0,0001$ g de fenolftaleína y se disolvió en 50,0 mL ($\pm 0,5$ mL) de alcohol etílico de 95%. Luego se diluyó a 100,0 mL ($\pm 0,5$ mL) con agua.

- **Solución de tiosulfato de sodio 0,1 M:** Se disolvió 2,5000 g ($\pm 0,0001$ g) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y diluyó a 100,0 mL ($\pm 0,5$ mL) con agua destilada.

- **Solución indicadora de naranja de metilo:** Se disolvió 0,1000 g ($\pm 0,0001$ g) del colorante en una pequeña cantidad de alcohol de 96 °C y se diluyó en 100 mL de alcohol el 50 % en volumen. ^[17]

- **Carbonato de sodio anhidro 0,02 N:** Se secó 10,0000 g ($\pm 0,0001$ g) de Na_2CO_3 a 250 °C por cuatro horas, luego se enfrió en desecador, después se pesó 1,0600 g ($\pm 0,0001$ g) de Na_2CO_3 anhidro, para disolverlo en agua y diluirlo a 1000,0 mL ($\pm 0,4$ mL) en matraz aforado. Se obtuvo una concentración aproximada de 0,02 N de Na_2CO_3 , que equivale a 1060 ppm de Na_2CO_3 , correspondiente a aproximadamente 1000 ppm de CaCO_3 . La curva de calibración realizada se observa en la tabla 10 (ver anexo 4).

5.6.2.2 Procedimiento: Determinación de alcalinidad en muestras: Se tomó 50,0 mL ($\pm 0,5$ mL) de muestra con una probeta y se adicionó en un erlenmeyer. Debido a que las muestras son de agua tratada que contienen cloro residual, se añadió una gota de solución de tiosulfato de sodio 0,1 M. Luego se adicionó 3 gotas de fenolftaleína como indicador y a continuación 2 gotas de naranja de

metilo, así la muestra presentó un color amarillo brillante. Luego se tituló con ácido sulfúrico 0,02 N hasta observar el cambio de color a naranja.

5.6.2.3 Cálculos

$$\text{Alcalinidad} = \frac{AxNx50x1000}{\text{mL de muestra}} \quad \text{Ecuación 24}$$

Donde:

A: mL de ácido sulfúrico gastados en la titulación

N: normalidad del ácido sulfúrico

1000: factor de conversión (mg/g)

50: peso fórmula equivalente al CaCO_3 a partir de un equivalente de Na_2CO_3 usado como patrón.

5.6.3 Método volumétrico para determinar cloruros

5.6.3.1 Reactivos: Para la preparación de reactivos, patrones y muestras, se empleó agua desionizada. Todos los reactivos empleados fueron de grado analítico, excepto se indique alguna especificación.

- **Solución Titrisol de nitrato de plata 0,1 N:** Se preparó esta solución de acuerdo a las indicaciones del fabricante. Esta solución se debe guardar en frasco ámbar de vidrio por un máximo de un año.

- **Solución titulante de nitrato de plata 0,0141 N:** Se tomó 100,0 mL ($\pm 0,5$ mL) de solución Titrisol de nitrato de plata 0,1 N a un matraz aforado de 1000,0 mL ($\pm 0,4$ mL) y enrasar con agua. Esta solución se debe guardar en frasco ámbar y es estable por seis meses. Como alternativa pudiera pesarse 1,6990 g ($\pm 0,0001$ g) de nitrato de plata (AgNO_3), disolverlo y enrasar con agua en un matraz aforado de 1000,0 mL ($\pm 0,4$ mL). Es aconsejable preparar volúmenes tales que se consuman en no más de 15 días con el fin de evitar la alteración de la concentración. Guardar en frasco ámbar.

- **Solución indicadora de cromato de potasio:** Se pesó 5,0000 g ($\pm 0,0001$ g) de K_2CrO_4 y disolver en 50,0 mL ($\pm 0,5$ mL) de agua. Añadir AgNO_3 entre 1 ó 2 % hasta obtener un precipitado rojo permanente. Dejar reposar al menos 24 horas, filtrar y llevar a 100 mL con agua destilada.

- **Solución estándar de cloruro de sodio 12500 ppm:** Fueron secados 100,0000 g ($\pm 0,0001$ g) de NaCl a 140°C por dos horas, se enfriaron en desecador, se pesó 20,6000 g ($\pm 0,0001$ g), y se disolvió en agua y diluyó a 1000,0 mL en matraz aforado de $\pm 0,4$ mL de precisión. Puede almacenarse a temperatura ambiente en frasco ámbar durante seis meses. La curva de calibración para su estandarización se encuentra en la tabla 11 (ver anexo 4).

5.6.3.2 Procedimiento: En un erlenmeyer, se tomó 50,0 mL ($\pm 0,5$ mL) de muestra con la probeta. Luego se determinó el pH de la muestra y se ajustó a pH 7-10 $\pm 0,1$ por adición de gotas de NaOH 0,02 N o H₂SO₄ 0,02 N. Después se añadió 1,00 mL ($\pm 0,01$ mL) de solución indicadora de K₂CrO₄ con la bureta de 10,00 mL ($\pm 0,05$ mL), la cual dió a la muestra un color amarillo brillante. A continuación se valoró con la solución titulante de nitrato de plata 0,0141 N, manteniendo la muestra en agitación permanente hasta que el color viró a amarillo rojizo y se anotó los mL de solución titulante consumidos. Se continuó la valoración hasta que apareció un color rojo ladrillo para confirmar el punto final.

5.6.3.3 Cálculos

$$\frac{\text{mg Cl}^-}{\text{L}} = \frac{[(A - B) \times N \times 35.45 \times 1000]}{\text{mL de muestra}} \quad \text{Ecuación 25}$$

A: mL de nitrato de plata gastados en la muestra

B: mL de nitrato de plata gastados en el blanco

N: normalidad del nitrato de plata

35,45: peso fórmula de cloruros (35,45 g/mol)

1.000: factor de conversión (mg/g)

6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS

Como resultados de la validación de la estandarización para los métodos volumétricos de alcalinidad, cloruros, dureza total, cálcica y magnésica; se determinó los siguientes parámetros: desviación estándar, coeficiente de variación, límites; de detección del método, instrumental y de cuantificación para cada método indicados en los anexos 5 y 6, cuyo proceso metodológico se indica en el numeral 5.3. La caracterización de dichos métodos se realizó para determinar la tendencia y el comportamiento en el tiempo de dichos parámetros, según la metodología indicada en el numeral 5.3. A los resultados obtenidos se les aplicó pruebas estadísticas paramétricas, utilizando el paquete estadístico Minitab 15 de la compañía Minitab y SPSS Statistics 23 de la compañía IBM, para comprobar sus características de repetibilidad y precisión intermedia.

6.1 Implementación del método volumétrico complejométrico de dureza total en agua potable

Los resultados de estandarización de la curva de calibración, su linealidad y determinación de los límites de detección y cuantificación del método se indican en los anexos 5 y 6.

6.1.1 Estandarización del sistema instrumental

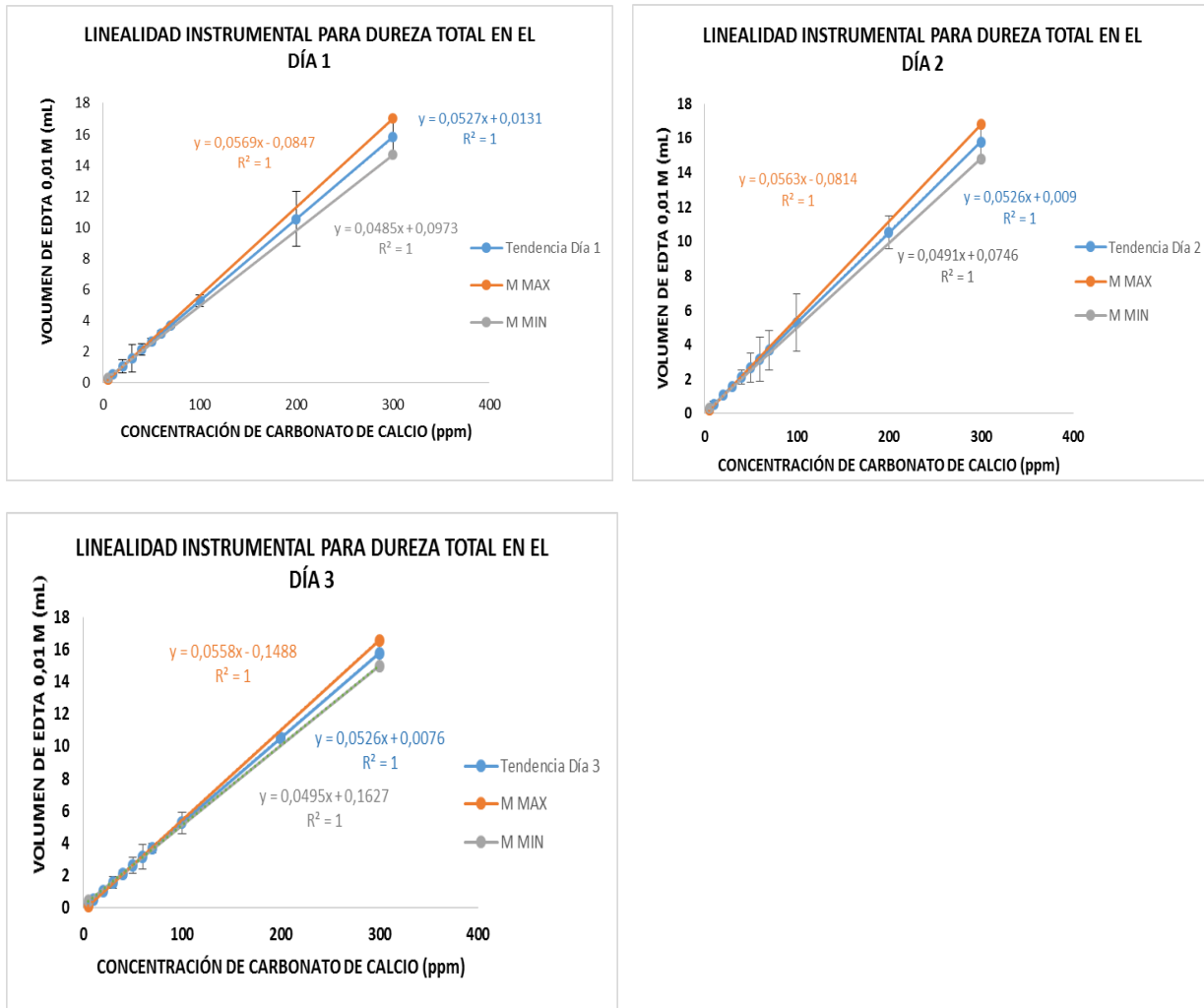
El sistema instrumental consistió de dos buretas marca Brand Germany de 10,000 mL con incertidumbre de $\pm 0,0617$ mL determinada por el método de calibración por curva, la cual se empleó para la titulación con EDTA. Además se realizó la previa calibración de la balanza utilizada, cuyos resultados se indican en la tabla 9 indicada en el anexo 4. El proceso de estandarización fue realizado siguiendo los lineamientos descritos en la metodología en el numeral 5.3.

6.1.2 Linealidad instrumental

Se evaluó con los mismos niveles de concentración mencionados anteriormente para durezas durante 3 días diferentes preparándose una curva de calibración diaria cuyos datos se obtuvieron diariamente por triplicado para todos los parámetros (igualmente bajo condiciones de reproducibilidad). La tabla 12 (ver anexo 5) describe los valores netos obtenidos de dureza total, habiéndose restado el valor del blanco total medido en cada réplica correspondiente al volumen gastado de titulante en un primer nivel donde no se ha adicionado solución madre.

Se evaluó la tendencia de los datos a través de un gráfico relacionando el volumen del titulante respecto a la concentración de Carbonato de Calcio (ppm de CaCO_3), donde se observa la tendencia lineal de los resultados, aplicándose el método de mínimos cuadrados para hallar ecuación lineal que relaciona la concentración de analito con el volumen de titulante, además se indica mediante barras de error la desviación entre los resultados obtenidos para cada día con respecto a su valor medio, y los valores de gradiente de pendiente máximo y mínimo. La gráfica obtenida se muestra en la figura 4.

Figura 4. Linealidad instrumental para dureza total en los días 1, 2 y 3



La normalidad de los datos se evaluó aplicando la prueba de Ryan-Joiner (similar a Shapiro-Wilk); la cual se indica en la tabla 13 (ver anexo 5); en donde se encontró que todos los datos promedio por nivel de concentración entre días se ajustan a una distribución normal ($P > 0,1$) en general, lo cual hace posible aplicar pruebas paramétricas a los datos de análisis.

Se determinó los valores para la pendiente, el intercepto, coeficiente de correlación, la desviación estándar de la pendiente e intercepto, cuyos resultados se indican en la tabla 14 indicada en el anexo 5.

Se evaluó estadísticamente el coeficiente de correlación mediante la prueba de Pearson, teniendo como hipótesis nula: "No existe correlación entre los ejes x e y" cuyos resultados se observan en la

tabla 15. Se encontró que la prueba es significativa (Sig. 0,0), por lo que se rechaza la hipótesis nula y se determinó que existió correlación significativa entre la concentración de carbonato de calcio y el volumen de EDTA 0,01 M medido en la bureta de 10,0000 mL con incertidumbre de $\pm 0,0004$ mL durante la titulación.

Para la evaluación estadística de la pendiente y el intercepto se indican las siguientes hipótesis: en la pendiente se tiene como hipótesis nula H_0 : “B no es significativamente diferente de cero”, la cual se rechaza cuando la prueba estadística es significativa (Sig. $< 0,05$). De igual forma se tiene para el intercepto como H_0 : “A no es significativamente diferente de cero” que se rechaza cuando la prueba es significativa, es decir cuando Sig. $< 0,05$.

Como se observa en la tabla 21, la significancia estadística para la pendiente es inferior a 0,05, por lo que se debe rechazar la hipótesis nula y para el intercepto el valor de la significancia también es menor, por lo cual se rechaza la hipótesis nula. Se concluye que el valor del intercepto y de la pendiente son significativamente diferentes de cero.

Tabla 21. Resultados de evaluación estadística a la regresión lineal de la pendiente e intercepto de Dureza Total

Coeficientes ^a								
Modelo	Coeficientes no estandarizados		Coeficientes estandarizados	T	Sig.	95,0% intervalo de confianza para B		
	B	Error estándar	Beta			Límite inferior	Límite superior	
1	Intercepto	0,00989	0,00264					
	Pendiente	0,05264	0,00002	1,00000	2361,89900	0,00000	0,05300	0,05300

a. Variable dependiente: Promedio de volumen de titulante

Sig: Significancia

B: Coeficiente de regresión de la población no estandarizados (valores promedio de pendiente e intercepto de los días 1, 2, 3)

Beta: Coeficientes de regresión de la población estandarizados

B_K : Coeficientes estimados

Se usa los coeficientes estimados (B_K) con los predictores para calcular el valor ajustado de la respuesta.

T: Valor-t

Se compara el valor t con la distribución t para determinar si un predictor es significativo. Cuanto mayor es el valor absoluto de la t-valor, más probable es que el predictor es significativa. La fórmula es:

$$\frac{\text{Coeficiente estimado}}{\text{Error estandar del coeficiente}} \quad \text{Ecuación 26}$$

Se evaluó estadísticamente la regresión en la curva de calibración mediante la prueba paramétrica de Pearson, cuyos resultados se muestran en la tabla 15 (ver anexo 5). Se estableció las siguientes hipótesis: Hipótesis nula: “No hay regresión significativa en la curva de calibración ($r=0$)”; Hipótesis alternativa: “Hay regresión significativa en la curva de calibración ($r\neq 0$)”.

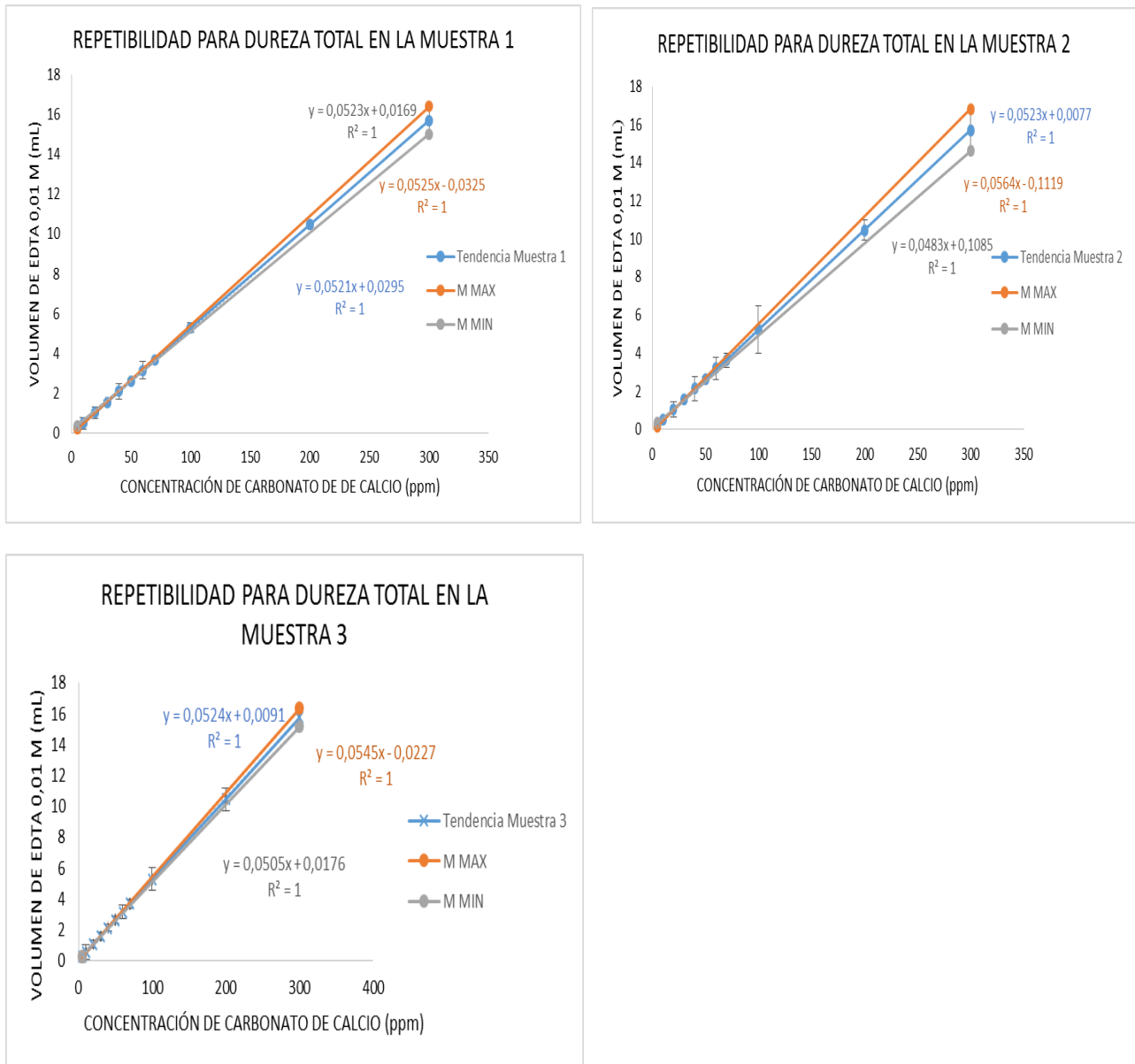
Como se observa en la tabla 15 del anexo 5, la significancia para la regresión es menor a 0,05 (Sig. = 0,0) por lo que se rechaza la hipótesis nula y se acepta la alternativa, concluyendose que existe regresión altamente significativa en la curva de calibración.

Mediante el análisis de varianza (ANOVA de una sola vía) se evaluó estadísticamente la regresión en la curva de calibración, los resultados se muestran en la tabla 16 (ver anexo 5). La evaluación de la regresión se realizó presentando como hipótesis nula H_0 : “No hay regresión significativa en la curva de calibración ($R^2=0$)”, y como hipótesis alternativa H_1 : “Hay regresión significativa en la curva de calibración ($R^2\neq 0$)”. De acuerdo a los resultados obtenidos (tabla 15) la significancia para la regresión es 0,000 por lo que se rechaza la hipótesis nula y se acepta la alternativa, concluyendo que existe regresión significativa en la curva de calibración. Se concluye que el método instrumental empleado es lineal en el rango de 5 a 300 ppm de carbonato de calcio, con un coeficiente de correlación promedio de 1.

6.1.3 Precision instrumental

Este parámetro se evaluó bajo condiciones de repetitividad (el mismo día) y precisión intermedia (días diferentes). Tres curvas de calibración fueron preparadas, cada una analizada por triplicado en condiciones de repetibilidad para once niveles de concentración, las cuales se analizaron el mismo día bajo las mismas condiciones. Los resultados obtenidos bajo condiciones de repetibilidad se muestran en la tabla 19 (ver anexo 5) y se obtuvo la curva de calibración ilustrada en la siguiente figura 5.

Figura 5. Repetibilidad para dureza total en las muestras 1, 2 y 3



Bajo condiciones de precisión intermedia se prepararon tres curvas de calibración durante tres días diferentes, una curva de calibración por día donde previamente se le resto el valor del volumen de EDTA 0,01 M gastado en el blanco total correspondiente al blanco de reactivos (en agua destilada) y blanco de muestra (muestra sin adicionar solución madre patrón), cuyos resultados se indican en la tabla 12 del anexo 5. Se calculó la desviación estándar, el coeficiente de variación (%CV) por nivel de concentración bajo condiciones de repetitividad y precisión intermedia. Los resultados se presentan en la tabla 20 incada en el anexo 5.

En condiciones de precisión intermedia y repetibilidad se presentó mayores coeficientes de variación en el primer nivel de concentración ya que al ser la concentración más baja no se detectaba el cambio de color que indica el final de la titulación, y según la tonalidad de algunas réplicas del primer nivel se infiere que ocurrió en cantidades inferiores a una gota, debido al color de tinción que en algunas soluciones es mas intenso y viceversa, afectando la precisión en el método, lo cual se minimizaría con una bureta digital para la titulación.

6.1.4 Límites críticos

Los límites de detección y cuantificación se determinaron teóricamente aplicando el método sugerido por la IUPAC. Se preparó 3 curvas de calibración de tres muestras tomadas el mismo día, y se analizaron por triplicado, donde cada patrón estándar en cada nivel de concentración fue preparado independientemente tomando la cantidad determinada de una solución madre de carbonato de calcio de 1000 ppm, dicho proceso se realizó tres veces para cada nivel de concentración y se promedió los resultados, los cuales se analizaron el mismo día, es decir en condiciones de repetibilidad. Los datos del valor del blanco, corresponde al valor de los interceptos en los ejes y (cuando el eje x vale cero). Dichos resultados se obtuvieron a partir de la figura 5 y se indican en la tabla 22.

Tabla 22. Datos para hallar LDI, LOD y LOQ

CURVAS								
PARÁMETRO	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	s	Media	Límites Críticos (ppm CaCO ₃)		
						LDI	LOD	LOQ
Blanco (mL EDTA 0,01 M)	1,110	1,100	1,100	0,0058	1,103	0,02	0,70	2,33
Pendiente	0,052	0,052	0,052	0,0001	0,052			
Intercepto	0,029	0,008	0,009	0,0122	0,015			

Se calculó mediante mínimos cuadrados la ecuación de la línea para cada curva, obteniendo los interceptos y las pendientes para cada una de las tres curvas de calibración, con estos datos se determino la desviación estándar de los interceptos (s_{inter}) y el promedio de las pendientes (m_{prom}). Finalmente se aplicaron las ecuaciones (12, 13 y 14) para establecer teóricamente los valores para el límite de detección instrumental (LDI), límite de detección del método (LOD) y el límite de cuantificación del método (LOQ), cuyos resultados se muestran en la tabla 22.

6.1.5 Estandarización de la metodología para la determinación de dureza total en agua potable en muestras reales

Para dicho proceso de validación se tomaron muestras de agua cruda y tratada en la planta de tratamiento (figuras 2 y 3) a una misma hora, en recipientes de plástico previamente lavados con jabón neutro. Los puntos de muestreo se detallan en la tabla 7 indicadas en el anexo 4. De este modo el proceso de validación requirió que se evaluara los parámetros de linealidad, exactitud, precisión y límites críticos. Para la evaluación estadística de estos parámetros se empleó el software estadístico Minitab 15 y SPSS Statistics 23.

6.1.5.1 Linealidad: Se encontró que los resultados obtenidos tienen buena linealidad ya que su coeficiente de correlación es la unidad, indicando que la metodología empleada en la determinación de dureza total es adecuada. Dichos resultados se indican en la figura 4.

6.1.5.2 Precisión y Exactitud: Se prepararon tres curvas de calibración por triplicado durante tres días diferentes, cuyos resultados se presentan en tabla 12 (ver anexo 5) y la figura 4.

La precisión y exactitud por nivel de concentración en las curvas de calibración se presenta en la tabla 23 indicada en el anexo 5.

Como se observa en la tabla 23 el porcentaje de error promedio para cada nivel de concentración fue de 5,92, siendo mayor dicho valor para el primer nivel de concentración indicando que la exactitud no es satisfactoria para el primer nivel, comparada con los demás niveles. Se encontró que el valor promedio de porcentaje de error es adecuado al ser inferior a 10, indicando en general una buena exactitud del método elegido.

6.1.6 Caracterización de dureza total en muestras de agua cruda y tratada de la planta de tratamiento: Se analizó las muestras por triplicado durante diez días y las concentraciones se presentaron en partes por millón (ppm) de carbonato de calcio en el agua analizada, al igual que para los demás métodos, se le restó a los resultados obtenidos, los valores del blanco determinado al titular el agua destilada utilizada en las mismas condiciones. Además de, la precisión en términos del coeficiente de variación (%CV) como se muestra en las tablas 24 y 25.

Tabla 24. Resultados de dureza total en muestras agua cruda expresados como ppm de CaCO₃

Día	ppm de CaCO ₃			s	Promedio	%CV
	Réplicas					
	R1	R2	R3			
1	52,7	52,0	52,4	0,35	52,4	0,67
2	56,0	56,7	56,5	0,36	56,5	0,64
3	59,0	58,0	57,4	0,81	58,0	1,39
4	56,0	55,0	54,2	0,90	55,0	1,64
5	52,0	52,0	53,0	0,58	52,0	1,10
6	62,0	60,0	61,0	1,00	61,0	1,64
7	61,0	60,0	60,4	0,50	60,4	0,83
8	58,0	59,0	58,4	0,50	58,4	0,86
9	68,0	67,4	68,6	0,60	68,0	0,88
10	63,0	64,0	63,0	0,58	63,0	0,91
Promedio	58,8	58,41	58,5	0,62	58,5	1,06
s	4,91	4,88	5,0		4,9	
%CV	8,4	8,4	8,5			
Varianza	24,1	23,8	24,8			
Mediana	58,5	58,5	57,9			
Máximo	68,0	67,4	68,6			
Mínimo	52,0	52,0	52,4			
Rango	16,0	15,4	16,2			

SC: Cálculo del error experimental (suma de cuadrados debido a las réplicas tomadas de las muestras).

Tabla 25. Resultados de dureza total en muestras agua tratada expresados como ppm de CaCO₃

Día	ppm de CaCO ₃			s	Promedio	%CV
	Réplicas					
	R1	R2	R3			
1	49,0	50,0	51,0	1,00	50,0	2,00
2	56,0	55,0	55,4	0,50	55,5	0,91
3	52,0	52,0	50,8	0,69	51,6	1,34
4	58,0	57,0	56,4	0,81	57,1	1,41
5	56,0	55,0	55,0	0,58	55,3	1,04
6	61,0	60,0	59,4	0,81	60,1	1,34
7	63,0	63,3	63,0	0,17	63,1	0,27
8	61,0	61,4	60,5	0,45	61,0	0,74
9	63,0,	62,4	62,0	0,50	62,5	0,81
10	62,0	63,0	61,0	1,00	62,0	1,61
Promedio	58,1	57,9	57,4	0,65	57,8	1,15
s	4,8	4,8	4,4		4,6	
%CV	8,3	8,3	7,7			
Varianza	23,2	23,0	19,4			
Mediana	59,5	58,5	57,9			
Máximo	63,0	63,3	63,0			
Mínimo	49,0	50,0	50,8			
Rango	14,0	13,3	12,2			

Se observa mayor desviación estándar en algunos días atribuible a que al final de la titulación se presenció el cambio de color en cantidades inferiores a una gota del titulante, ya que la coloración

era mas intensa en el primer nivel de concentración a titular, y en algunas réplicas era mayor o menos intensa en el primer nivel. Tambien se debe a que la bureta utilizada presentaba una tolerancia estadística de $\pm 0,05$ mL, además de una incertidumbre de 0,0617 mL determinada por calibración, indicada en la tabla 8 y figura 14 del anexo 4. Además se observa que el agua tratada en muestras analizadas el mismo día los coeficientes de variación fueron $\leq 2,00\%$ y para agua cruda fueron \leq al 1,64%, indicando que hay repetibilidad en ambos casos, ya que para valores inferiores al 5% existe precisión en los resultados según lo indica la “Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria” (AEFI 2001) [17]. Respecto a muestras tomadas en días diferentes se obtuvo para agua tratada valores $\leq 8,3\%$ y en cruda fueron \leq al 8,5% siendo en ambos casos $> 5\%$, indicando poca precisión, debido a que se presentó lluvias intermitentes algunos días y a que los primeros días del muestreo no se estaba aplicando cal al agua. Los valores de dureza registrados se encuentran dentro del rango establecido en las normas que le rigen (resolución 2115 de 2007 y NTC 813) [15,18].

Se evaluó la normalidad de los datos entre réplicas para cada día en agua cruda y tratada aplicando el test de Shapiro-Wilk, encontrando que la mayoría de los datos provienen de una población con distribución normal, con una significancia estadística mayor a 0,1, la cual se indica en las tabla 17 (ver anexo 5).

La normalidad de estos resultados permitió aplicar pruebas paramétricas para su correspondiente análisis estadístico, en este caso se aplico la Prueba de ANOVA indicada en la tabla 18 (ver anexo 5).

Se encontró diferencias significativas (Sig. $\leq 0,05$) en los valores medios de dureza total entre días, tanto para el agua tratada como cruda, debido a que el agua cambia su naturaleza química de un día a otro probablemente por a la presencia de vientos o lluvias intermitentes en algunos días del muestreo o por el efecto de la adición de cal, ya que el dosificador en ocasiones libera la cal pero esta se queda en las paredes acumulándose y no cae al agua directamente.

6.2 Implementación de la volumetría complejométrica en la determinación de dureza cálcica en agua potable

Los resultados de estandarización de la curva de calibración, su linealidad y determinación de los límites de detección y cuantificación del método se indican en los anexos 5 y 6.

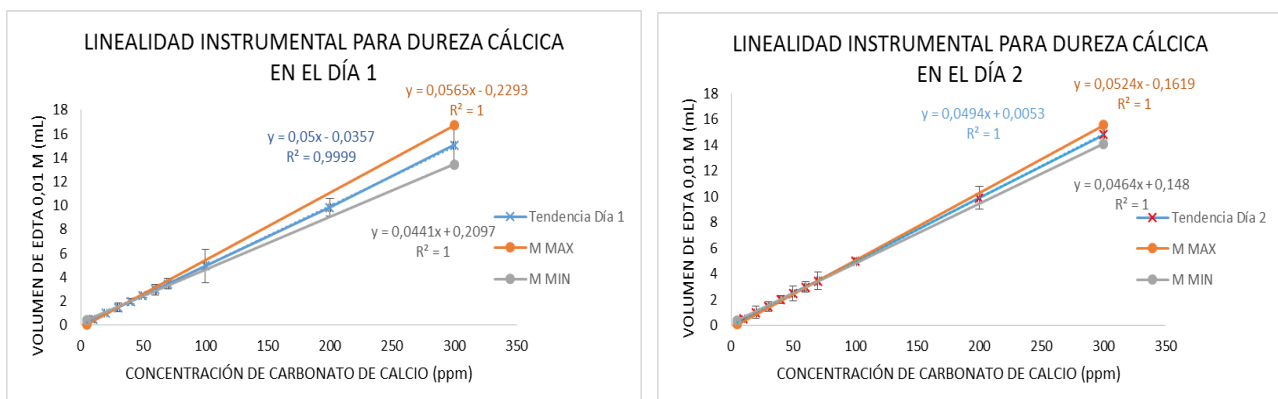
6.2.1 Estandarización del sistema instrumental

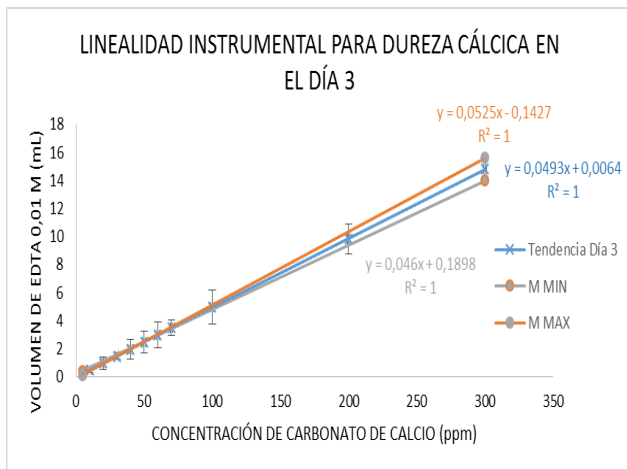
Se siguió el mismo procedimiento descrito en el análisis de la metodología para dureza total indicado en el numeral 6.1.1.

6.2.2 Linealidad instrumental

Se determinó mediante la evaluación de once niveles de concentración durante tres días. Se preparó una curva de calibración por día, la cual se sometió al método descrito en la metodología. Los resultados se muestran en la tabla 26 indicada en el anexo 5, donde los valores para cada nivel son netos, habiéndose restado el valor del blanco total para cada réplica correspondiente al volumen gastado de titulante sin adicionarle solución madre además del gastado para titular agua destilada, durante los análisis por días. También se evaluó la tendencia de los datos a través de un gráfico relacionando el volumen del titulante (mL) respecto a la concentración de Carbonato de Calcio (ppm CaCO_3), donde se observa la tendencia lineal de los resultados ya que su valor del coeficiente de correlación es muy cercano a la unidad. Además se indica mediante barras de error la desviación entre los resultados obtenidos para cada día con respecto a su valor medio. La gráfica obtenida se muestra en la figura 6.

Figura 6. Resultados de la evaluación de la linealidad instrumental para determinar Dureza Cálcica bajo condiciones de precisión intermedia





La normalidad de los resultados promedio de las réplicas en cada nivel de concentración para cada día, se estudió aplicando el test de Shapiro-Wilk, que se indica en la tabla 13 indicada en el anexo 5, encontrando que se ajustan a una distribución normal ($P > 0,1$) en general.

Además se determinó los valores del intercepto, la pendiente, coeficiente de correlación, desviación estándar, cuyos resultados se muestran en la tabla 14 indicada en el anexo 5. Se evaluó estadísticamente el coeficiente de correlación mediante la prueba de Pearson teniendo como hipótesis nula H_0 : "No existe correlación entre x e y ". Como se observa en la tabla 15 indicada en el anexo 5, la prueba es significativa (Sig. 0,000), por lo cual se rechaza la hipótesis nula y se concluye que existe correlación significativa entre el volumen medido de EDTA 0,01 M y la concentración de carbonatos.

Se realizó la evaluación estadística de la pendiente y el intercepto, para lo cual se tienen las siguientes hipótesis: Para la pendiente se tiene como H_0 : "B no es significativamente diferente de cero", la cual se rechaza cuando la prueba estadística es significativa, es decir cuando la Sig. $< 0,05$. Para el intercepto se tiene como H_0 : "A no es significativamente diferente de cero", la cual se rechaza cuando la prueba estadística es significativa, es decir cuando Sig. $< 0,05$. Los resultados obtenidos se indican en tabla 27, la significancia estadística para la pendiente es $< 0,05$, por lo que se debe rechazar la hipótesis nula y para el intercepto el valor de la significancia es mayor, por lo cual para éste último, se debe aceptar la hipótesis nula. Se concluye que el valor del intercepto no es significativamente diferente de cero.

Tabla 27. Resultados de evaluación estadística de regresión lineal de la pendiente y el intercepto de la prueba de Dureza Cálcula

Coeficientes ^a								
Modelo	Coeficientes no estandarizados		Coeficientes estandarizados	t	Sig.	95% intervalo de confianza para B		
	Valor	Error estándar	Beta			Límite inferior	Límite superior	
1	Intercepto	-0,00797	0,00817		-0,97800	0,35300	-0,02600	0,01000
	Pendiente	0,04958	0,00007	1,00000	718,27300	0,00000	0,04900	0,05000
a. Variable dependiente: Promedio de volumen de titulante								

A partir de la prueba paramétrica de Pearson se evaluó estadísticamente la regresión en la curva de calibración, los resultados se muestran en la tabla 15 indicada en el anexo 5. Con dicho propósito se establece como hipótesis nula: “No hay regresión significativa en la curva de calibración ($r = 0$)” y como hipótesis alternativa: “Hay regresión significativa en la curva de calibración $r \neq 0$ ”.

La significancia para la regresión es menor a 0,05 (Sig. = 0,000) por lo que se rechaza la hipótesis nula y se acepta la alternativa, concluyendo que existe regresión significativa en la curva.

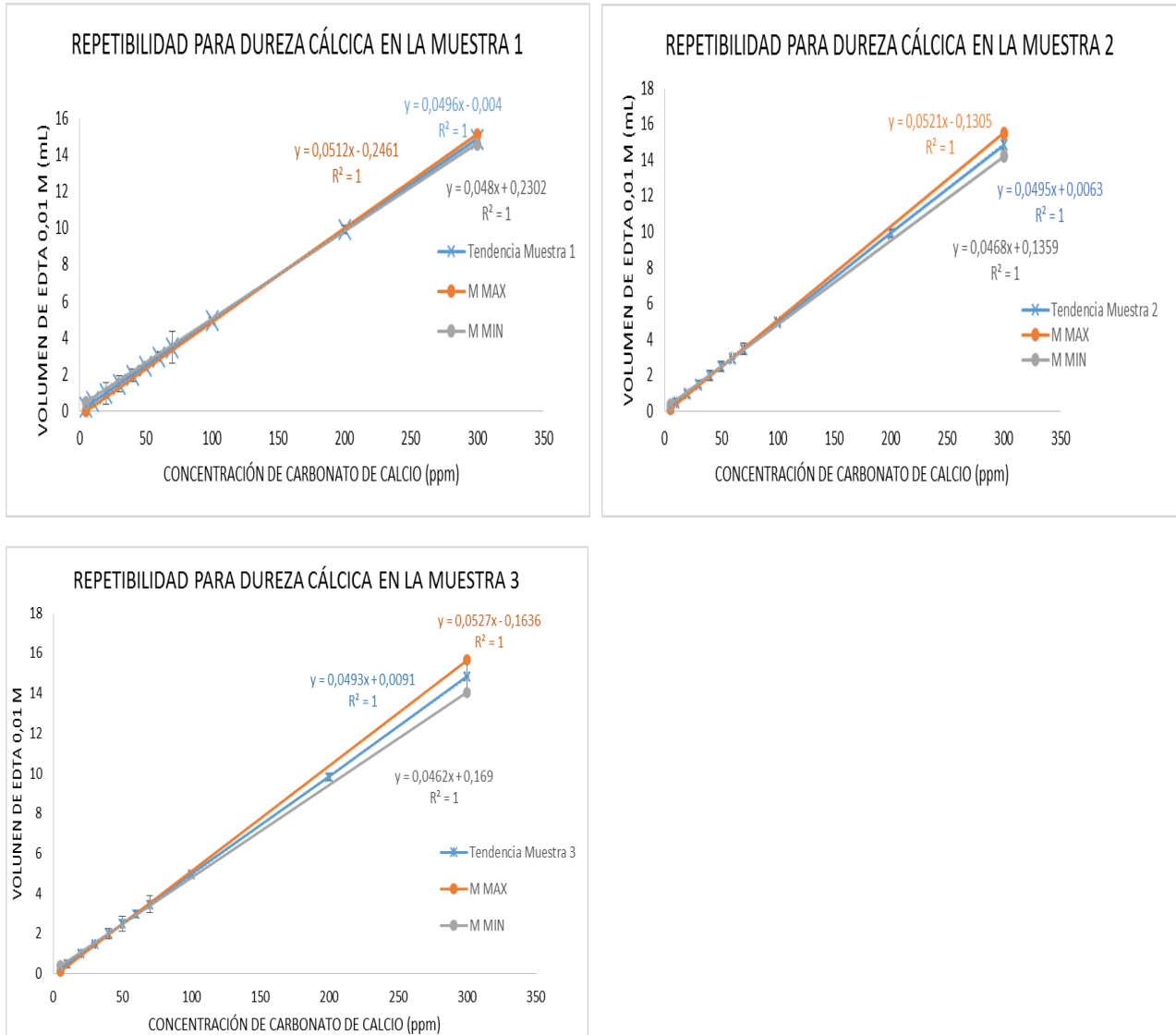
Los resultados permitieron evaluar la linealidad indicando que el método instrumental empleado es lineal en el rango elegido. Se aplicó el método de análisis de varianza (ANOVA) al promedio de los resultados obtenidos entre días conociendo previamente adecuada normalidad de los mismos, con la finalidad de evaluar estadísticamente la regresión de la curva de calibración, cuyos resultados se indican en la tabla 16 (ver anexo 5). La cual se realizó teniendo como hipótesis nula H_0 : “No hay regresión significativa en la curva de calibración ($R^2 = 0$)”, y como hipótesis alternativa H_1 : “Hay regresión significativa en la curva de calibración ($R^2 \neq 0$)”. Se encontró que el valor de significancia para la regresión es 0,000 por lo que se rechaza la hipótesis nula y se acepta la alternativa, concluyendo que existe regresión significativa en la curva de calibración.

6.2.3 Precisión instrumental

Fue evaluada siguiendo la misma metodología indicada para dureza total bajo condiciones de repetibilidad y precisión intermedia. Los resultados netos bajo condiciones de repetibilidad se indican en la tabla 28 (ver anexo 5) y figura 7.

El ensayo de precisión intermedia se desarrolló al prepararse 3 curvas de calibración durante tres días diferentes, cuyos resultados se presentan en la tabla 26 y figura 6.

Figura 7. Repetibilidad para dureza cálcica en las muestras 1, 2 y 3



El porcentaje de coeficiente de variación (%CV), desviación estándar (s); fueron calculados por nivel de concentración bajo condiciones de repetibilidad y precisión intermedia. Dichos resultados se presentan en la tabla 20 indicada en el anexo 5.

Se evidencia valores de coeficientes de variación $\leq 2,3\%$ en condiciones de repetibilidad, y $\leq 6,9\%$ en condiciones de precisión intermedia. Dichos valores fueron mayores en ambos casos para el nivel 1. Esta variación se debe a que en bajas concentraciones de carbonato de calcio se debe

adicionar pequeñas cantidades de titulante al finalizar la titulación para presenciar el cambio de color, que en ocasiones fue evidente en cantidades inferiores a una gota, según se notó al comparar la tonalidad de las demás réplicas ya tituladas.

6.2.4 Límites críticos

Los límites de detección y cuantificación fueron calculados teóricamente aplicando el método sugerido por la IUPAC. Para lo cual se prepararon tres curvas de calibración de muestras tomadas el mismo día, preparando por triplicado cada patrón estándar por nivel de concentración a partir de una solución madre de carbonato de calcio de 1000 ppm, que fueron analizadas bajo las mismas condiciones, los resultados se obtuvieron a partir de la figura 7 y se indican en la tabla 29.

Tabla 29. Datos para hallar LDI, LOD y LOQ

CURVAS								
Parámetro	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	s	Media	Límites Críticos (ppm CaCO ₃)		
						LDI	LOD	LOQ
Blanco (mL)	0,60000	0,61000	0,60000	0,00577	0,60330	0,01100	0,42000	1,39400
Pendiente	0,04960	0,04950	0,04930	0,00015	0,04950			
Intercepto	-0,00400	0,00630	0,00910	0,00690	0,00380			

Mediante el método de mínimos cuadrados se calculó la ecuación de las curvas de calibración, obteniéndose los interceptos y las pendientes para cada una de las tres curvas, con estos datos determinaron la desviación estándar de los interceptos (s_{inter}) y el promedio de las pendientes (m_{prom}). Finalmente se aplicaron las ecuaciones (12, 13 y 14) para establecer teóricamente los valores del límite de detección instrumental (LDI), límite de detección del método (LOD) y el límite de cuantificación del método (LOQ), los resultados se indican en la tabla 29.

6.2.5 Estandarización de la metodología para la determinación de dureza cálcica en agua potable en muestras reales

Para dicho proceso de validación se tomaron muestras de agua cruda y tratada en la planta de tratamiento a una misma hora, en recipientes plásticos previamente lavados con jabón neutro. Se evaluó los parámetros de linealidad, exactitud, precisión y límites críticos. Para lo cual se empleó el software estadístico Minitab 15 de Minitab Inc. y SPSS Statistics 23 de la compañía IBM.

6.2.5.1 Linealidad: La linealidad corresponde a la linealidad instrumental, en donde se emplearon tres curvas de calibración de carbonato de calcio, cuyos patrones estándar de concentración conocida de carbonato de calcio fueron preparados para la cuantificación de calcio en muestras de agua tratada.

6.2.5.2 Precisión y Exactitud: Fueron preparadas tres curvas de calibración por tres días realizándose una curva de calibración por día, cuyos resultados se presentan en la tabla 26 y la figura 6.

Se estableció la precisión y exactitud por nivel de concentración en las curvas de calibración cuyos resultados obtenidos se muestran en la tabla 20 y 30 (ver anexo 5), donde el %CV promedio de todos los niveles fué apropiado al ser inferior al 5% ^[17], indicando que el método es preciso. Se obtuvo un porcentaje de error nulo para el primer nivel indicando que no hay desviación alguna del promedio los resultados obtenidos con respecto al valor teórico de calcio indicando gran exactitud en el primer nivel. Además se encontró un porcentaje de error promedio inferior al 10 %, indicando que en general el método utilizado fue apropiado. También se obtuvo el mayor valor de coeficiente de variación entre las réplicas analizadas en el primer nivel, generado por las diferencias entre los resultados obtenidos, lo cual se debe a que en bajas concentraciones no es posible determinar el cambio de color al final de la titulación en cantidades inferiores a una gota.

6.2.6 Caracterización de dureza cálcica en muestras de agua cruda y tratada de la planta de tratamiento de agua potable de EMPIENDAMO E.S.P: Se analizó las muestras por triplicado durante diez días y el resultado de la concentración se expresó como partes por millón (ppm) de carbonato de calcio de agua analizada, previamente tanto a los resultados de agua tratada como cruda se les restó el valor obtenido del blanco, determinado al valorar el agua destilada utilizada para preparar los reactivos, en las mismas condiciones que indica la metodología para muestra problema. También se indica la precisión en términos de la desviación estándar (s) y coeficiente de variación (CV) como se muestra en la tabla 31 y 32.

Tabla 31. Resultados de dureza cálcica en muestras agua cruda expresados como ppm de CaCO₃

Día	ppm de CaCO ₃			s	Promedio	%CV
	Réplicas					
	R1	R2	R3			
1	24,5	24,0	24,5	0,3	24,3	1,2
2	27,0	28,0	27,0	0,6	27,3	2,1
3	38,5	39,0	39,5	0,5	39,0	1,3
4	30,0	25,0	25,0	2,9	26,7	10,8
5	31,0	30,2	30,2	0,5	30,5	1,5
6	29,0	28,0	29,0	0,6	28,7	2,0
7	31,0	29,6	31,4	0,9	30,7	3,1
8	27,0	27,3	26,7	0,3	27,0	1,1
9	19,0	20,0	20,0	0,6	19,7	2,9
10	31,5	31,5	32,0	0,3	31,7	0,9
Promedio	28,8	28,3	28,5	0,7		2,7
s	5,1	5,0	5,3			
%CV	17,7	17,9	18,5			
Varianza	25,9	25,5	27,9			
Mediana	29,5	28,0	28,0			
Mínimo	19,0	20,0	20,0			
Máximo	38,5	39,0	39,5			
Rango	19,5	19,0	19,5			

Tabla 32. Resultados de dureza cálcica en muestras agua tratada expresados como ppm de CaCO₃

Día	ppm CaCO ₃			s	Promedio	%CV
	Réplicas					
	R1	R2	R3			
1	28,0	27,0	27,0	0,6	27,3	2,1
2	27,3	27,1	27,0	0,1	27,1	0,6
3	21,3	21,5	22,2	0,5	21,7	2,2
4	30,0	31,0	29,4	0,8	30,1	2,7
5	33,0	32,0	32,2	0,5	32,4	1,6
6	31,0	31,0	31,2	0,1	31,1	0,4
7	23,0	24,0	24,4	0,7	23,8	3,0
8	28,0	28,0	28,4	0,2	28,1	0,8
9	22,0	23,0	23,4	0,7	22,8	3,2
10	24,0	25,0	25,0	0,6	24,7	2,3
Promedio	26,8	27,0	27,0	0,5		1,9
s	4,0	3,6	3,3			
%CV	15,0	13,40	12,3		13,5	
Varianza	16,1	13,0	11,0			
Mediana	27,6	27,0	27,0			
Máximo	33,0	32,0	32,2			
Mínimo	21,3	21,5	22,2			
Rango	11,7	10,5	10,0			

Los resultados en agua cruda y tratada presentaron mayores coeficientes de variación al ser analizados entre días que entre réplicas, indicando que el agua cambia su naturaleza química de un día a otro. Además se presentaron mayores rangos entre los resultados para el agua cruda que en agua tratada por efecto del tratamiento, como por ejemplo la adición de encalante, cloración, permitiendo una estabilización de la composición de calcio en el agua. Los valores registrados de dureza cálcica para agua potable se encuentran dentro del rango permitido según la normatividad Colombiana (Resolución 2115, NTC y demás ^[18]) por lo cual el agua tratada en la planta de tratamiento de Piendamó-Cauca en este aspecto es apta para el consumo humano.

La tabla 31 indica coeficientes de variación $\leq 10,8\%$ correspondientes al agua cruda mientras que en la tabla 32 se muestra que para el agua tratada los coeficientes de variación fueron $\leq 3,2\%$ para muestras tomadas el mismo día, producto del tratamiento que se le realiza al agua cruda, debido a que el agua cruda entrante a la planta no siempre presenta la misma composición de calcio y carbonatos ya que proviene de una quebrada donde convergen suelos con apreciable contenido de materia orgánica y arcillas, por lo cual se concluye que el tratamiento realizado actualmente al agua proveniente de la Quebrada Agua Vieja permite estabilizar los valores de dureza cálcica, pero se presentaron valores más altos de coeficientes de variación entre muestras tomadas en diferentes días, donde para el agua tratada fueron $\leq 15,0\%$ y para el agua cruda fueron $\leq 18,5\%$ debido a que aunque el muestreo se realizó en época de verano, hubo presencia de lluvias intermitentes en algunos días generando por ende ciertas desviaciones en aquellos días, ya que la lluvia arrastra componentes del suelo a la quebrada que surte de agua al acueducto municipal de Piendamó Cauca.

Se evaluó la normalidad de los resultados entre réplicas para cada día aplicándose el test de Ryan-Joiner (similar a Shapiro-Wilk), en donde se encontró que la mayoría de los datos se ajustan a una distribución normal, con una significancia estadística mayor a 0,1; cuyos valores se indican en la tabla 17 (ver anexo 5).

La normalidad de los resultados permitió aplicar pruebas paramétricas para su correspondiente análisis estadístico, por lo cual se aplicó la prueba de ANOVA. Debido a que la significancia es mayor a 0,05 en los valores medios de dureza cálcica entre días, tanto en agua cruda y tratada, no existen diferencias significativas, como se puede evidenciar en la tabla 18 ver anexo 5. En agua

tratada, debido a una mínima variación de calcio en las aguas, por el efecto de la adición de estabilizantes de pH al agua como la aplicación de cal. En el agua cruda se infiere que la inexistencia de diferencias entre los resultados entre días ocurre por que las muestras se tomaron desde el tanque de almacenamiento de agua cruda en donde el agua sufre cierta homogeneización para continuar su recorrido hacia la planta de tratamiento.

6.3 Implementación de la volumetría complejométrica en la determinación de dureza de magnesio en agua potable

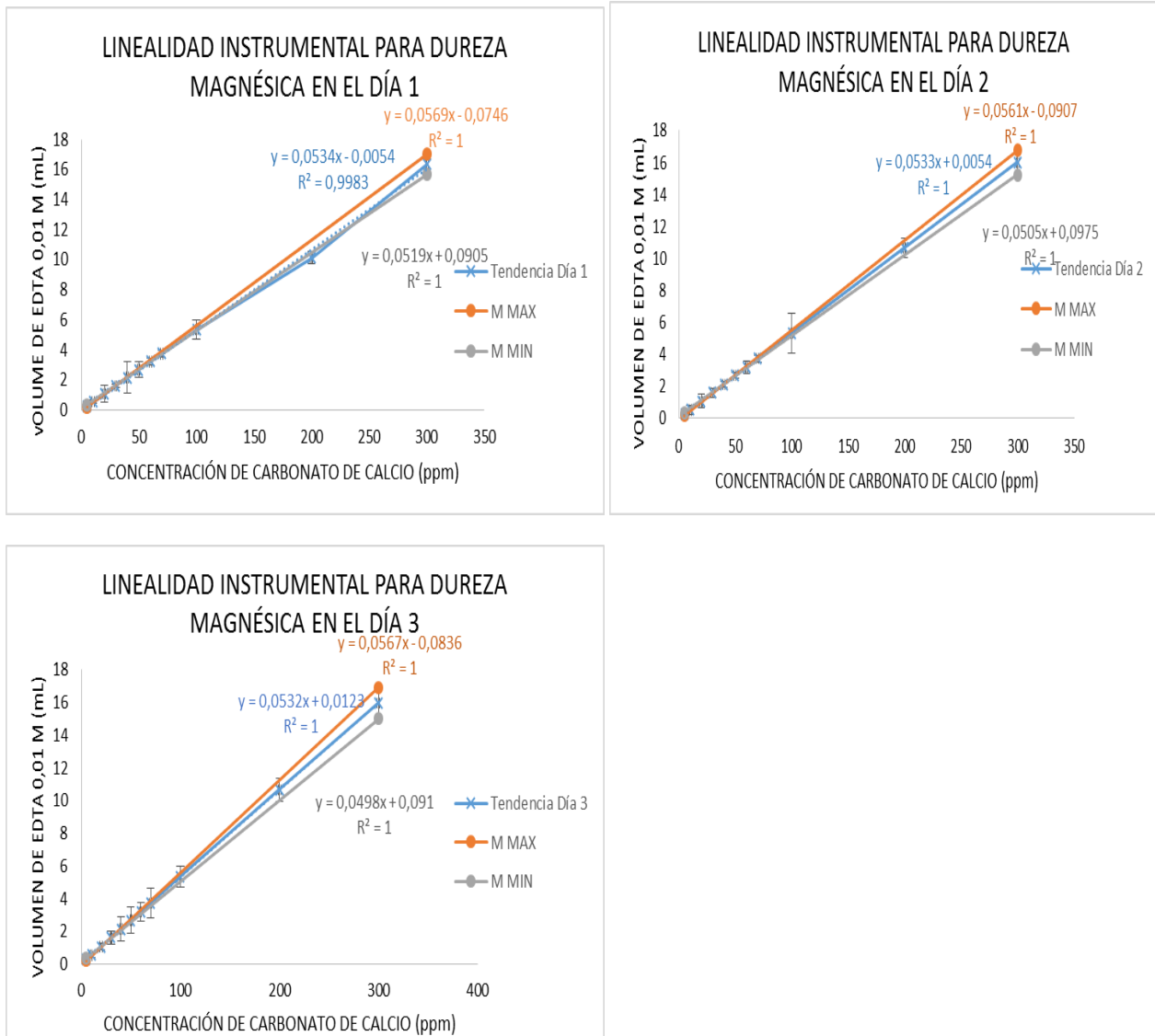
Con el objetivo de validar los resultados de la estandarización fue necesario aplicar un método estadístico para hacer un tratamiento a los datos obtenidos, por lo que se determinaron los parámetros: desviación estándar, coeficiente de variación, límites de detección, de cuantificación e instrumental del método. A los resultados se aplicó pruebas estadísticas paramétricas, utilizando el paquete estadístico Minitab 15 y SPSS statistic 23 de IBM, verificando si habían diferencias significativas entre las diferentes concentraciones de cada uno de los métodos, comprobando si hay repetibilidad entre los datos. La estandarización de dicha metodología se realizó según lo indicado en el numeral 5.3.

6.3.1 Estandarización del sistema instrumental: Se siguió los mismos lineamientos descritos en la metodología en el numeral 5.3 para este proceso.

6.3.2 Linealidad Instrumental: Fueron evaluados once niveles de concentración durante tres días diferentes a una misma hora, preparando una curva de calibración por triplicado diariamente, la cual se sometió al método descrito en la metodología. Los resultados se presentan en la tabla 33 donde los valores para cada nivel de concentración son netos, habiéndose restado el valor del blanco total al igual que en los demás métodos.

Se estudió la tendencia de los datos al evaluarse a través de un gráfico relacionando el volumen de titulante respecto a la concentración de magnesio (II) expresada como (ppm CaCO_3). La gráfica obtenida se muestra en la figura 8, donde se observa una tendencia lineal de los resultados, por lo que se aplicó el método de mínimos cuadrados para hallar la ecuación lineal que relaciona el volumen de titulante con la concentración de analíto. Además se indica mediante barras de error la desviación entre los resultados obtenidos para cada día con respecto a su valor medio.

Figura 8. Resultados de la evaluación de la linealidad instrumental para determinar dureza magnésica bajo condiciones de precisión intermedia



Se determinó que todos los promedios de los resultados obtenidos durante tres días siguen una distribución normal (Sig > 0,1) en general, como se indica en la tabla 13 (ver anexo 5). Lo cual permitió aplicar pruebas paramétricas para su correspondiente análisis estadístico.

También se calculó los valores para la pendiente, coeficiente de correlación, intercepto y la desviación estándar, cuyos resultados se indican en la tabla 14 (ver anexo 5).

Mediante la prueba de Pearson, el coeficiente de correlación fue evaluado estadísticamente teniendo como hipótesis nula: “No existe correlación entre x e y”. Como se observa en la tabla 15,

la prueba es significativa (Sig. 0,000), por lo que se rechaza la hipótesis nula concluyéndose que existió correlación significativa entre la concentración de carbonato de calcio y el volumen de EDTA medido en la bureta durante la titulación.

La pendiente y el intercepto se evaluó estadísticamente. Para la pendiente se tiene como hipótesis nula H_0 : “B no es significativamente diferente de cero”, la cual se rechaza cuando la prueba estadística es significativa (Sig. < 0,05). De igual forma se tiene para el intercepto como H_0 : “A no es significativamente diferente de cero” que se rechaza cuando la prueba es significativa, es decir cuando Sig. < 0,05.

Como se observa en la tabla 34, la significancia estadística para la pendiente es inferior a 0,05, por lo que se rechaza la hipótesis nula indicando que la pendiente fue significativamente diferente de cero, y para el intercepto el valor de la significancia fue mayor a 0,05 por lo cual se acepta la hipótesis nula que dice que el intercepto no es significativamente diferente de cero.

Tabla 34. Resultados de evaluación estadística de la regresión lineal a la pendiente y el intercepto de la prueba Dureza de Magnesio

Coeficientes ^a								
Modelo	Coeficientes no estandarizados		Coeficientes estandarizados	t	Sig.	95,0% intervalo de confianza para B		
	Valor	Error estándar	Beta			Límite inferior	Límite superior	
1	Intercepto	0,0041	0,0288		0,1410	0,8901	-0,0610	0,0690
	Pendiente	0,0533	0,0002	1,0000	218,9610	0,0000	0,0530	0,0540

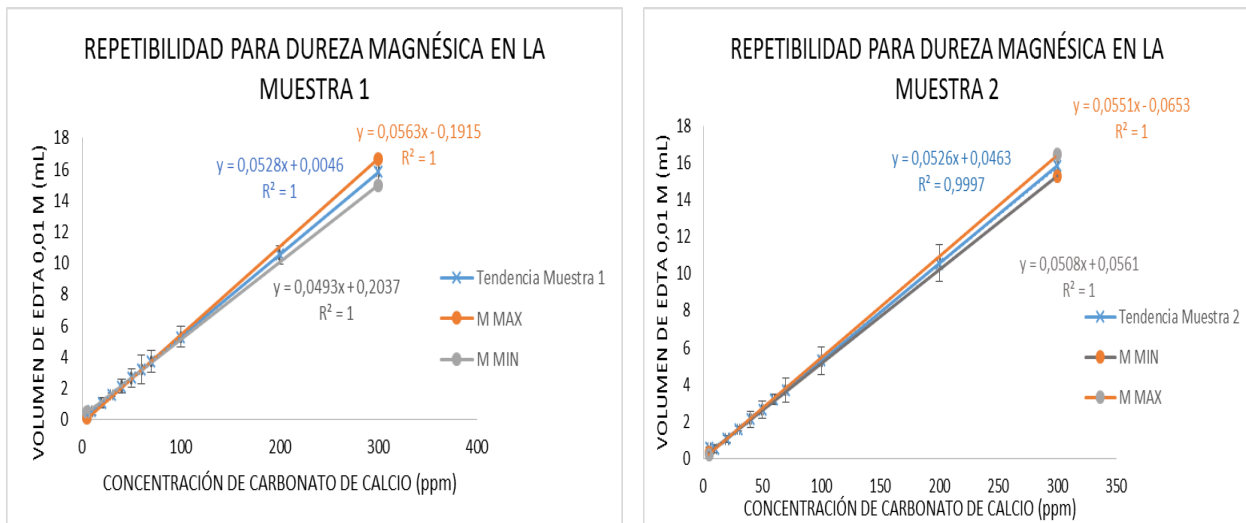
a. Variable dependiente: Promedio volumen de titulante

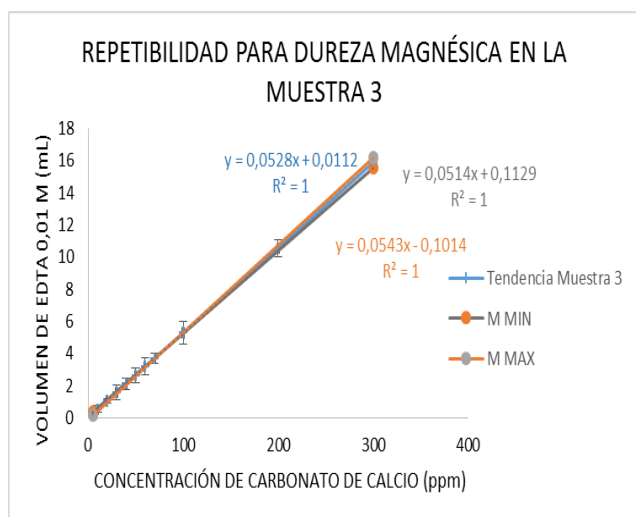
Se empleó la prueba paramétrica de Pearson donde se evaluó estadísticamente la regresión en la curva de calibración, cuyos resultados se muestran en la tabla 15 (ver anexo 5). Además se evaluó estadísticamente la regresión de la curva de calibración, teniendo las siguientes hipótesis: Hipótesis nula H_0 : “No hay regresión significativa en la curva de calibración ($r=0$)”; Hipótesis alternativa H_1 : “Hay regresión significativa en la curva de calibración ($r\neq 0$)”. Como se observa en la tabla 15, la significancia para la regresión es menor a 0,05 (Sig. = 0,000) por lo que se rechaza la hipótesis nula y se acepta la alternativa, por lo cual se concluye que existe regresión altamente significativa en la curva de calibración. Se evaluó también la regresión en la curva de calibración mediante el análisis de varianza (ANOVA) cuyos resultados se indican en la tabla 16 (ver anexo 5).

La regresión se evaluó teniendo como hipótesis nula H_0 : "No hay regresión significativa en la curva de calibración ($R^2 = 0$)", y como hipótesis alternativa H_1 : "Hay regresión significativa en la curva de calibración ($R^2 \neq 0$)". De acuerdo a los resultados obtenidos en la tabla 15 indicada en el anexo 5, la significancia para la regresión es menor a 0,05 por lo que se rechaza la hipótesis nula y se acepta la alternativa, estableciéndose que existió regresión significativa en las curvas de calibración. Los resultados de evaluación de la linealidad permiten concluir que el método instrumental empleado fue lineal en el rango de 5 a 300 ppm de carbonato de calcio, cuyo coeficiente de correlación promedio fue 0,9996.

6.3.3 Precisión Instrumental: La precisión instrumental se estudio bajo condiciones de repetibilidad (el mismo día) y precisión intermedia (días diferentes). En condiciones de repetibilidad se preparó tres curvas de calibración para lo cual se preparó los patrones estándar de cada nivel de concentración por triplicado a partir de una solución madre de carbonato de calcio de 1000 ppm para once niveles de concentración, los cuales se analizaron el mismo día bajo las mismas condiciones. Los resultados netos se indican en la tabla 35 (ver anexo 5) y sus curvas de calibración se indican en la figura 9.

Figura 9. Repetibilidad para dureza magnésica en las muestras 1, 2 y 3





Además se realizó el ensayo de precisión intermedia en donde se prepararon tres curvas de calibración, cada una por triplicado, durante tres días diferentes, una curva de calibración por día, cuyos resultados netos se indican en la tabla 33 (ver anexo 5).

Se determinó el coeficiente de variación (%CV) y desviación estándar (s) por nivel de concentración bajo condiciones de repetibilidad y precisión intermedia, cuyos resultados se indican en la tabla 20 indicada en los anexos. Donde se puede apreciar que se presentó valores de desviación estandar promedio de 0,05 en condiciones de precisión intermedia. Bajo condiciones de repetibilidad se presentó desviaciones estándar promedio de 0,01. Se presentó en los primeros niveles de concentración un mayor coeficiente de variación en condiciones de repetibilidad y precisión intermedia, lo cual se debe a que en bajas concentraciones el cambio de color del final de la titulación no se puede detectar visualmente en cantidades inferiores a una gota presenciándose variaciones entre los resultados de las réplicas, tanto en condiciones de repetibilidad como precisión intermedia.

6.3.4 Límites Críticos: Los límites de detección y cuantificación se determinaron teóricamente aplicando el método sugerido por la IUPAC. Se prepararon tres curvas de calibración las cuales se analizaron bajo las mismas condiciones a partir de la figura 9, cuyos resultados se indican en la tabla 36.

Tabla 36. Datos para hallar LDI, LOD y LOQ

CURVAS								
PARÁMETRO	1	2	3	Media	s	Límites Críticos (ppm CaCO ₃)		
						LDI	LOD	LOQ
Blanco (mL)	0,51000	0,49000	0,50000	0,50000	0,01000	0,03686	1,27499	4,24995
Pendiente	0,05280	0,05260	0,05280	0,05273	0,00012			
Intercepto	0,00460	0,04630	0,01120	0,02070	0,02241			

Mediante el método de mínimos cuadrados se calculó la ecuación de las líneas de tendencia en cada curva, obteniendo de esta forma los interceptos y las pendientes para cada una de las tres curvas de calibración, con dichos datos se determinaron la desviación estándar de los interceptos, del blanco y de la pendiente, además del promedio de los mismos. Además se determinó el límite de detección instrumental (LDI), límite de cuantificación (LOQ) y el límite de detección del método (LOD), según las ecuaciones 12, 13 y 14, tal como se ilustra en la tabla 36.

6.3.5 Estandarización de la metodología para la determinación de dureza magnésica en agua potable en muestras reales: Se realizó según lo indicado en la metodología en el numeral 5.3.

6.3.5.1 Linealidad: Para determinar la linealidad instrumental se emplearon curvas de calibración de carbonato de calcio en agua destilada para su cuantificación en las muestras de agua.

6.3.5.2 Precisión y Exactitud: Fueron preparadas tres curvas de calibración cada una se preparó por triplicado desde la solución madre de 1000 ppm de CaCO_3 durante tres días diferentes, una por día, cuyos resultados obtenidos se presentan en la tabla 33 (ver anexo 5) y figura 8.

Los resultados obtenidos de la evaluación de la precisión y exactitud por nivel de concentración en las curvas de calibración, se presentan en la tabla 37. Se presentó mayores coeficientes de variación para los niveles 1 y 10, ya que a bajas concentraciones, se evidencia, que el cambio de color al final de la titulación ocurre en cantidades inferiores a una gota, lo cual es posible corregir empleando pipetas digitales, pero no se contó con dicho material. Además se presentó un mayor porcentaje de error para el nivel 1 y 2, debido al motivo anteriormente enunciado. En niveles altos de concentración suele presentarse variación de los resultados como pudo ocurrir en el nivel 10 y 11, debido a la saturación de titulante necesario para determinar el punto final. Se obtuvo porcentajes de error inferiores al 10 en promedio indicando valores adecuados del error.

6.3.6 Caracterización de dureza magnésica en muestras de agua cruda y tratada de la planta de tratamiento de agua potable de EMPIENDAMO E.S.P.: Se analizó las muestras por triplicado durante diez días y el resultado se presentó en ppm de carbonato de calcio, previamente se restó el valor del blanco correspondiente a la titulación de agua destilada analizada en igual condición que las muestras problema. Se determinó la precisión mediante la desviación estándar (s) y coeficiente de variación (%CV), indicados en las tablas 38 y 39.

Tabla 38. Resultados de dureza magnésica en muestras agua cruda expresados como ppm de CaCO₃

Día	ppm de CaCO ₃			s	Promedio	%CV
	Réplicas					
	R1	R2	R3			
1	28,2	28,0	27,9	0,15	28,0	0,54
2	29,0	28,7	29,5	0,40	29,1	1,39
3	20,5	19,0	17,9	1,30	19,1	6,82
4	26,0	30,0	29,2	2,12	28,4	7,45
5	21,0	21,8	22,8	0,90	21,9	4,12
6	33,0	29,0	32,0	2,08	31,3	6,64
7	30,0	30,4	29,0	0,72	29,8	2,42
8	31,0	31,7	31,7	0,40	31,5	1,28
9	49,0	47,4	48,6	0,83	48,3	1,72
10	31,5	32,5	31,0	0,76	31,7	2,41
Media	29,9	29,8	30,0	0,97		3,48
s	7,9	7,5	7,9			
%CV	26,5	25,1	26,3			
Varianza	62,7	56,3	62,0			
Mediana	29,5	29,5	29,3			
Máximo	49,0	47,4	48,6			
Mínimo	20,5	19,0	17,9			
Rango	28,5	28,4	30,7			

Tabla 39. Resultados de dureza magnésica en muestras agua tratada expresados como ppm de CaCO₃

Día	ppm de CaCO ₃			s	Promedio	%CV
	Réplicas					
	R1	R2	R3			
1	21,0	23,0	24,0	1,39	22,6	6,74
2	28,7	28,0	28,0	0,40	28,3	1,43
3	30,7	31,0	27,0	2,01	29,4	7,54
4	28,0	26,0	26,0	1,08	26,7	4,33
5	23,0	23,0	25,0	1,08	23,6	4,88
6	30,0	29,0	28,0	0,84	29,1	3,45
7	40,0	39,0	39,0	0,44	39,5	1,47
8	33,0	33,0	32,0	0,52	32,9	1,77
9	41,0	39,0	39,0	0,99	39,9	2,91
10	38,0	38,0	36,0	1,15	37,3	3,09
Promedio	31,3	30,9	30,4	0,99		3,76
s	6,8	6,2	5,7			
%CV	21,6	20,1	18,8			
Varianza	45,8	38,5	32,7			
Mediana	30,3	30,0	28,0			
Máximo	41,0	39,0	39,0			
Mínimo	21,0	23,0	24,0			
Rango	20,0	16,0	15,0			

Las diferencias observadas entre el agua tratada y cruda respecto a su coeficiente de variación, son atribuibles a la presencia de lluvias intermitentes en los días en que se realizó el muestreo. Los valores de dureza de magnesio registrados se encuentran dentro del rango establecido en la normatividad, cumpliendo el agua tratada de la planta de tratamiento con dicho requerimiento.

Se aplicó la prueba de normalidad Ryan-Joiner, encontrando que la mayoría de los resultados entre las réplicas para cada día provienen de una población con distribución normal ($P > 0,1$) en su mayoría tal como se indica en la tabla 17 (ver anexo 5).

Los resultados de la evaluación de normalidad permitieron aplicar pruebas paramétricas para su correspondiente análisis estadístico, en este caso se aplicó la prueba ANOVA para las muestras de agua cruda y tratada del acueducto municipal de Piendamó Cauca, indicada en la tabla 18.

Hay diferencias significativas entre los valores medios de dureza de magnesio en agua tratada ($\text{Sig.} \leq 0,05$) entre días diferentes debido a que probablemente el suelo del cual proviene la fuente de agua pertenece a una zona volcánica aporta cantidades variables de magnesio al agua principalmente en días lluviosos, el cual no se elimina por el tratamiento del agua quedando disuelto en el agua como iones Mg^{2+} , ion que es importante en procesos metabólicos de los organismos vivos y plantas, como se puede evidenciar en los resultados del ANOVA de la tabla 18. Probablemente el resultado de la significancia para el agua cruda que indica que no hubo diferencias significativas entre los resultados entre días, se debe a que las muestras para agua cruda se tomaron en horas de la mañana en donde no se presentaron las lluvias en algunos días, por lo cual el agua cruda del tanque de almacenamiento estaba mas estable que en la tarde cuando se tomaron muestras de los tanques de almacenamiento de agua tratada para realizar las caracterizaciones de los métodos estandarizados. Ya que cuando llueve, el magnesio acumulado en el fondo del tanque de almacenamiento se distribuye entre el agua y migra hacia la planta de tratamiento.

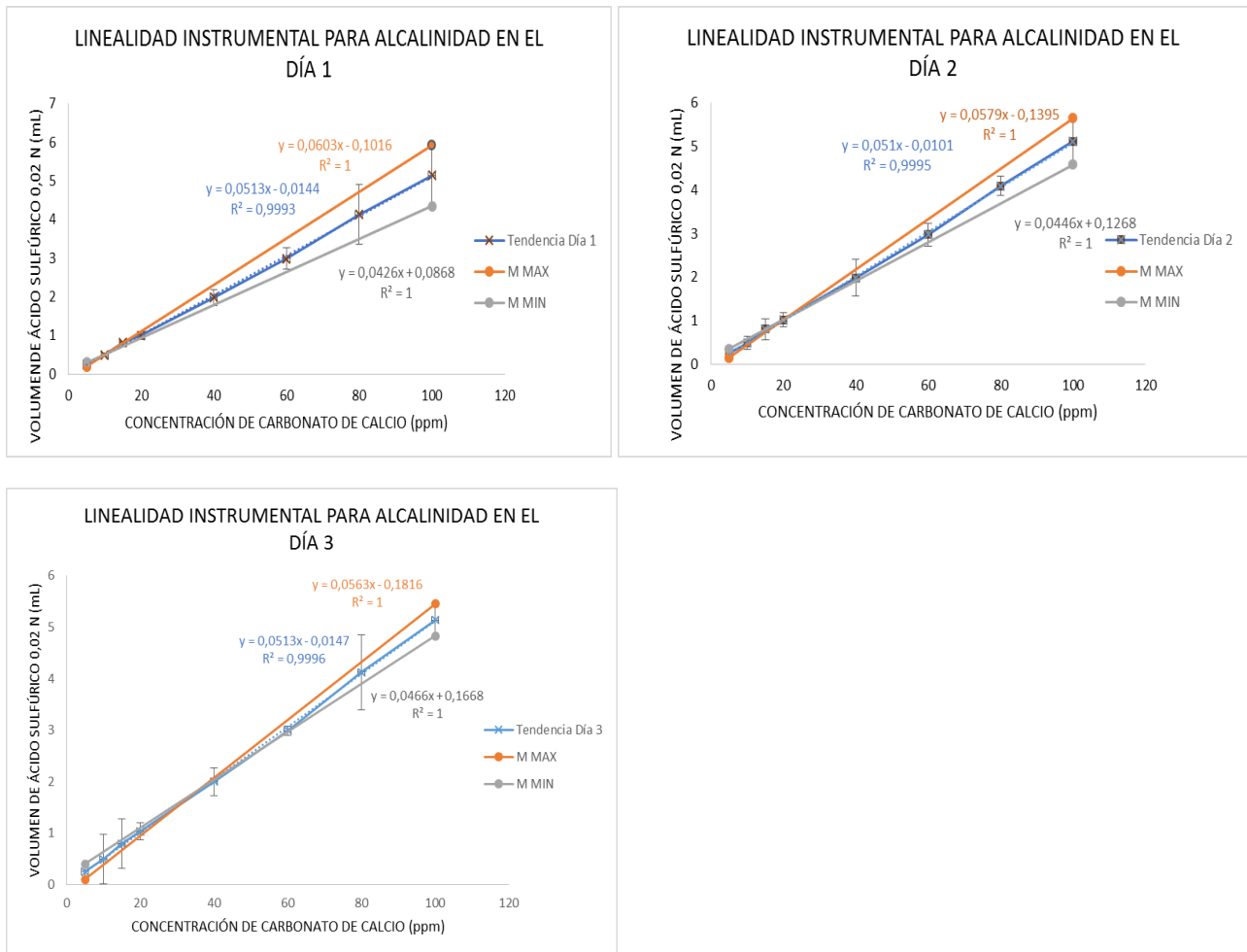
6.4 Implementación de la volumetría complejométrica en la determinación de alcalinidad total en agua potable

La implementación del método volumétrico en la determinación de alcalinidad en agua potable, se realizó estandarizando la curva de calibración, su linealidad y al determinar los límites críticos.

6.4.1 Estandarización del sistema instrumental: El proceso de estandarización de la técnica volumétrica para la determinación de Alcalinidad Total en agua potable se realizó según lo indicado en la metodología propuesta en el numeral 5.3.

6.4.2 Linealidad Instrumental: Se evaluó dicho parámetro estadístico según lo descrito en la metodología en el numeral 5.3.2. Los resultados se presentan en la tabla 40 (ver anexo 5) y figura 10, donde los valores para cada nivel de concentración son netos, habiéndose restado el valor del blanco total correspondiente al volumen gastado de titulante al valorar la muestra sin solución madre y el blanco debido a la titulación de agua destilada. Además se indica mediante barras de error la desviación entre los resultados obtenidos para cada día con respecto a su valor medio.

Figura 10. Resultados de la evaluación de la linealidad instrumental para determinar alcalinidad total bajo condiciones de precisión intermedia



La normalidad de los datos se evaluó con el test de Ryan-Joiner (tabla 13 del anexo 5), e indicó que se ajustan a una distribución normal (Sig. > 0,1) permitiendo aplicar pruebas paramétricas.

Se determinó los valores promedio de la pendiente, intercepto, desviación estándar y el coeficiente de correlación para cada curva, cuyos valores se indican en la tabla 14.

Se evaluó el coeficiente de correlación estadísticamente mediante la prueba de Pearson, teniendo como hipótesis nula H_0 : “No existe correlación entre x e y”. Como se observa en la tabla 15 del anexo 5, se determinó que la prueba es significativa (Sig = 0,000), por lo que se rechaza la hipótesis nula, concluyéndose que existe correlación significativa entre la concentración de carbonatos y el volumen de titulante (H_2SO_4 0,02 N) medido con la bureta.

La evaluación estadística de la pendiente y el intercepto se realizó en base a las siguientes hipótesis: Para la pendiente se eligió como hipótesis nula H_0 : “B no es significativamente diferente de cero”, que se rechaza cuando la prueba estadística es significativa, es decir cuando Sig. < 0,05, mientras que para el intercepto se tiene como hipótesis nula H_0 : “A no es significativamente diferente de cero”, descartable cuando la prueba es significativa (Sig. < 0,05).

Como se observa en la tabla 41, la significancia estadística para la pendiente es inferior a 0,05, por lo que se debe rechazar las hipótesis nula indicando que dicho valor es significativamente diferente de cero y para el intercepto el valor de la significancia fue mayor a 0,05, por lo cual se acepta la hipótesis nula, indicando que dicho valor no es significativamente diferente de cero.

Tabla 41. Resultados de evaluación estadística de la pendiente y el intercepto en las ecuaciones de regresión lineal en la prueba de alcalinidad

Coeficientes ^a								
Modelo	Coeficientes no estandarizados		Coeficientes estandarizados	t	Sig.	95,0% intervalo de confianza para B		
	Valor	Error estándar	Beta			Límite inferior	Límite superior	
1	Intercepto	-0,0131	0,0252		-0,5180	0,6230	-0,0750	0,0490
	Pendiente	0,0512	0,0005	1,0000	107,1720	0,0000	0,0500	0,0520

a. Variable dependiente: Promedio de volumen de titulante

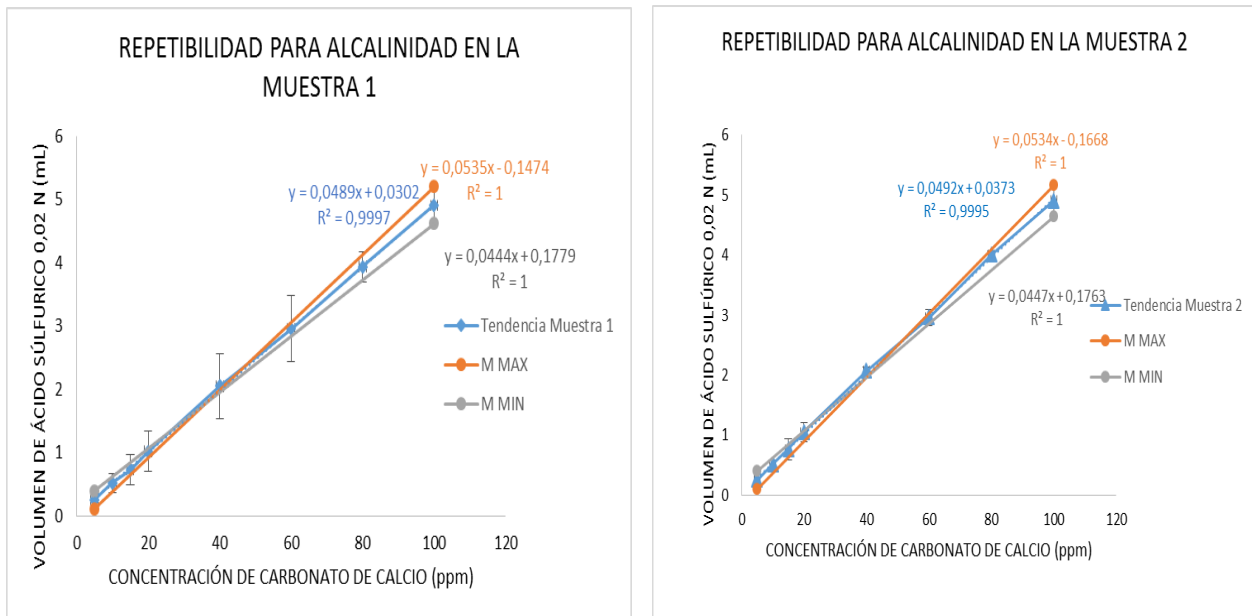
Se evaluó estadísticamente la regresión de la curva de calibración a partir de la prueba paramétrica de Pearson, en donde se tiene como: Hipótesis nula H_0 : “No hay regresión significativa en la curva de calibración ($r = 0$)”; Hipótesis alternativa H_1 : “Hay regresión significativa en la curva de calibración ($r \neq 0$)”, cuyos resultados se indican en la tabla 15 (ver anexo 5).

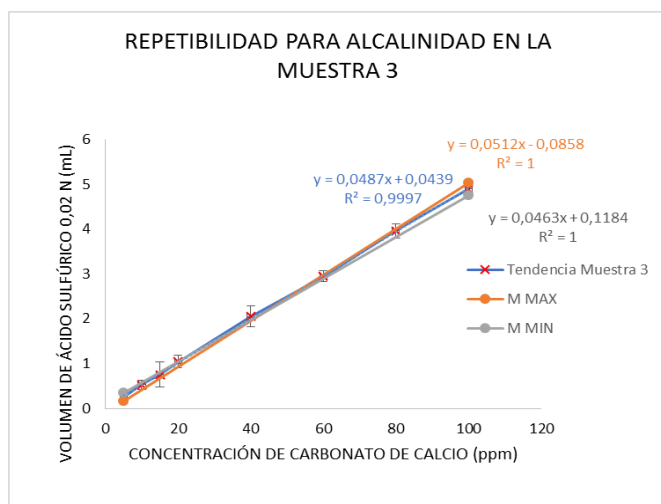
Según los resultados de la tabla 15 la significancia para la regresión es 0,00 por lo que se rechaza la hipótesis nula y se acepta la alternativa, lo que indicó que hubo regresión significativa en la curva de calibración. También se evaluó estadísticamente la regresión de la curva aplicando un análisis de varianza ANOVA, cuyos resultados se indican en la tabla 16 (ver anexo 5).

La evaluación de la regresión se realizó teniendo como hipótesis nula: “No hay regresión significativa en la curva de calibración ($R^2=0$)”, y como hipótesis alternativa: “Hay regresión significativa en la curva de calibración ($R^2\neq 0$)”. Como se observa en la tabla 16, la significancia para la regresión es 0,00; rechazandose así la hipótesis nula y se acepta la alternativa, por lo cual existe regresión significativa en la curva. Además se determinó que el método es lineal en el rango de 5 hasta 100 ppm de CaCO_3 cuyo coeficiente de correlación fue 1.

6.4.3 Precisión Instrumental: Este parámetro se evaluó bajo condiciones de repetibilidad (el mismo día) y precisión intermedia (días diferentes). Mediante repetibilidad se preparó 8 niveles de concentración comprendidos entre 5 y 100 ppm de CaCO_3 repartidos así: 5, 10, 15, 20, 40, 60, 80, 100 ppm de CaCO_3 , para muestras tomadas el mismo día en el mismo lugar, a la misma hora y analizadas independientemente por triplicado, los resultados se indican en la tabla 42 (ver anexo 5) y la figura 11.

Figura 11. Repetibilidad para alcalinidad en las muestras 1, 2 y 3





El ensayo de precisión intermedia consistió en preparar tres curvas de calibración durante tres días, una curva de calibración por día analizada por triplicado, cuyos resultados netos obtenidos se presentan en la tabla 40 indicada en el anexo 5

Se calculó el porcentaje de coeficiente de variación (%CV) y desviación estándar (s) por nivel de concentración bajo condiciones de repetibilidad y precisión intermedia. Los resultados se presentan en la tabla 20 indicada en los anexos.

Se observa en la tabla 20 que bajo condiciones de repetibilidad se presentaron valores de desviación estándar $\leq 0,04$, también se presentó coeficientes de variación $\leq 2,2\%$ siendo el primer nivel de concentración de carbonato de calcio el mayor valor. En cambio bajo condiciones de precisión intermedia se presentan desviaciones estándar $\leq 0,02$, también se presentó un mayor coeficiente de variación en el nivel 1, lo cual se debe a que ocurren variaciones de los resultados entre los promedios de las réplicas por las pequeñas cantidades de solución titulante que se agrega para observar el color al finalizar la titulación, ya que el primer nivel contiene la menor concentración de carbonato de calcio con respecto a niveles superiores, por lo que en ocasiones se notó que cambió la coloración al final de la titulación con cantidades inferiores a una gota, por que en comparación con la titulación de las otras réplicas se observa una coloración mas intensa y viceversa, lo cual es posible correguir empleando pipetas digitales que disminuyen el error debido a dicha variación.

6.4.4 Límites Críticos: Se determinó los límites de detección y cuantificación de forma teórica aplicando el método sugerido por la IUPAC. Para ello se prepararon tres curvas de calibración

para cada muestra el mismo día, las cuales se analizaron bajo las mismas condiciones, preparando soluciones patrón por triplicado con cada muestra a partir de una solución madre de carbonato de sodio de 0,02 N, como se estipula en la metodología, los resultados se obtuvieron a partir de la figura 11 y se indican en la tabla 43.

Tabla 43. Datos para hallar LDI, LOD y LOQ

PARÁMETRO	CURVAS					Límites Críticos (ppm CaCO ₃)		
	M 1	M 2	M 3	Media	s	LDI	LOD	LOQ
	Blanco (mL)	1,8000	1,7900	1,8000	1,7967	0,0058	0,0112	0,4172
Pendiente	0,0489	0,0492	0,0487	0,0489	0,0002			
Intercepto	0,0302	0,0373	0,0439	0,0371	0,0068			

Se determinó la ecuación de la líneas de las curvas de calibración por el método de mínimos cuadrados, obteniendo de esta forma los interceptos y las pendientes para cada una de las tres curvas de calibración, con estos datos se determinó la desviación estándar de los interceptos (s_{int}) y el promedio de las pendientes (m_{prom}). Por último se estableció teóricamente los valores del límite de detección del método (LOD) e instrumental (LDI), límite de cuantificación del método (LOQ) según las ecuaciones 12, 13 y 14, cuyos resultados se indicaron en la tabla 43.

6.4.5 Estandarización de la metodología para la determinación de alcalinidad en agua potable en muestras reales: Para realizar la validación se tomaron muestras de agua cruda y tratada en la planta de tratamiento de Piendamó Cauca, a una misma hora, en recipientes plásticos previamente lavados con jabón neutro. Para este proceso de validación de la metodología se evaluaron los parámetros de linealidad, exactitud, precisión y límites críticos.

6.4.5.1 Linealidad: Se emplearon curvas de calibración de carbonato de calcio para cuantificar alcalinidad total en las muestras de agua.

6.4.5.2 Precisión y Exactitud: Se prepararon tres curvas de calibración durante tres días diferentes, una curva de calibración analizada por triplicado al preparar independientemente tres veces el mismo patrón estándar a partir de la solución madre cada día, los resultados obtenidos se presentan en la tabla 40 indicada en el anexo 5 y la figura 10.

Fue determinada la precisión y exactitud por nivel de concentración en las curvas de calibración, los resultados obtenidos se presentan en la tabla 20 y 44 indicada en el anexo 5. Se presentó un

mayor %CV en los resultados del nivel 1 bajo precisión intermedia debido a que en bajas concentraciones de carbonato de calcio la cantidad de titulante gastado es menor al finalizar la titulación, lo cual se evidencia al comparar la coloración con las otras las réplicas para el primer nivel observándose que en ocasiones cambia la coloración que indica el punto final de la titulación en cantidades inferiores a una gota quedando la solución de un color mas intenso cuando ocurre el punto final. Los valores de s fueron $\leq 0,02$, que se presentó en el nivel 7, probablemente debido a la influencia de los errores instrumentales y a la sobre saturación de la solución titulante que se refleja por el cambio normal de la tonalidad que indica el punto final de la valoración el cual es un fenómeno observado principalmente en los niveles superiores de concentración de carbonato de calcio en la curva de calibración. Se encontró porcentajes de error promedio inferiores al 10% indicando errores dentro del rango aceptable.

6.4.6 Caracterización de alcalinidad total en muestras de agua cruda y tratada de la PTAP de EMPIENDAMO E.S.P: El análisis de las muestras analizadas por triplicado durante diez días tanto de aguas crudas y tratadas dio los resultados indicados en las tablas 45 y 46, cuyos resultados se expresaron en ppm de CaCO_3 , los cuales previamente se les ha restado el valor del blanco de reactivos (titulación de agua destilada en las mismas condiciones que la muestra), además se indican algunos parámetros de precisión y exactitud de los mismos.

Tabla 45. Resultados de alcalinidad en muestras agua tratada expresados como ppm de CaCO_3

Días	ppm de CaCO_3			s	Promedio	%CV
	Réplicas					
	R1	R2	R3			
1	70,0	69,0	72,0	0,58	70,33	2,17
2	31,5	32,0	32,0	0,29	31,83	0,91
3	48,0	49,0	48,0	0,58	48,33	1,19
4	54,4	56,0	55,0	0,23	55,13	1,47
5	47,0	47,0	45,4	0,50	46,47	1,99
6	47,0	48,0	48,2	0,46	47,73	1,35
7	44,0	44,4	44,0	0,23	44,13	0,52
8	46,0	47,0	47,4	0,72	46,80	1,54
9	48,0	47,0	45,0	0,58	46,67	3,27
10	62,0	62,0	60,0	0,58	61,33	1,88
Promedio	49,8	50,1	49,7	0,47		1,63
s	10,4	10,2	10,7			
%CV	21,0	20,2	21,5		20,86	
Varianza	109,2	103,1	114,2			
Mediana	47,5	47,5	47,7			
Máximo	70,0	69,0	72,0			
Mínimo	31,5	32,0	32,0			
Rango	38,5	37,0	40,0			

Tabla 46. Resultados de alcalinidad en muestras agua cruda expresados como ppm de CaCO₃

Día	ppm de CaCO ₃			s	Promedio	%CV
	Réplicas					
	R1	R2	R3			
1	16,0	16,0	17,0	0,58	16,33	3,53
2	19,4	20,0	20,5	0,55	19,97	2,76
3	57,0	56,0	57,0	0,58	56,67	1,02
4	55,4	55,0	55,0	0,23	55,13	0,42
5	61,0	60,4	60,0	0,50	60,47	0,83
6	61,0	60,4	60,6	0,30	60,67	0,50
7	61,0	62,4	60,4	1,03	61,27	1,68
8	61,0	60,0	59,6	0,72	60,20	1,20
9	61,0	62,0	61,0	0,58	61,33	0,94
10	62,0	61,0	62,0	0,58	61,67	0,94
Promedio	50,3	50,2	50,1	0,56		1,38
s	18,6	18,5	17,9			
%CV	37,0	36,8	35,7			
Varianza	346,8	341,3	320,8			
Mediana	61,0	60,0	59,6			
Máximo	61,0	62,4	61,0			
Mínimo	16,0	16,0	17,0			
Rango	45,0	46,4	44,0			

La tabla 45 indica que para agua tratada se obtuvieron coeficientes de variación $\leq 3,27\%$ para muestras (réplicas) tomadas el mismo día, indicando que hay repetibilidad. Para el caso de muestras tomadas en días diferentes los coeficientes de variación fueron altos indicando poca reproducibilidad en agua tratada, lo cual se debe probablemente a la presencia de lluvias intermitentes durante la época del muestreo.

Se presentan altos promedios de coeficientes de variación entre los valores de alcalinidad total en agua cruda (tabla 46) obtenidos de las muestras tomadas en días diferentes $\leq 37,0\%$ pero se encontró que las variaciones entre réplicas tomadas el mismo día fueron bajas $\leq 3,53\%$ indicando que hay repetibilidad en el método para agua cruda. Las altas variaciones presentadas al analizar los resultados entre días se deben a que durante la época en que se realizó el muestreo se presentó lluvias intermitentes en algunos días. Los valores obtenidos de Alcalinidad se encuentran dentro de los rangos permitidos que exigen las normas (Resolución 2115 de 2007) (valor máximo aceptable = 200 ppm de CaCO₃).

Mediante la aplicación de la prueba de Ryan-Joiner (similar a Shapiro-Wilk) se evaluó la normalidad de los resultados entre réplicas para cada día encontrándose que se ajustan a una distribución normal, cuya significancia estadística fue mayor a 0,1. Dichos resultados se indican en la tabla 17 (ver anexo 5).

Como se observa para agua tratada, la normalidad de los datos ($p > 0,100$) entre los resultados entre réplicas, permitió aplicar pruebas paramétricas para su correspondiente análisis estadístico, por lo cual se aplicó la prueba ANOVA indicada en la tabla 18 (ver anexo 5).

Se muestra en la tabla 18 que no existe diferencia significativa entre los valores de alcalinidad total obtenidos en la PTAP del municipio de Piendamó Cauca en agua tratada ya que su Sig. $> 0,05$.

Se puede observar para agua cruda que no existen diferencias significativas Sig. $> 0,1$ entre las réplicas, permitiendo aplicar pruebas paramétricas para su análisis estadístico, como la prueba ANOVA, indicada en la tabla 18 (ver ANEXOS).

Para la prueba de ANOVA se tiene como hipótesis nula H_0 : “No existen diferencias significativas entre los resultados promedios de concentración de CaCO_3 entre los diez días” que se rechaza cuando la Sig. $\leq 0,05$, y como hipótesis alternativa H_1 : “Existen diferencias significativas entre dichos resultados”. Se observa en los resultados de alcalinidad total obtenidos que existen diferencias significativas (Sig. $\leq 0,05$) entre los resultados en agua cruda entre días bajo condiciones de precisión intermedia, y en cambio en el agua tratada no existe diferencias significativas en dichos valores (Sig. $> 0,05$), debido a la estabilización del agua por su tratamiento en la planta que genera cierto flujo de iones carbonato, bicarbonato e hidróxidos de forma constante cuando se produce el tratamiento principalmente al adicionar cal, en el acueducto se emplea $\text{Ca}(\text{OH})_2$ denominada como cal apagada según el ICONTEC que al adicionarla al agua generán dichos iones, además de los que provienen del suelo y que son disueltos en el agua naturalmente por lixiviación.

6.5 Implementación del método argentométrico volumétrico en la determinación de cloruros en agua potable

La implementación de la metodología para cloruros en agua potable consistió en: estandarizar la curva de calibración, determinar la linealidad instrumental, precisión intrumental, además de los límites críticos.

6.5.1 Estandarización del sistema instrumental: El desarrollo del proceso de estandarización de la técnica volumétrica por valoración con nitrato de plata 0,0141 N, consistió en definir inicialmente los parámetros analíticos de: linealidad, precisión, exactitud, sensibilidad y límites

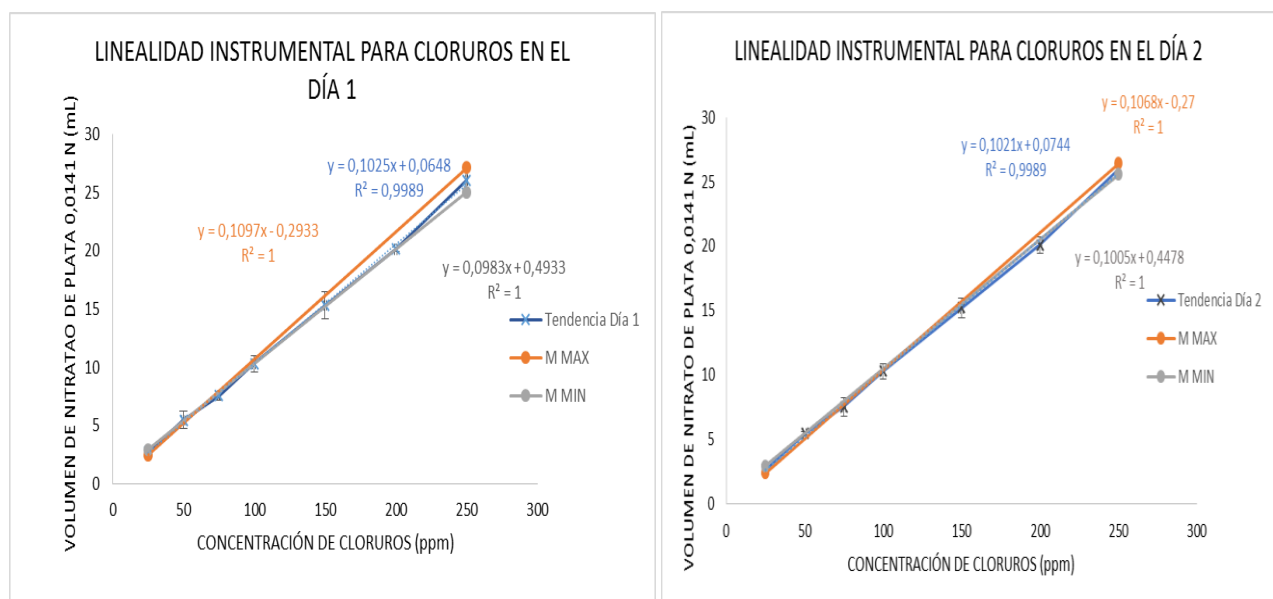
críticos, para evaluar la eficiencia del método. Lo cual se desarrollo según se indico en el numeral 5.3. Los reactivos utilizados fueron grado analítico.

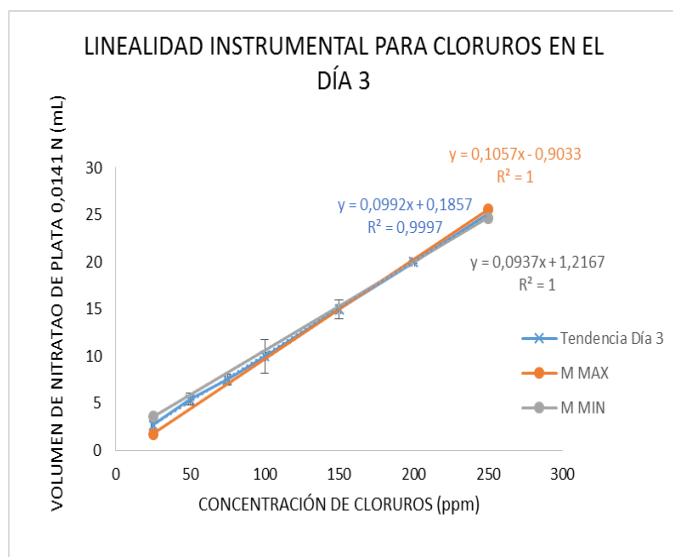
Para estandarizar Cloruros se tomarón 7 niveles de concentración comprendidos entre 25 y 250 ppm de Cl^- , donde cada nivel de concentración se establecio preparando cada patrón estándar por nivel tres veces (triplicado) a partir de una solución madre de cloruros de 12500 ppm.

6.5.2 Linealidad Instrumental: La linealidad instrumental fue evaluada al analizar siete niveles de concentración durante tres días diferentes. Las curvas de calibración se prepararon cada día, siguiendo el método descrito en la metodología indicado en el numeral 5.3. Los resultados a los cuales se les ha restado el blanco total tomado para cada réplica correspondiente al volumen gastado de titulante en la muestra sin agregarle solución madre y el valor cuando se titula agua destilada como blanco de reactivos, se presentan en la tabla 47 (ver anexo 5).

Se evaluó la tendencia de los datos mediante un gráfico relacionando el volumen de titulante con la concentración de cloruros (ppm Cl^-), donde se observa la tendencia lineal de los resultados, y además por el método de mínimos cuadrados se determinó su respectiva ecuación lineal, indicados en la figura 12. Además se indica mediante barras de error la desviación entre los resultados obtenidos para cada día con respecto a su valor medio.

Figura 12. Resultados de la evaluación de la linealidad instrumental para determinar cloruros bajo condiciones de precisión intermedia





A continuación se evaluó la normalidad de los datos aplicando el test de Shapiro-Wilk, encontrando que se ajustó a una distribución normal (Sig. > 0,1), permitiendo aplicar pruebas paramétricas en su análisis estadístico. La tabla 13 indicada en el anexo 5 muestra los resultados.

La pendiente, intercepto, coeficiente de correlación, desviación estándar se indican en la tabla 14 del anexo 5. Se evaluó estadísticamente el coeficiente de correlación empleando la prueba Pearson cuya hipótesis nula H_0 es: “No existe correlación entre los ejes x y y” de la figura 12, que se rechaza si la significancia es menor a 0,05 y como hipótesis alternativa H_1 : “Existe correlación entre sus ejes x y y”. Los resultados se indican en la tabla 15 del anexo 5, encontrándose que la prueba es significativa (Sig. 0,000), rechazándose la hipótesis nula y concluyendo que existe correlación significativa entre la concentración de cloruros y el volumen titulante.

La evaluación estadística de la pendiente e intercepto se realizó con base en las siguientes hipótesis: Para la pendiente se tiene como H_0 : “B no es significativamente diferente de cero”, la cual se rechaza cuando la prueba estadística es significativa, es decir cuando Sig. <0,05. Para el intercepto se tiene como H_0 : “A no es significativamente diferente de cero”, que se rechaza cuando la prueba estadística es significativa (Sig. <0,05). Como se observa en la tabla 48 la significancia de la pendiente es 0,000, por lo tanto se rechaza la hipótesis nula, siendo significativamente diferente de cero. Para el intercepto la significancia fue mayor a 0,05 por lo cual se acepta la hipótesis nula, concluyéndose que el valor del intercepto no es significativamente diferente de 0.

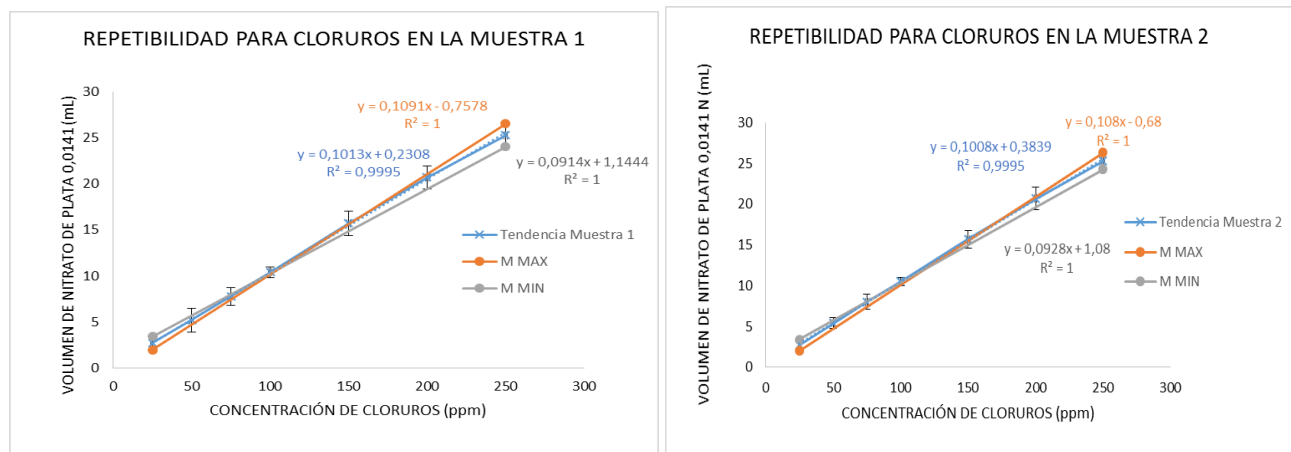
Tabla 48. Resultados de evaluación estadística de la regresión lineal de la pendiente, coeficiente de correlación y el intercepto en la prueba de cloruros

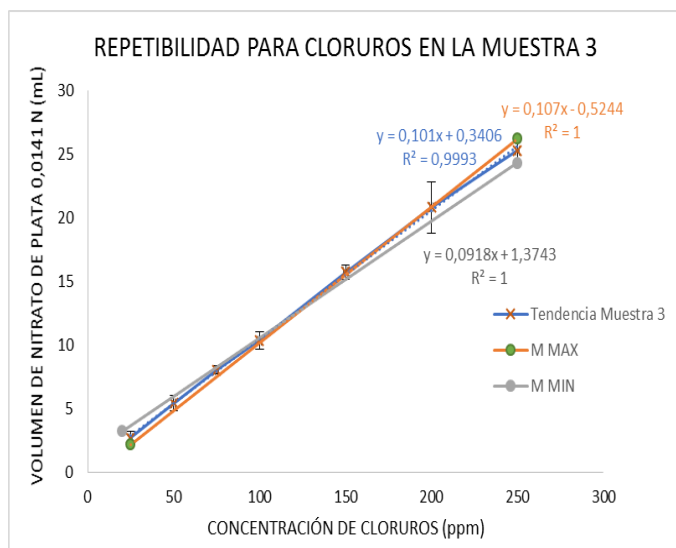
Coeficientes ^a								
Modelo	Coeficientes no estandarizados		Coeficientes estandarizados	t	Sig.	95,0% intervalo de confianza para B		
	Valor	Error estándar	Beta			Límite inferior	Límite superior	
1	Intercepto	0,1080	0,1700		0,6360	0,5530	-0,3300	0,5460
	Pendiente	0,1013	0,0012	1,0000	85,1830	0,0000	0,0980	0,1040

Se aplicó un ANOVA para evaluar estadísticamente la regresión en la curva de calibración, cuyos resultados se muestran en la tabla 16 (ver anexo 5). La evaluación de la regresión se realizó de acuerdo a la siguiente hipótesis nula H_0 : “No hay regresión significativa en la curva de calibración ($R^2 = 0$), y como hipótesis alternativa “Hay regresión significativa en la curva de calibración ($R^2 \neq 0$)”. Como se observa, la significancia de la regresión es 0,000 por lo que se rechaza la hipótesis nula y se acepta la alternativa, indicando que hay regresión significativa en la curva de calibración. Por lo cual se determinó que el método empleado es lineal entre 25 y 250 ppm de Cl^- , ya que se obtuvo un coeficiente de linealidad promedio de 0,999.

6.5.3 Precisión Instrumental: Este parámetro se evaluó bajo condiciones de repetibilidad (el mismo día) y precisión intermedia (días diferentes). Bajo condiciones de repetibilidad se preparó tres curvas de calibración de cada una de las tres muestras tomadas el mismo día, a partir de una solución madre de cloruros de 12500 ppm, de donde se preparó siete niveles de concentración, analizando por triplicado cada muestra, bajo las mismas condiciones, es decir empleando los mismos reactivos, soluciones estándar y solución madre. Los resultados obtenidos a los cuales se les restó el blanco total tomado para cada réplica, se presentan en la tabla 49 indicada en los anexos. Las curvas de calibración correspondientes se indican en la figura 13.

Figura 13. Repetibilidad para cloruros en las muestras 1, 2 y 3





El ensayo de precisión intermedia se implementó mediante la preparación de tres curvas de calibración durante tres días diferentes, una curva diaria analizada por triplicado independientemente, cuyos resultados obtenidos se indican en la figura 12 y tabla 47 indicada en los anexos.

Se calculó la desviación estándar y el coeficiente de variación por nivel de concentración bajo condiciones de repetitividad y precisión intermedia. Los resultados se muestran en la tabla 20 (ver anexo 5).

Según se observa en la tabla 20 los valores de desviación estándar son $\leq 0,14$ bajo condiciones de repetitividad (curvas realizadas el mismo día). Además se presentó en el segundo nivel un mayor coeficiente de variación, debido a las variaciones presentadas de la cantidad de solución titulante (AgNO_3 0,0141 N) necesaria que se agrega para encontrar el cambio de color entre las muestras en las titulaciones que indica el punto final de la titulación, el cual se notó que ocurría en cantidades inferiores a una gota al comparar la intensidad de la coloración con las otras réplicas analizadas. Bajo condiciones de precisión intermedia (en días diferentes) se obtuvo una mayor desviación estándar en el nivel 7 y un mayor coeficiente de variación en el nivel 7. Se presentó mayores valores de desviación estándar para los resultados bajo condiciones de precisión intermedia (análisis realizado en días diferentes) que en análisis realizados el mismo día bajo las mismas condiciones (repetitividad), atribuible a que en algunos días se presentó lluvias intermitentes.

6.5.4 Límites Críticos: Los límites de detección y cuantificación se determinaron igualmente teóricamente según lo sugerido por la IUPAC. Para determinarlos se prepararon tres curvas de calibración analizadas a partir de tres muestras tomadas el mismo día, de las cuales se preparó patrones estándar de cloruros de 7 niveles de concentración e independientemente se analizó por triplicado cada curva como se indica en la metodología, cuyas graficas de las curvas calibración se indican en la figura 13 y los resultados de los límites críticos se indican en la tabla 50.

Tabla 50. Resultados de LDI, LOD y LOQ

CURVAS								
PARÁMETRO	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	s	Media	ppm de Cl ⁻		
						LDI	LOD	LOQ
Blanco (mL de AgNO ₃)	0,2000	0,2000	0,2100	0,00577	0,203	0,13	2,34	7,81
Pendiente	0,1013	0,1008	0,1010	0,00025	0,101			
Intercepto	0,2308	0,3839	0,3406	0,07892	0,318			

Se encontró las ecuaciones de las líneas de tendencia en cada curva de calibración aplicando el método de mínimos cuadrados, obteniendo los interceptos y las pendientes para cada una de las tres curvas de calibración, dichos datos se utilizaron para determinar la desviación estándar de los interceptos ($s_{inter.}$) y el promedio de las pendientes ($m_{prom.}$). Por último se determinó teóricamente los valores para el límite de detección instrumental (LDI), límite de detección del método (LOD) y el límite de cuantificación del método (LOQ) según las ecuaciones 12, 13 y 14, cuyos resultados se indicarán en la tabla 50.

6.5.5 Estandarización de la metodología para la determinación de cloruros en agua potable en muestras reales: Este proceso se tomó muestras de agua cruda y tratada de la planta de tratamiento de agua potable en las empresas municipales de Piendamó (Figuras 2 y 3) a una misma hora, en recipientes de vidrio y previamente lavados con jabón neutro. Para validar la metodología se evaluó los parámetros de linealidad, precisión, exactitud y límites críticos. Se empleó los paquetes estadísticos de IBM SPSS Statistics 23 y Minitab 15 para su evaluación.

6.5.5.1 Linealidad: Se analizó los resultados de las curvas de calibración de Cloruros en muestras de agua, las cuales arrojaron adecuados coeficientes de linealidad a ser cercanos a unidad, indicando que el método es adecuado y presenta buena linealidad.

6.5.5.2 Precisión y Exactitud: Este parámetro se evaluó en los resultados obtenidos de la preparación de tres curvas de calibración durante tres días diferentes (una curva por día), cada

curva fue determinada por triplicado preparando los patrones estándar independientemente a partir de la solución madre de cloruros de 12500 ppm, los resultados se indican en la tabla 47 y figura 12.

Se determinó la precisión y exactitud por nivel de concentración en las curvas de calibración, cuyos resultados se indican en la tabla 20 y 51.

Se encontró un coeficiente de variación promedio de 1,0% el cual es inferior al 5%, indicando que el método presenta precisión, además se encontró un mayor porcentaje de error para el primer nivel debido a los errores instrumentales y humanos al momento de detectar el punto final de la titulación ya que al final de la titulación en ocasiones se noto que ocurría el cambio de coloración en cantidades inferiores a una gota. Además en promedio se encontró porcentajes de error inferiores a 10 indicando adecuada exactitud para los niveles elegidos en este método.

6.5.6 Caracterización de cloruros en muestras de agua cruda y tratada en la PTAP de Piendamó

Cauca: Durante diez días se realizó el análisis de muestras analizadas por triplicado donde la concentración se expresa como ppm de Cl⁻, previamente se les resto a los resultados tanto para agua tratada como cruda, el valor del blanco correspondiente al valor obtenido de la titulación de agua destilada, además de la precisión en términos de desviación estándar y coeficiente de variación, cuyos resultados se indican en la tabla 52 y 53.

Tabla 52. Resultados de cloruros en muestras agua tratada expresados como ppm de Cl⁻

Día	ppm de Cl ⁻			s	Promedio	%CV
	R1	R2	R3			
1	3,550	3,456	3,446	0,058	3,48	1,66
2	2,808	2,634	3,109	0,220	2,85	8,42
3	3,211	3,190	2,916	0,165	3,11	5,30
4	3,190	3,063	3,216	0,082	3,16	2,59
5	3,125	3,125	3,154	0,017	3,13	0,53
6	3,190	3,254	3,216	0,032	3,22	1,00
7	3,854	3,829	3,803	0,026	3,83	0,67
8	3,510	3,535	3,573	0,032	3,54	0,91
9	3,637	3,637	3,573	0,037	3,62	1,02
10	2,808	2,680	3,063	0,195	2,85	6,84
Prom.	3,342	3,303	3,334	0,086		2,89
s	0,320	0,357	0,281			
%CV	9,560	10,80	8,440			
Varianza	0,102	0,127	0,079			
Mediana	3,211	3,254	3,216			
Mínimo	2,808	2,634	2,916			
Máximo	3,854	3,829	3,803			
Rango	1,046	1,194	0,887			

Tabla 53. Resultados de cloruros en muestras agua cruda expresados como ppm de Cl⁻

Día	ppm de Cl ⁻			s	Promedio	%CV
	R1	R2	R3			
1	0,46	0,47	0,47	0,0042	0,47	0,89
2	0,37	0,37	0,38	0,0032	0,38	0,84
3	0,40	0,41	0,40	0,0032	0,41	0,78
4	0,38	0,36	0,38	0,0115	0,37	3,09
5	0,48	0,50	0,50	0,0115	0,49	2,34
6	0,22	0,24	0,23	0,0112	0,23	4,87
7	0,34	0,34	0,35	0,0097	0,34	2,82
8	0,28	0,29	0,28	0,0071	0,28	2,52
9	0,28	0,28	0,28	0,0003	0,28	0,10
10	0,27	0,27	0,27	0,0040	0,27	1,49
Promedio	0,36	0,36	0,36	0,0066		1,97
s	0,09	0,09	0,10			
Varianza	0,01	0,01	0,01			
%CV	24,55	23,96	24,90			
Mediana	0,37	0,36	0,38			
Mínimo	0,22	0,24	0,23			
Maximo	0,48	0,50	0,50			
Rango	0,26	0,26	0,27			

Al comparar los resultados de agua cruda con los de agua tratada se observa variaciones apreciables, lo cual se atribuye a que en el tratamiento del agua se adiciona cloro como desinfectante, con la finalidad de eliminar las bacterias coliformes totales y fecales. También los valores obtenidos para cloruros en agua tratada se encuentran dentro del rango establecido (<250 ppm de Cl⁻) por las normas colombianas (Resolución 2115) cumpliendo dicho requerimiento.

Según las tablas 52 y 53 se presentó mayor variación en el análisis entre días (condiciones de reproducibilidad) que en el mismo día (entre réplicas en condiciones de repetibilidad) tanto para agua cruda como tratada, debido a que en algunos días varió el contenido de cloro aplicado por los operarios para controlar la presencia de bacterias coliformes detectados en dicha época de verano.

Se evaluó la normalidad de los resultados entre réplicas de cloruros aplicando el test Ryan-Joiner (similar a Shapiro-Wilk), encontrando que provienen de una población con distribución normal, ya que su significancia fue mayor a 0,1, que se indica en la tabla 17 (ver anexo 5). La normalidad de estos resultados permitió aplicar pruebas paramétricas para su correspondiente análisis estadístico, por lo cual, se eligió la prueba ANOVA de una vía, cuyos resultados se indican en la tabla 18 indicada en el anexo 5. Donde se indica que hay mayor diferencia significativa (Sig. ≤ 0,05) para los resultados obtenidos de cloruros en agua cruda entre días diferentes, además su

coeficiente de variación fue mucho mayor que para el agua tratada, lo cual se debe a la presencia de lluvias intermitentes en algunos días en que se realizó el muestreo, ya que la presencia de lluvia que afecta directamente el agua cruda, probablemente al arrastrar sales de los hogares y caños que caen al suelo y terminan por lixiviación cuando llueve dirigiéndose a la fuente de agua que surte al acueducto, mientras que el agua tratada es generalmente estabilizada por el tratamiento químico.

En el agua tratada fue mínima la diferencia significativa (Sig. > 0,05) entre los resultados con respecto al valor promedio de los 10 días en cloruros debido al tratamiento químico con cloro líquido durante la caracterización.

7. CONCLUSIONES

- La estandarización de la metodología que engloba dureza total, calcio, magnesio, alcalinidad total y cloruros dio como resultados coeficientes de variación promedios inferiores al 5%, coeficientes de correlación cercanos a la unidad indicando que los métodos empleados fueron precisos y además debido a que en todos los métodos el porcentaje de error fue inferior a 10 para cada nivel de concentración indican una exactitud aceptable, siendo en el caso de cloruros menor dichos valores indicando una mayor exactitud que los métodos.
- La caracterización en muestras de agua tratada y cruda indicaron en todos los métodos analizados para ambos tipos de aguas, coeficientes de variación inferiores al 5% en condiciones de repetibilidad (al ser analizados los resultados entre días) indicando buena exactitud. Pero se obtuvo en todos los métodos para agua tratada y cruda, coeficientes de variación mayores al 5% al ser analizados los resultados entre días indicando baja precisión.
- La caracterización de aguas tratadas arrojó como resultado que las muestras analizadas cumplieron las características de calidad de agua potable con para los parámetros fisicoquímicos estandarizados según la normatividad estipulada.
- Se presentó rangos mas altos entre los resultados de la caracterización de agua cruda que tratada, indicando además una mayor desviación con respecto a la media en el agua cruda, ya que el tratamiento del agua genera estabilidad en su composición final, excepto algún fenómeno natural como la presencia de lluvias. Dicho fenómeno fue común entre la mayoría de los métodos analizados, excepto para cloruros, en donde el rango de los datos fue mayor en agua tratada que en agua cruda, lo cual ocurre debido a que el agua cruda contiene poca cantidad de cloruros en general, ya que el suelo por el cual la quebrada circula, no es salino, determinándose además mínimas cantidades de cloruros en aguas crudas, en cambio el agua tratada si presento un mayor rango entre los resultados de cloruros y mayor varianza, indicando una mayor desviación con respecto a la media, debido a que en ocasiones se aplica mas cloro al agua tratada cuando los resultados de pruebas microbiológicas indican la presencia de bacterias coliformes totales o fecales.

8. RECOMENDACIONES

- Continuar con la aplicación de los métodos estandarizados de alcalinidad, cloruros, dureza total, cálcica y magnésica en aguas del acueducto ya que cuentan con el soporte analítico y estadístico necesario para su desarrollo, además es importante continuar con la implementación de otros métodos o parámetros fisicoquímicos tales como los metales pesados (Hg, Ni, Pb, Cu, Cr) ya que son tóxicos para los humanos y son bioacumulativos, además de plaguicidas y demás, que influyen en la calidad del agua, siendo necesaria su implementación para obtener así una mejor calidad del agua y confiabilidad del laboratorio del acueducto de EMPIENDAMO E.S.P, ya que las normatividades nacionales e internacionales establecen que dichos parámetros deben ser controlados y evaluados.
- Documentar los resultados obtenidos de los métodos de ensayo, calibración y su respectiva validación, y aplicarlos a los procedimientos, guías, manuales, etc. desarrollados en el laboratorio del acueducto municipal de Piendamó Cauca.
- Continuar con el cumplimiento e implementación de normas de seguridad dentro del laboratorio y de la planta de tratamiento, para prevenir posibles accidentes laborales.
- Usar los métodos estandarizados para prestar un servicio de calidad a los usuarios de EMPIENDAMO E.S.P, y documentar los resultados obtenidos en el laboratorio del acueducto lo cual permite controlar mejor la calidad del agua.
- Ahondar en los procesos de estandarización con fines de obtener certificaciones de calidad del laboratorio.

9. ANEXOS

Anexo 1. Parámetros que influyen en la calidad del agua

Tabla 1. Características de principal influencia en la calidad del agua [3]

Características	Expresión	Valor máximo aceptable
Color aparente	Unidades de Platino Cobalto (UPC)	15
Olor y Sabor	Aceptable ó no aceptable	Aceptable
Turbiedad	Unidades Nefelométricas de turbiedad (UNT)	2

Tabla 2. Características químicas que tienen reconocido efecto adverso en la salud humana

Elementos, compuestos químicos y mezclas de compuestos químicos diferentes a los plaguicidas y otras sustancias	Expresión	Valor máximo aceptable (ppm)
Antimonio inorgánico	Sb	0,020
Arsénico inorgánico	As	0,010
Bario inorgánico	Ba	0,700
Cadmio inorgánico	Cd	0,003
Cianuro libre y disociable	CN ⁻	0,050
Cobre metálico	Cu	1,000
Cromo total	Cr	0,050
Mercurio inorgánico	Hg	0,001
Níquel metálico	Ni	0,020
Plomo metálico	Pb	0,010
Selenio inorgánico	Se	0,010
Trihalometanos Totales	THMs	0,200
Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs)	HAPs	0,010

Tabla 3. Características químicas que tienen mayores consecuencias económicas indirectas sobre la salud humana

Elementos y compuestos químicos	Expresión	Valor máximo aceptable (ppm)
Calcio	Ca ²⁺	60,00
Alcalinidad Total	CaCO ₃	200,00
Cloruros	Cl ⁻	250,00
Aluminio	Al ³⁺	0,20
Dureza Total	CaCO ₃	300,00
Hierro Total	Fe	0,30
Magnesio	Mg ²⁺	36,00
Manganeso inorgánico	Mn	0,10
Molibdeno inorgánico	Mo	0,07
Sulfatos	SO ₄ ²⁻	250,00
Zinc	Zn ²⁺	3,00
Fosfatos	PO ₄ ³⁻	0,50

Tabla 4. Valores admisibles desde el punto de vista microbiológico

Técnica utilizada	Filtración por membrana	Sustrato definido	Tubos múltiples de fermentación “aceptable hasta el año 2000”
MICROORGANISMOS INDICADORES			
Coliformes totales	0 UFC/100 cm ³	0 microorganismos/100 cm ³	<2 microorganismos/100 cm ³
Escherichia coli	0 UFC/100 cm ³	0 microorganismos/100 cm ³	Negativo

Anexo 2. Diseño experimental

Tabla 5. Grupos de muestras utilizadas por día

Muestra	Código
Blanco (agua destilada, desionizada)	B
Blanco de reactivos	B1
Muestra de agua cruda	M1
Muestra de agua tratada	M2
Estándar de concentración baja	E1
Estándar de concentración intermedia	E2
Estándar de concentración media	E3
Estándar de concentración alta	E4

Anexo 3. Proceso de estandarización

Tabla 6. Criterios de calidad del método analítico

TIPO ESTADÍSTICO	TIPO OPERATIVO ECONÓMICO
Velocidad, Trazabilidad	Inversión
Precisión, Incertidumbre	Mantenimiento
Sensibilidad	Rapidez
Selectividad	Facilidad de uso
Límite de detección	Simplicidad
Límite de cuantificación	

Anexo 4. Metodología

Tabla 7. Sitios de muestreo de la PTAP de EMPIENDAMO E.S.P

Tipo de agua	Lugar de muestreo	Altura (m.s.n.m)
Cruda	Tanque de recepción de agua de la bocatoma	2290
Tratada	Tanque de almacenamiento No 1 y 2	1685

Tabla 8. Calibración de material volumétrico

Medida No.	Bureta de 10 mL ($\pm 0,05$ mL) Ex 20 °C (Germany BRAND); mL de agua medidos 10 mL*					Pipeta aforada de 1mL ($\pm 0,01$ mL) (Germany BRAND)*		
	mL	Peso (g)	Volumen (mL) corregido a 20 °C (Factor= 1,0028)	Diferencia entre los volúmenes (medido y corregido)	Ur (\pm)	Peso (g)	Volumen (mL) corregido a 20 °C (Factor= 1,0028)	Diferencia entre los volúmenes (medido y corregido)
1	1	0,9238	0,9264	-0,0736	0,0617	0,9965	0,9993	0,0007
2	2	1,9300	1,9354	-0,0646	0,0308	0,9966	0,9994	0,0006
3	3	2,9900	2,9984	-0,0016	0,0206	0,9705	0,9732	0,0268
4	4	3,9404	3,9514	-0,0486	0,0154	0,9706	0,9733	0,0267
Xp	5	4,9434	4,9572	-0,0428	0,0123			0,0137
	6	6,0564	6,0734	0,0734	0,0103			
	7	7,1003	7,1202	0,1202	0,0088			
	8	7,9536	7,9759	-0,0241	0,0077			
	9	8,9912	9,0164	0,0164	0,0069			
	10	9,9656	9,9935	-0,0065	0,0062			
s				0,0617				0,01507

Densidad de agua desionizada: 0,9972 g/mL, *Volumen real (mL) a 20 °C, Ur: Incertidumbre relativa (Error relativo); Xp: Valor promedio

Figura 14. Grafica de calibración de la probeta de 10 mL

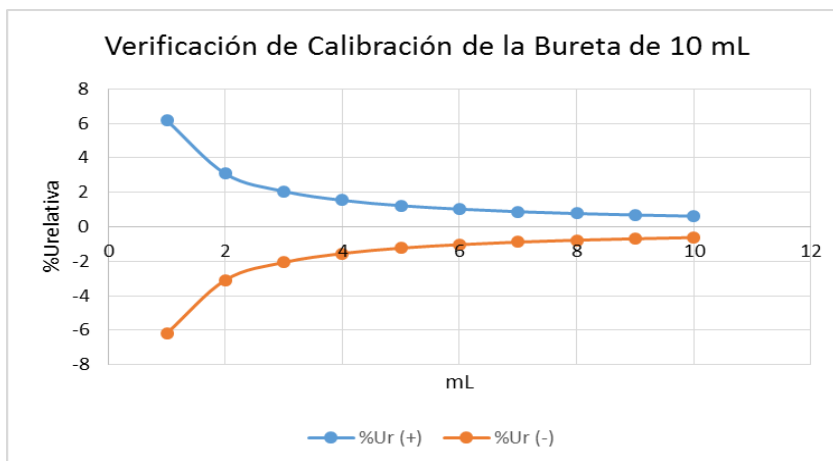


Tabla 9. Curva de calibración de dureza total, cálcica y magnésica en 100,0 mL ($\pm 0,1$ mL)

mL de solución patrón de CaCO₃ de 1000 ppm ($\pm 0,5$ ppm) medidos con bureta de 10 mL	Concentración final (ppm)
0,000 \pm Indeterminado	0,000 \pm Indeterminado
0,500 $\pm 0,123$	5,000 $\pm 1,241$
1,000 $\pm 0,062$	10,000 $\pm 0,632$
2,000 $\pm 0,031$	20,000 $\pm 0,338$
3,000 $\pm 0,021$	30,000 $\pm 0,251$
4,000 $\pm 0,015$	40,000 $\pm 0,214$
5,000 $\pm 0,012$	50,000 $\pm 0,198$
6,000 $\pm 0,010$	60,000 $\pm 0,193$
7,000 $\pm 0,009$	70,000 $\pm 0,193$
10,000 $\pm 0,006$	100,000 $\pm 0,212$
20,000 $\pm 0,003$	200,000 $\pm 0,331$
30,000 $\pm 0,002$	300,000 $\pm 0,471$

Tabla 10. Curva de calibración de alcalinidad en 100,0 mL ($\pm 0,1$ mL)

mL de solución patrón de Na₂CO₃ de 0,02 N equivalente a 1000 ppm ($\pm 0,5$ ppm) de CaCO₃ medido con bureta de 10 mL	Concentración final (ppm CaCO₃)
0,000 \pm Indeterminado	0,000 \pm Indeterminado
0,500 $\pm 0,123$	5,000 $\pm 1,241$
1,000 $\pm 0,062$	10,000 $\pm 0,632$
1,500 $\pm 0,041$	15,000 $\pm 0,434$
2,000 $\pm 0,031$	20,000 $\pm 0,338$
4,000 $\pm 0,015$	40,000 $\pm 0,214$
6,000 $\pm 0,010$	60,000 $\pm 0,193$
8,000 $\pm 0,008$	80,000 $\pm 0,197$
10,000 $\pm 0,006$	100,000 $\pm 0,212$

Tabla 11. Curva de calibración de cloruros en 100,0 mL ($\pm 0,1$ mL)

mL de solución patrón de Cloruros de 12500 ppm Cl⁻ medido con bureta de 10 mL	Concentración final (ppm Cl⁻)
0,0000 \pm Indeterminado	0,00 \pm Indeterminado
0,2000 $\pm 0,3085$	25,00 $\pm 38,60$
0,4000 $\pm 0,1542$	50,00 $\pm 19,34$
0,6000 $\pm 0,1028$	75,00 $\pm 12,96$
0,8000 $\pm 0,077$	100,00 $\pm 9,78$
1,2000 $\pm 0,0514$	150,00 $\pm 6,64$
1,6000 $\pm 0,0386$	200,00 $\pm 5,11$
2,0000 $\pm 0,0308$	250,00 $\pm 4,21$

Anexo 5. Análisis estadístico de resultados

Tabla 12. Resultados de la evaluación de la linealidad instrumental para determinar Dureza Total bajo condiciones de precisión intermedia

Concentración ppm de CaCO ₃	Volumen de EDTA 0,01 M (mL)									Promedios		
	Día 1			Día 2			Día 3			Día 1	Día 2	Día 3
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3			
5,00	0,30	0,32	0,20	0,20	0,29	0,29	0,17	0,41	0,23	0,27	0,26	0,27
10,00	0,60	0,45	0,57	0,50	0,73	0,36	0,50	0,49	0,60	0,54	0,53	0,53
20,00	1,25	0,65	1,30	1,00	1,17	1,04	1,10	1,02	1,07	1,07	1,07	1,06
30,00	2,00	0,72	2,05	1,60	1,61	1,53	1,60	1,94	1,20	1,59	1,58	1,58
40,00	2,35	1,75	2,30	2,10	1,74	2,52	2,15	1,87	2,31	2,13	2,12	2,11
50,00	2,65	2,45	2,87	1,80	3,15	3,00	2,40	3,14	2,41	2,66	2,65	2,65
60,00	3,10	3,40	3,05	1,90	3,90	3,72	3,20	3,89	2,42	3,18	3,17	3,17
70,00	3,60	3,85	3,65	2,55	4,50	4,05	3,62	3,97	3,48	3,70	3,70	3,69
100,00	5,00	5,18	5,63	3,60	6,50	5,72	5,20	5,94	4,64	5,27	5,27	5,26
200,00	9,00	12,30	10,35	9,70	11,50	10,38	10,50	10,33	10,73	10,55	10,53	10,52
300,00	15,50	17,00	15,00	14,80	15,80	16,80	15,00	16,04	16,33	15,83	15,80	15,79

R1: Réplica 1; R2: Réplica 2; R3: Réplica 3

Tabla 13. Resultados de la prueba de normalidad Shapiro-Wilk para linealidad instrumental en Dureza Total, Cálcica, Magnésica, Alcalinidad Total y Cloruros en días diferentes

	Métodos	Concentración (ppm)	Shapiro-Wilk	
			N	Valor P
Volumen de Titulante (mL)	Dureza Total	5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 100, 200, 300	3	>0,100
	Dureza Cálcica	5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 100, 200, 300	3	>0,100
	Dureza Magnésica	5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 100, 200, 300	3	>0,100
	Alcalinidad	5, 10, 15, 20, 40, 60, 80, 100	3	>0,100
	Cloruros	25, 50, 75, 100, 150, 200, 250	3	>0,100

N: Número de réplicas

Tabla 14. Evaluación de la linealidad instrumental en la determinación de dureza total, cálcica, magnésica, alcalinidad y cloruros

PARÁMETRO	SÍMBOLO	VALOR				
		Dureza Total	Dureza Cálcica	Dureza Magnésica	Alcalinidad	Cloruros
Coficiente de correlación	R	1,00000	0,99995	0,9996	0,9995	0,9989
Pendiente	B	0,05264	0,04958	0,0533	0,0512	0,1013
Intercepto	A	0,00989	-0,00797	0,0041	-0,0131	0,1080
Desviación Estándar para el intercepto	Sa	0,00264	0,00817	0,0288	0,0252	0,1700
Desviación estándar para la pendiente	Sb	0,00002	0,00007	0,0002	0,0005	0,0012

Tabla 15. Resultados de la prueba Pearson para la regresión en la curva de calibración de dureza total, cálcica, magnésica, alcalinidad y cloruros.

Correlaciones				
Dureza Total, Cálcica y Magnésica	Correlación de Pearson	Volumen EDTA 0,01 M	1,0	ppm de CaCO₃
		ppm de CaCO₃	1,0	1,0
	Sig. (unilateral)	Volumen EDTA 0,01 M		0,0
		ppm de CaCO₃	0,0	
	N	Volumen EDTA 0,01 M	33,0	33,0
		ppm de CaCO₃	33,0	33,0
Alcalinidad Total	Correlación de Pearson	Volumen H₂SO₄ 0,02 N (mL)	1,0	ppm de CaCO₃
		ppm de CaCO₃	1,0	1,0
	Sig. (unilateral)	Volumen H₂SO₄ 0,02 N (mL)		0,0
		ppm de CaCO₃	0,0	
	N	Volumen H₂SO₄ 0,02 N (mL)	8,0	8,0
		ppm CaCO₃	8,0	8,0
Cloruros	Correlación de Pearson	Volumen de AgNO₃ (mL)	1,0	ppm de Cl⁻
		ppm de Cl⁻	1,0	1,0
	Sig. (unilateral)	Volumen de AgNO₃ (mL)		0,0
		ppm de Cl⁻	0,0	
	N	Volumen de AgNO₃ (mL)	7,0	7,0
		ppm de Cl⁻	7,0	7,0

N: Número de muestras

Sig: Significancia

Tabla 16. Análisis de varianza (ANOVA de una vía) para la curva de calibración de Dureza Total, Cálcica, Magnésica, Alcalinidad Total y Cloruros

ANOVA					
	Dureza Total	Cálcica	Magnésica	Alcalinidad Total	Cloruros
Sig.	0,0 ^b	0,0 ^b	0,0 ^b	0,0 ^b	0,0 ^b
gl	10,0	10,0	10,0	7,0	6,0
a. Variable dependiente: Promedio Volumen de titulante					
b. Predictores: (Constante), ppm					
gl. Grados de libertad					

Tabla 17. Resultados de la prueba de normalidad Shapiro-Wilk en Dureza Total, Cálctica, Magnésica, Alcalinidad Total y Cloruros en días diferentes para muestras reales de agua

	Días	Métodos	Shapiro-Wilk para agua tratada			Shapiro-Wilk para agua cruda		
			Estadístico (RJ)	N	Valor P	Estadístico (RJ)	N	Valor P
Volumen de Titulante (mL)	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10	Dureza Total	0,996	3	>0,100	0,994	3	>0,100
		Dureza Cálctica	0,981	3	>0,100	0,995	3	>0,100
		Dureza Magnésica	0,988	3	>0,100	0,979	3	>0,100
		Alcalinidad	0,986	3	>0,100	0,992	3	>0,100
		Cloruros	0,956	3	>0,100	0,969	3	>0,100

Tabla 18. Análisis de varianza (ANOVA de una vía) para muestras reales de Dureza Total, Cálctica, Magnésica, Alcalinidad Total y Cloruros durante 10 días

ANOVA						
		Dureza Total	Cálctica	Magnésica	Alcalinidad Total	Cloruros
Agua Tatada	Sig.	0,000 ^b	0,553 ^b	0,005 ^b	0,936 ^b	0,541 ^b
	gl	9,000	9,000	9,000	9,000	9,000
Agua Cruda	Sig.	0,009 ^b	0,709 ^b	0,080 ^b	0,010 ^b	0,019 ^b
	gl	9,000	9,000	9,000	9,000	9,000
a. Variable dependiente: Promedio Volumen de titulante						
b. Predictores: (Constante), ppm						
gl. Grados de Libertad						

Tabla 19. Curvas de calibración bajo condiciones de repetibilidad en la determinación de Dureza Total

ppm de CaCO ₃	Volumen de EDTA 0,01 M (mL)									Promedios		
	Muestra 1			Muestra 2			Muestra 3			M 1	M 2	M 3
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3			
5,00	0,28	0,26	0,40	0,23	0,35	0,20	0,25	0,27	0,25	0,31	0,26	0,26
10,00	0,22	0,65	0,68	0,60	0,55	0,40	1,00	0,30	0,30	0,52	0,52	0,53
20,00	1,18	0,75	1,20	1,08	1,40	0,65	1,30	1,00	0,85	1,04	1,04	1,05
30,00	1,45	1,60	1,65	1,50	1,50	1,70	1,40	1,50	1,80	1,57	1,57	1,57
40,00	1,95	1,86	2,50	1,73	2,80	1,90	2,35	1,93	2,10	2,10	2,14	2,13
50,00	2,68	2,72	2,50	2,60	2,50	2,75	2,85	2,55	2,53	2,63	2,62	2,64
60,00	3,60	2,98	2,89	2,70	3,80	3,10	3,17	3,58	2,70	3,16	3,20	3,15
70,00	3,60	3,65	3,75	3,45	4,00	3,43	3,63	4,00	3,42	3,67	3,63	3,68
100,00	5,05	5,31	5,50	5,60	4,00	6,13	4,70	6,00	5,15	5,29	5,24	5,28
200,00	10,32	10,46	10,60	10,08	10,30	11,00	11,20	10,45	9,73	10,46	10,46	10,46
300,00	15,00	15,70	16,38	15,50	16,80	14,80	16,34	15,25	15,66	15,69	15,70	15,75

M 1: Muestra 1; R1: Réplica 1; M 2: Muestra 2; R2: Réplica 2; M 3: Muestra 3; R3: Réplica 3

Tabla 20. Precisión instrumental en condiciones de repetitividad y precisión intermedia para Dureza Total, Cálcica, Magnésica, Alcalinidad y Cloruros

N	Dureza Total				Dureza Cálcica				Dureza Magnésica				Alcalinidad				Cloruros			
	PRECISIÓN INTERMEDIA		REPETIBILIDAD		PRECISIÓN INTERMEDIA		REPETIBILIDAD		PRECISIÓN INTERMEDIA		REPETIBILIDAD		PRECISIÓN INTERMEDIA		REPETIBILIDAD		PRECISIÓN INTERMEDIA		REPETIBILIDAD	
	s	CV	s	CV	s	CV	s	CV	s	CV	s	CV	S	CV	s	CV	s	CV	s	CV
1	0,01	2,2	0,03	10,4	0,02	6,9	0,01	2,3	0,01	2,1	0,01	2,2	0,01	2,3	0,01	2,2	0,02	0,9	0,01	0,6
2	0,01	1,1	0,01	1,1	0,01	1,2	0,01	1,2	0,01	1,8	0,01	2,2	0,01	1,2	0,01	1,9	0,03	0,5	0,12	2,2
3	0,01	0,5	0,01	0,6	0,01	0,6	0,01	0,6	0,01	0,5	0,01	1,1	0,01	1,9	0,01	2,0	0,03	0,4	0,14	1,7
4	0,01	0,4	0,00	0,0	0,01	0,4	0,01	0,4	0,01	0,6	0,01	0,6	0,01	1,5	0,01	1,5	0,18	1,7	0,08	0,8
5	0,01	0,5	0,02	1,0	0,01	0,5	0,02	1,0	0,01	0,5	0,01	0,3	0,01	0,6	0,01	0,6	0,15	1,0	0,01	0,1
6	0,01	0,2	0,01	0,4	0,01	0,2	0,01	0,4	0,01	0,4	0,01	0,4	0,01	0,2	0,01	0,2	0,08	0,4	0,06	0,3
7	0,01	0,2	0,03	0,8	0,01	0,5	0,01	0,2	0,01	0,4	0,01	0,2	0,02	0,5	0,04	0,9	0,56	2,2	0,02	0,1
8	0,01	0,2	0,03	0,7	0,01	0,4	0,01	0,2	0,01	0,1	0,01	0,2	0,01	0,2	0,01	0,2				
9	0,01	0,1	0,03	0,5	0,01	0,3	0,01	0,1	0,01	0,3	0,01	0,2								
10	0,01	0,1	0,00	0,0	0,03	0,3	0,05	0,5	0,31	2,9	0,02	0,2								
11	0,02	0,1	0,03	0,2	0,14	1,0	0,02	0,1	0,20	1,2	0,01	0,1								
Xm	0,01	0,5	0,02	1,4	0,02	1,1	0,01	0,6	0,05	1,0	0,01	0,7	0,01	1,0	0,01	1,2	0,15	1,0	0,06	0,8

Xm: promedio

Tabla 23. Exactitud y precisión del método para determinar dureza total

Concentración teórica (ppm CaCO ₃)	Concentración experimental (ppm CaCO ₃)	Xprom (mL)	PRECISION INTERMEDIA
			% Error promedio
5,000	5,334	0,27	6,68
10,000	10,666	0,53	6,66
20,000	21,334	1,07	6,67
30,000	31,666	1,58	5,55
40,000	42,400	2,12	6,00
50,000	53,066	2,65	6,13
60,000	63,466	3,17	5,78
70,000	73,934	3,70	5,62
100,000	105,334	5,27	5,33
200,000	210,660	10,53	5,33
300,000	316,140	15,81	5,38
Promedio			5,92
s			0,52
%CV			8,78
Blanco de reactivos promedio = 0,02 mL EDTA 0,01 M			

Blanco de reactivos: Agua destilada; Blanco de muestra: Muestra sin adicionarle patrón

Tabla 26. Resultados de la evaluación de linealidad instrumental para determinar dureza cálcica bajo condiciones de precisión intermedia

Concentración ppm de CaCO ₃	Volumen de EDTA 0,01 M (mL)									Promedios		
	Día 1			Día 2			Día 3			Día 1	Día 2	Día 3
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3			
5,00	0,43	0,20	0,10	0,38	0,20	0,15	0,30	0,40	0,12	0,24	0,24	0,27
10,00	0,75	0,35	0,38	0,45	0,68	0,36	0,43	0,68	0,35	0,49	0,50	0,49
20,00	0,95	1,06	0,97	1,00	1,47	0,53	0,55	1,05	1,38	0,99	1,00	0,99
30,00	1,10	1,72	1,58	1,10	1,75	1,58	1,68	1,40	1,34	1,47	1,48	1,47
40,00	2,20	1,95	1,75	2,30	1,70	1,95	1,75	1,46	2,67	1,97	1,98	1,96
50,00	2,30	2,45	2,65	2,35	3,07	2,03	2,85	2,87	1,70	2,47	2,48	2,47
60,00	3,38	2,50	2,97	2,70	2,83	3,37	2,90	3,89	2,15	2,95	2,97	2,98
70,00	3,50	3,85	3,00	2,75	3,87	3,75	4,03	3,46	2,95	3,45	3,46	3,48
100,00	5,67	5,60	3,53	5,05	5,10	4,72	5,15	5,95	3,74	4,93	4,96	4,95
200,00	9,95	10,45	9,12	10,50	10,15	9,03	10,21	10,56	8,78	9,84	9,89	9,85
300,00	15,07	16,70	13,43	14,87	15,50	14,07	15,30	15,13	14,00	15,07	14,81	14,81

Tabla 28. Curvas de calibración bajo condiciones de repetibilidad en la determinación de dureza cálcica

ppm de CaCO ₃	Volumen de EDTA 0,01 M (mL)									Promedios		
	Muestra 1			Muestra 2			Muestra 3			M 1	M 2	M 3
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3			
5,000	0,15	0,47	0,10	0,23	0,15	0,37	0,40	0,25	0,10	0,24	0,25	0,25
10,000	0,61	0,67	0,23	0,40	0,70	0,41	0,50	0,68	0,30	0,50	0,50	0,49
20,000	0,70	0,70	1,58	0,95	0,86	1,15	1,05	1,10	0,86	0,99	0,99	1,00
30,000	1,22	1,35	1,90	1,35	1,45	1,68	1,55	1,40	1,50	1,49	1,49	1,48
40,000	1,75	1,80	2,33	2,25	2,05	1,70	1,75	2,21	2,00	1,96	2,00	1,99
50,000	2,38	2,46	2,58	2,77	2,33	2,35	2,85	2,34	2,28	2,47	2,48	2,49
60,000	2,85	2,85	3,23	3,05	2,90	2,97	3,14	3,00	2,80	2,98	2,97	2,98
70,000	3,02	3,05	4,35	3,15	3,60	3,62	3,82	3,05	3,54	3,47	3,46	3,47
100,000	4,85	4,90	5,10	4,85	5,13	4,90	4,98	5,00	4,90	4,95	4,96	4,96
200,000	9,75	9,85	10,13	10,21	9,85	9,68	9,65	9,80	10,00	9,91	9,91	9,82
300,000	14,74	14,75	15,12	14,25	15,50	14,76	14,38	14,50	15,65	14,87	14,84	14,84

Tabla 30. Exactitud y precisión del método para determinar dureza cálcica

Concentración teórica (ppm CaCO ₃)	Concentración experimental (ppm CaCO ₃)	Xprom (mL)	PRECISIÓN INTERMEDIA
			% Error promedio
5,000	5,000	0,25	0,00
10,000	9,866	0,49	1,34
20,000	19,866	0,99	0,67
30,000	29,466	1,47	1,78
40,000	39,400	1,97	1,50
50,000	49,466	2,47	1,07
60,000	59,334	2,97	1,11
70,000	69,266	3,46	1,05
100,000	98,934	4,95	1,07
200,000	197,200	9,86	1,40
300,000	297,866	14,89	0,71
Promedio			1,06
s			0,48
%CV			45,17
Blanco de reactivos promedio = 0,0200 ± 0,0004 mL EDTA 0,01 M			

Tabla 33. Resultados de la evaluación de linealidad instrumental para determinar dureza magnésica bajo condiciones de precisión intermedia

Concentración ppm de CaCO ₃	Volumen de EDTA 0,01 M (mL)									Promedios		
	Día 1			Día 2			Día 3			Día 1	Día 2	Día 3
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3			
5,00	0,23	0,35	0,25	0,25	0,35	0,21	0,31	0,30	0,20	0,28	0,27	0,27
10,00	0,67	0,43	0,55	0,65	0,7	0,25	0,42	0,68	0,53	0,55	0,53	0,54
20,00	1,00	1,67	0,56	1,12	1,46	0,63	1,00	1,30	0,90	1,08	1,07	1,07
30,00	1,56	1,73	1,57	1,89	1,45	1,50	2,00	1,50	1,34	1,62	1,61	1,61
40,00	2,45	1,10	2,93	2,30	2,15	1,97	2,14	1,41	2,87	2,16	2,14	2,14
50,00	3,17	2,18	2,71	2,84	2,47	2,70	3,07	1,87	3,11	2,69	2,67	2,68
60,00	3,00	3,43	3,26	3,13	3,60	2,89	3,48	2,63	3,52	3,23	3,21	3,21
70,00	4,00	3,75	3,51	3,84	3,53	3,85	4,63	3,45	3,15	3,75	3,74	3,74
100,00	5,00	6,00	5,03	5,40	6,53	4,10	6,00	5,30	4,78	5,34	5,34	5,36
200,00	10,53	10,00	9,87	10,07	10,65	11,28	11,05	10,96	9,96	10,13	10,67	10,66
300,00	16,00	17,00	16,00	17,00	15,25	15,75	16,93	15,07	15,94	16,33	16,00	15,98

Tabla 35. Curvas de calibración bajo condiciones de repetibilidad en la determinación de dureza magnésica

ppm de CaCO ₃	Volumen de EDTA 0,01 M (mL)									Promedios		
	Muestra 1			Muestra 2			Muestra 3			M 1	M 2	M 3
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3			
5,00	0,17	0,45	0,20	0,30	0,21	0,27	0,37	0,20	0,23	0,27	0,26	0,27
10,00	0,72	0,55	0,30	0,56	0,70	0,29	0,73	0,56	0,33	0,52	0,52	0,54
20,00	1,40	0,80	0,96	1,00	0,90	1,25	0,91	1,17	1,12	1,05	1,05	1,07
30,00	1,70	1,55	1,45	1,45	1,63	1,65	2,03	1,25	1,49	1,57	1,58	1,59
40,00	1,79	2,55	2,05	1,79	2,57	2,01	2,46	1,93	1,96	2,13	2,12	2,12
50,00	3,23	2,68	2,07	2,21	3,13	2,58	2,36	3,11	2,48	2,66	2,64	2,65
60,00	4,02	3,27	2,25	3,45	3,12	3,00	2,65	3,48	3,45	3,18	3,19	3,18
70,00	4,43	3,32	3,37	3,87	4,18	3,05	3,72	4,00	3,41	3,71	3,70	3,71
100,00	5,58	5,65	4,61	5,70	4,56	5,62	4,78	5,11	6,00	5,28	5,29	5,30
200,00	10,69	11,00	9,97	11,60	10,04	10,11	10,43	10,13	11,10	10,55	10,58	10,55
300,00	16,27	14,98	16,28	15,47	15,70	16,45	16,06	15,34	16,18	15,84	15,87	15,86

Tabla 37. Exactitud y precisión del método para determinar dureza magnésica

Concentración teórica (ppm CaCO ₃)	Concentración experimental (ppm CaCO ₃)	Xprom (mL)	PRESICIÓN INTERMEDIA
			% Error promedio
5,00	5,40	0,27	0,080
10,00	10,80	0,54	0,080
20,00	21,40	1,07	0,070
30,00	32,20	1,61	0,073
40,00	43,00	2,15	0,075
50,00	53,60	2,68	0,072
60,00	64,40	3,22	0,073
70,00	74,80	3,74	0,069
100,00	106,80	5,34	0,068
200,00	213,40	10,67	0,067
300,00	320,20	16,01	0,067
Promedio			0,073
s			0,005
%CV			6,450
Blanco de reactivos promedio = 0,02 mL EDTA 0,01 M			

Tabla 40. Resultados de la evaluación de linealidad instrumental para determinar alcalinidad bajo condiciones de precisión intermedia

Concentración ppm de CaCO ₃	Volumen de H ₂ SO ₄ 0,02 N (mL)									Promedios		
	Día 1			Día 2			Día 3			Día 1	Día 2	Día 3
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3			
5,00	0,30	0,25	0,20	0,30	0,15	0,30	0,40	0,22	0,14	0,25	0,25	0,25
10,00	0,50	0,45	0,55	0,53	0,34	0,60	0,97	0,28	0,23	0,50	0,49	0,49
15,00	0,82	0,80	0,83	1,05	0,76	0,63	1,05	1,00	0,31	0,82	0,81	0,79
20,00	1,02	1,10	0,89	1,18	1,00	0,89	1,20	0,95	0,93	1,00	1,02	1,03
40,00	1,78	2,00	2,17	1,82	2,40	1,73	1,88	2,27	1,85	1,98	1,98	2,00
60,00	2,79	3,27	2,90	2,76	2,94	3,24	2,90	3,07	3,00	2,99	2,98	2,99
80,00	4,90	3,60	3,89	4,08	3,88	4,31	4,85	3,48	4,02	4,13	4,09	4,12
100,00	5,93	4,85	4,63	5,65	4,75	4,97	5,25	5,35	4,83	5,14	5,12	5,14

Tabla 42. Curvas de calibración bajo condiciones de repetibilidad en la determinación de alcalinidad

ppm de CaCO ₃	Volumen de H ₂ SO ₄ 0,02 N (mL)									Promedios		
	Muestra 1			Muestra 2			Muestra 3			M 1	M 2	M 3
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3			
5,00	0,34	0,31	0,12	0,20	0,40	0,15	0,34	0,26	0,17	0,26	0,25	0,26
10,00	0,48	0,67	0,41	0,50	0,58	0,45	0,63	0,45	0,50	0,52	0,51	0,53
15,00	0,62	0,97	0,59	0,94	0,73	0,61	1,00	0,47	0,78	0,73	0,76	0,75
20,00	0,97	1,34	0,76	1,07	1,20	0,89	1,18	0,90	1,03	1,02	1,05	1,04
40,00	2,56	2,04	1,54	2,00	2,11	2,09	1,89	2,28	1,98	2,05	2,07	2,05
60,00	3,15	3,30	2,44	2,87	3,10	2,90	3,07	2,87	2,90	2,96	2,96	2,95
80,00	4,18	3,80	3,85	4,00	3,95	4,07	3,80	4,05	4,03	3,94	4,01	3,96
100,00	5,20	4,74	4,80	5,10	4,65	4,97	5,03	4,69	4,95	4,91	4,91	4,89

Tabla 44. Exactitud y precisión del método para determinar alcalinidad total

Concentración teórica (ppm CaCO ₃)	Concentración experimental (ppm CaCO ₃)	Xprom (mL)	PRECISIÓN INTERMEDIA
			% Error promedio
5,00	5,00	0,25	0,00
10,00	9,80	0,49	2,00
15,00	16,20	0,81	8,00
20,00	20,40	1,02	2,00
40,00	39,80	1,99	0,50
60,00	59,80	2,99	0,33
80,00	82,20	4,11	2,75
100,00	102,60	5,13	2,60
Promedio			2,27
s			2,55
%CV			112,03
Blanco de reactivos promedio = 0,2 mL H ₂ SO ₄ 0,02 N			

Tabla 47. Resultados de la evaluación de linealidad instrumental para determinar cloruros bajo condiciones de precisión intermedia

Concentración ppm de Cl ⁻	Volumen de AgNO ₃ 0,0141 N (mL)									Promedios		
	Día 1			Día 2			Día 3			Día 1	Día 2	Día 3
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3			
25	2,55	2,60	2,95	2,40	2,78	2,85	2,65	2,70	2,59	2,70	2,68	2,65
50,00	6,03	5,62	4,70	5,50	5,54	5,30	5,70	5,75	4,75	5,45	5,45	5,40
75,00	7,17	7,65	7,85	6,83	7,93	7,90	6,92	7,49	8,08	7,56	7,55	7,50
100,00	9,93	10,00	11,00	10,65	9,70	10,55	9,92	9,99	10,08	10,31	10,30	10,00
150,00	14,87	14,56	16,46	15,75	15,40	14,46	15,10	14,97	14,93	15,30	15,20	15,00
200,00	20,05	20,10	20,31	20,62	20,21	19,47	20,00	20,18	19,82	20,15	20,10	20,00
250,00	26,25	27,00	25,06	25,67	26,43	25,91	25,53	24,70	25,05	26,10	26,00	25,09

Tabla 49. Curvas de calibración bajo condiciones de repetibilidad en la determinación de cloruros

Concentración ppm de Cl ⁻	Volumen de AgNO ₃ 0,0141 N (mL)									Promedios		
	Muestra 1			Muestra 2			Muestra 3			M 1	M 2	M 3
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3			
25,00	1,97	3,00	3,12	2,43	3,40	2,30	3,18	2,71	2,15	2,70	2,71	2,68
50,00	4,08	6,50	5,02	5,18	6,03	5,00	5,08	6,00	5,15	5,20	5,40	5,41
75,00	7,60	6,97	8,75	8,68	7,11	8,23	7,69	8,32	8,03	7,77	8,01	8,01
100,00	9,88	10,31	11,00	11,05	10,33	10,12	11,00	10,05	9,97	10,40	10,50	10,34
150,00	14,94	17,00	15,17	15,48	16,77	14,88	15,89	15,17	16,14	15,70	15,71	15,73
200,00	20,86	19,45	21,73	19,34	21,63	21,13	18,78	22,55	21,08	20,68	20,70	20,80
250,00	24,00	26,45	25,33	26,00	24,28	25,62	25,32	26,18	24,32	25,26	25,30	25,27

Tabla 51. Exactitud y precisión del método para determinar cloruros

Concentración teórica (ppm Cl ⁻)	Concentración experimental (ppm Cl ⁻)	Xprom (mL)	PRECISIÓN INTERMEDIA
			% Error promedio
25,00	26,99	2,70	0,080
50,00	53,38	5,34	0,068
75,00	79,27	7,93	0,057
100,00	104,07	10,41	0,041
150,00	157,05	15,71	0,047
200,00	207,24	20,73	0,036
250,00	252,72	25,28	0,011
Promedio			0,049
Blanco de reactivos promedio = 0,2 mL AgNO₃ 0,0141 N			

Anexo 6. Resumen de los límites críticos obtenidos para cloruros, alcalinidad, dureza total, cálcica y magnésica

Tabla 54. Límites críticos obtenidos bajo condiciones de repetibilidad

Parámetros Estadísticos	Dureza Total	Dureza Cálcica	Dureza Magnésica	Alcalinidad	Cloruros
LDI	0,020	0,011	0,037	0,011	0,130
LOD	0,700	0,420	1,275	0,417	2,340
LOQ	2,230	1,394	4,250	1,391	7,810

Anexo 7. Resumen de los resultados obtenidos de la caracterización de agua cruda y tratada respecto a dureza total, calcio, magnesio, alcalinidad y cloruros

Tabla 55. Resultados medios obtenidos de la caracterización de agua cruda y tratada

Día	Dureza Total		Calcio		Magnesio		Alcalinidad		Cloruros	
	(ppm CaCO ₃)		(ppm Ca ²⁺)		(ppm Mg ²⁺)		(ppm CaCO ₃)		(ppm Cl ⁻)	
	Tratada	Cruda	Tratada	Cruda	Tratada	Cruda	Tratada	Cruda	Tratada	Cruda
1	50,00	52,40	10,93	9,73	5,47	6,80	70,33	16,33	3,48	0,47
2	55,47	56,50	10,85	10,93	6,87	7,05	31,83	19,97	2,86	0,38
3	51,60	58,00	8,67	15,60	7,15	4,64	48,33	56,67	3,16	0,41
4	57,13	55,00	12,05	10,67	6,49	6,89	55,13	55,13	3,16	0,37
5	55,33	52,00	12,96	12,19	5,73	5,31	46,47	60,47	3,13	0,49
6	60,13	61,00	12,43	11,47	7,07	7,60	47,73	60,67	3,22	0,23
7	63,10	60,40	9,52	12,27	9,59	7,23	44,13	61,27	3,83	0,34
8	60,97	58,40	11,25	10,80	7,99	7,64	46,80	60,20	3,54	0,28
9	62,47	68,00	9,12	7,87	9,68	11,73	46,67	61,33	3,62	0,28
10	62,00	63,00	9,87	12,67	9,06	7,69	61,33	61,67	2,85	0,27
s	4,65	4,90	1,45	2,03	1,52	1,87	10,40	17,66	0,33	0,09
%CV	8,03	8,38	13,48	17,75	20,23	25,77	20,86	34,37	9,98	25,03
Mín.*	50,00	52,00	8,67	7,87	5,47	4,64	31,83	16,33	2,85	0,23
Máx.**	63,10	68,00	12,96	15,60	9,68	11,73	70,33	61,67	3,83	0,49
Rango	13,10	16,00	4,29	7,73	4,21	7,09	38,50	45,33	0,98	0,26

*Mínimo; **Máximo

10. BIBLIOGRAFÍA

- [1] REPÚBLICA DE COLOMBIA, MINISTERIO DE DESARROLLO ECONÓMICO. Dirección de Agua Potable y Saneamiento Básico, Bogotá D.C. Reglamento Técnico del sector de agua potable y saneamiento básico-RAS 2000. (Noviembre de 2000).
- [2] ENCICLOPEDIA MEDIOAMBIENTAL. DUREZA DE LAS AGUAS. Grupo de Tratamiento de Aguas Residuales. Escuela Universitaria Politécnica. Universidad de Sevilla.
- [3] COLOMBIA. MINISTERIO DE LA PROTECCIÓN SOCIAL, MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución No 2115. (22 Junio DE 2007).
- [4] EMPRESA MUNICIPAL DE SERVICIOS PÚBLICOS DE PIENDAMO-EMPIENDAMO E.S.P. Otras entidades del municipio-Acueducto [en línea]. <http://piendamocauca.gov.co/Entidades_descentralizadas.shtml?apc=lbEmpresas%20de%20econom%EDa%20mixta-1-&x=1905433> [Citado el 02 de Diciembre de 2015].
- [5] EMPIENDAMO E.S.P. Historia [en línea]. < <http://linagomez.jimdo.com/historia/>. > [Citado el 02 de Diciembre de 2015].
- [6] LEHNINGER. PRINCIPIOS DE BIOQUÍMICA. D.L. Nelson, M.M. Cox. PARTE I: Estructura y Catálisis. Capítulo 2. El Agua. 2014. Pág. 47.
- [7] COORPORACIÓN REGIONAL DEL CAUCA (CRC). PLAN BÁSICO DE ORDENAMIENTO TERRITORIAL. Recursos Hidricos. Municipio de Piendamó-Cauca. Paginas 194 y 195.
- [8] DECRETO 475 DE 1998. Capítulo 1. Definiciones. Marzo 10. Bogotá D.C.
- [9] Coy, Gustavo Alfonso. PROTOCOLO DE ESTANDARIZACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS. Noviembre 1999. Instituto de hidrología, meteorología y estudio ambientales. IDEAM.
- [10] Delgado J. P, ESTANDARIZACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE HIERRO, SULFATOS DUREZA TOTAL EN AGUA PARA CONSUMO HUMANO EN EL LABORATORIO DE AGUAS DEL ACUEDUCTO Y

ALCANTARILLADO DE POPAYAN S.A E.S.P, Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación, Departamento de Química, Universidad del Cauca, Popayan, 2010. pp 38-58.

[11] Miller James N., Miller Jane C. "Estadística y Quimiometria para Química Analítica", 4ª edición, Editorial Prentice Hall, España 2002.

[12] NEW YORK, APHA-AWWA-WEF Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th Edition, method 2320 and Part 1000-5000, (2005). Pages 2-101.

[13] Fernandez M. J. VALIDACIÓN DE LOS ENSAYOS DE ALCALINIDAD, CLORUROS Y DUREZA EN EL AGUA TRATADA Y CRUDA EN LA PLANTA DE TRATAMIENTO DE EMPOCABAL (SANTA ROSA DE CABAL). Facultad de Tecnologías. Escuela de Química. Universidad Tecnológica de Pereira. Pereira. 2012.

[14] Long G. L, Winefordner J. D. Report Limit of Detection. A Closer Look at the IUPAC Definition. Analytical Chemistry, 55(7), 712A-724A (1983).

[15] Normas Oficiales para la calidad del agua en Colombia, NTC 813, segunda actualización.

[16] Lab Manual. Determination of Mg by Titration with EDTA. Truman State University. CHEM 222. Revised 01/04/08.

[17] Velandia J. C, VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE BACITRACINA EN EL LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD DE UNA INDUSTRIA FARMACÉUTICA VETERINARIA. Pontificia Universidad Javeriana. Facultad de Ciencias Básicas. Microbiología Industrial. Bogota Colombia, 2008. pp 36-60.

[18] Ministerio de Protección Social. Decreto 1575 de mayo 9 de 2007.

[19] C. Tamés. MÉTODOS PARA EL ESTUDIO DE LOS SUELOS. Instituto Nacional de Investigaciones Agronómicas. pp 48.

[20] GORDALLA, "<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444531995000609>"
B.C. Standardized Methods for Water-Quality Assessment.

"<http://www.sciencedirect.com/acceso.unicauca.edu.co/science/referenceworks/9780124095489>"
↳ "Go to Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences on ScienceDirect"
Environmental Sciences.

"<http://www.sciencedirect.com/acceso.unicauca.edu.co/science/referenceworks/9780444531995>"
↳ "Go to Treatise on Water Science on ScienceDirect" Treatise on Water Science. 2011, Pages
263–302.

[21] ISO Guide to the expression of uncertainty in measurement. Geneva: ISO, 1995. ISBN 92-67-
10188.

[22] REPÚBLICA DE COLOMBIA. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial.
Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM).
ESTANDARIZACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS. Fecha: 10/02/2006. Página: 1 de 12.

[23] LANGE. L. Manual para el análisis simple de la calidad del agua. Amsterdam. Los Países
Bajos. Fundación WT. 1994. pp. 6.1-6.13.

[24] Method WHO/M/26.R1. DETERMINATION OF HARDNESS OF WATER. Revised 10
December 1999. pp 1-3.

[25] Severiche C.A., Castillo M. E, Acevedo, L. Manual de Métodos Analíticos para la
Determinación de Parámetros Físicoquímicos Básicos en Aguas. Biblioteca Virtual eumed.net.
Fundación Universitaria Andaluza Inca Garcilaso. Cartagena de Indias, Colombia. 2013. pp 28-41

[26] Rubinson J. F, Rubinson K. A. QUÍMICA ANALÍTICA CONTEMPORÁNEA. PRENTICE HALL,
México, 2000. pp 156-160.