

**MONTAJE DE CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA ANÁLISIS DE GOMAS,  
FOSFATOS, SÍLICE, AZÚCAR Y SULFITOS POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV  
- VISIBLE EN EL LABORATORIO DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD DEL  
INGENIO PICHICHI S.A.**

**MARITZA CECILIA OSPINA VALENCIA**

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA  
FACULTAD DE TECNOLOGÍA  
TECNOLOGÍA QUÍMICA  
PEREIRA  
2008**

**MONTAJE DE CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA ANÁLISIS DE GOMAS,  
FOSFATOS, SÍLICE, AZÚCAR Y SULFITOS POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV  
- VISIBLE EN EL LABORATORIO DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD DEL  
INGENIO PICHICHI S.A.**

**MARITZA CECILIA OSPINA VALENCIA**

**Trabajo de Grado  
Trabajo para optar al título de Tecnólogo Químico**

**Director  
Nelson Contreras Coronel**

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA  
FACULTAD DE TECNOLOGÍA  
TECNOLOGÍA QUÍMICA  
PEREIRA  
2008**

**Nota de aceptación**

---

---

---

---

**Presidente del jurado**

---

**Jurado**

**Pereira, Febrero de 2008**

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Página</b>
<b>1. JUSTIFICACIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b>	<b>3</b>
<b>3. OBJETIVOS</b>	<b>4</b>
<b>3.1 OBJETIVO GENERAL</b>	<b>4</b>
<b>3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b>	<b>4</b>
<b>4. MARCO DE REFERENCIA</b>	<b>5</b>
<b>4.1 MARCO TEÓRICO</b>	<b>5</b>
<b>4.1.1 PROCESO DE FABRICACIÓN DEL AZÚCAR DE CAÑA</b>	<b>5</b>
<b>4.1.2 ESPECTROFOTOMETRÍA</b>	<b>19</b>
<b>4.1.3 CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DEL ESPECTROFOTOMETRO GÉNESIS 10</b>	<b>26</b>
<b>4.1.4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LOS ANÁLISIS PARA LOS CUALES SE REALIZARON LAS CURVAS</b>	<b>27</b>

<b>4.1.5 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE ESTADÍSTICA PARA LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN</b>	<b>32</b>
<b>5. METODOLOGÍA</b>	<b>42</b>
<b>5.1 METODOLOGÍA PARA CONSTRUIR LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE GOMAS EN JUGOS DE CAÑA</b>	<b>42</b>
<b>5.2 METODOLOGÍA PARA CONSTRUIR LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE FOSFATOS EN JUGOS DE CAÑA</b>	<b>45</b>
<b>5.3 METODOLOGÍA PARA CONSTRUIR LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE SILICE EN AGUAS DE CALDERAS</b>	<b>49</b>
<b>5.4 METODOLOGÍA PARA CONSTRUIR LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE SULFITOS EN AZUCAR</b>	<b>53</b>
<b>5.5 METODOLOGÍA PARA CONSTRUIR LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE AZUCAR EN EFLUENTES</b>	<b>58</b>
<b>6. RESULTADOS</b>	<b>61</b>
<b>6.1 RESULTADOS DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE GOMAS EN JUGOS DE CAÑA</b>	<b>61</b>
<b>6.2 RESULTADOS DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN FOSFATOS EN JUGOS DE CAÑA</b>	<b>72</b>

<b>6.3 RESULTADOS DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN SÍLICE EN AGUA DE CALDERAS</b>	<b>84</b>
<b>6.4 RESULTADOS DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN SULFITOS EN AZÚCAR</b>	<b>95</b>
<b>6.5 RESULTADOS DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN AZÚCAR EN EFLUENTES</b>	<b>108</b>
<b>7. DISCUSIÓN</b>	
<b>8. CONCLUSIONES</b>	
<b>9. RECOMENDACIONES</b>	
<b>10. BIBLIOGRAFIA</b>	

## LISTA DE TABLAS

	Página
<b>Tabla 1. Especificaciones de la caña de azúcar</b>	<b>6</b>
<b>Tabla 2. Variables de control en el proceso de molienda</b>	<b>7</b>
<b>Tabla 3. Variables de control en la sulfitación de jugo</b>	<b>9</b>
<b>Tabla 4. Variables de control en la alcalinización de jugo</b>	<b>11</b>
<b>Tabla 5. Variables de control en el calentamiento secundario de jugo</b>	<b>13</b>
<b>Tabla 6. Variables de control en la clarificación de jugo</b>	<b>14</b>
<b>Tabla 7. Variables de control en la evaporación de jugo</b>	<b>15</b>
<b>Tabla 8. Parámetros de calidad para la precisión de los métodos Analíticos</b>	<b>33</b>
<b>Tabla 9. Valores de t para varios niveles de probabilidad</b>	<b>36</b>
<b>Tabla 10. Niveles de confianza para varios valores de z</b>	<b>41</b>
<b>Tabla 11. Calidad, pureza y marca de reactivos utilizados para la Curva de calibración gomas en jugos de caña</b>	<b>43</b>

<b>Tabla 12. Volúmenes de solución patrón necesarios para preparar los patrones para la curva de calibración de gomas en jugos de caña</b>	<b>44</b>
<b>Tabla 13. Calidad, pureza y marca de reactivos utilizados para la curva de calibración de fosfatos en jugos de caña</b>	<b>46</b>
<b>Tabla 14. Volúmenes de solución patrón necesarios para preparar los patrones para la curva de calibración de fosfatos en jugos de caña</b>	<b>48</b>
<b>Tabla 15. Calidad, pureza y marca de reactivos utilizados para la curva de calibración sílice en agua de calderas</b>	<b>50</b>
<b>Tabla 16. Volúmenes de solución patrón necesarios para preparar los patrones para la curva de calibración de sílice en aguas de calderas</b>	<b>52</b>
<b>Tabla 17. Calidad, pureza y marca de reactivos utilizados para la curva de calibración sulfitos en jugos de caña</b>	<b>54</b>
<b>Tabla 18. Volúmenes de solución patrón necesarios para preparar los patrones para la curva de calibración de sulfitos en azúcar</b>	<b>57</b>
<b>Tabla 19. Calidad, pureza y marca de reactivos utilizados para la curva de calibración azúcar en efluentes</b>	<b>58</b>
<b>Tabla 20. Volúmenes de solución patrón necesarios para preparar los patrones para la curva de calibración de azúcar efluentes</b>	<b>60</b>
<b>Tabla 21. Datos obtenidos de absorbancia para la curva de calibración gomas en jugos de caña</b>	<b>61</b>

<b>Tabla 22. Datos para calcular el límite de detección para la curva de gomas en jugos de caña</b>	<b>64</b>
<b>Tabla 23. Desviaciones estándar para cada una de las concentraciones de la curva de calibración gomas en jugos de caña</b>	<b>68</b>
<b>Tabla 24. Sensibilidad analítica para cada una de las concentraciones de la curva de calibración gomas en jugos de caña.</b>	<b>69</b>
<b>Tabla 25. Datos para calcular la desviación estándar del blanco <math>s_{bl}</math> en la curva de calibración gomas en jugos de caña</b>	<b>70</b>
<b>Tabla 26. Datos obtenidos de absorbancia para la curva de calibración fosfatos en jugos de caña</b>	<b>73</b>
<b>Tabla 27. Datos para calcular la precisión para la curva fosfatos en jugos de caña</b>	<b>76</b>
<b>Tabla 28. Desviaciones estándar para cada una de las concentraciones de la curva de calibración fosfatos en jugos de caña</b>	<b>80</b>
<b>Tabla 29. Sensibilidad analítica para cada una de las concentraciones de la curva de calibración fosfatos en jugos de caña.</b>	<b>81</b>
<b>Tabla 30. Datos para calcular la desviación estándar del blanco <math>s_{bl}</math> en la curva de calibración fosfatos en jugos de caña</b>	<b>82</b>

<b>Tabla 31. Datos obtenidos de absorbancia para la curva de calibración sílice en agua de calderas</b>	<b>84</b>
<b>Tabla 32. Datos para calcular la precisión para la curva sílice en agua de calderas</b>	<b>87</b>
<b>Tabla 33. Desviaciones estándar para cada una de las concentraciones de la curva de calibración sílice en agua de calderas</b>	<b>91</b>
<b>Tabla 34. Sensibilidad analítica para cada una de las concentraciones de la curva de calibración sílice en aguas de calderas.</b>	<b>92</b>
<b>Tabla 35. Datos para calcular la desviación estándar del blanco <math>s_{bl}</math> en a curva de sílice en aguas de calderas</b>	<b>93</b>
<b>Tabla 36. Datos obtenidos de absorbancia para la curva de calibración sulfitos en azúcar</b>	<b>95</b>
<b>Tabla 37. Datos para calcular la precisión para la curva sulfitos en azúcar</b>	<b>98</b>
<b>Tabla 38. Desviaciones estándar para cada una de las concentraciones de la curva de calibración fosfatos en jugos de caña</b>	<b>102</b>
<b>Tabla 39. Sensibilidad analítica para cada una de las concentraciones de la curva de calibración sulfitos en azúcar</b>	<b>103</b>

<b>Tabla 40. Datos para calcular la desviación estándar del blanco <math>s_{bl}</math> en la curva de calibración sulfitos en azúcar</b>	<b>104</b>
<b>Tabla 41. Datos obtenidos de absorbancia para la curva de calibración azúcar en efluentes</b>	<b>107</b>
<b>Tabla 42. Datos para calcular la precisión para la curva azúcar en efluentes</b>	<b>110</b>
<b>Tabla 43. Desviaciones estándar para cada una de las concentraciones de la curva de azúcar en efluentes</b>	<b>114</b>
<b>Tabla 44. Sensibilidad analítica para cada una de las concentraciones de la curva de calibración azúcar en efluentes.</b>	<b>115</b>
<b>Tabla 45. Datos para calcular la desviación estándar del blanco <math>s_{bl}</math> en la curva de calibración azúcar en efluentes</b>	<b>116</b>

## LISTA DE GRAFICAS

	<b>Página</b>
<b>Gráfica 1. Curva de calibración de gomas en jugos de caña</b>	<b>62</b>
<b>Gráfica 2. Curva de calibración de fosfatos en jugos de caña</b>	<b>74</b>
<b>Gráfica 3. Curva de calibración de sílice en agua de calderas</b>	<b>85</b>
<b>Gráfica 4. Curva de calibración de sulfitos en azúcar</b>	<b>98</b>
<b>Gráfica 5. Curva de calibración azúcar en efluentes</b>	<b>110</b>

## **1. JUSTIFICACIÓN**

El Ingenio Pichichi S.A. se encuentra ubicado en el departamento del Valle del Cauca en inmediaciones del municipio de Guacarí, es una empresa agroindustrial orientada a la satisfacción de sus clientes mediante la elaboración y comercialización de productos derivados de la caña de azúcar (azúcar blanco, azúcar crudo, mieles de caña y otros subproductos como bagazo y cachaza), garantizando productos de la mejor calidad, bajo los más altos estándares de higiene y seguridad, contando con certificación bajo norma ISO 9001 versión 2000 para Aseguramiento de la Calidad y la certificación bajo norma ISO 14001 versión 2004 para el Sistema de gestión ambiental, por lo cual es muy importante la eficiencia y productividad en los procesos y el control de calidad que en estos se hace.

Por lo anterior el Ingenio Pichichi S.A. cuenta con un laboratorio de aseguramiento de la calidad en el cual se hacen análisis a las materias primas, productos en proceso y producto terminado frecuentemente con eficiencia y oportunidad garantizando la calidad de dichos análisis.

Dentro de los análisis realizados en el laboratorio se encuentran el análisis de gomas y fosfatos en jugos de caña, sílice en agua de calderas, sulfitos en azúcar y azúcar en efluentes de fábrica por espectrofotometría UV – Vis que son análisis de vital importancia para garantizar la calidad de los procesos y de los productos terminados los cuales actualmente se realizan en el espectrofotómetro Spectronic 401.

En los últimos años se adquirió un nuevo espectrofotómetro, el Génesis 10, el cual se utiliza principalmente para análisis de color en azúcares, jugos y meladuras, y no tiene en su sistema de almacenamiento las curvas de calibración con las que cuenta el espectrofotómetro Spectronic 401, por eso se llegó a la conclusión de que dicho equipo está siendo subutilizado y se plantea en el presente trabajo de grado el montaje de las curvas de calibración en el espectrofotómetro Génesis 10 logrando así optimizar su uso y mejorando la eficiencia y productividad en el laboratorio de Aseguramiento de la Calidad del Ingenio Pichichi S.A.

## **2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Debido a que en el laboratorio de control de calidad del Ingenio Pichichi S.A. se realizan constantemente análisis a las materias primas, materiales en proceso y producto terminado para garantizar la calidad en los procesos y en el producto final es de vital importancia el análisis de gomas y fosfatos en jugos de caña, sílice en agua de calderas, sulfitos en azúcar y azúcar en efluentes de fábrica los cuales se realizan por espectrofotometría, es necesario que los equipos con que se cuenta tengan un uso óptimo y no estén relegados a unos cuantos análisis desaprovechándose su calidad como es el caso del espectrofotómetro Génesis 10.

El espectrofotómetro Génesis 10 es un equipo de alta tecnología y de gran utilidad para los análisis que se realizan por espectrofotometría en el Laboratorio de Aseguramiento de la Calidad del Ingenio Pichichi S.A. y no esta cumpliendo con todas las funciones para las cuales fué fabricado debido a la falta de las Curvas de Calibración para dichos análisis en su sistema de almacenamiento.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GENERAL**

Implementar las curvas de calibración para los análisis de gomas y fosfatos en jugos de caña, sílice en agua de calderas, sulfitos en azúcar y azúcar en efluentes por espectrofotometría UV - Visible en el espectrofotómetro Génesis 10.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Conocer y revisar las metodologías que van a ser utilizadas para realizar las curvas de calibración para los análisis de gomas y fosfatos en jugos de caña, sílice en agua de calderas, sulfitos en azúcar y azúcar en efluentes por espectrofotometría UV - Visible en el espectrofotómetro Génesis 10.
- Realizar el montaje de las curvas de calibración para los análisis de gomas y fosfatos en jugos de caña, sílice en agua de calderas, sulfitos en azúcar y azúcar en efluentes por espectrofotometría UV - Visible en el espectrofotómetro Génesis 10.
- Realizar análisis estadístico a cada una de las curvas mencionadas, tales como límite de detección, desviación estándar, precisión y sesgo.

## 4. MARCO DE REFERENCIA

### 4.1 MARCO TEÓRICO

#### 4.1.1 PROCESO DE FABRICACIÓN DEL AZÚCAR DE CAÑA EN EL INGENIO PICHICHI S.A. [1]

Los diferentes procesos realizados para la elaboración del azúcar de caña en el Ingenio Pichichi S.A., están divididos entre las áreas de Molinos y Elaboración.

##### 4.1.1.1 MOLINOS

###### 4.1.1.1.1 RECEPCIÓN DE MATERIA PRIMA

Se recibe la caña traída del campo y se le extrae el jugo. En él se distinguen cuatro secciones: recepción de materia prima, preparación de caña, molienda y pesaje de jugo.

<b><i>Composición aproximada de la caña de azúcar</i></b>	<b><i>Porcentaje</i></b>
Agua	73 - 76%
Sólidos	24 - 27%
Fibra(seca)	11 – 16%
Sólidos solubles	10 –16 %

<b><i>Composición Aproximada del Guarapo</i></b>	<b><i>Porcentaje</i></b>
Azúcares	75 - 92%
Sales	3 – 7.5%
Ácidos orgánicos libres	0.5 – 2.5%

Otros: Proteínas, almidón, gomas  
Ceras, grasas, fosfátidos.

**TABLA 1. Especificaciones de la caña de azúcar**

<b>CARACTERÍSTICA</b>	<b>UNIDAD</b>	<b>RANGO DE CONTROL</b>
BRIX	%	15-22
RENDIMIENTO TEÓRICO	%	Mínimo 8
GOMAS	ppm	Máximo 400
EDAD	meses	10-15
ANTIGÜEDAD A LA BÁSCULA	horas	Máximo 50
MATERIA EXTRAÑA	%	Máximo 7

La caña cosechada en el campo se transporta a la Fábrica en tractomulas y trenes cañeros, estos son pesados para obtener por diferencia el peso de la caña entrada a Fábrica. La caña es descargada mediante grúas hilo a un transportador de cadenas denominado “mesacaña”, donde se regula y acondiciona la forma como la caña es alimentada a las picadoras.

#### 4.1.1.1.2 MOLIENDA

##### 4.1.1.1.2.1 MOLINOS

- En los molinos se hace la extracción de jugo o guarapo por la compresión de la caña en los molinos. Estos son equipos compuestos generalmente por tres cilindros de gran tamaño, llamados “mazas”, con grabados o ranuras de diferentes formas dispuestas en forma triangular.

**TABLA 2. Variables de control en el proceso de molienda**

REQUISITOS DE ENTRADA	CONDICIONES DE PROCESO	REQUISITOS DE SALIDA (%)
Caña Preparada IP > 80	Extraer la máxima cantidad de Azúcar de la caña que entra.	Sacarosa en bagazo 2.3 – 2.5 Extracción 95 Humedad del bagazo 50 - 51

Todo el jugo del primer molino y parte del jugo del segundo molino en cada tandem son tamizados en filtros DSM (Dutch State Mines), los cuales consisten en una caja de alimentación, una boquilla distribuidora del chorro y una superficie cóncava de metal perforado.

El jugo mezclado se tamiza en la superficie cóncava mientras que las partículas de fibra son obligadas a correr hacia abajo, mediante la acción del chorro de jugo, para ser descargadas por la boca de rebose y retornadas al bagazo que alimenta el primer molino. La extracción de esta fibra mejora la capacidad de los clarificadores y produce jugos más claros y cachazas más densas.

#### **4.1.1.2 ELABORACIÓN**

En esta área al jugo proveniente de los molinos se le realizan las siguientes operaciones: clarificación de jugo, evaporación, clarificación de meladura, cristalización, centrifugación, secado y empaque.

##### **4.1.1.2.1 CLARIFICACIÓN DE JUGO**

La clarificación de jugo tiene como objeto producir un precipitado de composición compleja que contiene sales insolubles de cal, albúmina coagulada, ceras, grasas y gomas que contiene el jugo de caña, ya que éstas son precursoras de color y turbiedad, además disminuyen la eficiencia de extracción de sacarosa. Esta remoción se lleva a cabo con los siguientes equipos:

- \* Torre de sulfitación.
- \* Torre de prefloculación
- \* Tanque de jugo claro
- \* Calentadores 1 y 2
- \* Clarificadores 1, 2,3
- \* Filtros Oliver.

Y se efectúan las siguientes operaciones:

##### **4.1.1.2.1.1 Calentamiento primario de jugo**

El jugo mezclado procedente de la báscula con un pH de 5.2 a 5.5, se pasa a través de dos calentadores de carcaza y tubos, con 2400 ft<sup>2</sup> de superficie de calentamiento, que operan en paralelo y utilizan VAPOR GAS (5 - 7 psi) como medio de calentamiento.

En el calentamiento la temperatura del jugo se lleva de 30°C a 85°C, debido a que a esta temperatura se minimizan los consumos de azufre y cal porque la velocidad de reacción es mayor, además con el calentamiento a pH ácido se coagulan proteínas y albúminas.

#### 4.1.1.2.1.2 Sulfitación de jugo

**TABLA 3. Variables de control en la sulfitación de jugo**

<b>REQUISITOS DE ENTRADA</b>	<b>CONDICIONES DE PROCESO</b>	<b>REQUISITO DE SALIDA</b>
Jugo mezclado pH 5.2 –5.5	Descenso de pH del jugo por la absorción de vapores de SO <sub>2</sub> (anhidro sulfuroso) en una torre de sulfitación)	Jugo sulfitado variable pH 4.2 – 4.6

La sulfitación consiste en la adición de SO<sub>2</sub> (Anhidro Sulfuroso) al jugo mezclado para conseguir los siguientes objetivos:

- Retirar no-azúcares y sulfato de calcio (CaSO<sub>4</sub>) por reacciones de precipitación para conseguir azúcar de color blanco. Además el CaSO<sub>4</sub> forma cristales gruesos que son una excelente ayuda filtrante.
- Reducir el ion férrico a ferroso, lo que disminuye el efecto catalizador del primero en las reacciones de oxidación de azúcares reductores y polifenoles (taninos, hidróxilos fenólicos de la antacianina en la corteza y escaretina en la fibra) que producen compuestos coloreados. Esto se logra con la adición de SO<sub>2</sub> en solución ácida.

La adición de  $\text{SO}_2$  se realiza en una torre de absorción de sección rectangular, en la cual el jugo y el  $\text{SO}_2$  fluyen en contracorriente. Se debe mantener regulado el bombeo desde la báscula de jugo hacia la torre de sulfitación, controlando el retorno. El  $\text{SO}_2$  se produce al quemar azufre pulverizado en un quemador ubicado en la base de la torre, los gases son conducidos por una tubería de acero recubierta internamente con plomo que es refrigerada externamente con agua. El flujo de gases es propiciado por medio de un ventilador de correas.

En la sulfitación el pH del jugo desciende 0.8 a 1.0 unidades, cuando se está produciendo azúcar crudo no se sulfito el jugo.

Si el descenso de pH es menor de 0.5 se toman las siguientes acciones:

- Revisar que el extractor este trabajando correctamente.
- Revisar posibles roturas en al torre de sulfitación en las tuberías.
- Revisar si el bombeo de jugo esta muy irregular.
- Revisar si están trabajando las dos bandejas en el quemador.

#### 4.1.1.2.1.3 Alcalinización de jugo

**TABLA 4. Variables de control en la alcalinización de jugo**

<b>REQUISITO DE ENTRADA</b>	<b>CONDICIONES DEL PROCESO</b>	<b>REQUISITO DE SALIDA</b>
Jugo sulfatado pH: 4.2 –4.6	Aumentar el pH por la adición de una lechada de cal para disminuir la inversión. También actúa como floculante formando principalmente sulfato tricalcico	pH 6.7 –7.7

La alcalinización consiste en la adición de lechada de la cal al jugo, la lechada se prepara con Cal Viva (CaO) que se diluye con agua, además se le adiciona azúcar para iniciar la formación del Sacarato de Calcio y así aumentar la solubilidad. La lechada de cal se prepara a 12° Baumé y luego es bombeada a la planta. Los principales objetivos de la alcalinización o defecación del jugo son:

- Elevar el pH del jugo para disminuir la inversión de la sacarosa. La inversión es la descomposición de sacarosa en Glucosa (Dextrosa) y Fructosa (Levulosa), ésta ocurre principalmente a pH ácidos y bajas temperaturas.
- Eliminar sustancias precursoras de turbidez mediante reacciones que producen sales poco solubles de cal, tales como: Fosfato Tricálcico, Oxalato de Calcio y

Sulfato de Calcio. También se forman hidróxidos ligeramente solubles como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

El fosfato que contiene el jugo de la caña es uno de los factores más importante para lograr una clarificación eficiente, por tanto su contenido no debe ser menor de 300 ppm. Debido a que muchas veces la caña no aporta estas cantidades, se hace necesario adicionar fosfato soluble antes de la alcalinización. En el Ingenio se adiciona Acido Fosfórico después del tamizado del jugo y antes del pesaje del mismo.

El pH del jugo claro debe ser 7.0 así que en la alcalinización del jugo mezclado caliente se debe alcanzar un pH entre 7.3 y 7.6. Deben evitarse los pH superiores a 8.0 ya que esto produce un exceso de sales cálcicas las cuales ocasionan descomposición de azúcares reductores y aumento del color.

#### **4.1.1.2.1.4 Calentamiento secundario de jugo**

El jugo alcalinizado se calienta hasta el punto de ebullición ( $103^\circ\text{C}$ ) o un poco más alta, para coagular la albúmina y algunas grasas, ceras y gomas: el precipitado que estas forman engloba tanto los sólidos suspendidos como las partículas más finas. Además el calentamiento tiene una gran importancia ya que asegura la eliminación de aire disuelto, por evaporación instantánea y disminución de la solubilidad, lo cual es esencial para la sedimentación de las impurezas.

**TABLA 5. Variables de control en el calentamiento secundario de jugo**

<b>REQUISITO DE ENTRADA</b>	<b>CONDICIONES DE PROCESO</b>	<b>REQUISITO DE SALIDA</b>
Jugo Encalado: Temperatura: 42 – 46 °C	Calentar el jugo para coagular albúmina y algunas grasas, ceras y gomas.  Asegurar la eliminación del aire disuelto por evaporación instantánea y disminución de la solubilidad, lo cual es esencial para la precipitación de las impurezas	Temperatura : 95 – 103°C

#### **4.1.1.2.1.5 Clarificación de jugo**

La clarificación es un proceso empleado para eliminar la máxima cantidad de impurezas que posee el jugo. Para efectuar la clarificación se necesita de: Cal, temperatura y sedimentación-decantación.

**TABLA 6. Variables de control en la clarificación de jugo**

<b>REQUISITO DE ENTRADA</b>	<b>CONDICIONES DE PROCESO</b>	<b>REQUISITO DE SALIDA</b>
Jugo encalado caliente pH: 7.4 –7.8	Separar los lodos formados por las reacciones con la cal, el SO <sub>2</sub> y el calentamiento secundario en sedimentadores continuos, para aumentar la precipitación de lodos se usa ayuda de floculantes	JUGO CLARO: Color < 10.000 u.m.a Turbiedad < 1600 u.m.a. pH 6.7 – 7.7 sólidos insolubles < 0.12% Fosfatos < 20 ppm Cachaza: Buena consistencia.

El precipitado formado en el jugo alcalinizado es de composición compleja, tiene una parte más ligera y otra más pesada que el jugo y está formado por los productos de las reacciones con la cal, el SO<sub>2</sub> y el calentamiento secundario.

#### **4.1.1.2.2 EVAPORACIÓN DE JUGO**

El jugo retirado de los clarificados, denominado JUGO CLARO, es enviado a un tanque provisto de una malla para retirar el bagacillo y de allí es bombeado a los evaporadores.

**TABLA 7. Variables de control en la evaporación de jugo**

<b>REQUISITO DE ENTRADA</b>	<b>CONDICIONES DE PROCESO</b>	<b>REQUISITO DE SALIDA</b>
Brix jugo claro 15 – 17	Evaporar entre el 75 al 80% del agua del jugo para obtener un jugo concentrado llamado meladura	Meladura sin clarificar Brix : 58-64

El jugo claro contiene aproximadamente un 85% de agua y 15% de sólidos. El proceso de evaporación tiene como objetivo eliminar parte del agua para obtener un jugo concentrado, denominado MELADURA, con una composición aproximada de 35% de agua y 65% de sólidos.

#### **4.1.1.2.3. CLARIFICACIÓN DE MELADURA**

Aunque el clarificador de meladura por sí solo (sin sulfitación) prácticamente no remueve el color si es muy importante para la calidad de azúcar en cuanto a la turbiedad se refiere, e indirectamente ayuda en el color por mejorar las etapas de cristalización y centrifugación. El propósito de la clarificación de meladura es remover por flotación parte de las impurezas que no se pudieron retirar en la purificación de jugo, ya sea porque se mantuvieron en solución, suspensión o porque flotaron en el jugo claro.

#### **4.1.1.2.3.1 Sulfitación de meladura**

La meladura obtenida en los evaporadores es enviada a dos tanques cilíndricos, donde también se adiciona el lavado de las centrífugas de primera la entrada a la torre de sulfitación es regulada por la válvula que da el acceso a está.

La sulfitación de meladura tiene los mismos objetivos de la sulfitación de jugo, la única diferencia es que se realiza en una torre de absorción de sección circular construida en acero, con platos de malla en acero inoxidable.

La meladura sulfitada es recibida en un tanque de sello ubicado en la parte inferior de la torre, en el cual se le adiciona Acido Fosfórico y un tensoactivo (Propeg) para reducir la viscosidad y favorecer la flotación.

#### **4.1.1.2.3.2 Alcalinización de meladura**

Esta operación tiene los mismos objetivos y se realiza con el mismo tipo de cal que la alcalinización de jugo, la mezcla Cal - Meladura se hace en un mezclador estático.

Se debe aplicar ácido fósforico par conseguir mínimo 80 ppm en la meladura sin clarificar y se aplica tensoactivo para mejorar la asención de los floculos.

#### **4.1.1.2.3.3 Calentamiento en la meladura**

Los objetivos del calentamiento son liberar el exceso de aire en la meladura por disminución de la solubilidad y reducir la viscosidad de la meladura. En el calentamiento la temperatura de la meladura es elevada hasta 80°C - 85°C. Esta

temperatura permite disminuir la viscosidad para mantenerla por debajo de 10 centipoises sin que exista un incremento de color. Para el calentamiento se usa vapor vivo en contacto directo con la meladura.

#### **4.1.1.2.3.4 Floculación de meladura**

El floculante se adiciona para juntar los coágulos y así aumentar su tamaño de modo que puedan ser izados por una o más burbujas de aire. Este período debe cumplirse agitando el material sin que haya un régimen turbulento, por tanto se debe utilizar un floculador bien diseñado.

#### **4.1.1.2.4 CRISTALIZACION**

La cristalización es la producción y desarrollo de cristales a partir de meladura y/o mieles que se alimentan a un evaporador de simple efecto operado al vacío, llamado TACHO. El principal objetivo de esta operación, llamada TEMPLA, es extraer la mayor cantidad de sacarosa que se encuentra solubilizada en la meladura y/o mieles como cristales de azúcar.

#### **4.1.1.2.5 CENTRIFUGACIÓN**

La masacocida proveniente de los tachos es descargada en tanques, llamados mezcladores de donde se alimentan las centrífugas, las cuales son máquinas que giran a altas velocidades y emplean la fuerza centrífuga para separar los cristales que contiene la masacocida de las mieles que los rodean.

La centrífuga consta de un tambor perforado o canasto que gira sobre un eje vertical llamado huso, flecha o eje, el canasto gira dentro de un envolvente

metálico que recoge la miel expulsada por la fuerza centrífuga a través de las perforaciones del canasto, mientras que el azúcar forma una capa dentro del mismo, que es lavada con agua caliente y vapor para retirar la miel residual.

La descarga del azúcar se hace en las máquinas por tandas por la parte inferior del canasto cilíndrico, utilizando un arado para desprender la capa de azúcar mientras el canasto gira lentamente. En las máquinas continuas el descargue se hace por rebose en la parte superior del canasto cónico sin disminución de la velocidad de operación. El azúcar descargado es conducido por transportadoras sin fin.

#### **4.1.1.2.6 SECADO**

Cuando se está produciendo azúcar blanco, éste debe tener una humedad máxima de 0.07% por lo cual se hace necesario secar el azúcar obtenido en las centrífugas de primera. Para reducir la humedad del azúcar que se va a empacar se hace pasar esta por una secadora rotatoria que trabaja con aire, el cual es calentado con vapor vivo en un radiador y fluye en contracorriente con el azúcar.

El cilindro de la secadora tiene en su parte terminal un tamiz a través del cual se descarga el azúcar a una tolva, que alimenta la sección de empaque y separa los terrones, que son disueltos junto con el polvillo. En el Ingenio se cuenta con dos secadoras que operan en paralelo.

#### **4.1.1.2.7 EMPAQUE**

El Azúcar Blanco se empaca en bultos de papel Kraft de tres capas con capacidad de 50 kilogramos, El Azúcar Blanco Directo Especial de exportación se empaca en sacos de polipropileno con bolsa interna de polietileno con capacidad de 50 kilogramos y el azúcar Crudo se despacha a granel en tractomulas o volcos.

## 4.1.2 ESPECTROFOTOMETRÍA [2]

### 4.1.2.1 ABSORCIÓN DE RADIACIONES

Una sustancia es una estructura energética: se mueven sus moléculas, los grupos de átomos en las moléculas, los átomos en los grupos, los electrones en los átomos. El grado de agitación depende del tipo de sustancia, de la influencia del medio en que se halle y del efecto de energía externa que le llegue.

Dependiendo de su complejidad, una sustancia puede llegar a una infinidad de estados energéticos, pero todos ellos cuantificados. Las energías de las radiaciones electromagnéticas también son cuantificadas. Por lo tanto, cada sustancia puede absorber ciertas radiaciones y otras no. La absorptividad específica “**a**” y la absorptividad molar “**E**” son factores que indican la capacidad de una sustancia para absorber una radiación determinada y junto con su curva espectral son parámetros utilizados como referencia para la identidad de un compuesto.

### 4.1.2.2 TRANSMITANCIA Y ABSORBANCIA

Una radiación tendrá un **100%** de **transmitancia (T)** si al pasar a través de una sustancia sale inalterada, es decir, su intensidad, no es absorbida por la sustancia. Si la radiación es absorbida parcialmente, la transmitancia será inferior al **100%**.

Si se escoge una radiación que puede ser absorbida por la sustancia en estudio, el porcentaje transmitido disminuye en proporción logarítmica con la cantidad de sustancia presente. Como esta disminución es logarítmica se introduce por conveniencia práctica el término absorbancia (**A**) : **A = -log (T)**;  
o **A = 2 - log % T**.

Las escalas del sistema de lectura vienen graduadas en porcentajes de transmitancia (**%T**) o en (**A**). Transmitancia **100%** equivale a absorbancia cero. **0%** transmitancia corresponde a absorbancia infinita.

#### **4.1.2.3 LEY DE BEER Y PARÁMETROS DE CONTROL**

La ley de **Beer** establece que si a través de una solución con concentración **c** en una especie absorbente, contenida en una celda de espesor **b**, pasa una radiación monocromática que es absorbida por la especie, se cumple la relación: **A = abc**, siendo **A**, la absorbancia y **a** la absorptividad específica; o sea, que la magnitud de la absorbancia es proporcional al poder absorbente, al espesor de la celda y de la concentración, **b** se expresa en **cm** y **c** en **g/L** o **mg/ml**, la absorbancia **A** también es igual **Ebc (A = Ebc)**, siendo **E** la absorptividad molar (**E = a \* pm**) donde **pm = masa molar** de la sustancia, cuando se utiliza esta expresión matemática **c** se expresa en moles por litro (**mol/L**).

Un análisis matemático del error de medida debido a las limitaciones instrumentales (luz no estrictamente monocromática, ruido o inestabilidad electrónica, imprecisiones en el ajuste del equipo, etc.), lleva a concluir que el error de medida es mínimo cuando la absorbancia es de 0.4343, que corresponde a 36.8% de transmitancia. El error fotométrico no aumenta mucho si se trabaja en condiciones que dan entre 15 y 70% de transmitancia (absorbancias 0.8 a 0.15

aproximadamente). Es claro que el error fotométrico es solo uno de los factores del error total en una determinación.

En la práctica para ajustarse a los rangos de absorbancia o transmitancia dados, se debe trabajar dentro de un rango apropiado de concentraciones, aunque también se podría cambiar el espesor de la celda, o variar la absorptividad específica. La absorptividad específica se puede variar, utilizando otra radiación que la sustancia absorba más o menos, según se requiera. También se puede variar llevando la sustancia a un estado químico que presente un mayor o menor poder absorbente; esta última opción implica generalmente cambiar también la radiación por una apropiada al nuevo estado de la sustancia.

#### **4.1.2.3 LOS COLORES Y LA LUZ BLANCA**

Las radiaciones entre 400 y 800 nm (luz visible), las puede diferenciar el ojo humano: 420 luz violeta, 470 azul, 520 verde, 580 amarillo, 700 rojo, y aún tonos intermedios. La luz blanca es una mezcla balanceada de las radiaciones entre 400 y 800 nm. Si a la luz blanca le quitamos la radiación azul, la mezcla de las demás radiaciones da una sensación visual similar al amarillo real; o sea que si una sustancia es de color amarillo puede ser que absorbe todas las radiaciones menos el amarillo (580 nm) o que absorbe preferencialmente el azul y lo que vemos es la mezcla de los demás (decimos que el azul absorbido es el color complementario del amarillo), Similarmente el amarillo es el complementario del azul, el rojo es el complementario del verde azulado.

#### 4.1.2.4 BLANCO FOTOMÉTRICO

Cuando se va a determinar el poder absorbente de una sustancia, esta se encuentra generalmente dentro de un medio formado por el solvente, los reactivos agregados u otras sustancias que la acompañan, todo lo cual puede llegar a interferir un poco la medida. Para corregir esos fenómenos es necesario disponer de una base de comparación, que es una solución que contiene las sustancias que pueden causar interferencia, todos los reactivos adicionados pero no contiene la especie absorbente que se va a estudiar. A esta solución se le denomina “**blanco fotométrico**”.

#### 4.1.2.5 ESPECTROFOTOMETRO

Es un equipo diseñado para medir el % de T, la A o directamente la concentración  $c$ , también puede trazar directamente la curva espectral y la de calibración.

Puede clasificarse en análogos y digitales, manuales, semiautomáticos automáticos e inteligentes; pueden cubrir varias regiones del espectro electromagnético, según su diseño pueden ser de haz sencillo, doble haz o haz dividido. Los equipos de doble haz dividen el haz de radiaciones en dos; un haz pasa por el blanco fotométrico y el otro por la muestra, de modo que hacen los ajustes automáticamente, dan mayor precisión y son útiles para trazar espectros, o sea gráficas de transmitancia o de absorbancia contra longitudes de onda de la radiación, lo cual facilita los análisis.

Hay espectrofotómetros para cada región del espectro (visible, ultravioleta o infrarroja). Constan de las mismas partes esenciales apropiadas para la región correspondiente.

Las partes de un espectrofotómetro son:

**a. La fuente de radiaciones:** El material emisor varía, por ejemplo: gas hidrógeno o deuterio para el ultravioleta, filamento de tungsteno, o tungsteno halógeno para el visible, aleación de níquel y cromo, o cuerpos incandescentes de Nernst o un Globar para el infrarrojo; existen fuentes de muchos otros materiales para las distintas regiones. Una buena fuente debe emitir todas las radiaciones de su región con intensidad suficiente y uniforme. En la realidad las fuentes emiten unas radiaciones con mayor intensidad que otras.

**b. Sistema selector de una radiación de longitud de onda específica:** puede ser un filtro de absorción, de interferencia, de difracción, o un sistema monocromador. Los filtros absorben o interfieren casi todas las radiaciones del haz y dejan pasar selectivamente ciertos rangos estrechos de longitud de onda; se requiere un filtro diferente para cada longitud de onda que se desee seleccionar. Un sistema monocromador es más complejo y costoso, pero permite seleccionar rangos de longitud de onda más estrechos y además, cualquier rango de interés. Por tanto, los monocromadores dan anchos de banda más estrechos, o sea que la radiación es mejor seleccionada. Un monocromador en sí, no logra seleccionar radiaciones realmente monocromáticas; es decir, de una sola longitud de onda.

Un monocromador es un sistema óptico que consta de lentes o espejos de curvaturas especiales y de un prisma o de una rejilla de difracción. En los equipos modernos se prefieren los espejos respecto de los lentes y las rejillas de difracción respecto de los prismas. Cuando se usan lentes y prismas, el material de que están hechos debe ser transparente a la región del espectro en que van a funcionar. En el monocromador se encuentra un sistema regulador de la intensidad del rayo y del ancho de banda constituido por rendijas de tamaño adecuado para dejar pasar un haz de radiaciones mayor o menor. Generalmente existen una a la “entrada” y otra a la “salida” del sistema monocromador. Unos

equipos tienen rendijas de salida de tamaño constante, otros de tamaño variable manualmente o automático, de acuerdo con la intensidad de la radiación seleccionada o como recurso individual para regular el ancho de banda.

**c. Las celdas:** Son los recipientes dentro de los cuales se coloca la sustancia a analizar. El material de la celda debe ser transparente a las radiaciones de la región espectral en que se usa, o sea, que no debe absorber dichas radiaciones. Para el ultravioleta el cuarzo, para el visible el vidrio, el cuarzo, metacrilato; para el infrarrojo las celdas son de cristal aunque a veces se usan tubos de ensayo cilindricos, idealmente las paredes deben ser planas, y colocadas en forma que el rayo incida perpendicularmente sobre ellas. Además, estas paredes deben conservarse perfectamente pulidas y limpias.

Cuando en la ley de Beer se habla del espesor de la celda, no se refiere al espesor de la pared, sino al espesor de la capa de solución que es atravesada por el rayo, o sea la distancia interna entre las paredes de la celda.

**e. Sistema detector – amplificador y de lectura:** El detector es un dispositivo sobre el cual incide la radiación y produce una señal electrónica de la magnitud proporcional a la intensidad de la radiación. La señal electrónica producida pasa generalmente a un sistema de amplificación. La señal amplificada acciona el sistema de lectura.

Cada región del espectro requiere de un detector adecuado, por ejemplo, un fototubo para el ultravioleta, una celda fotovoltaica para el visible, una termocupla o un bolómetro para el infrarrojo, diodos de silicio o un arreglo de diodos para el ultravioleta/visible/IR cercano; estos detectores deben de ser de un material sensible apropiado.

El sistema de lectura puede ser una aguja que se desplaza sobre una escala, un sistema digital electrónico, o una pluma de escribir que traza un registro sobre un papel, un monitor una pantalla de cristal líquido, una impresora.

#### **4.1.3 CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DEL ESPECTROFOTOMETRO GENESIS 10 [3]**

**CONEXIÓN:** 100 – 240 V

**FUENTE:** Lámpara de Tungsteno

**RANGO ESPECTRAL:** 190 a 1100 nm

**ANCHO DE BANDA:** 5 nm

**DISEÑO ÓPTICO:** Haz Dividido, en base de rejilla, doble detector

**CELIDAS:** De vidrio cilíndricas de 1.0 cm. de espesor y hasta 10 ml de capacidad.

**SISTEMA DE AMPLIFICACIÓN:** Electrónico

**SISTEMA DE LECTURA:** Digital

**INSTRUMENTO DE LECTURA:** Pantalla de cristal líquido (LCD)

#### **4.1.4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LOS ANÁLISIS PARA LOS CUALES SE REALIZARON LAS CURVAS**

##### **4.1.4.1 GOMAS EN JUGOS DE CAÑA [4]**

Las dextranas y gomas son polisacáridos que, a diferencia del almidón, son solubles en el guarapo frío. Los dextranos son los productos de la infección microbiana de las células dañadas. El término general gomas, usado con frecuencia para incluir las dextranas y que originalmente se definía como aquellos materiales que se podían precipitar con alcohol al 75%, se refiere a los polisacáridos solubles que ocurren naturalmente, como los polisacáridos estructurales de las paredes celulares, ISP (por sus siglas en inglés, indigenous sugarcane polysaccharide); polisacárido natural de la caña de azúcar, un polímero de arabinosa, galactosa y ácido glucurónico y sarkarán (un polímero de glucosa). La pectina se menciona en la bibliografía antigua como un compuesto de la caña de azúcar, sin hacer referencia alguna a su aislamiento o identificación. La pectina está constituida por unidades de ácido galacturónico, y se ha demostrado que no se encuentra ácido galacturónico en hidrolizados de los polisacáridos de la caña de azúcar, ni en los de del azúcar crudo, ni en los del jugo de caña. Por consiguiente, parece ser que la pectina no existe en la caña de azúcar. La pectina se encuentra en la remolacha azucarera y es posible que en las referencias antiguas ésta se haya confundido con la caña.

Si la caña se ha deteriorado y formado dextrano, el nivel de goma excede del 1%. En catorce muestras de guarapo fresco procedente de la desmenuzadora se encontró un promedio de 620 ppm (0.62% en volumen) de polisacáridos solubles.

Los dextranos constituyen una serie de polímeros de glucosa con un 50% de enlaces  $\alpha - 1,6$  cuando menos. Los dextranos presentes en la caña de azúcar,

originados por el *Leuconostoc mesenteroides*, contienen cuando menos un 90% de enlaces  $\alpha - 1,6$ , otros enlaces  $\alpha - 1,4$  ó  $\alpha - 1,3$ ) ocurren en los puntos de ramificación de la cadena. Los dextranos se forman rápidamente en condiciones de pH ácido, bajo brix y temperatura ligeramente elevada, como las que se encuentran en el guarapo y en los materiales de baja pureza en la fábrica y la refinería. La acumulación de los dextranos causa muchos problemas en el proceso, tales como: pérdidas del rendimiento, baja recuperación, aumento de la viscosidad y la pureza de las melazas, dificultades en la filtración y distorsión en los cristales. Un problema importante lo constituye el efecto de los dextranos sobre las lecturas de polarización debido a que poseen una rotación específica de  $(\alpha)^{20}_D + 199$ .

#### **4.1.4.2 FOSFATOS EN JUGOS DE CAÑA [4]**

El contenido de fosfato en el jugo es el factor más importante para una clarificación eficiente. En la caña de azúcar, los fosfatos son de naturaleza inorgánica y orgánica. Los fosfatos inorgánicos existen como iones fosfatos libres, mientras que los fosfatos orgánicos existen en forma de fosfolípidos, fosfoproteínas, nucleótidofosfatos y hexosafosfatos.

Es comprensible que sólo los iones fosfato libres tomen parte en la clarificación del jugo. Por lo tanto, los jugos con una cantidad adecuada de fosfatos inorgánicos son los más deseables.

Los estudios realizados confirman la necesidad de aplicar cantidades balanceadas de fertilizantes al cultivo de la caña, y observan un incremento significativo en el nivel total de fosfatos cuando la caña alcanza el máximo de maduración y una acumulación pronunciada de fosfatos inorgánicos en el jugo. Si los fertilizantes no

se aplican de manera adecuada, es probable que haya más fosfatos orgánicos en el jugo que fosfatos inorgánicos. En estas condiciones, el jugo no responde bien a la clarificación.

Por otra parte, está bien comprobado que si el nivel de fosfatos inorgánicos en el jugo crudo es menor de 300 ppm, no se podrá clarificar apropiadamente el jugo, y es probable que se requiera la aplicación de fosfatos.

La cantidad de fosfato inorgánico que se deja en el jugo clarificado no debe ser menor de 10 ppm; de otra forma, existe el riesgo considerable de que el jugo se alcalice en exceso, condición acompañada de un alto contenido de no azúcares en el jugo clarificado, mayor número de sales de calcio y azúcares crudos resultantes de baja calidad.

#### **4.1.4.3 SÍLICE EN AGUA DE CALDERAS [5]**

El agua es el fluido de trabajo de los sistemas de vapor y una de las sustancias naturales más abundantes; sin embargo, nunca se encuentra en estado puro, adecuado para la alimentación directa de una caldera. Por lo común en estado natural, el agua se encuentra turbia, con materias sólidas en suspensión fina. Incluso cuando está clara, el agua natural contiene soluciones de sales y ácidos que dañan con rapidez el acero y los metales a base de cobre de los sistemas de vapor.

El agua cruda contiene componentes iónicos que forman incrustaciones tales como las de sílice que causan corrosión tales como oxígeno disuelto, dióxido de carbono, etc. Estos componentes pueden precipitar como incrustación sobre las

paredes interiores de la caldera o causar corrosión. Esto reducirá la eficiencia térmica y puede causar ruptura en los tubos de la caldera.

La sílice no forma incrustación en solitario sino que imparte una estructura vítrea a los depósitos de sulfato cálcico, lo que produce una costra muy dura, frágil y prácticamente insoluble en los ácidos. La sílice en las calderas de alta presión de una central térmica generadora se volatiliza y viaja con el vapor al turbogenerador para depositarse como incrustación dura, pareciendo porcelana sobre las piezas internas de la turbina.

#### 4.1.4.4 SULFITOS EN AZÚCAR [4]

Los sulfitos son las sales o ésteres del ácido sulfuroso  $H_2SO_3$ . Las sales de sulfito contienen el anión  $SO_3^{2-}$ , siendo los más importantes el sulfito sódico y el sulfito de magnesio. Se forman al poner en contacto el dióxido de azufre ( $SO_2$ ) con disoluciones alcalinas. Se trata de sustancias reductoras pasando el azufre del estado de oxidación +4 a +6. En disoluciones ácidas se descomponen liberando de nuevo dióxido de azufre. Los sulfitos orgánicos ( $R-S(O)-R'$ ; R, R' = restos orgánicos) se obtienen convenientemente a partir de Cloruro de Tionilo ( $SOCl_2$ ) y alcoholes.

El ion del sulfito tiene forma casi tetraédrica con el átomo de azufre en el centro y los tres átomos de oxígeno y un par de electrones apuntando a las esquinas.

En la elaboración de azúcar de caña se realiza un proceso conocido como sulfitación y consiste en la adición de  $\text{SO}_2$  al jugo mezclado para conseguir los siguientes objetivos:

- Retirar no azúcares y sulfato cálcico por reacciones de precipitación para conseguir azúcar de color blanco. Además el sulfato cálcico forma cristales gruesos que son una excelente ayuda filtrante.
- Reducir el ión férrico a ferroso, lo que disminuye el efecto catalizador del primero en las reacciones de oxidación de azúcares reductores y polifenoles que producen compuestos coloreados.

## **4.1.5 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE ESTADÍSTICA PARA LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN [11], [12]**

### **4.1.5.1 PRECISIÓN**

La precisión describe la reproducibilidad de los resultados; es decir, la concordancia entre los valores numéricos de dos o más medidas replicadas o medidas que se han realizado exactamente de la misma forma. En general, la precisión de un método analítico se obtiene fácilmente mediante la simple repetición de la medida.

La precisión indica la medida del error aleatorio, o indeterminado, de un análisis. Los parámetros de calidad de la precisión de la desviación estándar absoluta, la desviación estándar relativa, el coeficiente de variación y la varianza. Estos términos se definen en la siguiente tabla:

**TABLA 8. Parámetros de calidad para la precisión de los métodos analíticos**

Términos	Fórmula
Desviación estándar absoluta, $s$	$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$
Desviación estándar relativa (RSD)	$RSD = \frac{s}{x}$
Desviación estándar de la media, $s_m$	$s_m = s / \sqrt{N}$
Coeficiente de variación, CV	$CV = \frac{s}{x} * 100\%$
Varianza	$s^2$

#### 4.1.5.2 SESGO

El sesgo mide el error sistemático, o determinado, de un método analítico. El sesgo se define mediante la ecuación

$$\text{Sesgo} = \mu - x_i \quad (1)$$

Donde  $\mu$  es la medida de la concentración de un analito en una muestra cuya concentración es  $x_i$  para determinar la exactitud hay que analizar uno o varios materiales de referencia cuya concentración de analito es conocida. Sin embargo, los resultados de dichos análisis también tendrán tanto errores sistemáticos, pero si se realiza un número suficiente de determinaciones, se puede detectar el valor de la media, para un nivel de confianza dado.

##### 4.1.5.2.1 Prueba del sesgo

El sesgo de un método analítico, generalmente, se detecta analizando uno o varios materiales de referencia cuya composición se conoce. Con toda seguridad, la media experimental del análisis  $\bar{x}$  diferirá del valor verdadero  $\mu$  proporcionado para el material de referencia. En este caso, debe juzgarse si esta diferencia es consecuencia de un error aleatorio en el análisis del material de referencia o de un sesgo en el método usado.

La forma habitual de tratar estadísticamente este problema consiste en comparar la diferencia  $\bar{x} - \mu$  con la diferencia que cabría esperar para un nivel de probabilidad dado si no existiera sesgo. Si el valor experimental  $\bar{x} - \mu$  es mayor que la diferencia calculada, es probable que exista un sesgo, por el contrario, si el

valor experimental es igual o menor que la diferencia calculada, no queda demostrada la presencia de un sesgo.

Este test de detección del sesgo utiliza el parámetro estadístico  $t$  y se utiliza la siguiente ecuación:

$$\bar{x} - \mu = \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \quad (2)$$

Donde  $N$  es el número de medidas replicadas que se han utilizado en el test. La presencia de un sesgo en el método viene indicada cuando el valor de  $\bar{x} - \mu$  experimental es mayor que el valor de  $\bar{x} - \mu$  calculado a partir de la ecuación (2). Por el contrario, si el valor calculado a partir de la ecuación (2) es más grande, no queda demostrada la presencia de un sesgo.

En la siguiente tabla se muestran los valores de  $t$  para varios niveles de probabilidad:

**TABLA 9. Valores de t para varios niveles de probabilidad**

Grados de libertad	Valor para un intervalo de confianza (%)				
	80	90	95	99	99.9
1	3,08	6,31	12,7	63,7	637
2	1,89	2,92	4,30	9,92	31,6
3	1,64	2,35	3,18	5,84	12,9
4	1,53	2,13	2,78	4,60	8,60
5	1,48	2,02	2,57	4,03	6,86
6	1,44	1,94	2,45	3,71	5,96
7	1,42	1,90	2,36	3,50	5,40
8	1,40	1,86	2,31	3,36	5,04
9	1,38	1,83	2,26	3,25	4,78
10	1,37	1,81	2,23	3,17	4,59
11	1,36	1,80	2,20	3,11	4,44
12	1,36	1,78	2,18	3,06	4,32
13	1,35	1,77	2,16	3,01	4,22
14	1,34	1,76	2,14	2,98	4,14
∞	1,29	1,64	1,96	2,58	3,29

#### **4.1.5.3 SENSIBILIDAD**

En general se acepta que la sensibilidad de un instrumento o de un método es una medida de su capacidad de diferenciar pequeñas variaciones en la concentración del analito. Dos factores limitan la sensibilidad: la pendiente de la curva de

calibrado y la reproducibilidad o precisión del sistema de medida. Entre dos métodos que tengan igual precisión, será más sensible aquel cuya curva de calibrado tenga mayor pendiente.

La definición cuantitativa de sensibilidad, aceptada por la Unión Internacional de Química pura y Aplicada (IUPAC), es la de sensibilidad de calibrado, que se define como la pendiente curva de calibrado a la concentración objeto de estudio. La mayoría de las curvas de calibrado que se usan en química analítica son lineales y se pueden representar mediante la ecuación.

$$S = mc + S_{bl} \quad (3)$$

En la que  $S$  es la señal medida,  $c$  es la concentración del analito,  $S_{bl}$  es la señal instrumental de un blanco y  $m$  es la pendiente de la línea recta. La sensibilidad de calibrado como parámetro de calidad tiene el inconveniente de no tener en cuenta la precisión de las medidas individuales.

Mandel y Stiehler consideraron la necesidad de incluir la precisión en un tratamiento matemático coherente para la sensibilidad y proponen la siguiente definición para la sensibilidad analítica,  $\gamma$ .

$$\gamma = \frac{m}{S_s} \quad (4)$$

Aquí,  $m$  es de nuevo la pendiente de la curva de calibrado y  $S_s$  es la desviación estándar de las medidas.

La sensibilidad analítica tiene la ventaja de ser relativamente insensible a los factores de amplificación. Por ejemplo, al aumentar la ganancia de un instrumento por un factor de cinco, el valor de  $m$  se incrementará en cinco veces. Sin embargo, este aumento vendrá acompañado, en general, del correspondiente aumento en  $S_s$  y por tanto la sensibilidad analítica se mantendrá prácticamente constante. La segunda ventaja de la sensibilidad analítica radica en su independencia de las unidades de medida  $S$ .

#### 4.1.5.4 LÍMITE DE DETECCIÓN

La definición cualitativa más aceptada para el límite de detección es la mínima concentración o la mínima masa de analito que se puede detectar para un nivel de confianza dado. Este límite depende de la relación entre la magnitud de la señal analítica y el valor de las fluctuaciones estadísticas de la señal del blanco. Por tanto, a no ser que la señal analítica sea mayor que la del blanco, en un múltiplo  $k$  de la variación del blanco debida a errores aleatorios, no será posible detectar con certeza esta señal. Así al aproximarse al límite de detección, la señal analítica y su desviación estándar se aproximan a la señal del blanco  $S_{bl}$  y a su desviación estándar  $s_{bl}$ . Por tanto la mínima señal analítica distinguible  $S_m$  se considera que es igual a la suma de la señal media del blanco  $\bar{S}_{bl}$  más un múltiplo  $k$  de la desviación estándar del mismo, Esto es,

$$S_m = k s_{bl} + \bar{S}_{bl} \quad (5)$$

Experimentalmente,  $S_m$  se puede determinar realizando 20 o 30 medidas del blanco, preferiblemente durante un amplio período de tiempo. A continuación, los datos se tratan estadísticamente para obtener  $S_{bl}$  y  $s_{bl}$ . Finalmente, la pendiente de la ecuación (3) y  $S_m$  se utilizan para calcular  $c_m$  que se define como límite de detección, y cuya ecuación es:

$$c_m = \frac{S_m - \bar{S}_{bl}}{m} \quad (6)$$

Como ha indicado Ingle<sup>1</sup> para determinar el valor de  $k$  en la ecuación (5) se han usado numerosas alternativas, relacionadas correcta o incorrectamente con los estadísticos para los niveles de confianza. Kaiser<sup>2</sup> argumenta que un valor razonable para la constante es  $k = 3$ . Considera que es incorrecto suponer una distribución estrictamente normal de los resultados a partir de las medidas del blanco, y que cuando  $k = 3$ , el nivel de confianza de la detección será de un 95 por 100 en la mayoría de los casos. Asimismo considera ventajoso un mayor valor de  $k$  y por tanto un mayor nivel de confianza. Long y Winefordner<sup>3</sup>, en un estudio sobre límites de detección, también recomiendan la utilización de  $k = 3$ .

---

<sup>1</sup> J.D. Ingle Jr., *Chem. Educ.*, **1970**, 42, 100.

<sup>2</sup> H. Kaiser, *Anal. Chem.*, **1987**, 42, 53 A

<sup>3</sup> G. I. Long y J. D. Winefordner, *Anal. Chem.*, **1983**, 55.

#### **4.1.5.5 INTERVALO LINEAL**

El intervalo lineal de un método analítico va desde la concentración más pequeña a la que se puede realizar en medidas cuantitativas (límite de cuantificación LOQ) hasta la concentración a la que la curva de calibrado se desvía de la linealidad (límite de linealidad, LOL). Para las medidas cuantitativas se toma como límite inferior, en general, la que corresponde a diez veces la desviación estándar de las medidas repetidas en un blanco o  $10s_{bl}$ . En este punto, la desviación estándar relativa es del orden de un 30 por 100 y disminuye con rapidez cuando las concentraciones aumentan. En el límite de detección, la desviación estándar relativa es del 100 por 100.

Para que un método analítico sea útil, debe tener un intervalo lineal de, al menos, dos órdenes de magnitud. Algunos intervalos de concentración aplicable de cinco a seis órdenes de magnitud.

#### **4.1.5.6 LIMITES DE CONFIANZA (LC)**

La media de la población ( $\mu$ ) o media verdadera de un conjunto de medidas es una constante que siempre será desconocida. Sin embargo, en ausencia de errores sistemáticos, se pueden fijar unos límites dentro de los cuales cabe esperar que se encuentre la media de la población con un grado de probabilidad dado. Los límites obtenidos de esta forma se denominan límites de confianza.

Los límites de confianza, que se calculan a partir de la desviación estándar de la muestra, dependen de la certeza con que se conoce  $s$ . Si hay razones para creer que  $s$  es una buena aproximación de  $\sigma$ , Los límites de confianza serán más

significativamente más estrechos que si la estimación de  $s$  se ha obtenido con sólo dos o tres medidas.

Para calcular los límites de confianza se utiliza la siguiente ecuación:

$$LC \text{ para } \mu = x \pm \frac{z \sigma}{\sqrt{N}} \quad (7)$$

En la siguiente tabla se encuentran los valores de  $z$  para varios niveles de confianza:

**TABLA 10. Niveles de confianza para varios valores de  $z$**

Nivel de confianza (%)	$z$
50	0,67
68	1,00
80	1,29
90	1,64
95	1,96
96	2,00
99	2,58
99.7	3,00
99.9	3,29

## **5. METODOLOGÍA**

Las metodologías que se siguieron para la elaboración de las curvas de calibración descritas en este trabajo de grado son las siguientes:

### **5.1 METODOLOGÍA PARA CONSTRUIR LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE GOMAS EN JUGOS DE CAÑA [6]**

#### **5.1.1 PRINCIPIO**

El método considera las gomas como el material polisacárido precipitado en etanol, a partir de una solución de sacarosa, libre de almidones y proteínas. De acuerdo con el procedimiento el ácido tricloroacético precipita la proteína del jugo; la filtración subsiguiente removerá sólidos, las proteínas y una gran parte del almidón que no es soluble en el jugo frío. Se forma una turbiedad con etanol la cual se lee a una longitud de onda de 720 nm.

#### **5.1.2 EQUIPO**

- Espectrofotómetro GENESIS 10
- Balanza analítica
- Celdas de absorción
- Erlenmeyers
- Pipetas volumétricas
- Papel filtro Whatman N°1
- Matraces volumétricos
- Vidrio de reloj

### 5.1.3 REACTIVOS

**TABLA 11. Calidad, pureza y marca de reactivos utilizados para la curva de calibración gomas en jugos de caña**

REACTIVO	CALIDAD	PUREZA [%]	MARCA
Ácido tricloroacético	Reactivo	99.5	MERCK
Etanol absoluto	Reactivo	99.9	MERCK
Sacarosa	Reactivo	99.0	MERCK
Dextrana	Reactivo	99.0	MERCK

**5.1.3.1 Solución de sacarosa pura:** Disolver 100 g de sacarosa grado analítico en agua y llevarlo a 1000 ml.

**5.1.3.2 Etanol absoluto**

**5.1.3.3 Ácido tricloroacético al 10%**

**5.1.3.4 Agua destilada**

### 5.1.4 PROCEDIMIENTO

**5.1.4.1 Solución patrón de dextrana:** Tomar 1000 mg de dextrana y disolverlos en agua destilada, adicionando la solución a un matraz volumétrico de 1000 ml y completando el volumen con agua destilada.

**5.1.4.2 Blanco:** Tomar 20 ml de solución de sacarosa en un matraz volumétrico de 50 ml y adicionar 2 ml de etanol absoluto.

**5.1.4.3 Patrones para la curva de calibración:** Tomar 20 ml de solución de sacarosa en un matraz volumétrico de 50 ml y añadir los mililitros necesarios de la solución patrón de dextrana (5.1.4.1) para preparar cada uno de los patrones de acuerdo a la Tabla 9, completar el volumen con agua destilada.

**TABLA 12. Volúmenes de solución patrón necesarios para preparar los patrones para la curva de calibración de gomas en jugos de caña**

<b>Patrón (Dextrana)</b>	<b>Concentración [ppm]</b>	<b>Volumen de solución patrón [ml]</b>	<b>Volumen solución de sacarosa [ml]</b>
1	50	2.5	20
2	100	5.0	20
3	200	10.0	20
4	300	15.0	20
5	400	20.0	20
6	500	25.0	20

Tomar alícuotas de 10 ml , llevar a tubos de ensayo y adicionar 2 ml de ácido tricloroacético, agitar la solución y filtrar a través de papel filtro Whatman N°1.

Después adicionar 5 ml de etanol absoluto y dejar en reposo por dos minutos, leer con un blanco de reactivos en un espectrofotometro la turbidez a una longitud de onda de 720 nm.

## **5.2 METODOLOGÍA PARA CONSTRUIR LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE FOSFATOS EN JUGOS DE CAÑA [6]**

### **5.2.1 PRINCIPIO**

Los fosfatos se determinan por reacción del molibdato de amonio en medio ácido formando ácido fosfomolibdico que se reduce a un complejo intensamente azul por acción del ácido amino-naftol-sulfónico.

### **5.2.2 EQUIPO**

- Espectrofotómetro GENESIS 10
- Balanza analítica
- Plancha de agitación
- Celdas de absorción
- Erlenmeyers
- Pipetas volumétricas
- Vidrio de reloj
- Matraces volumétricos

### 5.2.3 REACTIVOS

**TABLA 13. Calidad, pureza y marca de reactivos utilizados para la curva de calibración fosfatos en jugos de caña**

REACTIVO	CALIDAD	PUREZA [%]	MARCA
Ácido Sulfúrico	Reactivo	95.0	MERCK
Molibdato de amonio	Reactivo	81.0	MERCK
Acido 1-amino-2naftol-4sulfonico	Reactivo	95.0	CARLO ERBA
Fosfato de potasio	Reactivo	99.0	MERCK

5.3.2.1 Ácido sulfúrico 10 N: **Agregar 280 ml de ácido sulfúrico concentrado a 500 ml de agua destilada, mezclar y completar el volumen a 1000 ml.**

5.3.2.2 **Solución de molibdato de amonio:** Disolver 30 g de molibdato de amonio en 350 ml de agua destilada, agregar 600 ml de ácido sulfúrico 10 N (o 168 ml de ácido sulfúrico concentrado) lentamente mientras agita. Enfriar y completar el volumen a 1000 ml con agua destilada y guardar en frasco de polietileno.

5.3.2.3 Solución de Acido 1-Amino-2-Naftol-4-Sulfónico: **Disolver 1.5 g de ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfónico y 7.5 g de sulfito de sodio o 3.8 g de sulfito de sodio anhidro en 100 ml de agua destilada y mezclar hasta disolver.**

**Agregar 79.7 g de bisulfito de sodio, disueltos en 700 ml de agua destilada y completar a 1000 ml con agua destilada. Guardar en frasco de color ambar.**

5.3.2.4 Solución Estándar de Fosfato (100 ppm): **Disolver 0.1433 g de fosfato de potasio monobásico (seco en estufa) en 1000 ml de agua destilada.**

#### **5.2.4 PROCEDIMIENTO**

5.2.4.1 Solución Estándar de Fosfato (100 ppm): **Disolver 0.1433 g de fosfato de potasio monobásico (seco en estufa) en 1000 ml de agua destilada.**

**5.2.4.2 Blanco:** tomar 40 ml de agua destilada, pasar a un matraz volumétrico de 50 ml y agregar 5 ml de solución ácida de molibdato de amonio, completar el volumen con agua destilada.

**5.1.4.3 Patrones para la curva de calibración:** Tomar los mililitros necesarios de la solución estándar de fosfato (5.2.4.1) para preparar cada uno de los patrones de acuerdo a la Tabla 11, llevar a un matraz volumétrico de 100 ml y completar el volumen con agua destilada.

**TABLA 14. Volúmenes de solución patrón necesarios para preparar los patrones para la curva de calibración de fosfatos en jugos de caña**

<b>Patrón</b>	<b>Concentración [ppm]</b>	<b>Volumen de solución estándar [ml]</b>
1	2	2.0
2	5	5.0
3	10	10.0
4	20	20.0
5	40	40.0
6	60	60.0
7	80	80.0
8	100	100.0

Tomar 10 ml de cada una de estas soluciones y pasarlas a un matraz volumétrico de 50 ml, diluir en 30 ml de agua destilada, agregar 5 ml de solución ácida de molibdato de amonio y 2 ml de solución de ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfónico, completar el volumen con agua destilada, agitar bien y esperar 5 minutos para leer luego en espectrofotómetro a una longitud de onda de 650 nm, usando la muestra blanco para cuadrar el cero de absorbancia.

## **5.3 METODOLOGÍA PARA CONSTRUIR LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE SÍLICE EN AGUA DE CALDERAS [7]**

### **5.3.1 PRINCIPIO**

La sílice se determina por medida del color azul desarrollado por el complejo sílico – molibdato con sulfito de sodio en medio ácido. Cuando hay fosfatos presentes en la muestra estos forman un complejo fosfo-molibdato similar, el cual se destruye por la adición de ácido oxálico para eliminar la interferencia.

### **5.3.2 EQUIPO**

- Espectrofotómetro, GENESIS 10
- Celdas de absorción.
- Balanza analítica
- Plancha de agitación
- Erlenmeyers
- Pipetas volumétricas
- Vidrio de reloj
- Matraces volumétricos

### 5.3.3 REACTIVOS

**TABLA 15. Calidad, pureza y marca de reactivos utilizados para la curva de calibración sílice en agua de calderas**

REACTIVO	CALIDAD	PUREZA [%]	MARCA
Acido Clorhidrico	Reactivo	37.0	MERCK
Molibdato de amonio	Reactivo	81.0	MERCK
Acido oxálico	Reactivo	99.8	CARLO ERBA
Metasilicato de amonio	Reactivo	95.0	MERCK
Ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfónico	Reactivo	95	CARLO ERBA

**5.3.3.1 Ácido clorhídrico 50%:** Adicionar a un matraz volumétrico de 1000 ml, 300 ml de agua bidestilada y adicionar 500 ml de ácido clorhídrico concentrado, completar el volumen con agua bidestilada, agitar y guardar en frasco de polietileno.

**5.3.3.2 Reactivo de molibdato de amonio:** Dilúyanse 10 g de molibdato de amonio en 100 ml de agua bidestilada, ajústese el pH a 7-8 con hidróxido de amonio o hidróxido de sodio y llévase a un frasco de polietileno para su conservación.

**5.3.3.3 Solución de ácido oxálico:** Disuélvase 7.5 g de ácido oxálico en 50 ml de agua bidestilada y complétese a 100 ml en un matraz volumétrico de 100 ml.

**5.3.3.4 Agente reductor:** Disuélvase 500 mg de ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfónico y 1.0 g de sulfito de sodio en 50 ml de agua bidestilada con calor suave si fuera necesario. Filtrese y llévese a un frasco de polietileno, conservándolo refrigerado.

#### **5.3.4 PROCEDIMIENTO**

**5.3.4.1 Solución madre de sílice (1000 µg/L):** Disuélvase 4.73 g de metasilicato de sodio nonahidratado, en agua bidestilada y llévese a 1000 ml.

**5.3.4.2 Solución estándar de sílice:** Disuélvase 10 ml de solución a 1000 ml con agua bidestilada y consérvese en frasco de polietileno.

**5.3.4.3 Blanco:** En un erlenmeyer de 50 ml adicionar 50 ml de agua bidestilada y agregar en sucesión rápida 1 ml de ácido clorhídrico al 50 % y 2 ml de reactivo de molibdato de amonio. Mézclese y deje reposar durante 5 minutos y añádase 2 ml de solución de ácido oxálico.

**5.1.4.3 Patrones para la curva de calibración:** Tomar los mililitros necesarios de la solución estándar de sílice (5.3.4.2) para preparar cada uno de los patrones de acuerdo a la Tabla 13, llevar a un matraz volumétrico de 50 ml y completar el volumen con agua bidestilada.

**Tabla 16. Volúmenes de solución patrón necesarios para preparar los patrones para la curva de calibración de sílice en aguas de calderas**

<b>Patrón</b>	<b>Concentración [ppm]</b>	<b>Volumen de solución estándar [ml]</b>
1	0.1	0.5
2	0.5	2.5
3	1.0	5.0
4	1.5	7.5
5	2.0	10

Pasar cada una de las muestras a matraces volumétricos de 100 ml y adicionar en sucesión rápida 1.0 ml de ácido clorhídrico al 50 % y 2 ml de reactivo de molibdato de amonio. Mézclase invirtiendo seis veces por lo menos, y déjese reposar durante 5 minutos. Añádanse 2 ml de solución de ácido oxálico; espérese 2 minutos; añádanse 2 ml de agente reductor y mézclase totalmente. Al cabo de 5 minutos, mídase el color azul fotométricamente a una longitud de onda de 815 nm.

## **5.4 METODOLOGÍA PARA CONSTRUIR LA CURVA DE CALIBRACIÓN SULFITOS EN AZÚCAR [8]**

### **5.4.1 PRINCIPIO**

El color del complejo sulfito/rosanilina es una medida fotométrica, en una longitud de onda cercana a 560 nm, después de la reacción con formaldehído.

### **5.4.2 EQUIPO**

- Espectrofotómetro GENESIS 10
- Balanza analítica
- Plancha de agitación
- Celdas de absorción de 1.0 cm
- Matraces volumétricos de 100 ml
- Pipetas volumétricas
- Vidrio de reloj
- Tubos de ensayo

### 5.4.3 REACTIVOS

**TABLA 17. Calidad, pureza y marca de reactivos utilizados para la curva de calibración sulfitos en jugos de caña**

REACTIVO	CALIDAD	PUREZA [%]	MARCA
Hidrocloruro de rosanilina	Reactivo	97.0	MERCK
Acido clorhidrico	Reactivo	37.0	MERCK
Formaldehido	Reactivo	37.0	MERCK
sacarosa	Reactivo	99.0	MERCK
Hidróxido de sodio	Reactivo	99.0	MERCK
Yoduro de potasio	Reactivo	99.5	MERCK
Yodo Bisublimado	Reactivo	99.9	CARLO ERBA
Almidón	Reactivo	99.5	MERCK
Tiosulfato de sodio	Reactivo	99.5	MERCK
Sulfito de sodio	Reactivo	98.0	MERCK

**5.4.3.1 Solución saturada de hidrocloreuro de rosanilina:** Disuélvase 1.0 g de hidrocloreuro de rosanilina en 100 ml de agua destilada, calentar a 50 °C y dejar enfriar con agitación. Después dejar reposar por 48 h, filtrar la solución.

**5.4.3.2 Solución coloreadora de rosanilina:** Transferir 4 ml de solución saturada de hidrocloreuro de rosanilina a un frasco volumétrico de 100 ml, adicionar 6 ml de ácido clorhídrico concentrado y lleve la mezcla hasta la marca con agua destilada.

**5.4.3.3 Solución de formaldehído:** En un matraz volumétrico de 1000 ml diluir 5 ml de formaldehído en 200 ml de agua destilada y después completar el volumen.

**5.4.3.4 Solución de sacarosa pura:** Disolver 100 g de sacarosa grado analítico en agua destilada y llevarlo a 1000 ml.

**5.4.3.5 Solución de hidróxido de sodio 0.1 mol/L**

**5.4.3.6 Solución de Yodo, 0.05 mol/L:** Disolver 20 g de reactivo de yoduro de potasio grado analítico en 40 ml de agua destilada en un frasco volumétrico de 1000 ml. Después de la adición de 12.69 g de reactivo de yodo grado analítico, agitar hasta que se disuelva todo el yodo y completar hasta la marca con agua destilada.

**5.4.3.7 Solución de Acido clorhidrico concentrado**

**5.4.3.8 Indicador de yodo (almidón)**

**5.4.3.9 Solución tiosulfato de sodio, 0.1 mol/L:** Disolver 24.817 g de reactivo de tiosulfato de sodio pentahidratado en 200 ml de agua destilada en un matraz volumétrico de 1000 ml y después completar el volumen.

#### **5.4.4 PROCEDIMIENTO**

**5.4.4.1 Solución estándar de sulfito:** Disolver aproximadamente 2.5 g de reactivo de sulfito de sodio heptahidratado en solución de sacarosa y lleve a 500 ml con esta solución pura de sacarosa.

**5.4.4.1.1. Valoración de la solución estándar de sulfito:** Adicionar 25 ml de solución de yodo 0.05 mol /L en un erlenmeyer de 250 ml y agregar 10 ml de la solución de ácido clorhidrico 1 mol/L y agregar aproximadamente 100 ml de agua destilada. Medir con una pipeta 25 ml de solución estándar de sulfito en este

frasco mientras que el frasco es agitado. Entonces titular el exceso de yodo con la solución de tiosulfato de sodio 0.1 mol/L hasta que el color del frasco sea pálido. Después agregar 1 ml de indicador de yodo (almidón) y continuar la titulación hasta que se desaparezca el color azul. Registrar la titulación.

**5.4.4.2 Solución estándar diluida de sulfito:** Diluir 5 ml de solución estándar de sulfito a 100 ml exactamente con solución pura de sacarosa.

**5.4.4.3 Blanco:** como blanco se utiliza únicamente agua destilada

**5.4.4.4 Patrones para la curva de calibración:** Tomar los mililitros necesarios de la solución estándar diluida de sulfito (5.4.4.2) para preparar cada uno de los patrones de acuerdo a la Tabla 15, llevar cada uno de los patrones a un matraz volumétrico de 100 ml, adicionar a cada uno de los frascos volumétricos 4.0 ml de solución de hidróxido de sodio 0.1 mol/L y llevar hasta la marca con la solución pura de sacarosa y mezclar.

**TABLA 18. Volúmenes de solución patrón necesarios para preparar los patrones para la curva de calibración de sulfitos en azúcar.**

<b>Patrón</b>	<b>Concentración [ppm]</b>	<b>Volumen de solución estándar [ml]</b>
1	2.48	1.0
2	4.96	2.0
3	7.44	3.0
4	9.92	4.0
5	12.4	5.0
6	14.88	6.0

De cada uno de los matraces volumétricos transferir una alícuota de 10 ml a tubos de ensayo limpios y secos, agregar 2.0 ml de solución decoloradora de rosanilina y 2.0 ml de solución de formaldehído, tapar los tubos y mezclar, dejarlos en reposo a temperatura ambiente durante 30 minutos y después leer fotométricamente utilizando como blanco agua destilada para leer a una longitud de onda de 560 nm.

## **5.5. METODOLOGÍA PARA CONSTRUIR LA CURVA DE CALIBRACIÓN AZÚCAR EN EFLUENTES [9]**

### **5.5.1 PRINCIPIO**

Este método se fundamenta en la reacción del resorcinol en medio ácido fuerte, con la molécula de fructosa proveniente de la hidrólisis de la sacarosa desarrollándose un color rosa característico que demuestra la positividad de la prueba.

### **5.5.2 EQUIPO**

- Balanza analítica
- Matraces volumétricos
- Pipetas volumétricas
- Tubos de vidrio con tapa (pirex)
- Espectrofotómetro GENESIS 10

### **5.5.3 REACTIVOS**

**TABLA 19. Calidad, pureza y marca de reactivos utilizados para la curva de calibración azúcar en efluentes**

<b>REACTIVO</b>	<b>CALIDAD</b>	<b>PUREZA [%]</b>	<b>MARCA</b>
Resorcinol	Reactivo	99.0	MERCK
Etanol	Reactivo	99.9	MERCK
Sacarosa	Reactivo	99.0	MERCK

**5.5.3.1 Solución de resorcinol al 1%:** Disolver 1.0 g de resorcinol en etanol absoluto y transferirlo a una matraz volumétrico de 100 ml, completar el volumen hasta la marca con etanol y mezclar. Guardar en frasco color ámbar y colocarlo en refrigeración.

**5.5.3.2 Ácido clorhídrico concentrado**

#### **5.5.4 PROCEDIMIENTO**

**5.5.4.1 Solución estándar de sacarosa reactivo (1000 mg/L):** Pesar 0.2 g de sacarosa grado analítico y disolverlos en agua en matraz volumétrico de 200 mL, completar el volumen con agua destilada y mezclar.

**5.5.4.2 Blanco:** Transferir 4.0 mL de agua destilada a un tubo de ensayo y 2.5 mL de ácido clorhídrico concentrado.

**5.5.4.4 Patrones para la curva de calibración:** Tomar los mililitros necesarios de la solución estándar de sacarosa reactivo (5.5.4.1) para preparar cada uno de los patrones de acuerdo a la Tabla 20, llevar cada uno de los patrones a un matraz volumétrico de 50 mL y completar el volumen con agua destilada.

**TABLA 20. Volúmenes de solución patrón necesarios para preparar los patrones para la curva de calibración de azúcar efluentes.**

<b>Patrón</b>	<b>Concentración [ppm]</b>	<b>Volumen de solución estándar [ml]</b>
1	50	2.5
2	100	5.0
3	200	10
4	300	15
5	400	20
6	500	25

Tomar alícuotas de 4.0 mL en tubos de ensayo, adicionar a cada uno 2.5 mL de ácido clorhídrico y 1.5 de solución de resorcinol al 1% leer fotométricamente, tomando el blanco (5.5.4.2) como referencia a una longitud de onda de 480 nm.

## 6. RESULTADOS

### 6.1 RESULTADOS DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE GOMAS EN JUGOS DE CAÑA

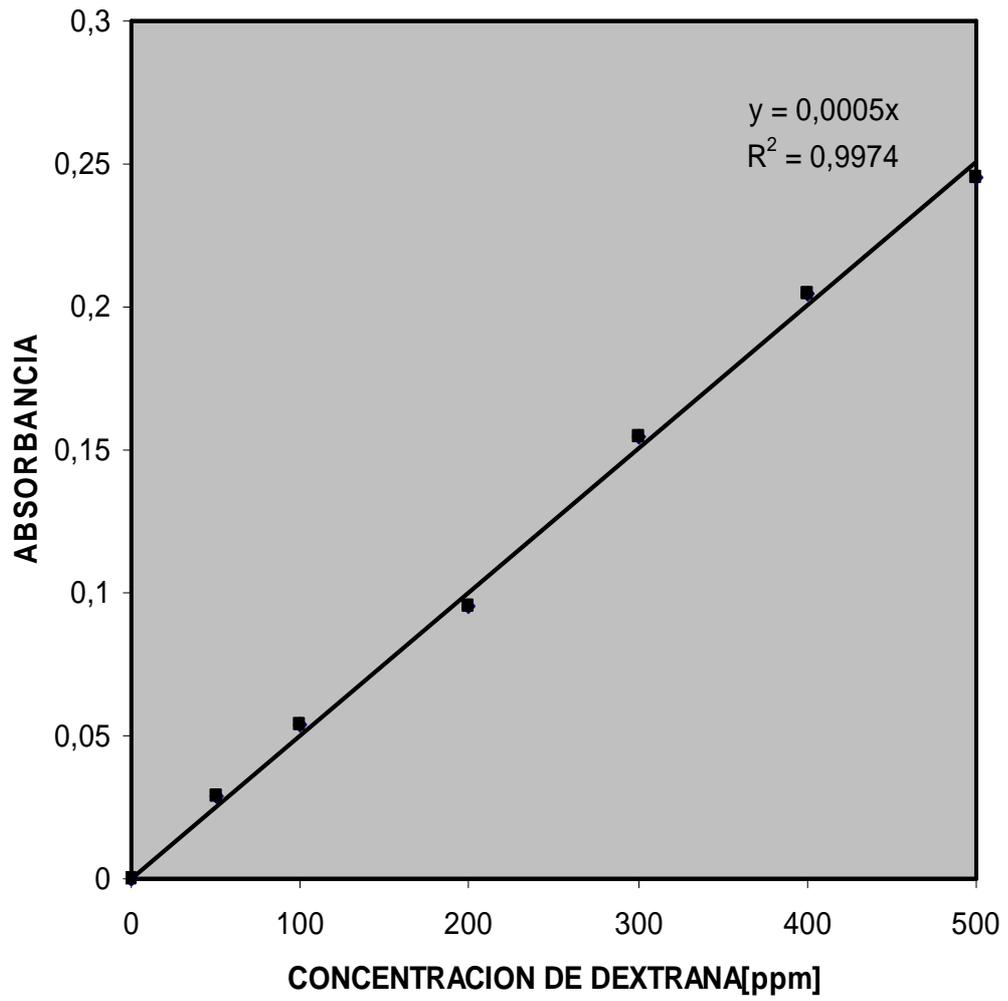
#### 6.1.1 Datos obtenidos

Siguiendo la metodología descrita para la realización de la curva de calibración para gomas en jugos de caña (5.1) se prepararon los patrones y se realizaron 10 lecturas de absorbancia de cada uno para tratamiento estadístico posterior, con las lecturas obtenidas se calculó la media de la absorbancia para cada uno de los patrones y se tabularon con los datos de las concentraciones, después se graficaron para obtener así la curva de calibración. Se comprobó que el sistema obedece a la ley de Beer, se realizó el ajuste de la recta pasando por cero y se obtuvo la ecuación y el coeficiente de correlación.

**TABLA 21. Datos obtenidos de absorbancia para la curva de calibración gomas en jugos de caña**

<b>Patrón</b>	<b>Número de lecturas por patrón</b>	<b>Concentración [ppm Dextrana]</b>	<b>Media de Absorbancia</b>
0	Blanco	0	0.000
1	10	50	0.029
2	10	100	0.054
3	10	200	0.095
4	10	300	0.155
5	10	400	0.205
6	10	500	0.245

**Gráfica 1. Curva de calibración de gomas en jugos de caña**



Para determinar el contenido de dextrana en una muestra se obtiene directamente la concentración de la curva de calibración si no fue necesaria ninguna dilución. Si fue necesaria alguna dilución de la muestra para poder utilizar la curva, entonces la concentración de dextrana en la muestra original es:

$$\text{mg dextrana/L} = \frac{(\text{ppm de dextrana directamente de la curva}) * \text{Vol. final}}{\text{mL de muestra}}$$

### **6.1.2 Análisis estadístico**

#### **6.1.2.1 Coeficiente de correlación**

El coeficiente de correlación obtenido fue de 0.9974

#### **6.1.2.2 Precisión**

Para el cálculo de la precisión se prepararon 10 muestras con un contenido de 150 ppm de dextrana y se analizaron con la metodología descrita para el análisis de gomas en jugos de caña, a las cuáles se les calcularon los parámetros de calidad de la precisión.

A continuación se muestran los datos obtenidos para los cálculos de la precisión:

**Tabla 22. Datos para calcular la precisión para la curva gomas en jugos de caña**

<b>Muestra</b>	<b>Absorbancia</b>	<b>Concentración [ppm]</b>
1	0.076	152
2	0.076	152
3	0.076	152
4	0.075	150
5	0.077	154
6	0.076	152
7	0.076	152
8	0.074	148
9	0.074	148
10	0.076	152

#### **6.1.2.2.1 Desviación estándar absoluta ( $s$ )**

Utilizando la fórmula para la desviación estándar absoluta de la Tabla 8., se calcula para los datos de la tabla anterior, obteniéndose el siguiente resultado.

$s = 1,93$  para un nivel de probabilidad de 95% se reportará la precisión como  $2 s$

#### **6.1.2.2.2 Desviación estándar relativa (RSD)**

Con la desviación estándar absoluta  $s$  y la media  $\bar{x}$  y utilizando la fórmula para desviación estándar relativa de la Tabla 8, se calcula y el resultado es el siguiente:

$$\bar{x} = 151,2$$

$$\text{RSD} = 0,013 \text{ ppm de dextrana}$$

#### **6.1.2.2.3 Desviación estándar de la media ( $s_m$ )**

La desviación estándar de la media se calcula con la desviación estándar absoluta  $s$  y la raíz del número de muestras  $N = 10$ , con la fórmula para desviación estándar de la media de la Tabla 8, obteniéndose el siguiente resultado:

$$s_m = 0,611 \text{ para un nivel de probabilidad de 95\% se reportará la precisión como } 2s$$

#### **6.1.2.2.4 Coeficiente de variación (CV)**

El coeficiente de variación se calcula utilizando la fórmula de la Tabla 8., con la desviación estándar  $s$  y la media  $\bar{x}$ , obteniéndose el siguiente porcentaje para el coeficiente de variación.

$$\text{CV} = 1,30 \%$$

#### **6.1.2.2.5 Varianza ( $s^2$ )**

La varianza es el cuadrado de la desviación estándar  $s$ , el resultado obtenido es el siguiente:

$$s^2 = 3,73$$

### 6.1.2.3 Sesgo

Debido a que el sesgo se detecta analizando uno o varios materiales de referencia cuya composición se conoce se utilizan los datos obtenidos de la tabla 22 para el cálculo de este.

Se calcula la medida experimental del sesgo con la ecuación (1), utilizando la media de los datos  $\bar{x}$  y el valor verdadero  $\mu$  que es la concentración a la que fueron preparadas las muestras en este caso  $\mu = 150$ .

El resultado fue:

$$\bar{x} - \mu = 1,20 \% \text{ de Sesgo}$$

Luego, con la desviación estándar  $s$  y la ecuación (2), se determina si hay presencia de un sesgo, esta fórmula utiliza el parámetro estadístico  $t$  y en este caso este valor es para un nivel de confianza de 95% y 9 grados de libertad, el valor de  $t$  para determinados niveles de confianza se encuentra en la Tabla 9.

Para un nivel de confianza 95 % y 9 grados de libertad el valor de  $t = 2.26$ .

El valor obtenido es  $\pm 1,38$  utilizando la ecuación (2)

De acuerdo a lo descrito en el numeral 4.1.5.2.1, no queda demostrada la presencia de un sesgo en el método debido a que el valor  $\bar{x} - \mu = 1,20$  es menor que  $\pm 1.38$  obtenido de la ecuación (2) para un nivel de confianza de 95%.

#### **6.1.2.4 Sensibilidad**

##### **6.1.2.4.1 Sensibilidad de calibración**

La sensibilidad de calibración se define como la pendiente de la línea de calibración, en este caso la pendiente obtenida, es decir, la sensibilidad de calibración  $S$  para la curva de calibración de gomas en jugos de caña fue:

$$S = 0,0005 \text{ ppm de dextrana}$$

##### **6.1.2.4.2 Sensibilidad analítica**

Para calcular la sensibilidad analítica  $\gamma$  se calculó la desviación estándar  $s$  de cada una de las medidas de las concentraciones de la curva de calibración. En la siguiente tabla se muestra los datos obtenidos para cada una de las concentraciones y su respectiva desviación estándar.

**TABLA 23. Desviaciones estándar para cada una de las concentraciones de la curva de calibración gomas en jugos de caña**

<b>Concentración de dextrana ppm</b>	<b>Nº. de replicados ,N</b>	<b>Media de la absorbancia</b>	<b>Desviación estándar, ppm</b>
50	10	0.029	0,0014
100	10	0.054	0,0007
200	10	0.095	0,0021
300	10	0.155	0,0028
400	10	0.205	0,0014
500	10	0.245	0,0014

Luego, con la sensibilidad de calibrado  $S$  y la desviación estándar para cada una de las concentraciones se utilizó la ecuación (4) para obtener las sensibilidades analíticas  $\gamma$  para cada una de las concentraciones, a continuación se muestran los resultados obtenidos.

**TABLA 24 . Sensibilidad analítica para cada una de las concentraciones de la curva de calibración gomas en jugos de caña.**

<b>Concentración de dextrana ppm</b>	<b>Sensibilidad analítica <math>\gamma</math></b>
50	0,353
100	0,707
200	0,236
300	0,178
400	0,354
500	0,354

#### **6.1.2.5 Límite de detección**

Se prepararon 10 blancos de acuerdo a la sección (5.1.4.2), leyéndose las absorbancias de cada uno de los blancos a 720 nm, para calcular con estos la desviación estándar del blanco  $s_{bl}$ .

**TABLA 25. Datos para calcular la desviación estándar del blanco  $s_{bl}$  en la curva de calibración gomas en jugos de caña**

<b>Blanco</b>	<b>Absorbancia</b>
1	0.001
2	0.001
3	-0.001
4	-0.001
5	0.000
6	0.002
7	-0.002
8	0.000
9	0.000
10	-0.001

La desviación estándar para el blanco  $s_{bl}$  es:

$$s_{bl} = 0,0014$$

Con la desviación estándar del blanco y la sensibilidad de calibración  $S$  con un  $k = 3$ , y las ecuaciones (5) y (6), se calcula el limite de detección  $c_m$ .

$$c_m = 8,49 \text{ ppm de Dextrana}$$

### **6.1.2.6 Intervalo lineal**

#### **6.1.2.6.1 límite de cuantificación (LOQ)**

Para calcular el límite de cuantificación se multiplicó la medida de la desviación estándar del blanco por 10, obteniéndose el siguiente resultado:

$$s_{bl} = 0,0014 * 10 = 0,014 A$$

Con este resultado de absorbancia se determina a que concentración de dextrana corresponde, entonces:

$$LOQ = 24,14 \text{ ppm de dextrana}$$

El intervalo lineal para la curva de calibración de gomas en jugos de caña es de seis órdenes de magnitud.

#### **6.1.2.7 Límites de confianza**

Se calcularon los límites de confianza para la concentración de gomas en la muestra de 150 ppm, utilizando para esto la desviación estándar de las concentraciones obtenidas de las 10 muestras Tabla 22, calculándose con la ecuación (6) para un nivel de confianza del 95%, el valor de z se encuentra en la Tabla 9, para determinados niveles de confianza.

Para un nivel de confianza del 95%  $z = 1.96$

$$\bar{x} = 151,2$$

$$s = 1,93$$

$$95\%LC = 151.2 \pm \frac{1.96 * 1.93}{\sqrt{9}}$$

$$95\%LC = 151.2 \pm 1.26$$

De lo anterior se concluye que hay un 95% de probabilidad de que la  $\bar{x} = 151.2$  se encuentre entre 149.9 y 152.5 ppm de dextrana.

## **6.2 RESULTADOS DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE FOSFATOS EN JUGOS DE CAÑA**

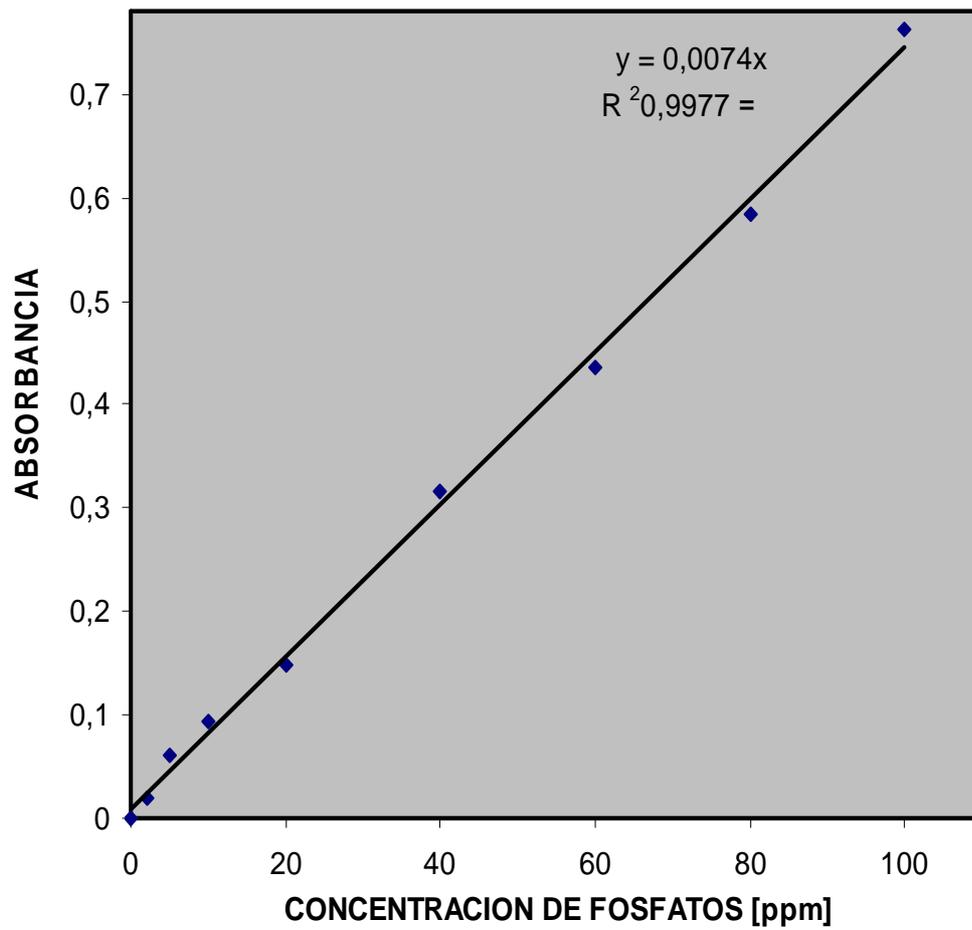
### **6.2.1. Datos obtenidos**

Siguiendo la metodología descrita para la realización de la curva de calibración para fosfatos en jugos de caña (5.2) se prepararon los patrones y se realizaron 10 lecturas de absorbancia de cada uno para tratamiento estadístico posterior, con las lecturas obtenidas se calculó la media de la absorbancia para cada uno de los patrones y se tabularon con los datos de las concentraciones, después se graficaron para obtener así la curva de calibración. Se comprobó que el sistema obedece a la ley de Beer, se realizó el ajuste de la recta pasando por cero y se obtuvo la ecuación y el coeficiente de correlación.

**Tabla 26. Datos obtenidos de absorbancia para la curva de calibración fosfatos en jugos de caña**

<b>Patrón</b>	<b>Número de lecturas por patrón</b>	<b>Concentración [ppm PO<sub>4</sub>]</b>	<b>Media de Absorbancia</b>
0	Blanco	0.0	0.000
1	10	2.0	0.020
2	10	5.0	0.062
3	10	10.0	0.093
4	10	20.0	0.148
5	10	40.0	0.316
6	10	60.0	0.436
7	10	80.0	0.585
8	10	100.0	0.762

Gráfica 2. Curva de calibración de fosfatos en jugos de caña



Para determinar el contenido de fosfatos en una muestra se obtiene directamente la concentración de la curva de calibración si no fue necesaria ninguna dilución. Si fue necesaria alguna dilución de la muestra para poder utilizar la curva, entonces la concentración de fosfatos en la muestra original es:

$$\text{mg PO}_4^-/\text{L} = \frac{(\text{ppm de PO}_4^- \text{ directamente de la curva}) * \text{Vol. final}}{\text{mL de muestra}}$$

## 6.2.2 Análisis estadístico

### 6.2.2.1 Coeficiente de correlación

El coeficiente de correlación obtenido fue de 0.9977

### 6.2.2.2 Precisión

Para el cálculo de la precisión se prepararon 10 muestras con un contenido de 70 ppm de  $\text{PO}_4^-$  y se analizaron con la metodología descrita para el análisis de fosfatos en jugos de caña, a las cuáles se les calcularon los parámetros de calidad de la precisión.

A continuación se muestran los datos obtenidos para los cálculos de la precisión:

**Tabla 27. Datos para calcular la precisión para la curva fosfatos en jugos de caña**

<b>Muestra</b>	<b>Absorbancia</b>	<b>Concentración [ppm]</b>
1	0.511	69.1
2	0.505	68.2
3	0.513	69.3
4	0.508	68.6
5	0.515	69.6
6	0.520	70.3
7	0.502	67.8
8	0.513	69.3
9	0.519	70.1
10	0.524	70.8

#### **6.2.2.2.1 Desviación estándar absoluta ( $s$ )**

Utilizando la fórmula para la desviación estándar absoluta de la Tabla 8., se calcula para los datos de la tabla anterior, obteniéndose el siguiente resultado.

$$s = 0,928$$

#### **6.2.2.2.2 Desviación estándar relativa (RSD)**

Con la desviación estándar absoluta  $s$  y la media  $\bar{x}$  y utilizando la fórmula para desviación estándar relativa de la Tabla 8, se calcula y el resultado es el siguiente:

$$\bar{x} = 69,3$$

$$\text{RSD} = 0,013$$

#### **6.2.2.2.3 Desviación estándar de la media ( $s_m$ )**

La desviación estándar de la media se calcula con la desviación estándar absoluta  $s$  y la raíz del número de muestras  $N = 10$ , con la fórmula para desviación estándar de la media de la Tabla 8, obteniéndose el siguiente resultado:

$$s_m = 0,293$$

#### **6.2.2.2.4 Coeficiente de variación (CV)**

El coeficiente de variación se calcula utilizando la fórmula de la Tabla 8., con la desviación estándar  $s$  y la media  $\bar{x}$ , obteniéndose el siguiente porcentaje para el coeficiente de variación.

$$\text{CV} = 1,34 \%$$

#### **6.2.2.2.5 Varianza ( $s^2$ )**

La varianza es el cuadrado de la desviación estándar  $s$ , el resultado obtenido es el siguiente:

$$s^2 = 0,860$$

### 6.2.2.3 Sesgo

Debido a que el sesgo se detecta analizando uno o varios materiales de referencia cuya composición se conoce se utilizan los datos obtenidos de la tabla 27 para el cálculo de este.

Se calcula la medida experimental del sesgo con la ecuación (1), utilizando la media de los datos  $\bar{x}$  y el valor verdadero  $\mu$  que es la concentración a la que fueron preparadas las muestras en este caso  $\mu=70$ .

El resultado fue:

$$\bar{x} - \mu = -0,676 \% \text{ de Sesgo}$$

Luego, con la desviación estándar  $s$  y la ecuación (2), se determina si hay presencia de un sesgo, esta fórmula utiliza el parámetro estadístico  $t$  y en este caso este valor es para un nivel de confianza de 95% y 9 grados de libertad, el valor de  $t$  para determinados niveles de confianza se encuentra en la Tabla 9.

Para un nivel de confianza 95 % y 9 grados de libertad el valor de  $t = 2.26$ .

El valor obtenido es  $\pm 0,663$  utilizando la ecuación (2)

De acuerdo a lo descrito en el numeral 4.1.5.2.1, se establece que  $\bar{x} - \mu = -0,676$  es una diferencia significativa respecto a  $\pm 0,663$  obtenido de la ecuación (2) para un nivel de confianza de 95%, siendo mayor  $\bar{x} - \mu = -0,676$  lo que indica la presencia de un sesgo en el método, nos equivocaremos en promedio 5 veces de cada 100.

#### **6.2.2.4 Sensibilidad**

##### **6.2.2.4.1 Sensibilidad de calibración**

La sensibilidad de calibración se define como la pendiente de la línea de calibración, en este caso la pendiente obtenida, es decir, la sensibilidad de calibración  $S$  para la curva de calibración de fosfatos en jugos de caña fue:

$$S = 0,0074 \text{ ppm de PO}_4^-$$

##### **6.2.2.4.2 Sensibilidad analítica**

Para calcular la sensibilidad analítica  $\gamma$  se calculó la desviación estándar  $s$  de cada una de las medidas de las concentraciones de la curva de calibración. En la siguiente tabla se muestra los datos obtenidos para cada una de las concentraciones y su respectiva desviación estándar.

**TABLA 28. Desviaciones estándar para cada una de las concentraciones de la curva de calibración fosfatos en jugos de caña**

<b>Concentración de PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ppm</b>	<b>Nº. de replicados ,N</b>	<b>Media de Absorbancia</b>	<b>Desviación estándar, ppm</b>
2.0	10	0.020	0,0014
5.0	10	0.062	0,0042
10.0	10	0.093	0,0021
20.0	10	0.148	0,0049
40.0	10	0.316	0,0057
60.0	10	0.436	0,0028
80.0	10	0.585	0,0021
100.0	10	0.762	0,0007

Luego, con la sensibilidad de calibrado  $S$  y la desviación estándar para cada una de las concentraciones se utilizó la ecuación (4) para obtener las sensibilidades analíticas  $\gamma$  para cada una de las concentraciones, a continuación se muestran los resultados obtenidos.

**TABLA 29 . Sensibilidad analítica para cada una de las concentraciones de la curva de calibración fosfatos en jugos de caña.**

<b>Concentración de PO<sub>4</sub> ppm</b>	<b>Sensibilidad analítica <math>\gamma</math></b>
2.0	5,23
5.0	1,74
10.0	3,49
20.0	1,50
40.0	1,31
60.0	2,62
80.0	3,49
100.0	10,5

#### **6.2.2.5 Límite de detección**

Se prepararon 10 blancos de acuerdo a la sección (5.2.4.2), leyéndose las absorbancias de cada uno de los blancos a 650 nm, para calcular con estos la desviación estándar del blanco  $s_{bl}$ .

**Tabla 30. Datos para calcular la desviación estándar del blanco  $s_{bl}$  en la curva de calibración fosfatos en jugos de caña**

<b>Blanco</b>	<b>Absorbancia</b>
1	-0.001
2	0.000
3	0.003
4	0.001
5	0.001
6	0.001
7	0.002
8	0.000
9	0.000
10	0.002

La desviación estándar para el blanco  $s_{bl}$  es:

$$s_{bl} = 0,002$$

Con la desviación estándar del blanco y la sensibilidad de calibración  $S$  con un  $k = 3$ , y las ecuaciones (5) y (6), se calcula el límite de detección  $c_m$ .

$$c_m = 0,860 \text{ ppm de PO}_4^-$$

## **6.2.2.6 Intervalo lineal**

### **6.2.2.6.1 límite de cuantificación (LOQ)**

Para calcular el límite de cuantificación se multiplicó la medida de la desviación estándar del blanco por 10, obteniéndose el siguiente resultado:

$$s_{bl} = 0,002 * 10 = 0,021 A$$

Con este resultado de absorbancia se determina a que concentración de fosfato corresponde, entonces:

$$LOQ = 2 \text{ ppm de PO}_4$$

El intervalo lineal para la curva de calibración de fosfatos en jugos de caña es de ocho órdenes de magnitud.

### **6.2.2.7 Límites de confianza**

Se calcularon los límites de confianza para la concentración de fosfatos en la muestra de 70 ppm, utilizando para esto la desviación estándar de las concentraciones obtenidas de las 10 muestras Tabla 27, calculándose con la ecuación (6) para un nivel de confianza del 95%, el valor de z se encuentra en la Tabla 9, para determinados niveles de confianza.

Para un nivel de confianza del 95%  $z = 1.96$

$$\bar{x} = 69,3$$

$$s = 0,928$$

$$95\%LC = 69.3 \pm \frac{1.96 * 0.928}{\sqrt{9}}$$

$$95\%LC = 69.3 \pm 0.606$$

De lo anterior se concluye que hay un 95% de probabilidad de que la  $\bar{x} =$   
69.3 se encuentre entre 68.7 y 69.9 ppm de  $PO_4^-$ .

## **6.3 RESULTADOS DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE SILICE EN AGUA DE CALDERAS**

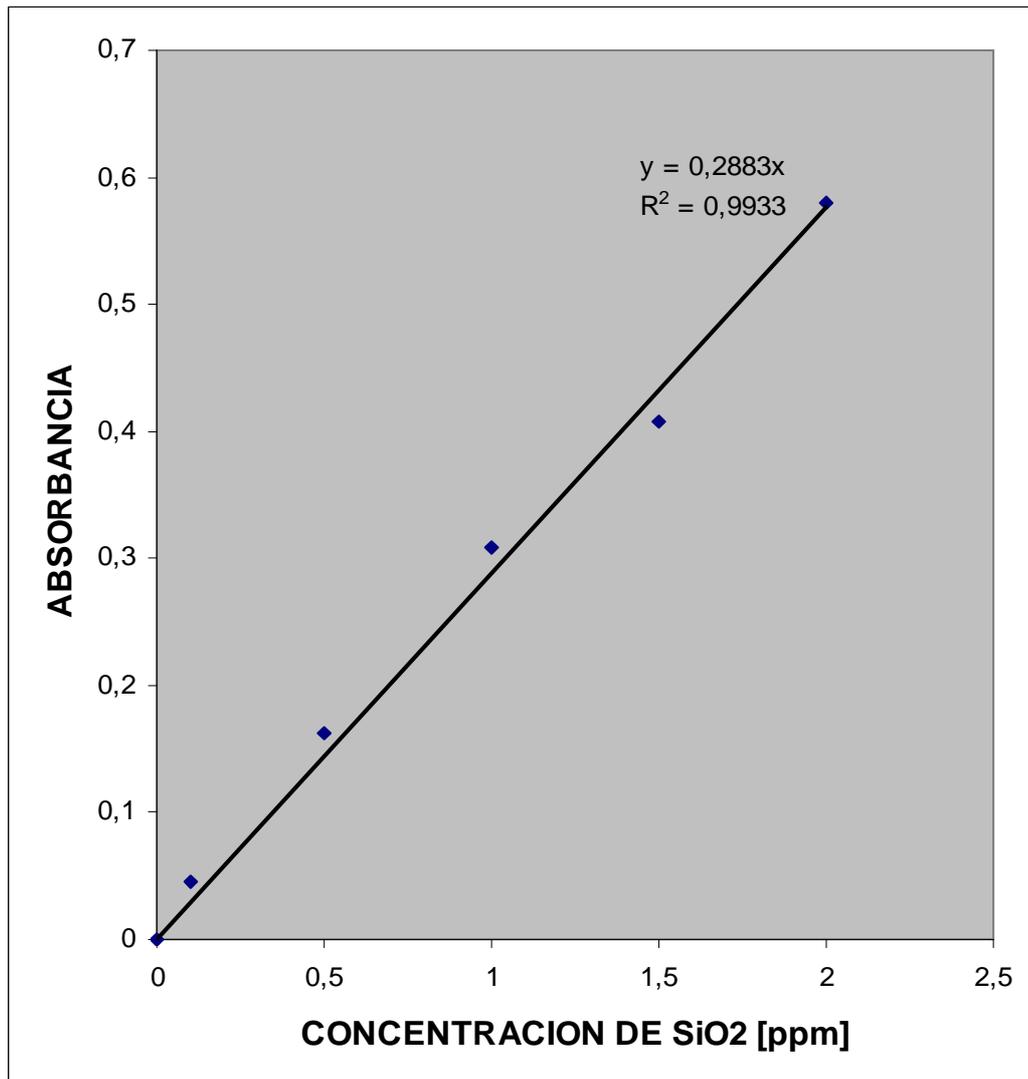
### **6.3.1. Datos obtenidos**

Siguiendo la metodología descrita para la realización de la curva de calibración para sílice en aguas de calderas (5.3) se prepararon los patrones y se realizaron 10 lecturas de absorbancia de cada uno para tratamiento estadístico posterior, con las lecturas obtenidas se calculó la media de la absorbancia para cada uno de los patrones y se tabularon con los datos de las concentraciones, después se graficaron para obtener así la curva de calibración. Se comprobó que el sistema obedece a la ley de Beer, se realizó el ajuste de la recta pasando por cero y se obtuvo la ecuación y el coeficiente de correlación.

**Tabla 31. Datos obtenidos de absorbancia para la curva de calibración sílice en agua de calderas**

<b>Patrón</b>	<b>Número de lecturas por patrón</b>	<b>Concentración [ppm SiO<sub>2</sub>]</b>	<b>Medias de Absorbancia</b>
0	Blanco	0.0	0.000
1	10	0.1	0.045
2	10	0.5	0.162
3	10	1.0	0.309
4	10	1.5	0.407
5	10	2.0	0.580

**Gráfica 3. Curva de calibración de sílice en agua de calderas**



Para determinar el contenido de SiO<sub>2</sub> en una muestra se obtiene directamente la concentración de la curva de calibración si no fue necesaria ninguna dilución. Si fue necesaria alguna dilución de la muestra para poder utilizar la curva, entonces la concentración de SiO<sub>2</sub> en la muestra original es:

$$\text{mg SiO}_2/\text{L} = \frac{(\text{ppm de SiO}_2 \text{ directamente de la curva}) * \text{Vol. final}}{\text{mL de muestra}}$$

### **6.3.2 Análisis estadístico**

#### **6.3.2.1 Coeficiente de correlación**

El coeficiente de correlación obtenido fue de 0.9933

#### **6.3.2.2 Precisión**

Para el cálculo de la precisión se prepararon 10 muestras con un contenido de 0.6 ppm de SiO<sub>2</sub> y se analizaron con la metodología descrita para el análisis de sílice en aguas de calderas, a las cuáles se les calcularon los parámetros de calidad de la precisión.

A continuación se muestran los datos obtenidos para los cálculos de la precisión:

**Tabla 32. Datos para calcular la precisión para la curva sílice en agua de calderas**

<b>Muestra</b>	<b>Absorbancia</b>	<b>Concentración [ppm SiO<sub>2</sub>]</b>
1	0.178	0.617
2	0.172	0.597
3	0.177	0.614
4	0.169	0.586
5	0.178	0.617
6	0.178	0.617
7	0.170	0.590
8	0.172	0.597
9	0.169	0.586
10	0.169	0.586

#### **6.3.2.2.1 Desviación estándar absoluta ( $s$ )**

Utilizando la fórmula para la desviación estándar absoluta de la Tabla 8., se calcula para los datos de la tabla anterior, obteniéndose el siguiente resultado.

$$s = 0,014$$

#### **6.3.2.2.2 Desviación estándar relativa (RSD)**

Con la desviación estándar absoluta  $s$  y la media  $\bar{x}$  y utilizando la fórmula para desviación estándar relativa de la Tabla 8, se calcula y el resultado es el siguiente:

$$\bar{x} = 0,601$$

$$\text{RSD} = 0,023$$

#### **6.3.2.2.3 Desviación estándar de la media ( $s_m$ )**

La desviación estándar de la media se calcula con la desviación estándar absoluta  $s$  y la raíz del número de muestras  $N = 10$ , con la fórmula para desviación estándar de la media de la Tabla 8, obteniéndose el siguiente resultado:

$$s_m = 0,004$$

#### **6.3.2.2.4 Coeficiente de variación (CV)**

El coeficiente de variación se calcula utilizando la fórmula de la Tabla 8., con la desviación estándar  $s$  y la media  $\bar{x}$ , obteniéndose el siguiente porcentaje para el coeficiente de variación.

$$\text{CV} = 2,33 \%$$

#### **6.3.2.2.5 Varianza ( $s^2$ )**

La varianza es el cuadrado de la desviación estándar  $s$ , el resultado obtenido es el siguiente:

$$s^2 = 0,0001$$

### 6.3.2.3 Sesgo

Debido a que el sesgo se detecta analizando uno o varios materiales de referencia cuya composición se conoce se utilizan los datos obtenidos de la tabla 32 para el cálculo de este.

Se calcula la medida experimental del sesgo con la ecuación (1), utilizando la media de los datos  $\bar{x}$  y el valor verdadero  $\mu$  que es la concentración a la que fueron preparadas las muestras en este caso  $\mu = 0.600$  ppm de  $\text{SiO}_2$ .

El resultado fue:

$$\bar{x} - \mu = 0,0007 \text{ \% de Sesgo}$$

Luego, con la desviación estándar  $s$  y la ecuación (2), se determina si hay presencia de un sesgo, esta fórmula utiliza el parámetro estadístico  $t$  y en este caso este valor es para un nivel de confianza de 95% y 9 grados de libertad, el valor de  $t$  para determinados niveles de confianza se encuentra en la Tabla 9.

Para un nivel de confianza 95 % y 9 grados de libertad el valor de  $t = 2.26$ .

El valor obtenido es  $\pm 0,0100$  utilizando la ecuación (2)

De acuerdo a lo descrito en el numeral 4.1.5.2.1, no queda demostrada la presencia de un sesgo en el método debido a que el valor  $\bar{x} - \mu = 0,0007$  es

menor que  $\pm 0,0100$  obtenido de la ecuación (2) para un nivel de confianza de 95%.

#### **6.2.2.4 Sensibilidad**

##### **6.3.2.4.1 Sensibilidad de calibración**

La sensibilidad de calibración se define como la pendiente de la línea de calibración, en este caso la pendiente obtenida, es decir, la sensibilidad de calibración  $S$  para la curva de calibración de sílice en agua de calderas fue:

$$S = 0,288 \text{ ppm de SiO}_2$$

##### **6.3.2.4.2 Sensibilidad analítica**

Para calcular la sensibilidad analítica  $\gamma$  se calculó la desviación estándar  $s$  de cada una de las medidas de las concentraciones de la curva de calibración. En la siguiente tabla se muestra los datos obtenidos para cada una de las concentraciones y su respectiva desviación estándar.

$$S = 0.2883 \text{ ppm de SiO}_2$$

**TABLA 33. Desviaciones estándar para cada una de las concentraciones de la curva de calibración sílice en agua de calderas**

<b>Concentración de SiO<sub>2</sub> ppm</b>	<b>Nº. de replicados ,N</b>	<b>Media de Absorbancia</b>	<b>Desviación estándar, ppm</b>
0.1	10	0.045	0,002
0.5	10	0.162	0,011
1.0	10	0.309	0,003
1.5	10	0.407	0,004
2.0	10	0.580	0,005

Luego, con la sensibilidad de calibrado  $S$  y la desviación estándar para cada una de las concentraciones se utilizó la ecuación (4) para obtener las sensibilidades analíticas  $\gamma$  para cada una de las concentraciones, a continuación se muestran los resultados obtenidos.

**TABLA 34 . Sensibilidad analítica para cada una de las concentraciones de la curva de calibración sílice en aguas de calderas.**

<b>Concentración de SiO<sub>2</sub> ppm</b>	<b>Sensibilidad analítica <math>\gamma</math></b>
0.1	101,9
0.5	27,18
1.0	101,9
1.5	81,54
2.0	58,25

#### **6.3.2.5 Límite de detección**

Se prepararon 10 blancos de acuerdo a la sección (5.3.4.2), leyéndose las absorbancias de cada uno de los blancos a 815 nm, para calcular con estos la desviación estándar del blanco  $s_{bl}$ .

**TABLA 35. Datos para calcular la desviación estándar del blanco  $s_{bl}$  en la curva de sílice en aguas de calderas**

<b>Blanco</b>	<b>Absorbancia</b>
1	0.001
2	-0.001
3	0.000
4	-0.005
5	0.003
6	0.003
7	0.000
8	-0.002
9	0.002
10	0.005

La desviación estándar para el blanco  $s_{bl}$  es:

$$s_{bl} = 0,003$$

Con la desviación estándar del blanco y la sensibilidad de calibración  $S$  con un  $k = 3$ , y las ecuaciones (5) y (6), se calcula el limite de detección  $c_m$ .

$$c_m = 0,029 \text{ ppm de SiO}_2$$

### **6.3.2.6 Intervalo lineal**

#### **6.3.2.6.1 límite de cuantificación (LOQ)**

Para calcular el límite de cuantificación se multiplicó la medida de la desviación estándar del blanco por 10, obteniéndose el siguiente resultado:

$$s_{bl} = 0,003 * 10 = 0,030 A$$

Con este resultado de absorbancia se determina a que concentración de sulfitos corresponde, entonces:

$$LOQ = 0.067 \text{ ppm de SiO}_2$$

El intervalo lineal para la curva de calibración de sílice en agua de calderas es de cinco órdenes de magnitud.

#### **6.3.2.7 Límites de confianza**

Se calcularon los límites de confianza para la concentración de sílice en la muestra de 0.600 ppm SiO<sub>2</sub>, utilizando para esto la desviación estándar de las concentraciones obtenidas de las 10 muestras Tabla 32, calculándose con la ecuación (6) para un nivel de confianza del 95%, el valor de z se encuentra en la Tabla 9, para determinados niveles de confianza.

Para un nivel de confianza del 95%  $z = 1.96$

$$\bar{x} = 0,601$$

$$s = 0,014$$

$$95\%LC = 0.601 \pm \frac{1.96 * 0.014}{\sqrt{9}}$$

$$95\%LC = 0.601 \pm 0.009$$

De lo anterior se concluye que hay un 95% de probabilidad de que la 0.601 se encuentre entre 0.592 y 0.610 ppm de SiO<sub>2</sub>.

$$\bar{x} =$$

## 6.4 RESULTADOS DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE SULFITOS EN AZÚCAR

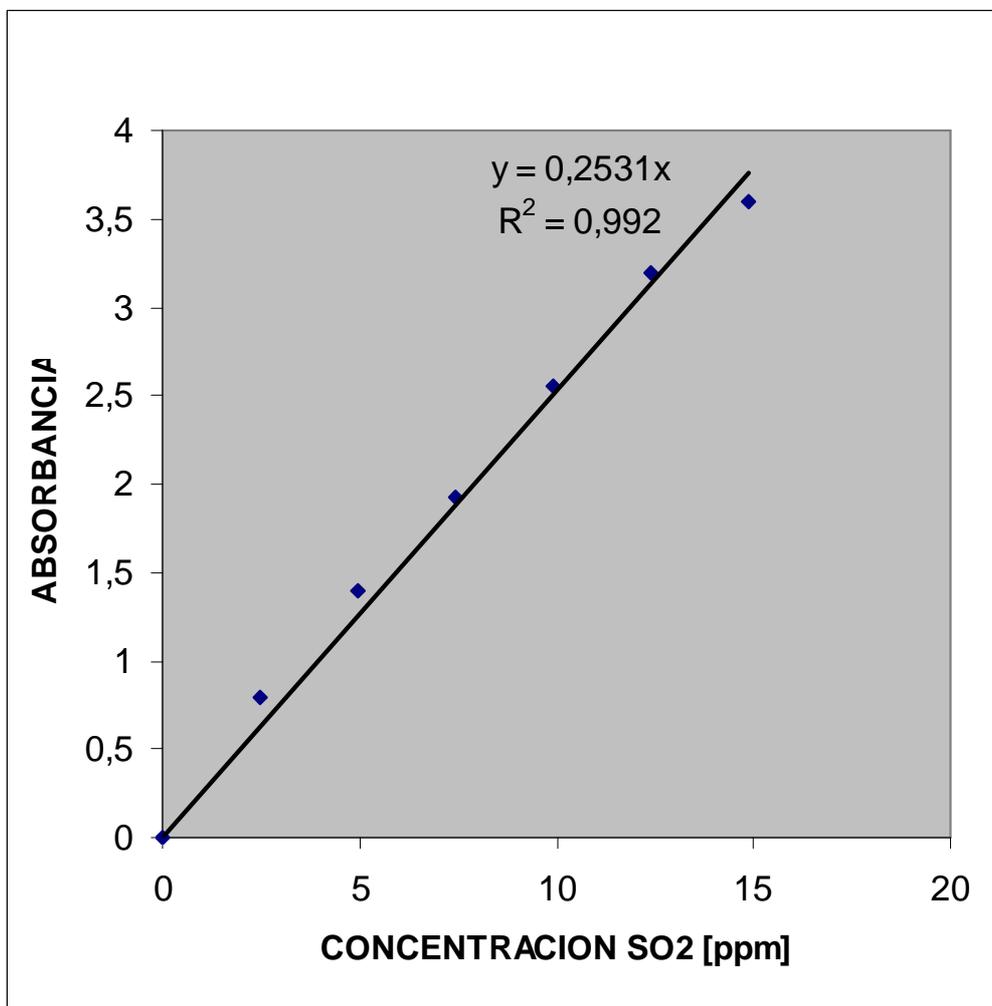
### 6.4.1. Datos obtenidos

Siguiendo la metodología descrita para la realización de la curva de calibración para sulfitos en azúcar (5.4) se prepararon los patrones y se realizaron 10 lecturas de absorbancia de cada uno para tratamiento estadístico posterior, con las lecturas obtenidas se calculó la media de la absorbancia para cada uno de los patrones y se tabularon con los datos de las concentraciones, después se graficaron para obtener así la curva de calibración. Se comprobó que el sistema obedece a la ley de Beer, se realizó el ajuste de la recta pasando por cero y se obtuvo la ecuación y el coeficiente de correlación.

**Tabla 36. Datos obtenidos de absorbancia para la curva de calibración sulfitos en azúcar**

<b>Patrón</b>	<b>Número de lecturas por patrón</b>	<b>Concentración [ppm SO<sub>2</sub>]</b>	<b>Media de Absorbancia</b>
0	Blanco	0.00	0.000
1	10	2.48	0.796
2	10	4.96	1.391
3	10	7.44	1.919
4	10	9.92	2.559
5	10	12.40	3.189
6	10	14.88	3.601

**Gráfica 4. Curva de calibración de sulfitos en azúcar**



Para determinar el contenido de SO<sub>2</sub> en una muestra se obtiene directamente la concentración de la curva de calibración si no fue necesaria ninguna dilución. Si

fue necesaria alguna dilución de la muestra para poder utilizar la curva, entonces la concentración de SO<sub>2</sub> en la muestra original es:

$$\text{mg SO}_2/\text{L} = \frac{(\text{ppm de SO}_2 \text{ directamente de la curva}) * \text{Vol. final}}{\text{mL de muestra}}$$

## **6.4.2 Análisis estadístico**

### **6.4.2.1 Coeficiente de correlación**

El coeficiente de correlación obtenido fue de 0.9920

### **6.4.2.2 Precisión**

Para el cálculo de la precisión se prepararon 10 muestras con un contenido de 6 ppm de SO<sub>2</sub> y se analizaron con la metodología descrita para el análisis de sulfitos en azúcar, a las cuáles se les calcularon los parámetros de calidad de la precisión.

A continuación se muestran los datos obtenidos para los cálculos de la precisión:

**Tabla 37. Datos para calcular la precisión para la curva sulfitos en azúcar**

<b>Muestra</b>	<b>Absorbancia</b>	<b>Concentración [ppm SiO<sub>2</sub>]</b>
1	1.578	6.23
2	1.671	6.60
3	1.588	6.27
4	1.543	6.10
5	1.523	6.02
6	1.587	6.27
7	1.556	6.15
8	1.545	6.10
9	1.567	6.19
10	1.617	6.39

#### **6.4.2.2.1 Desviación estándar absoluta ( $s$ )**

Utilizando la fórmula para la desviación estándar absoluta de la Tabla 8., se calcula para los datos de la tabla anterior, obteniéndose el siguiente resultado.

$$s = 0,168$$

#### **6.4.2.2.2 Desviación estándar relativa (RSD)**

Con la desviación estándar absoluta  $s$  y la media  $\bar{x}$  y utilizando la fórmula para desviación estándar relativa de la Tabla 8, se calcula y el resultado es el siguiente:

$$\bar{x} = 6,233$$

$$\text{RSD} = 0,027$$

#### **6.4.2.2.3 Desviación estándar de la media ( $s_m$ )**

La desviación estándar de la media se calcula con la desviación estándar absoluta  $s$  y la raíz del número de muestras  $N = 10$ , con la fórmula para desviación estándar de la media de la Tabla 8, obteniéndose el siguiente resultado:

$$s_m = 0,053$$

#### **6.4.2.2.4 Coeficiente de variación (CV)**

El coeficiente de variación se calcula utilizando la fórmula de la Tabla 8., con la desviación estándar  $s$  y la media  $\bar{x}$ , obteniéndose el siguiente porcentaje para el coeficiente de variación.

$$\text{CV} = 2,70 \%$$

#### **6.4.2.2.5 Varianza ( $s^2$ )**

La varianza es el cuadrado de la desviación estándar  $s$ , el resultado obtenido es el siguiente:

$$s^2 = 0,028$$

### 6.4.2.3 Sesgo

Debido a que el sesgo se detecta analizando uno o varios materiales de referencia cuya composición se conoce se utilizan los datos obtenidos de la tabla 37 para el cálculo de este.

Se calcula la medida experimental del sesgo con la ecuación (1), utilizando la media de los datos  $\bar{x}$  y el valor verdadero  $\mu$  que es la concentración a la que fueron preparadas las muestras en este caso  $\mu = 6.00$  ppm de  $\text{SO}_2$

El resultado fue:

$$\bar{x} - \mu = 0.233 \text{ \% de Sesgo}$$

Luego, con la desviación estándar  $s$  y la ecuación (2), se determina si hay presencia de un sesgo, esta fórmula utiliza el parámetro estadístico  $t$  y en este caso este valor es para un nivel de confianza de 95% y 9 grados de libertad, el valor de  $t$  para determinados niveles de confianza se encuentra en la Tabla 9.

Para un nivel de confianza 95 % y 9 grados de libertad el valor de  $t = 2.26$ .

El valor obtenido es  $\pm 0.120$  utilizando la ecuación (2)

De acuerdo a lo descrito en el numeral 4.1.5.2.1, se establece que  $\bar{x} - \mu = 0.233$  es una diferencia significativa respecto a  $\pm 0,120$  obtenido de la ecuación (2) para un nivel de confianza de 95%, siendo mayor  $\bar{x} - \mu = 0.233$  lo

que indica la presencia de un sesgo en el método, nos equivocaremos en promedio 5 veces de cada 100.

#### **6.4.2.4 Sensibilidad**

##### **6.4.2.4.1 Sensibilidad de calibración**

La sensibilidad de calibración se define como la pendiente de la línea de calibración, en este caso la pendiente obtenida, es decir, la sensibilidad de calibración  $S$  para la curva de calibración de sulfitos en azúcar fue:

$$S = 0.253 \text{ ppm de SO}_2$$

##### **6.4.2.4.2 Sensibilidad analítica**

Para calcular la sensibilidad analítica  $\gamma$  se calculó la desviación estándar  $s$  de cada una de las medidas de las concentraciones de la curva de calibración. En la siguiente tabla se muestra los datos obtenidos para cada una de las concentraciones y su respectiva desviación estándar.

**TABLA 38. Desviaciones estándar para cada una de las concentraciones de la curva de calibración sulfitos en azúcar**

<b>Concentración de SO<sub>2</sub> ppm</b>	<b>Nº. de replicados ,N</b>	<b>Media de Absorbancia</b>	<b>Desviación estándar, ppm</b>
2.48	10	0.796	0,0028
4.96	10	1.391	0,0021
7.44	10	1.919	0,0014
9.92	10	2.559	0,0085
12.40	10	3.189	0,0064
14.88	10	3.601	0,0064

Luego, con la sensibilidad de calibrado  $S$  y la desviación estándar para cada una de las concentraciones se utilizó la ecuación (4) para obtener las sensibilidades analíticas  $\gamma$  para cada una de las concentraciones, a continuación se muestran los resultados obtenidos.

**TABLA 39 . Sensibilidad analítica para cada una de las concentraciones de la curva de calibración sulfitos en azúcar**

<b>Concentración de SO<sub>2</sub> ppm</b>	<b>Sensibilidad analítica <math>\gamma</math></b>
2.48	89,48
4.96	119,3
7.44	179,0
9.92	29,82
12.40	39,77
14.88	39,77

#### **6.4.2.5 Límite de detección**

Se prepararon 10 blancos de acuerdo a la sección (5.4.4.2), leyéndose las absorbancias de cada uno de los blancos a 560 nm, para calcular con estos la desviación estándar del blanco  $s_{bl}$ .

**TABLA 40. Datos para calcular la desviación estándar del blanco  $s_{bl}$  en la curva de calibración sulfitos en azúcar**

<b>Blanco</b>	<b>Absorbancia</b>
1	0.001
2	0.009
3	0.007
4	0.003
5	0.002
6	0.001
7	0.001
8	0.003
9	0.002
10	-0.007

La desviación estándar para el blanco  $s_{bl}$  es:

$$s_{bl} = 0,007$$

Con la desviación estándar del blanco y la sensibilidad de calibración  $S$  con un  $k = 3$ , y las ecuaciones (5) y (6), se calcula el limite de detección  $c_m$ .

$$c_m = 0,067 \text{ ppm de SO}_2$$

#### **6.4.2.6 Intervalo lineal**

##### **6.4.2.6.1 límite de cuantificación (LOQ)**

Para calcular el límite de cuantificación se multiplicó la medida de la desviación estándar del blanco por 10, obteniéndose el siguiente resultado:

$$s_{bl} = 0,007 * 10 = 0,070 A$$

Con este resultado de absorbancia se determina a que concentración de sulfitos corresponde, entonces:

$$LOQ = 0,88 \text{ ppm de SO}_2$$

El intervalo lineal para la curva de calibración de sulfitos en azúcar es de seis órdenes de magnitud.

##### **6.4.2.7 Límites de confianza**

Se calcularon los límites de confianza para la concentración de sulfitos en la muestra de 6.0 ppm de SO<sub>2</sub>, utilizando para esto la desviación estándar de las concentraciones obtenidas de las 10 muestras Tabla 37, calculándose con la ecuación (6) para un nivel de confianza del 95%, el valor de z se encuentra en la Tabla 9, para determinados niveles de confianza.

Para un nivel de confianza del 95%  $z = 1.96$

$$\bar{x} = 6.23$$

$$s = 0.168$$

$$95\%LC = 6.23 \pm \frac{1.96 * 0.168}{\sqrt{9}}$$

$$95\%LC = 6.23 \pm 0.110$$

De lo anterior se concluye que hay un 95% de probabilidad de que la  $\bar{x} =$   
6.23 se encuentre entre 6.12 y 6.34 ppm de SO<sub>2</sub>.

## **6.5 RESULTADOS DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE AZÚCAR EN EFLUENTES**

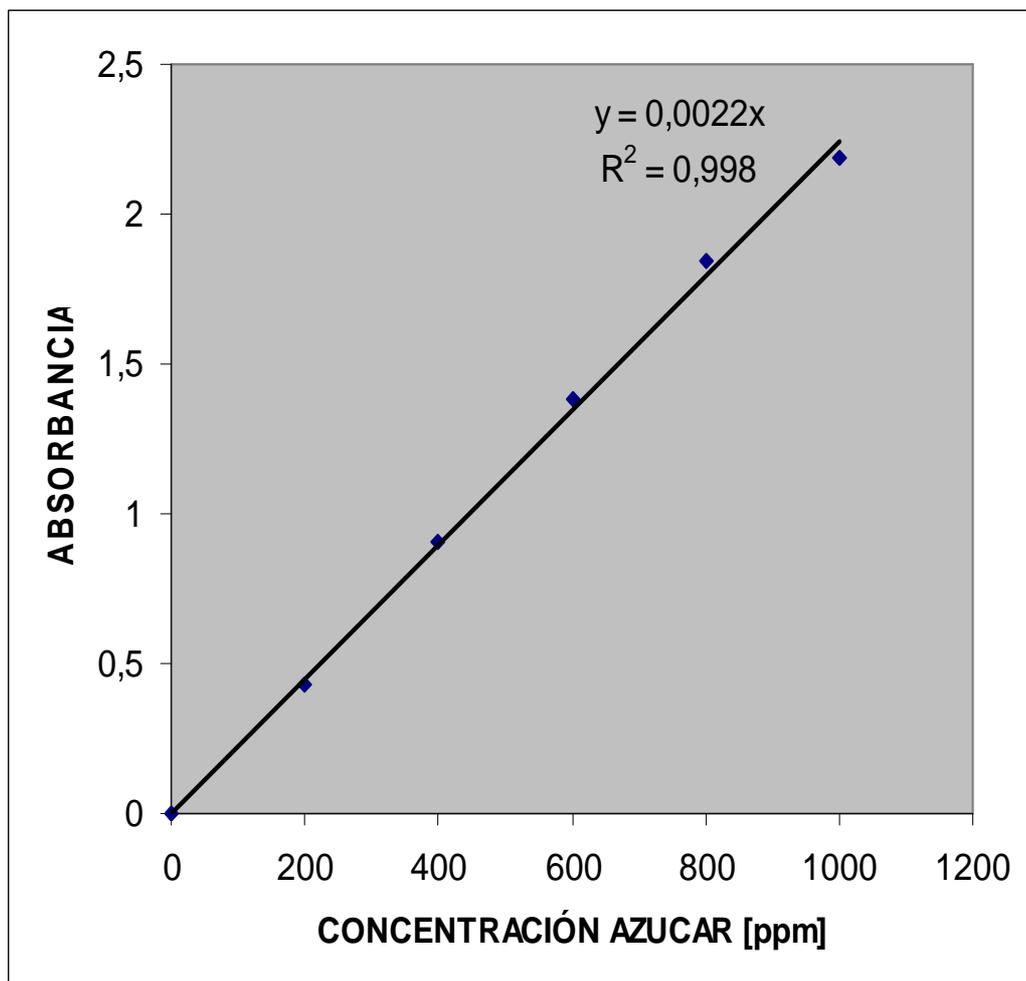
### **6.5.1. Datos obtenidos**

Siguiendo la metodología descrita para la realización de la curva de calibración para azúcar en efluentes (5.5) se prepararon los patrones y se realizaron 10 lecturas de absorbancia de cada uno para tratamiento estadístico posterior, con las lecturas obtenidas se calculó la media de la absorbancia para cada uno de los patrones y se tabularon con los datos de las concentraciones, después se graficaron para obtener así la curva de calibración. Se comprobó que el sistema obedece a la ley de Beer, se realizó el ajuste de la recta pasando por cero y se obtuvo la ecuación y el coeficiente de correlación.

**Tabla 41. Datos obtenidos de absorbancia para la curva de calibración azúcar en efluentes**

<b>Patrón</b>	<b>Número de lecturas por patrón</b>	<b>Concentración [ppm azúcar]</b>	<b>Media de Absorbancia</b>
0	Blanco	0	0.000
1	10	200	0.433
2	10	400	0.910
3	10	600	1.379
4	10	800	1.842
5	10	1000	2.185

Gráfica 5. Curva de calibración azúcar en efluentes



Para determinar el contenido de azúcar en una muestra se obtiene directamente la concentración de la curva de calibración si no fue necesaria ninguna dilución. Si fue necesaria alguna dilución de la muestra para poder utilizar la curva, entonces la concentración entonces la concentración de azúcar en la muestra original es:

$$\text{mg azúcar/L} = \frac{(\text{ppm de azúcar directamente de la curva}) * \text{Vol. final}}{\text{mL de muestra}}$$

## **6.5.2 Análisis estadístico**

### **6.5.2.1 Coeficiente de correlación**

El coeficiente de correlación obtenido fue de 0.9980

### **6.5.2.2 Precisión**

Para el cálculo de la precisión se prepararon 10 muestras con un contenido de 700 ppm de azúcar y se analizaron con la metodología descrita para el análisis de azúcar en efluentes, a las cuáles se les calcularon los parámetros de calidad de la precisión.

A continuación se muestran los datos obtenidos para los cálculos de la precisión:

**Tabla 42. Datos para calcular la precisión para la curva azúcar en efluentes**

<b>Muestra</b>	<b>Absorbancia</b>	<b>Concentración [ppm azúcar]</b>
1	1.544	701.8
2	1.541	700.5
3	1.555	706.8
4	1.537	698.6
5	1.533	696.8
6	1.535	697.7
7	1.531	695.9
8	1.540	700.0
9	1.538	699.1
10	1.529	695.0

#### **6.5.2.2.1 Desviación estándar absoluta ( $s$ )**

Utilizando la fórmula para la desviación estándar absoluta de la Tabla 8., se calcula para los datos de la tabla anterior, obteniéndose el siguiente resultado.

$$s = 3,395$$

#### **6.5.2.2.2 Desviación estándar relativa (RSD)**

Con la desviación estándar absoluta  $s$  y la media  $\bar{x}$  y utilizando la fórmula para desviación estándar relativa de la Tabla 8, se calcula y el resultado es el siguiente:

$$\bar{x} = 699,2$$

$$\text{RSD} = 0,0049$$

#### **6.5.2.2.3 Desviación estándar de la media ( $s_m$ )**

La desviación estándar de la media se calcula con la desviación estándar absoluta  $s$  y la raíz del número de muestras  $N = 10$ , con la fórmula para desviación estándar de la media de la Tabla 8, obteniéndose el siguiente resultado:

$$s_m = 1,073$$

#### **6.5.2.2.4 Coeficiente de variación (CV)**

El coeficiente de variación se calcula utilizando la fórmula de la Tabla 8., con la desviación estándar  $s$  y la media  $\bar{x}$ , obteniéndose el siguiente porcentaje para el coeficiente de variación.

$$\text{CV} = 0,49 \%$$

#### **6.5.2.2.5 Varianza ( $s^2$ )**

La varianza es el cuadrado de la desviación estándar  $s$ , el resultado obtenido es el siguiente:

$$s^2 = 11,53$$

### 6.5.2.3 Sesgo

Debido a que el sesgo se detecta analizando uno o varios materiales de referencia cuya composición se conoce se utilizan los datos obtenidos de la Tabla 42 para el cálculo de este.

Se calcula la medida experimental del sesgo con la ecuación (1), utilizando la media de los datos  $\bar{x}$  y el valor verdadero  $\mu$  que es la concentración a la que fueron preparadas las muestras en este caso  $\mu = 700$  ppm de azúcar.

El resultado fue:

$$\bar{x} - \mu = -0,780 \% \text{ de Sesgo}$$

Luego, con la desviación estándar  $s$  y la ecuación (2), se determina si hay presencia de un sesgo, esta fórmula utiliza el parámetro estadístico  $t$  y en este caso este valor es para un nivel de confianza de 95% y 9 grados de libertad, el valor de  $t$  para determinados niveles de confianza se encuentra en la Tabla 9.

Para un nivel de confianza 95 % y 9 grados de libertad el valor de  $t = 2.26$ .

El valor obtenido es  $\pm 2,43$  utilizando la ecuación (2)

De acuerdo a lo descrito en el numeral 4.1.5.2.1, no queda demostrada la presencia de un sesgo en el método debido a que el valor  $\bar{x} - \mu = -0,780$  es menor que  $\pm 2,43$  obtenido de la ecuación (2) para un nivel de confianza de 95%.

#### **6.5.2.4 Sensibilidad**

##### **6.5.2.4.1 Sensibilidad de calibración**

La sensibilidad de calibración se define como la pendiente de la línea de calibración, en este caso la pendiente obtenida, es decir, la sensibilidad de calibración  $S$  para la curva de calibración de gomas en jugos de caña fue:

$$S = 0,0022 \text{ ppm de azúcar}$$

##### **6.5.2.4.2 Sensibilidad analítica**

Para calcular la sensibilidad analítica  $\gamma$  se calculó la desviación estándar  $s$  de cada una de las medidas de las concentraciones de la curva de calibración. En la siguiente tabla se muestra los datos obtenidos para cada una de las concentraciones y su respectiva desviación estándar.

**TABLA 43. Desviaciones estándar para cada una de las concentraciones de la curva de azúcar en efluentes**

<b>Concentración de azúcar ppm</b>	<b>Nº. de replicados ,N</b>	<b>Media de Absorbancia</b>	<b>Desviación estándar, ppm</b>
200	10	0.433	0,0057
400	10	0.910	0,0007
600	10	1.379	0,0028
800	10	1.842	0,0085
1000	10	2.185	0,0021

Luego, con la sensibilidad de calibrado  $S$  y la desviación estándar para cada una de las concentraciones se utilizó la ecuación (4) para obtener las sensibilidades analíticas  $\gamma$  para cada una de las concentraciones, a continuación se muestran los resultados obtenidos.

**TABLA 44 . Sensibilidad analítica para cada una de las concentraciones de la curva de calibración azúcar en efluentes.**

<b>Concentración de azúcar ppm</b>	<b>Sensibilidad analítica <math>\gamma</math></b>
200	0,3890
400	3,111
600	0,7778
800	0,2593
1000	1,0371

#### **6.5.2.5 Límite de detección**

Se prepararon 10 blancos de acuerdo a la sección (5.5.4.2), leyéndose las absorbancias de cada uno de los blancos a 480 nm, para calcular con estos la desviación estándar del blanco  $s_{bl}$ .

**Tabla 45. Datos para calcular la desviación estándar del blanco  $s_{bl}$  en la curva de calibración azúcar en efluentes**

<b>Blanco</b>	<b>Absorbancia</b>
1	0.001
2	0.002
3	0.012
4	-0.012
5	0.001
6	0.015
7	0.014
8	0.003
9	-0.004
10	-0.015

La desviación estándar para el blanco  $s_{bl}$  es:

$$s_{bl} = 0,0113$$

Con la desviación estándar del blanco y la sensibilidad de calibración  $S$  con un  $k = 3$ , y las ecuaciones (5) y (6), se calcula el limite de detección  $c_m$ .

$$c_m = 15,43 \text{ ppm de azúcar}$$

### **6.5.2.6 Intervalo lineal**

#### **6.5.2.6.1 límite de cuantificación (LOQ)**

Para calcular el límite de cuantificación se multiplicó la medida de la desviación estándar del blanco por 10, obteniéndose el siguiente resultado:

$$s_{bl} = 0,0113 * 10 = 0,113 A$$

Con este resultado de absorbancia se determina a que concentración de azúcar corresponde, entonces:

$$LOQ = 52.20 \text{ ppm de azúcar}$$

El intervalo lineal para la curva de calibración de azúcar en efluentes es de cinco órdenes de magnitud.

#### **6.5.2.7 Límites de confianza**

Se calcularon los límites de confianza para la concentración de azúcar en la muestra de 700 ppm de azúcar, utilizando para esto la desviación estándar de las concentraciones obtenidas de las 10 muestras Tabla 42, calculándose con la ecuación (6) para un nivel de confianza del 95%, el valor de z se encuentra en la Tabla 9, para determinados niveles de confianza.

Para un nivel de confianza del 95%  $z = 1.96$

$$\bar{x} = 699,2$$

$$s = 3,395$$

$$95\%LC = 699.2 \pm \frac{1.96 * 3.395}{\sqrt{9}}$$

$$95\%LC = 699.2 \pm 2.218$$

De lo anterior se concluye que hay un 95% de probabilidad de que la  
699.2 se encuentre entre 696.9 y 701.4 ppm de azúcar.

$$\bar{x} =$$

## 7. DISCUSIÓN

Para obtener una calibración más representativa y completa las curvas de calibración: gomas en jugos de caña, fosfatos en jugos de caña, sílice en aguas de calderas, sulfitos en azúcar y azúcar en efluentes se obtuvieron mediante las características de curvas de regresión lineales dada la influencia de distintos factores instrumentales y operativos.

Los valores de  $r = 0.9974$  en la curva de calibración de gomas en jugos de caña,  $r = 0.9977$  en la curva de calibración de fosfatos en jugos de caña,  $r = 0.9933$  en la curva de calibración sílice en aguas de calderas,  $r = 0.9920$  en la curva de calibración sulfitos en azúcar,  $r = 0.9980$  en la curva de calibración azúcar en efluentes, nos muestra una buena correlación entre las variables en cada una de las curvas, es decir que la calidad de las rectas obtenidas es buena.

Las curvas de calibración resultaron ser lineales en los siguientes rangos, con sus respectivas ecuaciones y los coeficientes de correlación mencionados anteriormente: gomas en jugos de caña resultó ser lineal en el rango de 50 – 500 ppm de dextrana con una ecuación de regresión  $y=0.0005x$ , la curva de calibración fosfatos en jugos de caña es lineal en el rango de 2 – 100 ppm de  $PO_4$  con una ecuación de regresión  $y = 0.0074x$ , sílice en aguas de calderas es lineal en el rango de 0.1 – 2.0 ppm de  $SiO_2$  con la ecuación  $y = 0.2883 X$ , el rango de linealidad en la curva sulfitos en azúcar es 2.48 – 14.88 ppm de  $SO_2$  con la ecuación  $y = 0.253 x$  y por último el rango de linealidad en la curva de calibración azúcar en efluentes es 200 – 1000 ppm de azúcar con la ecuación  $y = 0.0022 x$ , cubriendo los patrones el rango que especifica el método y el número de ellos es

el adecuado según la metodología descrita para cada una de las curvas de calibración realizadas.

Con los parámetros estadísticos desviación absoluta, desviación estándar relativa, desviación estándar de la media, coeficiente de variación y varianza se estableció la precisión en cada una de las curvas de calibración.

La precisión de la curva de calibración gomas en jugos de caña viene dada por la desviación estándar absoluta:  $s = 1,93$  para una probabilidad del 95% el resultado es  $s = 2 + 1,93$  alrededor de la media, la desviación estándar relativa, es decir, la desviación de los datos de cada uno de los patrones de la curva de calibración siendo  $RSD = 0,013$ , la desviación estándar de la media  $s_m = 0,611$  para una probabilidad del 95% cabe esperar que la media se desvíe  $2 + 0,611$ , el coeficiente de variación obtenido es  $CV = 1.3 \%$

La precisión de la curva de calibración fosfatos en jugos de caña viene dada por la desviación estándar absoluta:  $s = 0,928$  para una probabilidad del 95% el resultado es  $s = 2 + 0,928$  alrededor de la media, la desviación estándar relativa, es decir, la desviación de los datos de cada uno de los patrones de la curva de calibración siendo  $RSD = 0,013$ , la desviación estándar de la media  $s_m = 0,293$  para una probabilidad del 95% cabe esperar que la media se desvíe  $2 + 0,293$ , el coeficiente de variación obtenido es  $CV = 1.34 \%$

La precisión de la curva de calibración sílice en agua de calderas viene dada por la desviación estándar absoluta:  $s = 0.014$  para una probabilidad del 95% el resultado es  $s = 2 + 0.014$  alrededor de la media, la desviación estándar relativa,

es decir, la desviación de los datos de cada uno de los patrones de la curva de calibración siendo  $RSD = 0,023$ , la desviación estándar de la media  $s_m = 0,0001$  para una probabilidad del 95% cabe esperar que la media se desvíe  $2 + 0.0001$ , el coeficiente de variación obtenido es  $CV = 2.33 \%$

La precisión de la curva de calibración sulfitos en azúcar viene dada por la desviación estándar absoluta:  $s = 0.168$  para una probabilidad del 95% el resultado es  $s = 2 + 0.168$  alrededor de la media, la desviación estándar relativa, es decir, la desviación de los datos de cada uno de los patrones de la curva de calibración siendo  $RSD = 0,027$ , la desviación estándar de la media  $s_m = 0,611$  para una probabilidad del 95% cabe esperar que la media se desvíe  $2 + 0.611$ , el coeficiente de variación obtenido es  $CV = 2.70 \%$

La precisión de la curva de calibración azúcar en efluentes viene dada por la desviación estándar absoluta:  $s = 3.395$  para una probabilidad del 95% el resultado es  $s = 2 + 3.395$  alrededor de la media, la desviación estándar relativa, es decir, la desviación de los datos de cada uno de los patrones de la curva de calibración siendo  $RSD = 0,0049$ , la desviación estándar de la media  $s_m = 1.073$  para una probabilidad del 95% cabe esperar que la media se desvíe  $2 + 1.073$ , el coeficiente de variación obtenido es  $CV = 0.49 \%$

En la curva de calibración gomas en jugos de caña no quedo demostrada la presencia en un sesgo o de un error sistemático o determinado en el método debido que al aplicar la prueba del sesgo los datos obtenidos experimentalmente  $\bar{x} - \mu = 1,20$  es menor  $\pm 1.38$  para un nivel de confianza del 95%.

En la curva de calibración fosfatos en jugos de caña quedó demostrada la presencia de un sesgo o de un error sistemático o determinado en el método

debido que al aplicar la prueba del sesgo los datos obtenidos experimentalmente  $\bar{x} - \mu = -0,676$  es mayor que  $\pm 0,663$  para un nivel de confianza del 95%, indica que nos equivocaremos en promedio 5 veces de cada 100.

En la curva de calibración sílice en agua de calderas no quedo demostrada la presencia en un sesgo o de un error sistemático o determinado en el método debido que al aplicar la prueba del sesgo los datos obtenidos experimentalmente  $\bar{x} - \mu = 0.0007$  es menor  $\pm 0.0100$  para un nivel de confianza del 95%.

En la curva de calibración sulfitos en azúcar quedó demostrada la presencia de un sesgo o de un error sistemático o determinado en el método debido que al aplicar la prueba del sesgo los datos obtenidos experimentalmente  $\bar{x} - \mu = 0.233$  es mayor que  $\pm 0,120$  para un nivel de confianza del 95%, indica que nos equivocaremos en promedio 5 veces de cada 100.

En la curva de calibración azúcar en efluentes no quedo demostrada la presencia en un sesgo o de un error sistemático o determinado en el método debido que al aplicar la prueba del sesgo los datos obtenidos experimentalmente  $\bar{x} - \mu = -0.780$  es menor  $\pm 2.43$  para un nivel de confianza del 95%.

La sensibilidad para la curva de calibración gomas en jugos de caña fue obtenida con la pendiente de la curva de calibrado, siendo:  $S = 0,0005$  ppm de dextrana, calculándose también las sensibilidades analíticas para cada uno de los patrones.

La sensibilidad para la curva de calibración fosfatos en jugos de caña fue obtenida con la pendiente de la curva de calibrado, siendo:  $S = 0,0074$  ppm de  $\text{PO}_4$ , calculándose también las sensibilidades analíticas para cada uno de los patrones.

La sensibilidad para la curva de calibración sílice en aguas de calderas fue obtenida con la pendiente de la curva de calibrado, siendo:  $S = 0,2883$  ppm de  $\text{SiO}_2$ , calculándose también las sensibilidades analíticas para cada uno de los patrones.

La sensibilidad para la curva de calibración sulfitos en azúcar fue obtenida con la pendiente de la curva de calibrado, siendo:  $S = 0,253$  ppm de  $\text{SO}_2$ , calculándose también las sensibilidades analíticas para cada uno de los patrones.

La sensibilidad para la curva de calibración azúcar en efluentes fue obtenida con la pendiente de la curva de calibrado, siendo:  $S = 0.0022$  ppm de azúcar, calculándose también las sensibilidades analíticas para cada uno de los patrones.

El límite de detección obtenido en la curva de calibración gomas en jugos de caña fue  $c_m = 21,2$  ppm de Dextrana, que es menor del nivel de detección requerido para esta curva.

El límite de detección obtenido en la curva de calibración fosfatos en jugos de caña fue  $c_m = 0.860$  ppm de  $\text{PO}_4^-$ , que es menor del nivel de detección requerido para esta curva.

El límite de detección obtenido en la curva de calibración sílice en aguas de calderas fue  $c_m = 0.029$  ppm de  $\text{SiO}_2$ , que es menor del nivel de detección requerido para esta curva.

El límite de detección obtenido en la curva de calibración sulfitos en azúcar caña fue  $c_m = 0.067$  ppm de  $\text{SO}_2$ , que es menor del nivel de detección requerido para esta curva.

El límite de detección obtenido en la curva de calibración azúcar en efluentes fue  $c_m = 15.43$  ppm de azúcar, que es menor del nivel de detección requerido para esta curva.

El límite de cuantificación para la curva de gomas en jugos de caña fue  $\text{LOQ} = 24.14$  ppm de dextrana para un intervalo lineal de seis órdenes de magnitud.

El límite de cuantificación para la curva de fosfatos en jugos de caña fue de  $\text{LOQ} = 2$  ppm de  $\text{PO}_4^-$  para un intervalo lineal de ocho órdenes de magnitud.

El límite de cuantificación para la curva de sílice en aguas de calderas fue de  $\text{LOQ} = 0,067$  ppm de  $\text{SiO}_2$  para un intervalo lineal de cinco órdenes de magnitud.

El límite de cuantificación para la curva de sulfitos en azúcar fue de  $\text{LOQ} = 0,88$  ppm de  $\text{SO}_2$  para un intervalo lineal de seis órdenes de magnitud.

El límite de cuantificación para la curva de azúcar en efluentes fue de  $\text{LOQ} = 55.20$  ppm de azúcar, para un intervalo lineal de cinco órdenes de magnitud.

En cada una de las curvas de calibración se calcularon los límites de confianza para un 95% en muestras de concentración conocida.

Las muestras de jugo utilizadas para determinar la cantidad de fosfatos deben diluirse para que puedan ser leídas en el rango de concentraciones de la curva de calibración construida para fosfatos en jugos de caña y multiplicarse por el factor de dilución. La dilución utilizada es de 5 ml de jugo en 50 ml de agua.

## 8. CONCLUSIONES

- El rango de patrones descrito en cada una de las metodologías fue el adecuado ya que el intervalo entre cada uno de ellos fue lineal.
- Los datos de precisión obtenidos en cada una de las curvas de calibración fueron buenos para un nivel de confianza del 95% con lo que se puede concluir que las curvas de calibración son precisas para los análisis para los cuales fue realizado el montaje.
- El sesgo en algunas de las curvas de calibración no se determinó lo que no quiere decir que no haya presencia de él, en otras curvas se determinó la presencia de este para un nivel de confianza del 95%
- El límite de detección y de cuantificación en las curvas de calibración fue menor que el menor nivel de detección y cuantificación especificado en cada una de ellas, con lo que se concluye que se cuantificarán y detectarán las muestras que estén en el rango de concentraciones de cada una de las curvas de calibración.
- Los límites de confianza obtenidos para cada las muestras con concentraciones conocidas en cada una de las curvas de calibración son buenos para un nivel del 95%.
- Las metodologías escogidas para la realización de cada una de las curvas de calibración: gomas y fosfatos en jugos de caña; sílice en agua de calderas; sulfitos en azúcar y azúcar en efluentes por espectrofotometría

UV – Visible, fueron las adecuadas para el montaje de dichas curvas de calibración debido a que los parámetros de calidad estadísticos arrojan resultados de una buena precisión, sesgo, sensibilidad límite de detección, límite de cuantificación y los límites de confianza fueron adecuados para las muestras de concentraciones conocidas para los cuales fueron calculados.

## 9. RECOMENDACIONES

- Montaje de la curva de calibración para análisis de hierros en aguas de calderas en el espectrofotómetro génesis 10.
- Para realizar una curva de calibración o linealidad, el número de mediciones debe ser en lo posible igual o mayor a cinco ya que si realizamos solamente dos siempre será una línea recta. Éstas deben estar uniformemente distribuidas a lo largo del intervalo de concentraciones de nuestro interés.
- Debe hacerse un buen análisis estadístico del método para comprobar que su aplicabilidad en el laboratorio de aseguramiento de calidad sea el adecuado.
- La curva debe prepararse a partir de una solución madre de alta concentración para realizar las distintas mediciones por dilución directa y no seriada, ya que este último método produce la propagación de error entre diluciones aumentando la dispersión de los puntos de la curva.
- Para las muestras debe seguirse el procedimiento indicado en la metodología y tener en cuenta los tiempos allí descritos para la adición de reactivos y leída de cada una de las muestras, puesto que las curvas de calibración realizadas son lineales en los tiempos indicados.

## 10. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Descripción de procesos en el Ingenio Pichichí S.A., Alcy Acosta, Fabricio Carvajal, Ingenio Pichichi S.A.1993
- [2] Manual de Prácticas de Laboratorio Análisis Instrumental I, Federmán Castro Eusse, Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia. 2003
- [3] Manual de funcionamiento, Espectrofotómetro Génesis 10.
- [4] Meade – Chen, Cane Sugar Handbook, 9 th Edn. Wiley, New York. 1977
- [5] Manual de calderas, volumen II, Anthony Lawrence Kohan, Mc. Graw Hill. España. 2000
- [6] Manual de Laboratorio para la Industria Azucarera TECNICAÑA, 1989.
- [7] Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. American Public Health Association, España. 1989.
- [8] Sugar Analysis ICUMSA Methods, F. Schneider, Peterborough. England, 1979.
- [9] Laboratory Manual for South African Sugar Factories, Burban, South Africa,1977.

**[10]** Química Analítica Moderna, David Harvey, Concepción Fernandez, España. 2002

**[11]** Principios de Análisis Instrumental Quinta Ed., Douglas Skoog, James Holler, Timothy Nieman. Mc Graw Hill, España. 2001

**[12]** Estadística y Quimiometría para Química Analítica, James Millar, Jane Millar. Prentice Hall. España. 2002