

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE NICARAGUA, LEÓN.
(UNAN-LEÓN).

ÁREA DEL CONOCIMIENTO DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS.

ÁREA ESPECÍFICA DE QUÍMICA.



MONOGRAFÍA

PARA OPTAR AL TITULO DE LICENCIADOS EN QUÍMICA.

Comparación de los métodos espectrofotométrico y potenciométrico para la determinación de fósforo en almidón modificado de yuca.

PRESENTADO POR:

- Br. Isayana Lucienne Soza Rodríguez.
- Br. José Ramón Salazar Duarte.
- Br. Melisa del Carmen Munguía Flores.

Tutor: MsC. Favio José Palaviccini Narváez.

León, Nicaragua, 04 de abril del 2025.

2025: 46/19 ¡Siempre más allá! ¡Avanzando en revolución!

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE NICARAGUA, LEÓN.
(UNAN-LEÓN).

ÁREA DEL CONOCIMIENTO DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS.

ÁREA ESPECÍFICA DE QUÍMICA.



MONOGRAFÍA

PARA OPTAR AL TITULO DE LICENCIADOS EN QUÍMICA

Comparación de los métodos espectrofotométrico y potenciométrico para la determinación de fósforo en almidón modificado de yuca.

PRESENTADO POR:

- Br. Isayana Lucienne Soza Rodríguez.
- Br. José Ramón Salazar Duarte.
- Br. Melisa del Carmen Munguía Flores.

FIRMA DE LOS AUTORES:

TUTOR:

MsC. Favio José Palaviccini Narváez.

FIRMA DEL TUTOR:

León, Nicaragua, 04 de marzo del 2025.

2025: 46/19 ¡Siempre más allá! ¡Avanzando en revolución!

RESUMEN.

En esta investigación, se presenta un estudio comparativo de dos métodos de análisis para la determinación de fósforo en almidones de yuca modificados por fosfatación y acetilación del tipo E1414.

Se utilizó como referencia el método espectrofotométrico con amarillo Molibdovanadato que es el recomendado por la FAO, para la determinación de fósforo en almidones y se comparó contra el método potenciométrico con nitrato de lantano, que es utilizado como método alternativo para la determinación de fósforo en alimentos; ambos métodos fueron evaluados mediante el análisis estadístico de algunos parámetros de validación como: Exactitud, Repetibilidad, Precisión intermedia, Linealidad, Límite de Detección y Límite de Cuantificación, además de un análisis de costo.

Los resultados del análisis estadístico de los dos métodos revelan que ambos presentan buena linealidad con valores de R^2 mayores a 0.999, pero que la linealidad es mejor con el método potenciométrico (0.9999). Por otro lado, los coeficientes de variación de la repetibilidad y precisión intermedia son menores al 5%, por lo que existe buena repetibilidad y precisión; respecto a la exactitud el % de veracidad fue mayor a 99% en ambos casos y los valores críticos del test de student fueron mayores a los valores calculados, por lo tanto, ambos métodos presentan buena exactitud.

El Límite de Cuantificación, se determinó midiendo un blanco y un estándar de baja concentración, los resultados muestran que el método espectrofotométrico presenta un LC menor de 0.337ppm contra 2ppm del método potenciométrico, por lo que el método recomendado por la FAO es más apto para concentraciones más bajas.

También, se presenta el análisis de costo para ambos métodos, siendo el potenciométrico levemente más caro de realizar si no se cuenta con equipos básicos de partida, por lo contrario, el método espectrofotométrico es más barato, pero requiere de una inversión inicial mayor que a largo plazo abarata los costos. En síntesis, ambos métodos son analíticamente aptos, pero su uso dependerá del rango de concentración, rigurosidad del estudio, inversión inicial y visión a distintos plazos.

AGRADECIMIENTOS.

En primer lugar, damos gracias a Dios por habernos guiado y fortalecido durante todo este proceso. Su presencia ha sido nuestra mayor fuente de inspiración y fortaleza en los momentos de desafío y duda.

Agradecemos profundamente a nuestros profesores, por su invaluable orientación, paciencia y dedicación, sus conocimientos y apoyo han sido pilares fundamentales para la culminación de este trabajo. En especial a nuestro tutor Msc. Favio Pallavicini.

A la Universidad Nacional Autónoma De Nicaragua, por brindarnos herramientas y el espacio necesario para desarrollar esta investigación.

A nuestras familias, por su amor incondicional y por ser el soporte en cada paso de este camino. La confianza en nosotros ha sido un motor constante.

Al Lic. Carlos Sosa, por su aporte de conocimiento en el área de análisis de costos.

Finalmente, a todos los que, de una manera u otra, contribuyeron a la realización de este trabajo, les expresamos nuestro más sincero agradecimiento.

DEDICATORIA.

A Dios todopoderoso, por su amor y misericordia infinita por brindarnos sabiduría, entendimiento y fortaleza en los momentos de dificultad, por guiarnos paso a paso hasta dónde estamos y ser la luz de nuestras vidas. A mis Padres Juana Candelaria Duarte González y Luis Ramón Salazar Duarte por su apoyo y palabras de aliento, por creer en mi hermana y en mí, en la lucha por nuestras aspiraciones profesionales y como personas.

Br. José Ramón Salazar Duarte.

DEDICATORIA.

Primeramente, a Jehová Dios por darme sabiduría, entendimiento, fortaleza y mucha inteligencia durante todo el proceso de este estudio monográfico, a mis padres Rosa Rodríguez y Freddy Soza, por su apoyo incondicional y a mi Hermano Carlos Soza por su buena orientación en este trabajo.

Br. Isayana Lucienne Soza Rodríguez.

DEDICATORIA.

Dedico mi tesis principalmente a Dios, por darme la fuerza necesaria para culminar esta meta, a mis padres, por todo su amor, confianza y por siempre motivarme a seguir hacia adelante. También a la UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE NICARAGUA, por brindarme un lugar donde me pude preparar y desarrollar como profesional, finalmente, a los que creyeron en mí, con su apoyo lograron que tomara más impulso para terminar esta etapa tan importante de mi vida.

Br. Melisa del Carmen Munguía Flores.

CARTA DE AUTORIZACIÓN DEL TUTOR.

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE NICARAGUA UNAN-LEÓN
ÁREA DE CONOCIMIENTO DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍA.
ÁREA ESPECÍFICA DE QUÍMICA**

León 4 de abril del 2025

A.: Dr. Sergio López.

Jefe de área específica de Química.

Estimado Dr:

El motivo de la presente es para informarle que los estudiantes: Isayana Lucienne Soza Rodríguez, José Ramón Salazar Duarte y Melisa del Carmen Munguía Flores han concluido su tesis monográfica titulada: "Comparación de los métodos espectrofotométrico y potenciométrico para la determinación de fósforo en almidón modificado de yuca" requisito básico para optar al título de Lic. en Química. La cual se llevó a cabo en cuatro etapas: Búsqueda Bibliográfica. Desarrollo y elaboración del protocolo, desarrollo parte experimental, redacción de la misma y revisión por parte del tutor.

Una vez revisada la misma considero que la tesis reúne la estructura referenciada en REGLAMENTO DE FORMAS DE FINALIZACIÓN DE LOS ESTUDIOS aprobado en Acta No. 484 de la Sesión Ordinaria del Consejo Universitario, celebrada en la Sala de Sesiones del Consejo Universitario, el día cuatro del mes de junio del año dos mil diecinueve y Publicada en la Gaceta Universitaria, por lo tanto cumple con los requisitos analíticos para poder ser entregada al jurado para su fase de culminación, la cual es su defensa, por lo antes mencionado, le solicito realice sus respectivas gestiones para el nombramiento del jurado relacionado con el tema.

Atte.

MSc. Favio Pallavicci.

Tutor de tesis monográfica.

2025: 46/19 Siempre más allá! Avanzando en Revolución!

ÍNDICE.

RESUMEN	2
ÍNDICE	1
I. INTRODUCCIÓN	3
II. OBJETIVOS	4
II.1 Objetivo general	4
II.2 Objetivos específicos	4
III. MARCO TEÓRICO	5
IV. DISEÑO METODOLÓGICO	19
IV.1 Tipo de estudio	19
IV.2 Área de estudio	19
IV.3 Población de estudio	19
IV.4 Muestra en estudio	19
IV.5 Fuente de información	19
IV.6 Instrumentos de recolección de datos	19
IV.7 Procedimiento de recolección de datos	20
IV.8 Tratamiento de los datos	26
IV.9 Operacionalización de las variables	26
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
V.1 Caracterización del fosfato dialmidón acetilado E1414	27
V.2 Evaluación de la repetibilidad y precisión intermedia Instrumental con el método espectrofotométrico UV-visible con amarillo molibdovanadato	28
V.3 Evaluación de la repetibilidad y precisión intermedia del método espectrofotométrico UV-visible con amarillo molibdovanadato	31
V.4 Evaluación de la exactitud instrumental con el método espectrofotométrico UV-visible con amarillo molibdovanadato	34
V.5 Evaluación de la linealidad del método espectrofotométrico UV-visible con amarillo molibdovanadato	35
V.6 Test de linealidad para el método espectrofotométrico UV-visible con amarillo molibdovanadato	36
V.7 Evaluación del límite de detección y cuantificación del método espectrofotométrico UV-visible con amarillo molibdovanadato	38
V.8 Evaluación de la linealidad del método potenciométrico con nitrato de lantano	39
V.9 Test de linealidad para el método de nitrato de lantano	40

V.10 Evaluación de la repetibilidad y precisión intermedia instrumental del método potenciométrico con nitrato de lantano.	41
V.11 Evaluación de la exactitud del método potenciométrico con nitrato de lantano.	44
V.12 Evaluación del límite de detección y cuantificación del método potenciométrico con nitrato de lantano.	45
V.13 Evaluación de la repetibilidad y precisión intermedia del método potenciométrico con nitrato de lantano.	46
V.14 Determinación de fósforo en la muestra usando el método espectrofotométrico UV-visible con amarillo molibdovanadato.	49
V.15 Determinación de fósforo en la muestra usando el método potenciométrico con nitrato de lantano.	50
V.16 Cálculo para determinar el grado de sustitución.	51
V.17 Análisis de costos para el método espectrofotométrico UV-visible con amarillo molibdovanadato.	52
V.18 Análisis de costos para el método Potenciométrico con nitrato de lantano.	57
V.19 Comparación de los métodos espectrofotométrico con amarillo molibdovanadato y el potenciométrico con nitrato de lantano:	62
VI. CONCLUSIONES.....	64
VII. RECOMENDACIONES.	66
VIII. BIBLIOGRAFÍAS.	67
IX. ANEXOS.....	70

I. INTRODUCCIÓN.

El almidón nativo, es un aditivo de gran importancia en la industria de los alimentos, pero presenta ciertas limitaciones, que pueden ser modificadas, química, biológica y genéticamente, para la mejora de sus propiedades, tales como, viscosidad, retrogradación, resistencia a altas y bajas temperaturas, etc.

Algunas de las modificaciones químicas, se realizan, mediante reacciones de fosfatación y acetilación, estas reacciones son sensibles y pequeños cambios pueden afectar significativamente el producto final. (Wurzburg O. , 1989).

Debido a la alta sensibilidad de la reacción de fosfatación, se debe llevar a cabo el control de calidad de los almidones modificados; para esto se determina el grado de sustitución, que está relacionado con la modificación química e indica el promedio del número de sustituciones por unidad de anhidroglucosa en el almidón.

Para la determinación de fósforo en almidón, la FAO, recomienda el método espectrofotométrico con amarillo molibdovanadato. Esta es una técnica analítica ampliamente utilizada en los laboratorios, para la determinación de la concentración de fósforo, pero el alto costo del espectrofotómetro en el mercado representa una desventaja, por esto aplicar metodologías alternativas que reduzcan los costos, pero que generen resultados confiables; es de utilidad para los laboratorios con menos recursos económicos. (FAO, 2015).

Existen métodos alternativos como el potenciométrico con nitrato de lantano, que pueden ser utilizados para la determinación de fósforo, con equipos que los laboratorios frecuentemente utilizan. (Horacek, 1962).

En esta investigación, se realizará la comparación del método potenciométrico y espectrofotométrico UV-visible, por medio de la evaluación de los parámetros de; Linealidad, Límite de Detección, Límite de Cuantificación, Exactitud y Precisión, para determinar si los resultados obtenidos por ambos métodos son equiparables, también, la evaluación de los costos de realización en ambos métodos.

II. OBJETIVOS.

II.1 Objetivo general.

Comparar los métodos espectrofotométrico y potenciométrico para la determinación de fósforo en almidón de yuca modificado.

II.2 Objetivos específicos.

- Determinar algunos parámetros de validación tales como: la linealidad, límite de detección, límite de cuantificación, exactitud y precisión del método espectrofotométrico con amarillo molibdovanadato.
- Determinar la linealidad, límite de detección, límite de cuantificación, exactitud y precisión del método potenciométrico con nitrato de lantano.
- Contrastar los parámetros de linealidad, límite de detección, límite de cuantificación, exactitud y precisión de ambos métodos analíticos.
- Cuantificar la concentración de fósforo en el almidón de yuca modificado E1414 mediante el método espectrofotométrico y el potenciométrico.
- Evaluar el grado de sustitución de la reacción de fosfatación, usando los valores de concentración de fósforo obtenidos por ambos métodos.
- Estimar los costos de los métodos espectrofotométrico y potenciométrico para la determinación de fósforo en el almidón de yuca modificado E1414.

III. MARCO TEÓRICO.

III.1 Estado natural del fósforo.

El fósforo es un elemento químico no metálico, muy abundante en la corteza terrestre y de gran importancia biológica, además, se utiliza como precursor de innumerables reacciones y aplicaciones químicas de importancia industrial, se usa en pirotecnia, en la fabricación de cerillas, aditivos alimenticios, como fertilizantes agrícolas y detergentes. Este elemento prácticamente no se encuentra en estado libre o nativo, debido a que es un elemento muy reactivo; solo aparecerá formando otros compuestos químicos y minerales como el apatito o la turquesa. (Pérez, 2012)

En la naturaleza, se puede encontrar en los suelos en forma de fosfatos que son esenciales para el crecimiento de la vegetación, también se encuentra en los sedimentos y rocas sedimentarias como el mineral apatito; en los organismos vivos, el fósforo forma parte de moléculas como el ADN, el ARN y los fosfolípidos de las membranas celulares. (Khan Academy, 2019)

III.2 Propiedades físicas y químicas del fósforo.

El fósforo es un no metal multivalente perteneciente al grupo del nitrógeno (Grupo 15: nitrogenoides). Algunas de sus propiedades físicas y químicas son:

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del fósforo.

Propiedades Físicas y químicas del fósforo	
Estado de agregación	Sólido
Color de los alótropos	Blanco, Rojo y Negro
Solubilidad	Insoluble en agua
Punto de fusión	44.2°C
Punto de ebullición	280°C
Densidad relativa	1.83g/ml
Peso Atómico	30.97g/mol
Fórmula Molecular	P
Configuración electrónica	[Ne]3s ² 3p ³
Estructura Cristalina	Monocíclica
Estados de oxidación	-3, +3, +4, +5

III.3 Reacciones en las que participa el fósforo.

El fósforo y sus derivados participan en numerosas reacciones, como la reacción de Wittig para la formación de alquenos, la desaminación de anilinas por medio del ácido hipofosforoso, la deshidratación de amidas a nitrilos usando pentóxido de fósforo u oxícloruro de fósforo, reacciones de alcoholes con ácido fosfórico para formar ésteres fosfato que tienen una función central en la bioquímica ya que son la columna vertebral de los ácidos nucleicos. (L.G.Wade, 2011).

Las reacciones de sustitución para formar ésteres inorgánicos tienen numerosas aplicaciones, como en la industria de los aditivos alimenticios, donde es muy común realizar reacciones de esterificación con almidón, utilizando trimetafosfato de sodio, tripolifosfato de sodio u oxícloruro de fósforo para formar ésteres, con el fin de mejorar las propiedades del almidón nativo.

III.4 Almidones.

El almidón es el carbohidrato de reserva energética del reino vegetal, generalmente se deposita en forma de gránulos diminutos o células que varían de 1 a 100 μm o más de diámetro. Estos gránulos se depositan principalmente en las semillas, tubérculos o raíces de las plantas. (Wurzburg O. , 1989).

Químicamente, el almidón es un carbohidrato polimérico que consta de unidades de anhidroglucosa, estas se unen principalmente a través de enlaces glucosídicos α -D-(1 \rightarrow 4). Se ha establecido que el almidón es un material heterogéneo que consiste en los extremos de dos tipos principales de polímeros: amilosa y amilopectina. (Sjöö & Nilsson, 2018).

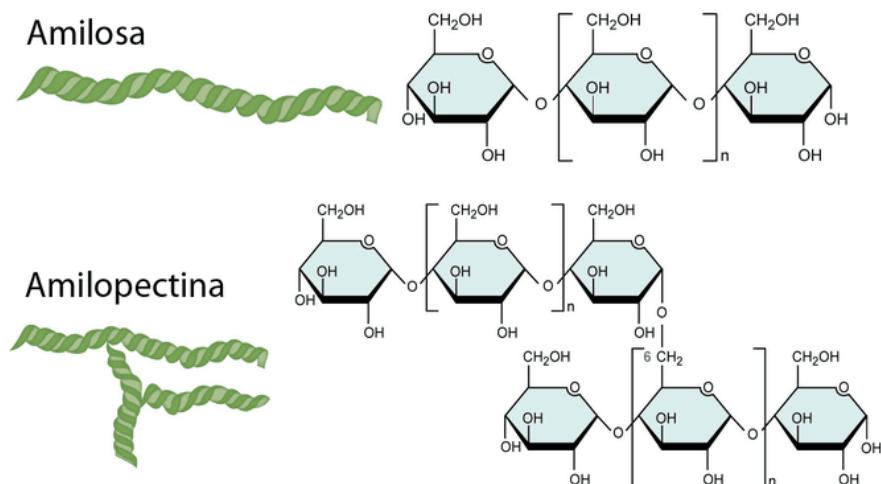
La amilosa es esencialmente un polímero lineal en el que las unidades de anhidroglucosa están unidas predominantemente a través de enlaces glucosídicos α -D-(1 \rightarrow 4). Su tamaño molecular varía según la fuente botánica y las condiciones de procesamiento empleadas para extraer el almidón. Puede contener entre 200 y 2000 unidades de

anhidroglucosa. En un extremo de la molécula polimérica, la unidad de anhidroglucosa contiene un hidroxilo primario y dos secundarios, así como un grupo reductor aldehídico en forma de hemiacetal interno. Esto se llama extremo reductor de la molécula. El extremo opuesto o extremo no reductor, contiene una unidad de anhidroglucosa que contiene un hidroxilo primario y tres hidroxilos secundarios. Las otras unidades de anhidroglucosa contienen un hidroxilo primario y dos secundarios.

La abundancia de los hidroxilos confiere propiedades hidrófilas al polímero, dándole una afinidad por la humedad y dispersabilidad en agua. Sin embargo, debido a su linealidad, movilidad y grupos hidroxilos, los polímeros de amilosa tienden a orientarse de manera paralela y a acercarse lo suficiente entre sí como para permitir la formación de enlaces de hidrógeno entre hidroxilos de polímeros adyacentes. Como resultado, la afinidad del polímero por el agua se reduce. En general la linealidad de la amilosa favorece la formación de películas fuertes.

La amilopectina, por otra parte, es un polímero ramificado que contiene unidades de anhidroglucosa unidas entre sí, como la amilosa mediante enlaces glucosídicos α -D-(1 \rightarrow 4) y ramificaciones periódicas en la posición del carbono 6. Estas ramas están unidas al carbono 6 mediante enlaces glucosídicos α -D-(1 \rightarrow 6). Cada rama contiene alrededor de 20 o 30 unidades de anhidroglucosa. (Wurzburg O. , 1989)

Figura 1. Estructura de amilosa y amilopectina.



El gran tamaño y la naturaleza ramificada de la amilopectina reducen la movilidad de los polímeros e interfieren con cualquier tendencia de ellos a orientarse lo suficientemente cerca como para permitir niveles significativos de enlaces de hidrógeno. Como resultado, la amilopectina no forma un complejo azul con el yodo como la amilosa. (Wurzburg O. , 1989).

El nivel de amilosa que se encuentra en el almidón varía según la fuente del almidón. La mayoría de los almidones, como el maíz, trigo, papa y tapioca, contiene entre un 18 y 28% de amilosa. El maíz y el trigo se encuentran en el extremo superior del rango, mientras que la papa y la tapioca se encuentran en el extremo inferior.

Cuando una suspensión de almidón en agua se calienta por encima de una temperatura crítica que varía según el tipo de almidón y otros factores, los enlaces de hidrógeno responsables de la integridad estructural del gránulo se debilitan, permitiendo la penetración del agua y la hidratación de los segmentos lineales de amilopectina. Cuando esto sucede las moléculas comienzan a formar hélices o espirales, creando presiones tangenciales que hacen que los gránulos absorban agua y se hinchen hasta muchas veces su volumen original. (Wurzburg O. , 1989)

Durante la hinchazón, la amilosa tiende a filtrarse del gránulo y junto con la amilopectina, se hidratan mucho. La suspensión comienza a clarificarse y la viscosidad de la suspensión aumenta, continúa aumentando hasta que se acerca a un pico en el que los gránulos tienden a romperse, colapsar y fragmentarse, liberando las moléculas y agregados poliméricos. La viscosidad cae a medida que se liberan las moléculas poliméricas. A medida que se enfriá la pasta, la claridad disminuye y la viscosidad tiende a aumentar. El comportamiento del almidón durante de la gelatinización depende de la fuente vegetal.

Debido a la gran cantidad de grupos hidroxilos del almidón, este es potencialmente capaz de reaccionar con cualquier producto químico, que reacciona con hidroxilos alcohólicos, esto incluiría una amplia gama de compuestos tales como anhídridos de ácido, compuestos organoclorados, aldehídos, epoxis, compuestos etilénicos, etc.). (Wurzburg O. , 1989).

El almidón nativo (sin modificación química o biológica) dependiendo de su fuente, presenta distintas características, por ejemplo, existen almidones nativos que presentan monoésteres de fosfato, estos se encuentran en muchas variedades de almidón, incluyendo la papa, la batata, el arrurruz, el shoti, el frijol mungo y el arroz, entre todos estos almidones nativos comunes, el almidón de papa es el que contiene mayor cantidad de monoésteres de fosfato, estos se encuentran principalmente en las moléculas de amilopectina, cabe destacar que los almidones con derivados de monoéster de fosfato poseen dos cargas negativas, que provocan repulsión entre cadenas de amilopectina adyacentes, por ejemplo, la repulsión entre las cadenas de amilopectina confiere propiedades funcionales únicas al almidón de patata, como su mayor viscosidad y claridad de pasta.

III.5 Almidones modificados.

Debido a las limitaciones anteriormente mencionadas del almidón nativo y del interés en mejorar ciertas propiedades naturales del almidón, la mayoría de las actividades de investigación y desarrollo de la industria de almidón han sido enfocados hacia la modificación de los almidones para minimizar las propiedades indeseables y optimizar las deseables de acuerdo con el área comercial particular al cual es dirigido.

El almidón modificado, se logra generalmente mediante derivatizaciones tales como: eterificación, esterificación y descomposición del almidón por tratamientos físicos utilizando calor, humedad, modificación genética o combinaciones de estas. (Wurzburg O. , 1989).

El almidón modificado, puede conseguir propiedades funcionales que no se encuentran en los almidones nativos que, a pesar de ser un estabilizador de buena textura, presenta limitaciones, entre ellos, la resistencia de bajo cizallamiento, descomposición térmica y elevada tendencia a la retrogradación limitando así sus usos en algunas aplicaciones industriales. (León, Mendez, Rubi, Esperella, & Herrera, 2020).

III.6 Tipos de almidones modificados. (FAO, 2015).

- ✚ Almidón tostado de dextrina: E1400.
- ✚ Almidón tratado con ácido: E1401.

- Almidón tratado álcalis: E1402.
- Almidón blanqueado: E1403.
- Almidón oxidado: E1404.
- Almidón tratado con enzimas: E1405.
- Fosfato de monoalmidón: E1410.
- Fosfato de dialmidón: E1412.
- Fosfato dialmidón fosfatado: E1413.
- Fosfato de dialmidón acetilado: E1414.**
- Acetato de almidón: E1420.
- Adipato de dialmidón acetilado: E1422.
- Almidón hidroxipropílico: E1440.
- Fosfato de dialmidón de hidroxipropilo: E1442.
- Octenilsuccinato de sodio y almidón: E1450.

III.7 Reacciones de Fosfatación y acetilación para la formación del E1414.

Los fosfatos de almidón son derivados éster del ácido fosfórico. Si sólo hay un hidroxilo de almidón involucrado en el enlace almidón-fosfato, el producto es un monoéster. La otra clase de fosfatos de almidón son los reticulados que contienen ésteres de fosfato de mono, di y tri almidón. (Hamilton & Paschall, 1967).

Los almidones nativos contienen pequeñas cantidades de fósforo, pero el almidón también se puede fosforilar mediante reacción con diversas sales de fosfatos inorgánicos, así como reactivos orgánicos especialmente desarrollados. La modificación con fosfato modifica dramáticamente las propiedades coloidales.

El trimetafosfato de sodio y el oxicloruro de fósforo, se utilizan principalmente para producir almidones reticulados en los que un enlace fosfato diéster une covalentemente moléculas de almidón. Estas reacciones se realizan convenientemente en reacciones de suspensión acuosa a pH alto y a 40°C, los grados de sustitución bajos tienen efectos espectaculares sobre las propiedades de viscosidad, gelificación y textura de los almidones. (Rutenberg & Solarek, 1984).

El fosfato de dialmidón acetilado E1414, además de ser fosfatado también es acetilado. La reacción de acetilación se realiza con anhídrido acético, anhídrido acético-piridina, mezclas de anhídrido y ácido acético, acetato de vinilo, cetena y ácido acético. La introducción de los grupos acetilos interfiere con el proceso de retrogradación causado por la amilosa y mejora la estabilidad en frío de las dispersiones de almidón coloidal.

III.8 Grado de sustitución.

Para determinar la eficiencia de la reacción de fosforilación se calcula el grado de sustitución. El grado de sustitución (GS) o Degree of substitution (DS), indica el número promedio de sitios por unidad de anhidroglucosa en los que hay grupos sustituyentes. Por lo tanto, si un hidroxilo de cada una de las unidades de anhidroglucosa en un almidón ha sido esterificada con grupos fosfatos o acetilos, por ejemplo, el DS sería 1, si los tres hidroxilos están esterificados, el DS es 3. (Wurzburg O. , 1989).

La reacción de fosfatación es altamente sensible, si la cantidad de reactivo modificante es inadecuada (incluso por diferencias de unos pocos gramos), el producto final será totalmente distinto al esperado, por eso, es importante determinar el grado de sustitución en la reacción de fosfatación, para asegurar que se realizó correctamente la reacción.

III.9 Regulación legal de los fosfatos de almidón.

Conociendo el grado de sustitución es importante considerar si las cantidades empleadas cumplen con la regulación legal. La FDA (Food and Drug Administration) en el título 21, sección 172.892, permite que el almidón para uso en alimentos se modifique con ortofosfato monosódico (el fosfato residual en el almidón no debe exceder el 0.4% calculado como fósforo), trimetafosfato de sodio y tripolifosfato de sodio (0.4% máximo de fósforo residual), y oxicloruro de fósforo (el tratamiento máximo permitido es 0.1% sobre almidón). Se puede usar hasta un 6% de ácido fosfórico en combinación con un 20% (Máximo) de urea para producir almidones modificados. (Code of federal Regulations, 1981).

III.10 Propiedades y características del fosfato de dialmidón E1414.

- En soluciones acuosas forma pastas espesas.

- Debido a su alta viscosidad, son formadores de textura, que mejoran cualidades del producto como: dureza, solidez, flexibilidad y facilidad de masticación.
- El fosfato de dialmidón acetilado se presenta como un sólido en polvo de color blanco a amarillo pálido.
- En dispersión de agua caliente forma coloides característicos y es insoluble en etanol.
- En prueba de yodo forma compuestos coloridos de azul oscuro a rojo.
- Como agente emulsionante esta sustancia, sola o en mezcla, permite la formación o preservación de una emulsión uniforme en un producto.
- En cuanto a su actividad como agente de volumen, lo incrementa sin contribuir significativamente en el valor energético disponible.
- Es parcialmente insoluble en agua.
- Su pH se encuentra entre 5.5 a 7.5.
- Los grupos acetilados no deben superar más del 2.5%, los fosfatos calculados como fósforo no deben superar el 0.14% para los almidones de papa y trigo, y 0.04% para los demás almidones. El acetato de vinilo no debe superar más de 0.1mg/kg. (Ingrepedia, 2024).

III.11 Aplicaciones del fosfato de dialmidón acetilado en la industria alimentaria.

El aditivo E1414, se utiliza en la industria alimentaria principalmente como agente espesante, estabilizador y emulsionante. la elaboración de salsas, sopas, mayonesas, productos cárnicos, aderezos para ensalada, productos congelados, postres, natillas, pudines, yogures, quesos, dulces, rellenos de panificación y productos para infantes. (Ingrepedia, 2024).

III.12 Métodos de digestión de muestras con organofosfatos.

La mayoría de los métodos químicos para el análisis de compuestos organofosforados, implican la descomposición inicial de la sustancia y la conversión del fósforo en ortofosfato o ácido ortofosfórico, que luego puede determinarse mediante varios procedimientos. (Feilchenfeld, Chemical analysis of organophosphorus compounds, 1994).

- Fusión alcalina: las sustancias organofosforadas se pueden mineralizar fácilmente calentándolas con hidróxidos de metales alcalinos, carbonato de sodio, nitrato de sodio u óxido de zinc. En estos métodos se forman fosfatos inorgánicos estables que pueden disolverse con ácido y determinarse mediante muchos métodos analíticos. (Laws, 1965).
- Combustión húmeda: se llevaba a cabo originalmente mediante el método de Carius, es decir, calentando durante varias horas una muestra de 0.1-0.2g con ácido nítrico en un tubo sellado a 200-300 Grados Celsius. Versiones alternativas incluyen la reacción de la muestra con varias mezclas de ácido sulfúrico, nítrico y perclórico con peróxido de hidrógeno o nitrato de amonio. (Carius, 1865).

III.13 Métodos de determinación de ortofosfatos.

- Precipitación en forma de fosfato amónico de magnesio o zinc. (Fleisher, Southworth, Hodecker, & Tuckerman, 1958).
- Titulación con cerio. (Lassner, Puschel, & Scharf R, 1959).
- **Titulación con nitrato de lantano.** (Horacek, 1962), (Metrohm, 2024).
- Titulación con circonio. (Budevsky, Pencheva, Russinova, & Russeva, 1964).
- Titulación con plata. (Firsching, 1961).
- Titulación con plomo. (Selig, 1970).||||||
- Determinación con molibdeno por titulación. (Sims, Analyst, 1961).
- Complejación con aluminio (análisis fluorimétrico). (Land & Edmons, 1966).
- Determinación con hierro, por colorimetría. (Imanari, Tanabe, Toida, & Kawanishi, 1982).
- Determinación directa de ácido molibdofósforico, por colorimetría. (Sims, Analyst, 1951).
- **Determinación espectrofotométrica de complejos de molibdeno.** (Kirsten, 1960).
- Determinación yodométrica. (Prokopov, 1968).
- Determinación por electroquímica con electrodo de carbón vítreo frente al electrodo de calomelanos saturados. (Fogg & Bsebsu, 1982).
- Espectrofotometría de absorción atómica. (Kirkbright, Smith, & West, Analyst, 1967).
- Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente. (Kirkbright, Ward, & West, Analytical Chemistry, 1980).

III.14 Titulación potenciométrica con nitrato de lantano.

El fosfato de dialmidón al ser una muestra alimenticia que contiene fósforo debe ser digestada para poder analizar los ortofosfatos, la digestión para realizar el análisis con nitrato de lantano se realiza luego de volver ceniza la muestra y tratarla con ácido nítrico y clorhídrico.

Después de la digestión ácida, la solución de muestra se neutraliza con hidróxido de sodio para formar dihidrogenofosfato de sodio. Se añade un exceso de nitrato de lantano y luego el ácido nítrico liberado se titula con solución de hidróxido de sodio. Este método de determinación es adecuado para concentraciones altas de fosfato. (Metrohm, 2024).

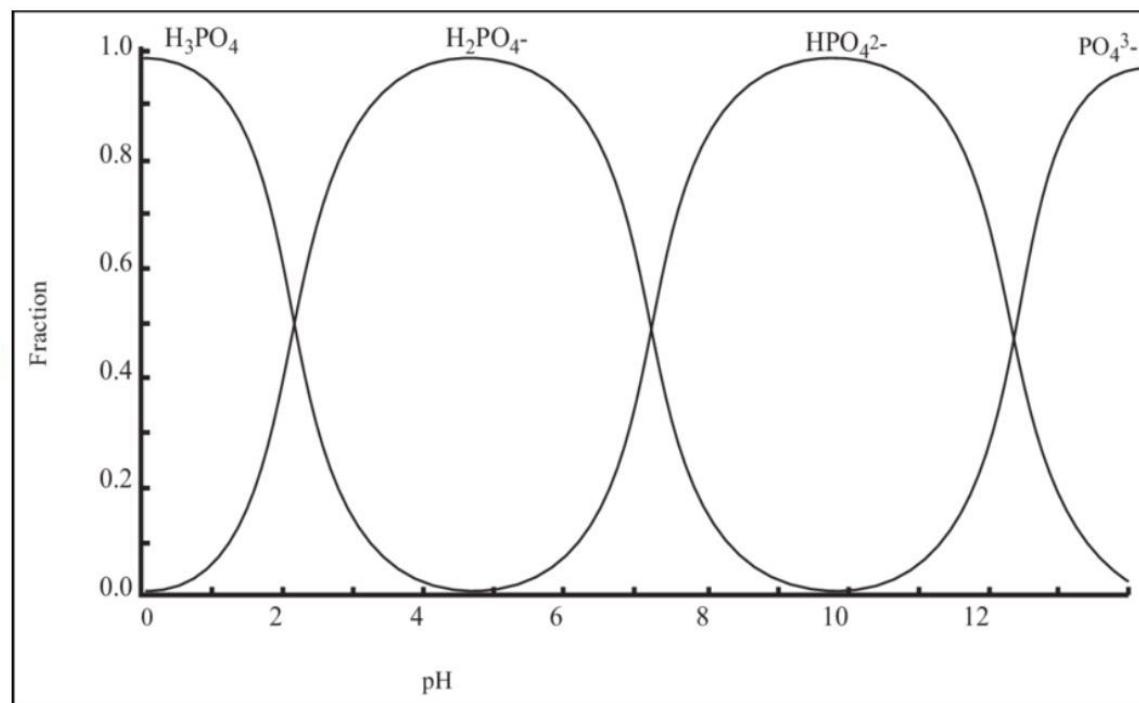
Para la titulación con nitrato de lantano son las especies H_2PO_4^- las que reaccionan con el La^{3+} para formar sales de lantano.

Al ajustar el pH de la muestra alrededor de 4, se obtiene un valor apropiado para las especies de H_2PO_4^- , las cuales precipitan con el lantano y dejan iones H^+ libres que forman ácido nítrico, el cual posteriormente es titulado con NaOH estandarizado.



Al revisar el diagrama de distribución de especies del ácido fosfórico, se verá qué la presencia de iones H_2PO_4^- se encuentra en mayor proporción entre pH 4-5, por lo que el pH debe ser ajustado para que se dé la reacción, en la que se obtiene como subproducto HNO_3 que será utilizado para la titulación potenciométrica, que lleva finalmente a determinar la concentración de fósforo en las muestras

Figura 2. Diagrama de distribución de especies del ácido fosfórico.



III.15 Determinación por espectrofotometría UV-VIS con amarillo molibdovanadato.

Al igual que en el método por potenciometría con nitrato de lantano, se debe realizar una calcinación y digestión ácida de la muestra para poder obtener los ortofosfatos que serán analizados, en este método la digestión de la muestra se realiza con ácido nítrico y ácido clorhídrico.

La determinación se basa en la reacción del ortofosfato con el reactivo vanado-molíbdico formando un heteropolíácido de color amarillo cuya absorción de luz se mide a 400 nm. La intensidad del color amarillo es proporcional a la concentración de fosfatos. (FAO, 2007).

La formación de este heteropolíácido tiene lugar según la reacción:



III.16 Evaluación de parámetros de validación

Según la norma ISO/IEC 17025, la validación se define como la aportación de evidencia objetiva de que los requisitos especificados son adecuados para un uso previsto. (ISO/IEC, 2017).

Tabla 2. Objetivos de las validaciones según el tipo de método de análisis.

Método de ensayo	Objetivos de la Validación
Caso 1: método normalizado	<i>Comprobación de que el laboratorio domina el ensayo y lo utiliza correctamente (Verificación)</i>
Caso 2: Método normalizado modificado	<i>Comprobación de que la modificación introducida en el método original no afecta la capacidad del laboratorio para proporcionar resultados confiables.</i>
Caso 3: Método desarrollado/ interno	<i>Comprobación de que el método cumple con las características necesarias para dar resultados confiables para el fin propuesto.</i>

Para poder realizar una validación se requiere de:

- ✚ Instrumentos certificados y calibrados.
- ✚ Métodos documentados y bien descritos.
- ✚ Patrones de referencia confiables y certificados.
- ✚ Analistas con la competencia necesaria.
- ✚ Integridad de la muestra.

Por lo tanto, la validación sirve para establecer las características de desempeño, limitaciones de un método, la identificación de las influencias que pueden modificar esas características y hasta qué punto. Por lo anterior, surgen las siguientes interrogantes: ¿Qué analitos puede determinar el método, en qué matrices, en presencia de qué interferencias?, ¿En esas condiciones, qué niveles de precisión y de exactitud pueden alcanzarse? (ONA, 2012). para responderlas se establecen los siguientes pasos:

La validación puede ser completa o parcial, en esta última se evalúan ciertos parámetros de validación que son de interés para un determinado estudio.

Los parámetros de validación a estudiar se seleccionan en función de las características de la muestra, tipo de método analítico y rango de concentración del analito y varían según diferentes organismos como la ONA (Oficina Nacional de Acreditación) e internacionales como la AOAC, la convención de farmacopea de USA (USP), conferencia internacional de armonización (ICH) unión europea o los establecidos por la ISO/IEC 17025.

Parámetros de validación:

- **Selectividad/Especificidad:** el término especificidad se refiere a un método que produce respuesta para un único analito, mientras que el término selectivo se refiere a un método que responde a varios analitos, pero con respuestas diferenciadas entre sí. Debido a que pocos métodos responden a un único analito, el termino selectivo es generalmente más apropiado. (Guía EURACHEM, 2005).
- **Estabilidad de la muestra:** es la capacidad de la misma de mantener los valores de sus propiedades físicas, químicas o biológicas dentro de límites preestablecidos bajo condiciones específicas. (ONA, 2012).
- **Linealidad:** es la capacidad para obtener resultados que son proporcionales a la concentración del analito en la muestra de un rango determinado, bien directamente o a través de una transformación matemática. (Guía EURACHEM, 2005).
- **Rango:** El rango de un método analítico es el intervalo de aplicación, en unidades de concentración entre el nivel más alto y bajo de analito que se puede determinar con exactitud y linealidad usando el método. (ONA, 2012).
- **Exactitud:** La exactitud se define como el grado de concordancia entre el resultado de un ensayo y el valor verdadero o el valor de referencia aceptado. La exactitud está relacionada con términos como veracidad y porcentaje de recobro. (VIM, 2012).
- **Repetibilidad:** Es la precisión obtenida analizando alícuotas de una muestra homogénea sometidas independientemente a todo el proceso analítico en las condiciones más favorables; mismo método, mismo análisis, mismo equipo, mismos

volumétricos, mismas condiciones y repetidas en un corto periodo de tiempo en un día si es posible. (ONA, 2012).

- **Precisión intermedia:** Llamada también reproducibilidad intralaboratorio y se determina comparando los resultados de la precisión de un método a lo largo del tiempo en un mismo laboratorio. La precisión intermedia puede reflejar diferentes días, analistas, instrumentos o alguna combinación de ellos en un mismo laboratorio. (ONA, 2012).
- **Reproducibilidad:** Es la precisión obtenida analizando alícuotas de, muestras homogéneas en las condiciones menos favorables, distintos analistas, diferentes instrumentos, diferentes periodos de tiempo en diferentes laboratorios. El objetivo es verificar si el método dará los mismos resultados en los diferentes laboratorios. (ONA, 2012).
- **Límite de detección:** el límite de detección es la mínima concentración, que proporciona una señal significativamente diferente a la del blanco, es decir que puede considerarse causada por el analito. (Guía EURACHEM, 2005).
- **Límite de cuantificación:** Se define como la mínima concentración de analito que origina medidas cuantitativas con aceptable exactitud y precisión que puede considerarse como el límite inferior del rango lineal. (Guía EURACHEM, 2005).
- **Robustez:** La robustez mide la resistencia de un método analítico a generar valores inexactos cuando se modifica ligeramente el valor operacional de las condiciones experimentales. (ONA, 2012).

IV. DISEÑO METODOLÓGICO.

IV.1 Tipo de estudio.

Cuantitativo experimental de laboratorio.

Tipo de alcance de investigación: Explicativo.

IV.2 Área de estudio.

Este estudio se realizará en dos lugares diferentes: En los laboratorios del departamento de Química del área de conocimiento de ciencias y tecnologías y en el laboratorio de una empresa productora de almidón en Nicaragua.

IV.3 Población de estudio.

“Almidones modificados por fosfatación y acetilación”

IV.4 Muestra en estudio.

“Almidón modificado E1414 (Fosfato de dialmidón acetilado)”, la que será proporcionada por una empresa productora de almidón en Nicaragua. Esta será analizada para la determinación de fósforo por dos métodos: Espectrometría UV-visible con amarillo molibdovanadato y potenciometría con nitrato de lantano.

IV.5 Fuente de información.

Las fuentes de información serán: Investigación bibliográfica y datos obtenidos experimentalmente.

IV.6 Instrumentos de recolección de datos.

Espectrofotómetro UV-vis para la determinación de fósforo por el método con amarillo molibdovanadato.

Material volumétrico de alta precisión (Bureta clase A), para la determinación de fósforo por el método potenciométrico con nitrato de lantano.

Microsoft Excel para la digitalización de los datos para su posterior análisis.

IV.7 Procedimiento de recolección de datos.

IV.7.1 Materiales.

- Balón de aforo de 50, 100, 250, 500, 1000 y 2000ml. PIREX México (Clase A).
- Beaker de 100, 250, 500 y 1000ml. KIMAX USA y PIREX México (Clase A).
- Bureta. PIREX (Clase A).
- Celdas de cuarzo y vidrio.
- Clamp y Soporte universal.
- Crisoles y pinzas para crisoles.
- Embudo. PIREX (Clase A) y Filtros. Whatman.
- Espátula y Varilla de vidrio.
- Gotero de vidrio.
- Micropipetas. Eppendorf Research.
- Mortero y pilón.
- Palangana.
- Pesas patrón. K.J.H.N 9001 y RICE LAKE.
- Pipeta de serológicas 1, 5, 10, 15, 20 y 25ml. PIREX (Clase A).
- Pizeta.
- Probeta de 250ml. PIREX USA (Clase A).
- Tamiz de 1mm o menor.
- Tubos de ensayo de vidrio.

IV.7.2 Equipos.

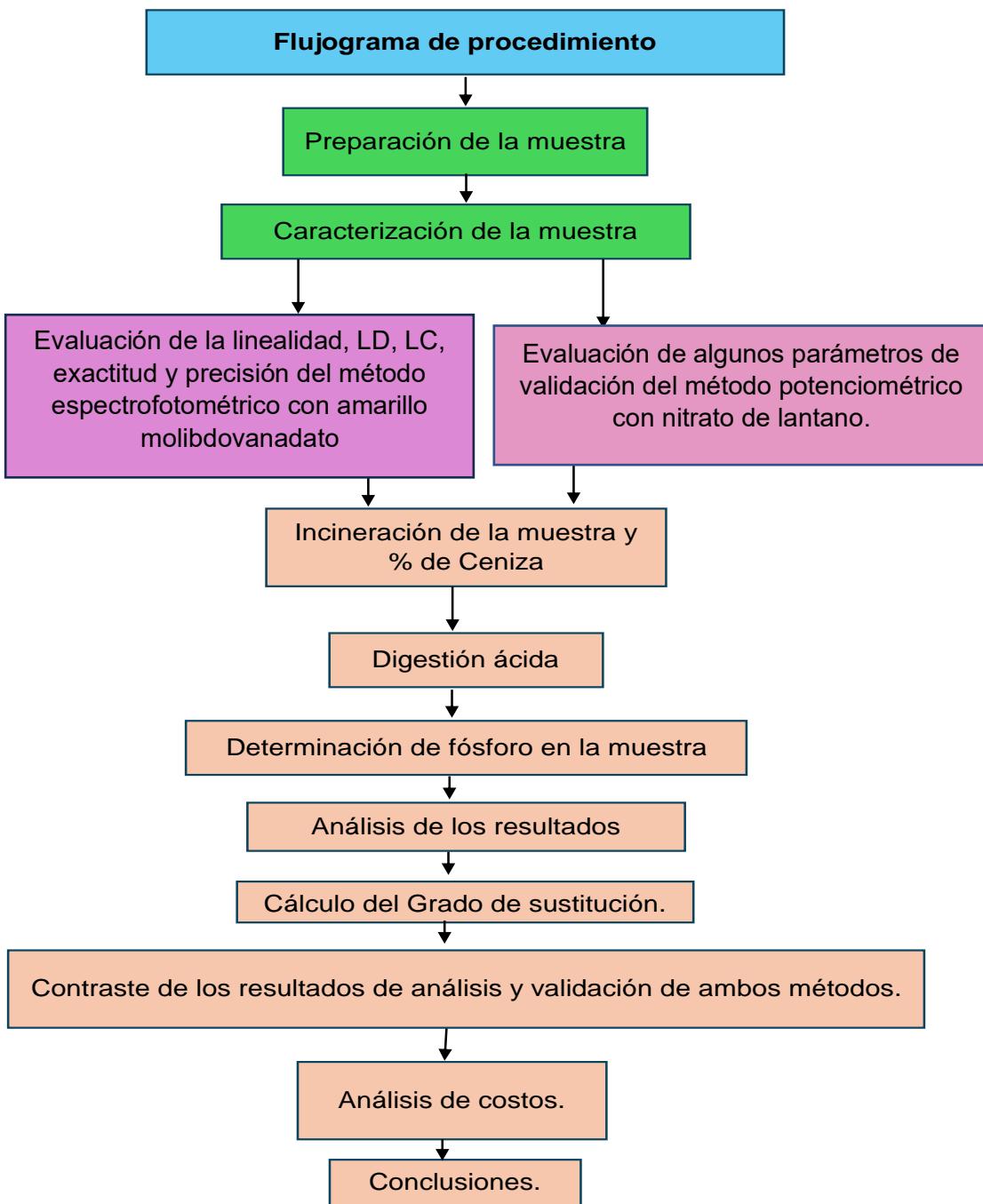
- Agitador magnético. Thermo scientific CIMAREC y OHAUS.
- Balanza analítica. Sartorius y OHAUS PR224/E.
- Balanza semianalítica. OHAUS SPX2202.
- Baño maría. PolyScience.
- Chiller Brabender. Julabo Corio CD/200F.
- Desecador. PYREX y Fisherbrand.
- Detector de humedad. OHAUS MB90.
- Electrodo combinado de pH. OHAUS STARTER 322.
- Espectrofotómetro UV-Visible. Thermo SCIENTIFIC Genesys 10s.
- Mufla. Heraeus y YAMATO y Horno Biobase.

- pHmetro. Thermo scientific Orion Star A111 y OHAUS a-AB33M1.
- Plancha de calentamiento. Thermo scientific CIMAREC y CORNING PC400D
- Viscosímetro Brabender. Brabender.
- Viscosimeter Brookfield. Lamy Rheology B-One plus LVT.

IV.7.3 Reactivos.

- Ácido clorhídrico 37%. Supelco.
- Ácido nítrico 65%. EMSURE ISO.
- Ácido perclórico 67-71%. Fisher ChemAlert.
- Ácido sulfúrico 95-97%. Supelco.
- Agua destilada.
- Buffer de pH 4, 7 y 10. Fisher Scientific.
- Fosfato de potasio monobásico anhídrido (estándar de fósforo). Fisher Chemical.
- Heptamolibdato de amonio tetrahidratado. Fisher Chemical.
- Hidróxido de sodio. EMSURE ISO.
- Monovanadato de amonio. MERCK.
- Nitrato de lantano 99.9%. Thermo scientific Chemicals.
- Peróxido de hidrógeno 30%. Fisher Scientific.

IV.7.4 Flujograma de procedimiento.



a) Preparación de la muestra:

- Homogenizar la muestra de ensayo.
- Moler la muestra de ensayo.
- Pasar la muestra por un tamiz de 1mm o menor.
- Homogenizar la muestra que se pasó por el tamiz.

b) Caracterización de la muestra:

- Realizar el análisis de Viscosidad Brabender para establecer que la muestra utilizada es la correcta, basados en los perfiles de viscosidad obtenidos.
- Realizar los análisis de calidad de la muestra: Color, pH, %Humedad, %Ceniza y Viscosidad Brookfield para establecer las características fisicoquímicas de la muestra.

c) Determinación de algunos parámetros de validación para el método espectrofotométrico UV-visible con amarillo molibdovanadato:

Determinar la linealidad, Límite de Detección, Límite de Cuantificación, exactitud y precisión del método espectrofotométrico del amarillo Molibdovanadato.

d) Evaluación de algunos parámetros de validación para el método potenciométrico con nitrato de lantano:

Evaluar los parámetros de validación de Linealidad, Exactitud, Precisión (Repetibilidad y Precisión intermedia), Límite de detección y Límite de cuantificación para el método potenciométrico con nitrato de lantano.

e) Incineración de la muestra:

- Colocar el crisol (previamente secado) conteniendo la porción de ensayo (5g) en la mufla.
- Llevar gradualmente la muestra hasta 300 °C por 30 minutos para quemar la muestra.
- Posteriormente llevar hasta 550 °C para calcinar y mantener durante 3 horas.
- Abrir la mufla hasta que su temperatura este a 250 °C o menos.
- Abrir cuidadosamente la puerta de la mufla, para evitar la pérdida de ceniza que está en forma de lanilla.
- Sacar los crisos de muestra y colocarlos en un desecador hasta alcanzar la temperatura ambiente.
- Inspeccionar visualmente las cenizas, si se observan partículas de carbón, colocar en una plancha de calentamiento, añadir unas gotas de peróxido de hidrógeno para completar la combustión, se frota el contenido con una varilla de vidrio y se enjuaga la varilla con peróxido de hidrógeno, recogiéndolo en el crisol y se deja evaporar. Se coloca nuevamente en la mufla por 1 hora.
- Pesar rápidamente el crisol con la muestra tan pronto haya alcanzado la temperatura ambiente (entre 15 y 30min). Registrar el peso del crisol + Más ceniza.

Cálculos

$$\% \text{Cenizas} = \frac{\text{Peso del crisol con cenizas} - \text{peso del crisol vacío}}{\text{gramos de muestra}} \times 100$$

f) Digestión ácida.

✓ **Digestión ácida para el método espectrofotométrico UV-visible, con amarillo molibdoavanadato y para el método potenciométrico con nitrato de lantano:**

- Colocar la muestra incinerada en un vaso de precipitado de 250 mL y agregar 30 mL de ácido nítrico 14 M o de ácido clorhídrico 12 M.
- Agitar hasta mezclar bien la muestra con el ácido.
- Calentar y mantener el punto de ebullición hasta la desaparición de humos amarillos o hasta secar.
- Enfriar ligeramente y agregar 10 mL de ácido clorhídrico 6 M.
- Calentar levemente y dejar enfriar.
- Agregar una pequeña cantidad de ácido nítrico 14 M (1ml) y calentar hasta disolución total.

g) Determinación de fósforo en la muestra.

✓ **Determinación de fósforo con el método espectrofotométrico UV-visible con amarillo molibdoavanadato:**

- Enfriar la muestra digestada, agregar un poco de agua destilada y transferir cuantitativamente a un balón volumétrico de 100ml, usando un filtro whattman, finalmente completar hasta el aforo.
- Tomar 25ml del extracto anterior y depositarlo en un balón volumétrico de 50mL.
- Agregar 10 mL de reactivo de molibdoavanadato de amonio y completar a 50mL con agua destilada.
- Leer la absorbancia a una longitud de onda de 400nm.

Nota: Realizar previamente la lectura de un blanco.

✓ **Determinación de fósforo por el método potenciométrico con nitrato de Lantano:**

- Diluir la muestra digestada con agua destilada la cual debe contener como máximo 30mg de P en un beaker.
- Ajustar el valor de pH hasta 4.2 ± 0.1 con Hidróxido de sodio 0.1M o Ácido sulfúrico 0.1M.
- Agregar 10ml de solución de nitrato de lantano 0.1M.
- Titular nuevamente hasta llegar a $pH 4.2 \pm 0.1$ con hidróxido de sodio 0.01M (anotar el volumen gastado).
 - La medición del pH se debe realizar con la mezcla en constante agitación

Cálculos:

$$1ml \text{ c(NaOH)} = 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \rightarrow 1.5489 \text{ mg P ó } 3.5486 \text{ mg P}_2\text{O}_5 \text{ ó } 4.7486 \text{ mg PO}_4$$

h) Análisis de los resultados

Los resultados de la evaluación de los parámetros de validación y de la determinación de fósforo serán analizados estadísticamente con el paquete “Análisis de datos” de Microsoft Excel y la interpretación de los resultados se hará basados en los criterios de aceptación estadísticos establecidos por las guías de validación aplicables a este estudio.

i) Cálculo del grado de sustitución

Con los resultados obtenidos con ambos métodos se determinará el grado de sustitución como resultado de la reacción de fosfatación que sufren los almidones modificados del tipo E1414.

j) Contraste de los resultados de evaluación de los parámetros de validación de ambos métodos analíticos.

Basándose en los resultados de la validación y en los resultados de la cantidad de fósforo determinada en la muestra, se realizarán comparaciones estadísticas y se harán interpretaciones que reflejen los pro y contras de ambos métodos y su viabilidad para ser usados para los análisis de control de calidad.

k) Análisis de costos.

Se realizará un análisis de costo con asesoría de profesionales en la materia, que considerará únicamente los reactivos, insumos, cristalería, equipos, materiales plásticos,

metálicos y costos por día. Pero no tomara en cuenta gastos de salario del personal, infraestructura, luz, agua u otros impuestos. Por los que el análisis de costo es **preliminar**.

I) Conclusiones.

Se realizará un comentario final para proporcionar información respecto a la viabilidad del método potenciométrico con nitrato de Lantano como método alternativo al método espectrofotométrico del amarillo molibdovanadato. Esta conclusión incluirá términos de costo, aptitud analítica y confiabilidad de los resultados.

IV.8 Tratamiento de los datos.

El tratamiento de los datos obtenidos en este estudio se realizará usando el paquete análisis de datos del programa Microsoft Excel y la interpretación de los resultados se harán basados en los criterios de aceptación estadísticos establecidos por las guías de validación aplicables a este estudio.

IV.9 Operacionalización de las variables.

Para este estudio se consideran las siguientes variables

Tabla 3. Operacionalización de las variables.

Variable	Definición	Escala de medición	Indicadores
Concentración de fósforo en almidón E1414	<i>Es la cantidad de fósforo presente en el almidón E1414 como resultado de la reacción de fosfatación.</i>	Cuantitativa	<i>ppm de fósforo</i>
Métodos de análisis	<i>Son los dos procedimientos establecidos para la determinación de fósforo.</i>	Cuantitativa	<i>Evaluación de la linealidad, exactitud, repetibilidad, precisión intermedia, límite de detección y límite de cuantificación.</i>

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

V.1 Caracterización del fosfato dialmidón acetilado E1414.

Se realizó la caracterización de la muestra, para garantizar que cumpla con las especificaciones establecidas para los almidones de la familia E1414, (es decir modificados por fosfatación y acetilación) y con los parámetros fisicoquímicos requeridos. A continuación, se presentan los resultados obtenidos y el rango de aceptabilidad:

Tabla 4. Parámetros fisicoquímicos del almidón E1414.

pH (5.7)	Humedad (12-14)	Color (A-B)	Viscosidad Brookfield (840-1500mPa.s)	%Ceniza (0-0.12)
5.20	13.42	A	1490 mPa.s	0.107%

Figura 3. Gráfica de Viscosidad Brabender.

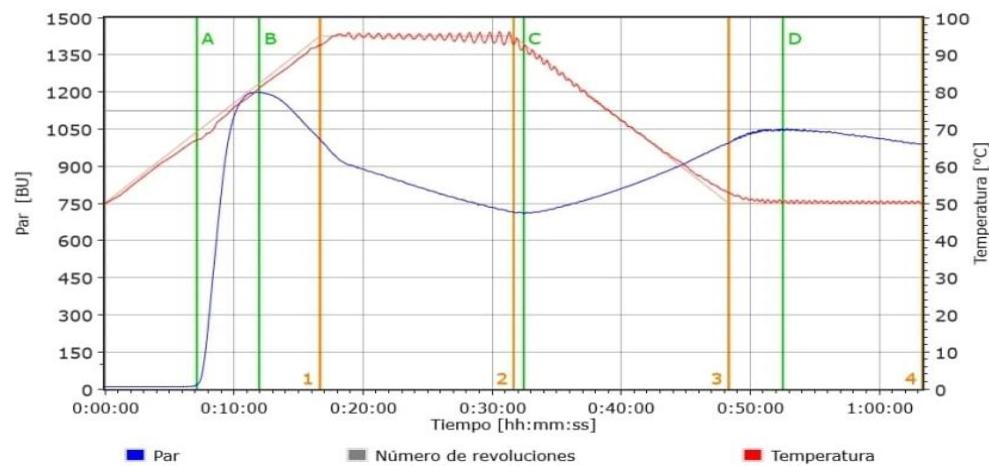


Figura 4. Resultados de Viscosidad Brabender.

Punto	Tiempo [hh:mm:ss]	Par [BU]	Temperatura [°C]	Descripción
A	00:07:08	16	67,1	Comienzo de la gelatinización
B	00:11:57	1198	81	Viscosidad máxima caliente
C	00:32:27	706	92,4	Viscosidad mínima frío
D	00:52:32	1052	50	Viscosidad máxima frío
1	00:16:40	1009	92,5	Inicio del tiempo de espera
2	00:31:40	714	92,8	Inicio del tiempo de refrigeración
3	00:48:20	992	52,8	Final del tiempo de refrigeración
4	01:03:20	986	50,2	Fin de la medición

Todos los parámetros fisicoquímicos analizados en esta muestra de almidón modificado E1414 están dentro del rango permitido de calidad sugeridos por la FAO y utilizados internacionalmente, además el análisis de viscosidades Brookfield y Brabender, confirman que no es almidón nativo, sino un almidón modificado por fosfatación y acetilación.

V.2 Evaluación de la repetibilidad y precisión intermedia Instrumental con el método espectrofotométrico UV-visible con amarillo molibdovanadato.

Para la evaluación de la precisión instrumental se evaluaron la repetibilidad y precisión intermedia, realizando lecturas de un estándar de 15 ppm de fósforo por dos días y por dos analistas diferentes. A continuación, se presentan los resultados:

Tabla 5. Resultados de la evaluación para la repetibilidad y precisión intermedia instrumental del método espectrofotométrico.

Repetibilidad y Precisión intermedia instrumental del método espectrofotométrico UV-visible con amarillo molibdovanadato.				
Réplicas	Dia 1		Dia 2	
	Analista 1	Analista 2	Analista 1	Analista 2
1	14.48	14.65	14.77	14.95
2	14.36	14.51	14.32	14.95
3	14.68	14.54	14.35	14.75
4	14.59	14.68	14.85	14.85
5	14.70	14.68	14.79	14.81
6	14.55	14.55	14.83	14.83
7	14.7	14.60	14.73	14.9
8	14.63	14.57	14.82	14.75
9	14.59	14.68	14.95	14.75
10	14.55	14.55	14.85	14.82
Promedio	14.58	14.60	14.73	14.84
Desviación estándar	0.106	0.066	0.214	0.077
%CV	0.73	0.45	1.45	0.52

El %CV de los resultados, tanto para los datos correspondientes a la repetibilidad como la precisión intermedia no debe ser mayor de 5%. Este se calcula como:

$$\%CV = \frac{\text{Desviación estàndar}}{\text{Promedio}} \times 100$$

Para evaluar la repetibilidad se calculó el %CV de los resultados obtenidos por cada analista en cada uno de los días, obteniéndose en todos los casos valores menores al 5% (0.73%, 0.45%, 1.45%, 0.52%), por lo que los resultados presentan buena repetibilidad.

Para la precisión intermedia se calculó el %CV para todos los datos obtenidos en los distintos días y por distintos analistas.

Promedio de todos los datos	14.69
Desviación estàndar de todos los datos	0.162
Coeficiente de variación de la precisión intermedia	1.10%

Como el %CV de la precisión intermedia, es menor al 5% (1.10%), se infiere que los resultados son repetibles entre analistas y en distintos días.

Al aplicar el análisis de varianza de los resultados obtenidos por ambos analistas, se realizó la prueba de Fisher, en cuyo caso, el valor experimental de F debe ser menor que el valor crítico.

Tabla 6. Prueba de Fisher para comparar varianzas.

Prueba de Fisher para comparar varianzas		
Analistas	Analista 1	Analista 2
Media	14.65	14.72
Varianza	0.032	0.019
Número de replicas	20	20
Grados de libertad	19	19
Fcal	1.672	
Ftab	2.168	

La ecuación utilizada para determinar F_{cal} es la siguiente:

$$F_C = \frac{S_A^2}{S_B^2}$$

Debido a que el valor F_{cal} obtenido es menor a F_{tab} , las varianzas entre analista son estadísticamente iguales.

Finalmente, se aplicó la prueba t de student para comparar medias y determinar si existen probabilidades de error sistemático.

Debido a que según los resultados del test de Fisher las varianzas no se diferencian significativamente, la ecuación para determinar t_{cal} es la siguiente:

$$t_{cal} = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{S_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

Para resolver la ecuación anterior es necesario calcular previamente el valor de S_p , esto se hace con la siguiente ecuación:

$$S_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Tabla 7. Prueba t de student para comparación de medias.

Prueba t de student para comparación de medias		
Analista	Analista 1	Analista 2
Media	14.65	14.72
Varianza	0.0324	0.0194
# Réplicas	20	20
Varianza agrupada (Sp)	0.0259	
Grados de Libertad	38	
t cal	1.257	
t crítico (dos colas)	2.024	

El valor de t_{cal} (1.257) es menor al valor crítico (2.024), por lo que las medias de los dos conjuntos de resultados no se diferencian significativamente, por lo tanto, no hay probabilidades de presencia de error sistemático.

Por las deducciones anteriores se concluye que los resultados presentan buena repetibilidad y precisión intermedia.

V.3 Evaluación de la repetibilidad y precisión intermedia del método espectrofotométrico UV-visible con amarillo molibdovanadato.

Para la evaluación de la precisión del método se determinaron la repetibilidad y precisión intermedia, realizando lecturas de la muestra de almidón modificado E1414 por dos días y por dos analistas diferentes.

Tabla 8. Evaluación de la Repetibilidad y PI del método por espectrofotometría.

Repetibilidad y precisión intermedia (PI) del método espectrofotométrico UV-visible con amarillo molibdovanadato.				
Réplicas	Día 1		Día 2	
	Analista 1	Analista 2	Analista 1	Analista 2
1	5.03	5.16	5.16	5.21
2	5.16	5.29	5.25	5.29
3	5.13	5.00	5.21	5.18
4	5.08	5.11	5.22	5.03
5	5.39	5.00	5.27	5.06
6	5.04	5.29	5.26	5.30
7	5.51	5.17	5.19	5.17
8	5.15	5.20	5.05	5.19
9	5.37	5.18	5.26	5.35
10	5.52	5.07	5.21	5.18
<i>Promedio</i>	5.24	5.14	5.21	5.19
<i>Desviación estándar</i>	0.192	0.103	0.065	0.102
<i>%CV</i>	3.67	2.01	1.24	1.97

El %CV de los resultados, tanto para los datos correspondientes a la repetibilidad como la precisión intermedia no debe ser mayor de 5%. Este se calcula como:

$$\%CV = \frac{\text{Desviación estándar}}{\text{Promedio}} \times 100$$

Para evaluar la repetibilidad se calculó el %CV de los resultados obtenidos por cada analista en cada uno de los días, obteniéndose en todos los casos valores menores al 5% (3.67%, 2.01%, 1.24%, 1.97%), por lo que los resultados presentan buena repetibilidad.

Para la precisión intermedia se calculó el %CV para todos los datos obtenidos en los distintos días y por distintos analistas.

Promedio de todos los datos	5.20
Desviación estándar de todos los datos	0.124
Coeficiente de variación de la precisión intermedia	2.4%

Como el %CV de la precisión intermedia, es menor al 5% (2.4%), se infiere que los resultados son repetibles entre analistas y en distintos días, usando la muestra de almidón modificado E1414.

Al comparar las varianzas de los resultados obtenidos por ambos analistas, se aplicó el criterio de Fisher, en cuyo caso, el valor experimental de F debe ser menor que el valor crítico.

Tabla 9. Prueba de Fisher para comparar varianzas (Evaluación del método).

Prueba de Fisher para comparar varianzas		
Analistas	Analista 1	Analista 2
Media	5.22	5.17
Varianza	0.0196	0.0107
Número de replicas	20	20
Grados de libertad	19	19
<i>Fcal</i>	1.839	
<i>Ftab</i>	2.168	

La ecuación utilizada para determinar F_{cal} es:

$$F_C = \frac{S_A^2}{S_B^2}$$

Debido a que el valor F_{cal} obtenido es menor a F_{tab} , las varianzas entre analistas son estadísticamente iguales y los resultados de cada analista son repetibles, usando la muestra de almidón modificado E1414.

Finalmente se aplicó la prueba t de student para comparar medias y determinar si existen probabilidades de error sistemático.

Tabla 10. Prueba t de student (Evaluación del método espectrofotométrico).

Prueba t de student para comparación de medias		
Analista	Analista 1	Analista 2
Media	5.22	5.17
Varianza	0.0197	0.0107
# Réplicas	20	20
Varianza agrupada (Sp)	0.0152	
Grados de Libertad	38	
t cal	1.347	
t crítico (dos colas)	2.024	

Obteniendo que el valor de t_{cal} es menor al valor crítico, las medias de los dos conjuntos de resultados no tienen diferencia significativa, es decir, no hay posibilidades de presencia de error sistemático.

Por los resultados anteriores, se deduce que los datos presentan buena repetibilidad y precisión intermedia utilizando la muestra de almidón modificado E1414. Esto demuestra que utilizando tanto los estándares como la misma muestra de almidón modificado (E1414), no hay diferencias significativas en los resultados de ambos durante el estudio presentado.

V.4 Evaluación de la exactitud del método espectrofotométrico UV-visible con amarillo molibdoavanadato.

La evaluación práctica de la exactitud se fundamenta en la comparación de la media de los resultados de un método con relación a valores conocidos, es decir, la exactitud se determina contra un valor de referencia.

Para evaluar la exactitud se realizaron 10 lecturas de un estándar de 15ppm. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Tabla 11. Evaluación de la exactitud del método espectrofotométrico.

Evaluación de la exactitud				
Réplicas	15ppm	Sesgo	%E	%Veracidad
1	15.00	0.00	0.00	100.00
2	14.98	-0.02	-0.13	100.13
3	15.02	0.02	0.13	99.87
4	15.02	0.02	0.13	99.87
5	15.01	0.01	0.07	99.93
6	15.02	0.02	0.13	99.87
7	15.01	0.01	0.07	99.93
8	15.07	0.07	0.47	99.53
9	14.99	-0.01	-0.07	100.07
10	15.00	0.00	0.00	100.00
<i>Promedio</i>	15.01	0.01	0.08	99.92
<i>Desviación estándar</i>	0.0244			

Se calculó el sesgo como la diferencia del promedio de los datos obtenido menos el valor de referencia, también se estimó el %E y el %Veracidad.

$$\text{Sesgo} = X_i - \mu$$

$$\%E = (X_i - \mu) / \mu \times 100$$

$$\%Veracidad = 100 - \%E$$

También se realizó un contraste estadístico para comparar el valor medio con el valor conocido, para esto se realizó el test de student, usando la siguiente ecuación:

$$t_{cal} = \frac{\bar{X} - \mu_0}{S / \sqrt{n}}$$

Tabla 12. Test de student.

<i>t de student.</i>	1.55
<i>t critico (dos colas)</i>	2.26

Debido a que $t_{exp} < t_{tab}$, el método analítico desarrollado tiene la exactitud requerida, y ambos valores no son estadísticamente diferentes y que no existe un error sistemático por defecto o por exceso que en valor absoluto.

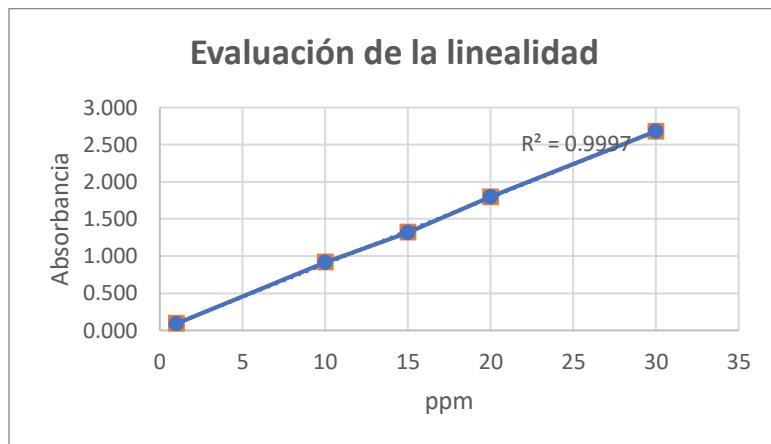
V.5 Evaluación de la linealidad del método espectrofotométrico UV-visible con amarillo molibdoavanadato.

Para la evaluación de la linealidad se prepararon 5 soluciones del estándar de fósforo a concentraciones distintas, realizando lecturas de cada uno por triplicado. Los resultados fueron:

Tabla 13. Resultados de la evaluación para la linealidad del método espectrofotométrico.

Evaluación de la linealidad del método espectrofotométrico UV-visible con amarillo molibdoavanadato.					
Concentraciones (X)	1ppm	10ppm	15ppm	20ppm	30ppm
1	0.091	0.915	1.317	1.794	2.680
2	0.091	0.915	1.317	1.794	2.682
3	0.091	0.915	1.310	1.796	2.683
<i>Promedio (Y)</i>	0.091	0.915	1.315	1.795	2.682

Gráfica 1. Linealidad del método espectrofotométrico.



Se realizó el análisis de regresión lineal al promedio de los datos versus las concentraciones:

Tabla 14. Resultado del análisis de regresión lineal del método espectrofotométrico.

Resultado del análisis de regresión lineal	
Coeficiente de determinación R^2	0.99969
Pendiente	0.08920
Intercepto	0.00372
Desviación residual	0.01955
Desviación de la pendiente	0.00090
Desviación del intercepto	0.01626

Debido a que el valor de coeficiente de determinación R^2 (0.99969) es mayor a 0.995, se puede decir que existe una buena correlación lineal entre la concentración de fósforo y la absorbancia obtenida.

V.6 Test de linealidad para el método espectrofotométrico UV-visible con amarillo molibdovanadato.

Para la evaluación del test de linealidad, se organizan los valores de interés, en la siguiente tabla.

Tabla 15. Datos de para la evaluación de la linealidad.

Concentración (X)	1ppm	10ppm	15ppm	20ppm	30ppm
Promedio de absorbancia (Y)	0.091	0.915	1.315	1.795	2.682

Luego se establece la hipótesis nula (H_0) y la hipótesis alternativa (H_a):

H_0 : No existe relación lineal entre los valores X e Y.

H_a : Existe relación lineal entre X e Y.

Se calcula t_{cal} , con la siguiente fórmula.

$$t_{cal} = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

Dónde:

r = Coeficiente de correlación múltiple.

r^2 = Coeficiente de determinación.

n = número de datos.

Tabla 16. Resultados del test de Linealidad para el método espectrofotométrico.

t_{cal}	103.054
t_{tab}	3.182
Criterio: $t_{cal} > t_{tab}$ se acepta H_a	

Ya que el valor de $t_{cal} > t_{tab}$ el promedio de las absorbancias y las concentraciones presentan buena linealidad.

V.7 Evaluación del límite de detección y cuantificación del método espectrofotométrico UV-visible con amarillo molibdovanadato.

Para la evaluación del límite de detección y límite de cuantificación se realizó la lectura de un blanco y de un estándar de 1ppm 5 veces, se calcularon el LD Y LC con las siguientes ecuaciones:

$$LD = \frac{3.29 \times Sa \times C_E}{Y_A}$$

$$LC = \frac{10 \times Sa \times C_E}{Y_A}$$

Tabla 17. Evaluación del LD y LC del método espectrofotométrico.

Evaluación del límite de detección y límite de cuantificación del método espectrofotométrico UV-visible con amarillo molibdovanadato			
Réplicas	Lectura del Blanco	Lectura del estándar menos la lectura del blanco	Concentración del estándar ppm
1	0.105	0.093	1.04
2	0.105	0.084	0.94
3	0.110	0.096	1.07
4	0.101	0.108	1.02
5	0.105	0.093	1.04
Promedio de las absorbancias	0.105	0.095	1.02
Desviación estándar del blanco	0.0032		
Límite de detección (ppm)	0.11		
Límite de cuantificación (ppm)	0.34		

El límite de cuantificación indica que, se obtendrán valores razonablemente confiables por encima de 0.337ppm al usar este método. Ambos límites son fundamentales para

garantizar la veracidad del análisis y la validez de los resultados obtenidos en los experimentos de espectrofotometría con amarillo molibdovanadato.

MÉTODO POTENCIOMÉTRICO CON NITRATO DE LANTANO.

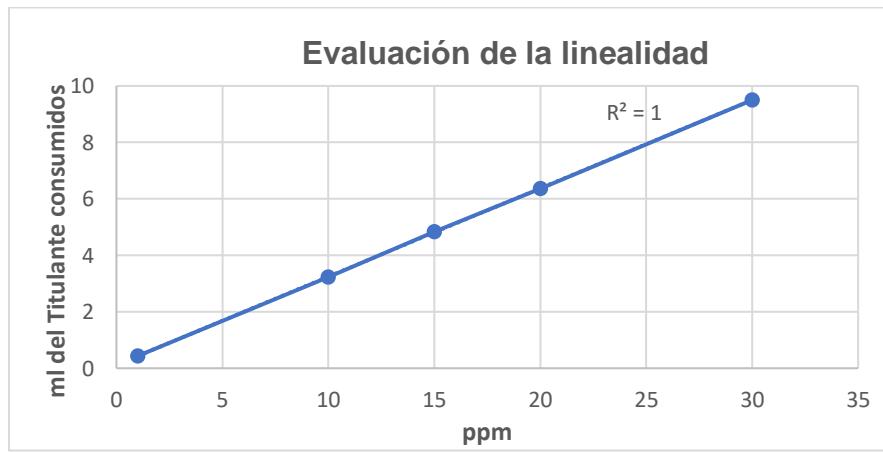
V.8 Evaluación de la linealidad del método potenciométrico con nitrato de lantano.

Para determinar la linealidad con el método potenciométrico, se prepararon 5 soluciones del estándar de fósforo a diferentes concentraciones, y se realizó la titulación por triplicado obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 18. Evaluación de la linealidad del método potenciométrico.

Evaluación para la linealidad del método potenciométrico con nitrato de lantano					
Concentraciones (X)	1ppm	10ppm	15ppm	20ppm	30ppm
1	0.4 ml	3.2 ml	4.8 ml	6.4 ml	9.4 ml
2	0.4 ml	3.3 ml	4.9 ml	6.3 ml	9.5 ml
3	0.5 ml	3.2 ml	4.8 ml	6.4 ml	9.6 ml
Promedio (Y)	0.43 ml	3.23 ml	4.83 ml	6.37 ml	9.5 ml

Gràfica 2. Linealidad del método potenciométrico.



Se realizó el análisis de regresión lineal entre el promedio de los datos versus las concentraciones, dando los siguientes resultados:

Tabla 19. Resultados de regresión lineal del método potenciométrico.

Resultado del análisis de regresión lineal	
Coeficiente de determinación R^2	0.999983
Pendiente	3.1977
Intercepto	-0.3836
Desviación residual	0.0509
Desviación de la pendiente	0.0075
Desviación del intercepto	0.0431

Al obtener el valor de R^2 (0.999983), el cual es mayor al 0.995, se concluye que hay una buena correlación lineal entre las concentraciones de fósforo y los volúmenes gastados en la titulación.

V.9 Test de linealidad para el método de nitrato de lantano.

Para la evaluación del test de linealidad, se organizaron los valores de interés, en la siguiente tabla.

Tabla 20. Valores de la evaluación de la linealidad.

Concentración (X)	1ppm	10ppm	15ppm	20ppm	30ppm
Promedio de volumen gastado (Y)	0.43 ml	3.23 ml	4.83 ml	6.37 ml	9.5 ml

Luego se establece la hipótesis nula (H_0) y la hipótesis alternativa (H_a):

H_0 : No existe relación lineal entre los valores X e Y.

H_a : Existe relación lineal entre X e Y.

Se calcula t_{cal} , con la siguiente fórmula.

$$t_{cal} = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

Dónde:

r = Coeficiente de correlación múltiple.

r^2 = Coeficiente de determinación.

n= número de datos.

Tabla 21. Resultados del test de linealidad para el método potenciométrico.

t_{cal}	425.532
t_{tab}	3.182
Criterio: $t_{cal} > t_{tab}$ se acepta H_a	

Ya que el valor de $t_{cal} > t_{tab}$ el promedio de los volúmenes de titulante consumidos y las concentraciones presentan buena linealidad.

V.10 Evaluación de la repetibilidad y precisión intermedia instrumental del método potenciométrico con nitrato de lantano.

Para la determinación de la precisión instrumental del método potenciométrico con nitrato de lantano, se evaluó la repetibilidad y precisión intermedia, realizando lecturas de un estándar de 15 ppm de fósforo por dos días y por dos analistas diferentes

Tabla 22. Evaluación de la Repetibilidad y PI instrumental del método potenciométrico.

Repetibilidad y Precisión Intermedia instrumental del método potenciométrico con nitrato de lantano.					
Réplicas	Día 1		Día 2		
	Analista 1	Analista 2	Analista 1	Analista 2	
1	14.99	14.99	14.99	14.99	14.99
2	14.67	14.99	14.67	14.99	14.99
3	14.67	14.99	14.67	14.99	14.99
4	14.99	14.67	14.99	14.99	14.99
5	14.67	14.99	14.67	14.99	14.99
6	14.67	14.99	14.99	14.99	14.67
7	14.99	14.67	14.99	14.67	14.67
8	14.67	14.99	14.99	14.99	14.99
9	14.99	14.99	14.99	14.99	14.67

10	14.99	14.67	14.99	14.99
Promedio	14.83	14.89	14.89	14.89
Desviación estándar	0.159	0.146	0.146	0.146
%CV	1.08	0.98	0.98	0.98

El %CV de los resultados, tanto para los datos correspondientes a la repetibilidad como la precisión intermedia no debe ser mayor de 5%. Este se calcula como:

$$\%CV = \frac{\text{Desviación estándar}}{\text{Promedio}} \times 100$$

Para evaluar la repetibilidad se calculó el %CV de los resultados obtenidos por cada analista en cada uno de los días, obteniéndose en todos los casos valores menores al 5% (1.08%, 0.98%, 0.98%, 0.98%), por lo que los resultados presentan buena repetibilidad.

Para la precisión intermedia se calculó el %CV para todos los datos obtenidos en los distintos días y por distintos analistas.

Promedio de todos los datos	14.88
Desviación estándar de todos los datos	0.154
Coeficiente de variación de la precisión intermedia	1.04%

Como el %CV de la precisión intermedia, es menor al 5% (1.04%), se infiere que los resultados son repetibles entre analistas y en distintos días.

Al aplicar el análisis de varianza en la evaluación de la repetibilidad intermedia se aplicó el criterio de Fisher, en cuyo caso, el valor experimental de F debe ser menor que el valor crítico.

Tabla 23. Prueba de Fisher para la varianza instrumental del método potenciométrico.

Prueba de Fisher para comparar varianzas		
Analistas	Analista 1	Analista 2
Media	14.87	14.89
Varianza	0.026	0.023
Nº replicas	20	20
Grados de libertad	19	19
F _{cal}	1.143	
F _{tab}	2.168	

Con los resultados se concluye que el valor F_{cal} es menor a F_{tab} , es decir las varianzas entre analistas son estadísticamente iguales y los resultados de cada analista son repetibles entre días.

Finalmente se aplicó la prueba t de student para comparar medias y determinar si existen probabilidades de error sistemático.

Tabla 24. Prueba de student para comparación de medias.

Prueba t de student para comparación de medias		
Analista	Analista 1	Analista 2
Media	14.87	14.90
Varianza	0.023	0.023
# Réplicas	20	20
Varianza agrupada (Sp)	0.024	
Grados de Libertad	38	
t cal	0.649	
t crítico (dos colas)	2.024	

El valor de t_{cal} es menor al valor crítico, por lo que las medias de los dos conjuntos de resultados no son significativamente diferentes, es decir, no hay probabilidades de error sistemático. Por las deducciones anteriores se concluye que los resultados presentan buena repetibilidad y precisión intermedia.

V.11 Evaluación de la exactitud del método potenciométrico con nitrato de lantano.

Para evaluar la exactitud se realizaron 10 lecturas de un estándar de 15ppm. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Tabla 25. Resultados de la evaluación de la exactitud del método potenciométrico.

Evaluación de la exactitud del método potenciométrico				
Réplicas	15ppm	Sesgo	%E	%Veracidad
1	14.993	-0.007	-0.0467	99.95
2	14.993	-0.007	-0.0467	99.95
3	14.993	-0.007	-0.0467	99.95
4	14.993	-0.007	-0.0467	99.95
5	14.993	-0.007	-0.0467	99.95
6	14.993	-0.007	-0.0467	99.95
7	14.993	-0.007	-0.0467	99.95
8	14.674	-0.326	-2.1733	97.82
9	14.674	-0.326	-2.1733	97.82
10	14.993	-0.007	-0.0467	99.95
Promedio	14.9292	-0.071	-0.472	99.53
Desviación estándar	0.13450221			

Se calcularon los valores del sesgo, %de error y % de veracidad, y los resultados muestran que la exactitud es estadísticamente correcta.

También se realizó un contraste estadístico para comparar el valor medio con el valor conocido, para esto se realizó el test de student:

Tabla 26. Test de student.

<i>t de student</i>	1.665
<i>t critico (dos colas)</i>	2.262

Debido a que t_{exp} es menor a t_{tab} el método analítico desarrollado tiene la exactitud requerida y ambos valores no son estadísticamente diferentes y que no existe error sistemático.

V.12 Evaluación del límite de detección y cuantificación del método potenciométrico con nitrato de lantano.

Para la evaluación del límite de detección y límite de cuantificación se realizó la titulación potenciométrica de un blanco y de un estándar de 1ppm 5 veces, se calcularon el LD Y LC con las siguientes ecuaciones:

$$LD = \frac{3.29 \times Sa \times C_E}{Y_A}$$

$$LC = \frac{10 \times Sa \times C_E}{Y_A}$$

Tabla 27. Resultados del LD Y LC del método potenciométrico.

Evaluación del límite de detección y límite de cuantificación del método potenciométrico			
Réplicas	Lectura del Blanco	Lectura del estándar menos la lectura del blanco	Concentración del estándar (1ppm)
1	0.100	0.300	0.957
2	0.200	0.400	1.276
3	0.200	0.400	1.276
4	0.150	0.350	1.1165
5	0.100	0.400	1.276
Promedio del volumen gastado	0.150	0.370	1.18
Desviación estándar del blanco	0.05		
CE (1ppm)	1.18		
Lectura del estándar menos la lectura del blanco	0.37		
Límite de detección (ppm)	1.003		
Límite de cuantificación (ppm)	2.074		

El límite de cuantificación indica que, se obtendrán valores razonablemente confiables por encima de 2ppm al usar este método. Ambos límites son fundamentales para garantizar la calidad del análisis y la validez de los resultados obtenidos en los experimentos de potenciometría.

V.13 Evaluación de la repetibilidad y precisión intermedia del método potenciométrico con nitrato de lantano.

Para la evaluación de la precisión del método se determinaron la repetibilidad y precisión intermedia, realizando lecturas de la muestra de almidón modificado E1414 por dos días y por dos analistas diferentes.

Tabla 28. Evaluación de la repetibilidad y PI del método potenciométrico.

Repetibilidad y precisión intermedia del método potenciométrico				
Réplica	Dia 1		Dia 2	
	Analista 1	Analista 2	Analista 1	Analista 2
1	5.902	5.742	5.583	5.423
2	5.742	5.742	5.742	5.583
3	5.902	5.583	5.902	5.742
4	5.583	5.902	5.902	5.742
5	5.902	5.902	5.742	5.583
6	5.742	5.902	5.583	5.742
7	5.583	5.902	5.902	5.902
8	5.902	5.583	5.902	5.583
9	5.902	5.583	5.902	5.902
10	5.583	5.423	5.583	5.902
Promedio	5.7740	5.7262	5.7741	5.7102
S	0.1467	0.1756	0.1466	0.1649
%CV	2.54	3.07	2.54	2.89

El %CV de los resultados, tanto para los datos correspondientes a la repetibilidad como la precisión intermedia no debe ser mayor de 5%. Este se calcula como:

$$\%CV = \frac{\text{Desviación estàndar}}{\text{Promedio}} \times 100$$

Para evaluar la repetibilidad se calculó el %CV de los resultados obtenidos por cada analista en cada uno de los días, obteniéndose en todos los casos valores menores al 5% (2.54%, 3.07%, 2.54%, 2.89%), por lo que los resultados presentan buena repetibilidad.

Para la precisión intermedia se calculó el %CV para todos los datos obtenidos en los distintos días y por distintos analistas.

Promedio de todos los datos	5.75
Desviación estàndar de todos los datos	0.155
Coeficiente de variación de la precisión intermedia	2.70%

Como el %CV de la precisión intermedia, es menor al 5% (2.7%), se infiere que los resultados son repetibles entre analistas y en distintos días.

Al realizar el análisis de varianza en la evaluación de la repetibilidad interdia se aplicó el criterio de Fisher, donde, el valor experimental de F debe ser menor que el valor crítico.

Tabla 29. Test de Fisher para comparación de varianzas.

Prueba de Fisher para comparar varianzas		
Analistas	Analista 1	Analista 2
Media	5.7741	5.7182
Varianza	0.0204	0.0276
Número de replicas	20	20
Grados de libertad	19	19
<i>Fcal</i>	0.7396	
<i>Ftab</i>	2.1683	

Se utilizó la siguiente ecuación:

$$F_C = \frac{S_A^2}{S_B^2}$$

Con los resultados obtenidos donde F_{cal} es menor a F_{tab} , las varianzas entre diferentes analistas son estadísticamente iguales y los resultados de cada analista son repetibles entre días, usando la muestra de almidón modificado E1414.

Finalmente se aplicó la prueba t de student para comparar medias y determinar si existen probabilidades de error sistemático.

Tabla 30. Prueba de student para comparación de medias.

Prueba t de student para comparación de medias		
Analista	Analista 1	Analista 2
Media	5.7741	5.7182
Varianza	0.0204	0.0276
# Réplicas	20	20
Varianza agrupada (Sp)	0.0239	
Grados de Libertad	38	
t cal	1.142	
t crítico (dos colas)	2.02	

Obteniendo que el valor de t_{cal} es menor al valor crítico, las medias de los dos conjuntos de resultados no tienen diferencia significativa, es decir, no hay probabilidades de presencia de error sistemático.

Se concluye que, por todos los resultados anteriores, los datos presentan buena repetibilidad y precisión intermedia cuando se determina la concentración de fósforo en la muestra de E1414 con ambos métodos analíticos empleados. Esto demuestra que utilizando tanto los estándares como la misma muestra de almidón modificado (E1414),

no hay diferencias significativas en los resultados de ambos durante el estudio presentado.

V.14 Determinación de fósforo en la muestra usando el método espectrofotométrico UV-visible con amarillo molibdovanadato.

Tabla 31. Resultados de la determinación de fósforo en almidón E1414 usando el método espectrofotométrico.

Absorbancia	Factor de Dilución	ppm P
0.236	2	5.29
0.230	2	5.15
0.228	2	5.11
0.227	2	5.09
0.230	2	5.15

Para la determinación de fósforo por el método espectrofotométrico con amarillo molibdovanadato se realizó una dilución del extracto, se tomaron 25ml, a los que se le añadió 10ml del desarrollador de color y se aforó posteriormente con agua destilada.

Esta determinación se fundamenta en la Ley de Lambert-Beer, se utilizada para medir la concentración de una sustancia en una solución basándose en la absorción de luz.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

Donde:

- A es la absorbancia (una medida sin unidades).
- ε es el coeficiente de absorvidad molar (con unidades de $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).
- c es la concentración del absorbente (en mol L^{-1}).
- l es la longitud del camino óptico (en cm).

Se realizó una curva de calibración normal en el rango de 1 a 30 ppm de P usando un estándar de fosfato de potasio monobásico anhídrido; Se pudo determinar la concentración de fósforo en la muestra a través de la absorbancia de la luz en este rango

de estudio. Es importante mencionar que, tanto para la CCN como para el análisis de las muestras, se realizó la medición de un blanco.

V.15 Determinación de fósforo en la muestra usando el método potenciométrico con nitrato de lantano.

Tabla 32. Resultados de la determinación de fósforo en almidón E1414 usando el método potenciométrico.

pH inicial	pH ajustado	pH ↓	pH Final	V NaOH	ppm
1.13	4.20	3.77	4.2	3.8	6.06
0.9	4.21	3.74	4.21	3.6	5.74
0.5	4.20	4.08	4.19	3.7	5.90
0.5	4.20	4.08	4.19	3.5	5.58
0.6	4.19	4.08	4.19	3.7	5.90

Para la determinación de fósforo por el método potenciométrico con nitrato de lantano se realizan mediciones del pH inicial, ajustado, posterior a la adición del nitrato de lantano y el pH final.

Para el cálculo de la concentración de fósforo, se parte de la siguiente proporción indicada por el método descrito por Metrohm:

$$1ml \text{ c(NaOH)} = 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \rightarrow 1.5489 \text{ mg P ó } 3.5486 \text{ mg P}_2\text{O}_5 \text{ ó } 4.7486 \text{ mg PO}_4$$

Es decir que para una solución 0.01M (Concentración usada para el titulante), los mg de fósforo por ml consumido serán de 0.1589mg. Es importante tener en cuenta que esta relación se debe hacer con la concentración obtenida en la estandarización y no con el valor teórico.

Por lo tanto, como el volumen de muestra usado en este método fue de 100ml (sin dilución) entonces, la ecuación quedaría como:

$$\text{ppm P} = \frac{Vml \text{ NaOH } 0.01N \times 0.1589}{\text{Volumen de muestra (L)}}$$

V.16 Cálculo para determinar el grado de sustitución.

a) Determinación de % de fósforo usando el método espectrofotométrico.

El promedio de la concentración de fósforo determinado en la muestra usando el método espectrofotométrico fue de: 5.158ppm

Partiendo de que 10000ppm equivale a 1% entonces:

$$\%fósforo = \frac{(5.158 \text{ ppm})(1\%)}{10000 \text{ ppm}}$$

$$\%fósforo = 0.0005158$$

b) Determinación del Grado de sustitución usando el método espectrofotométrico.

$$Ds = \frac{162 \times \left(\frac{\%fósforo}{30.97} \right)}{100 - \left(\frac{29.97}{30.97} \times \%fósforo \right)}$$

$$Ds = \frac{162 \times \left(\frac{0.0005158}{30.97} \right)}{100 - \left(\frac{29.97}{30.97} \times 0.0005158 \right)}$$

$$Ds = \frac{0.002698}{99.999}$$

$$Ds = 0.000026981$$

c) Determinación de % de fósforo con el método potenciométrico:

El promedio de la concentración de fósforo determinado en la muestra usando el método potenciométrico fue de: 5.84ppm

Partiendo de que 10000ppm equivale a 1% entonces:

$$\%fósforo = \frac{(5.84 \text{ ppm})(1\%)}{10000 \text{ ppm}}$$

$$\%fósforo = 0.000584$$

d) Determinación del Grado de sustitución usando el método potenciométrico.

$$Ds = \frac{162 \times \left(\frac{\% \text{fósforo}}{30.97} \right)}{100 - \left(\frac{29.97}{30.97} \times \% \text{fósforo} \right)}$$

$$Ds = \frac{162 \times \left(\frac{0.000584}{30.97} \right)}{100 - \left(\frac{29.97}{30.97} \times 0.000584 \right)}$$

$$Ds = \frac{0.003055}{99.999}$$

$$Ds = 0.00003055$$

Como el valor máximo de fósforo permitido según la FDA (Food and Drug Administration) en el título 21, sección 172.892, es de 0.4%, el valor de DS máximo sería de 0.021, es decir que tanto el método potenciómetro (DS= 0.00003055), como el espectrofotométrico (DS= 0.000026981) nos muestran que el grado de sustitución está dentro de los valores máximos permitidos.

V.17 Análisis de costos para el método espectrofotométrico UV-visible con amarillo molibdoavanadato.

Para determinar el costo por análisis se establecieron los precios de los insumos, instrumentos y equipos necesarios para los análisis, asumiendo un 15% para el Impuesto del valor agregado (IVA) y posteriormente se estimó el costo equivalente por análisis por medio de relaciones matemáticas.

Tabla 33. Costos variables.

Tabla de costos variables						
Método espectrofotométrico por amarillo de molibdovanato.						
Reactivos / Concentración	Presentación		Precio	Precio + IVA		
Ácido nítrico (ml)	1,000	C\$	1,973.18	C\$	2,269.16	
Ácido clorhidrico (ml)	1,000	C\$	1,097.09	C\$	1,261.65	
Acido perclorico al 70%	500	C\$	4,195.40	C\$	4,824.71	
Agua destilada (ml)	20,000	C\$	1,000.00	C\$	1,150.00	
Heptamolibdato de amonio (g)	250	C\$	3,740.00	C\$	4,301.00	
Papel filtro	100	C\$	1,984.66	C\$	2,282.36	
Monovanadato de amonio (g)	100	C\$	3,508.88	C\$	4,035.21	
Guantes	100	C\$	260.86	C\$	299.99	
TOTAL		C\$	17,760.07	C\$	20,424.08	

Nota: El t/c aplicado corresponde a \$1.00=C\$36.65

Tabla de costos variables						
Método espectrofotométrico por amarillo de molibdovanato.						
Cantidad x solución (ml)	Costo x solución preparada	Cantidad requerida x solución (ml)	Cantidad por análisis (ml)	Costo por análisis		
500	C\$ 1,134.58	500	30	C\$	68.07	
125	C\$ 157.71	250	10	C\$	6.31	
250	C\$ 2,412.36	2,000	2.5	C\$	3.02	
20,000	C\$ 1,150.00	20,000	500	C\$	28.75	
40	C\$ 688.16	2,000	0.4	C\$	0.14	
1	C\$ 22.82	1	1	C\$	22.82	
2	C\$ 80.70	2,000	0.02	C\$	0.0008	
1	C\$ 6.90	1	1	C\$	3.00	
C\$ 5,653.23				C\$	132.11	
Costo por análisis en \$				\$	3.60	

Nota: El t/c aplicado corresponde a \$1.00=C\$36.65

Los costos relacionados a reactivos e insumos utilizados por cada análisis son costos variables. Estos se determinaron partiendo del precio + 15% IVA, posteriormente, se estima la cantidad que se necesita para preparar una solución y se calcula el costo por análisis considerando solo la porción de esa solución que se requiere para la obtención

de un resultado usando el método espectrofotométrico con amarillo molibdovanadato, resultando un total de 132.11 córdobas o 3.60 dólares.

Para la determinación de los costos fijos para el método espectrofotométrico, se toma en cuenta 3 categorías, las cuales son: cristalería, instrumentos metálicos/plásticos y equipos.

Primeramente, para los costos relacionados a la cristalería, se consideró únicamente el material utilizado en las cantidades indispensables para obtener 1 resultado, recordando que el costo total se dividió entre 365, que es la cantidad de días que tiene un año (vida útil), y luego entre 8 que es la cantidad máxima de análisis por día, resultando un costo por análisis de 4.68 córdobas o 0.13 dólares.

Tabla 34. Costo de cristalería.

Cristalería ²	Costo fijo (cristalería)				Precio total
	Precio unitario	Precio + IVA			
Balón de aforo de 100ml	C\$ 445.40	C\$ 512.21	C\$		1,024.42
Balón de aforo de 250ml	C\$ 548.01	C\$ 630.21	C\$		630.21
Balón de aforo de 2000ml	C\$ 2,469.91	C\$ 2,840.40	C\$		5,680.79
Balón de aforo de 50ml	C\$ 267.03	C\$ 307.08	C\$		307.08
Embudo	C\$ 100.05	C\$ 115.05	C\$		115.05
Probeta 250ml	C\$ 652.89	C\$ 750.83	C\$		750.83
Pipeta de 25ml	C\$ 810.70	C\$ 932.31	C\$		932.31
Pipeta de 10ml	C\$ 502.42	C\$ 577.79	C\$		577.79
Pipeta de 1ml	C\$ 81.83	C\$ 94.10	C\$		94.10
Beaker 500ml	C\$ 500.00	C\$ 575.00	C\$		575.00
Crisoles	C\$ 439.45	C\$ 505.37	C\$		505.37
5 celdas de vidrio	C\$ 432.00	C\$ 496.80	C\$		2,484.00
Total	C\$ 7,249.69	C\$ 8,337.15	C\$	13,676.95	
Nota: 1. El t/c aplicado corresponde a \$1.00=C\$36.65		Costo por análisis en C\$		C\$ 4.68	
2. Asumimos que la vida útil será de 1 año para la cristalería de vidrio y porcelana		Costo por análisis en \$		\$ 0.13	

Para el análisis del costo fijo debido a los instrumentos metálicos y plásticos, se dividió el precio total entre 3 x 365 que equivale a la vida útil de los instrumentos metálicos y plásticos, resultando un costo por análisis de 3.14 córdobas o 0.09 dólares.

Tabla 35. Costos de Instrumentos metálicos y plásticos.

Costo fijo (Instrumentos Metálicos y plásticos) ¹						
Requerimientos de Instrumentos metálicos	Cantidad	Precio unitario	Precio + IVA		Costo total	
Tamiz 1mm	1	C\$ 254.15	C\$ 292.27	C\$ 292.27		
Espátula	1	C\$ 22.70	C\$ 26.10	C\$ 26.10		
Pinza para crisoles	1	C\$ 330.32	C\$ 379.87	C\$ 379.87		
Bombilla de pipeteo ²	6	C\$ 397.80	C\$ 457.47	C\$ 2,744.82		
Total		C\$ 1,004.97	C\$ 1,155.71	C\$ 3,443.06		

Nota: 1. Asumimos 3 años de vida útil para los instrumentos metálicos.

2. Se asume que en 3 años se requieren cambiar al menos 2 veces al año.

3. El t/c aplicado corresponde a \$1.00=C\$36.65

Por último, en la categoría de costos fijos, se tiene el costo total de todos los equipos que es de 1,156,910.35 cérdobas, que se dividió entre 365 x 5 que equivale a la vida útil de los equipos (que es de 5 años) y ese resultado se divide entre la cantidad máxima de análisis que se pueden hacer al día que son 8 (Condicionada a la capacidad máxima de la mufla), obteniendo un costo por análisis de 79.24 cérdobas o 2.16 dólares.

Tabla 36. Costo de Equipos.

Costo fijo (Equipos)						
Tipo de equipo	Cantidad	Costo unitario	Costo + IVA		Costo total	
Balanza analítica. Sartorius	1	C\$ 80,000.00	C\$ 92,000.00	C\$ 92,000.00		
Balanza semianalítica. OHAUS SPX2202.	1	C\$ 8,744.88	C\$ 10,056.61	C\$ 10,056.61		
Desecador. PYREX y Fisherbrand, 5.8L	1	C\$ 18,360.85	C\$ 21,114.98	C\$ 21,114.98		
Espectrofotómetro UV-Visible.						
Thermo SCIENTIFIC Genesys 10s.	1	C\$ 622,578.80	C\$ 715,965.62	C\$ 715,965.62		
Mufla Heraeus.	1	C\$ 27,525.00	C\$ 31,653.75	C\$ 31,653.75		
Horno BIOBASE	1	C\$ 104,395.20	C\$ 120,054.48	C\$ 120,054.48		
Plancha de calentamiento	1	C\$ 17,799.50	C\$ 20,469.43	C\$ 20,469.43		
Procesadora	1	C\$ 980.00	C\$ 1,127.00	C\$ 1,127.00		
Agitador magnético	1	C\$ 125,479.46	C\$ 144,301.38	C\$ 144,301.38		
Termómetro	1	C\$ 145.31	C\$ 167.11	C\$ 167.11		
TOTAL		C\$ 1,006,009.00	C\$ 1,156,910.35	C\$ 1,156,910.35		

Nota: 1. El t/c aplicado corresponde a \$1.00=C\$36.65

2. Valor de vida estimados para los equipos son 5 años, con previo cuidado y mantenimiento preventivo

3. El t/c aplicado corresponde a \$1.00=C\$36.65

A continuación, se observa la tabla de costos por día, estos hacen referencia a los insumos que se necesitan al menos una vez al día, pero no por cada análisis, el precio total se divide entre la cantidad máxima de análisis que se realizan al día que son 8, obteniéndose un costo por análisis de 3.81 córdobas o 0.10 dólares.

Tabla 37. Costos por día.

Tabla de costos por día					
Tabla de costos por día / Concentración	Cantidad	Precio	Precio + IVA		
Estándar de fósforo (g) /					
Solución madre de 500ppm de fósforo	500	C\$ 2,789.61	C\$		3,208.05
Agua destilada (ml)	20000	C\$ 1,000.00	C\$		1,150.00
TOTAL		C\$ 3,789.61	C\$		4,358.05

Tabla de costos por día						
Cantidad por solución	Costo x Solución	Cantidad requerida x solución (ml)	Cantidad por análisis (ml)	Costo por análisis		
1.0986	C\$ 7.51	500	8	C\$ 0.12		
2730	C\$ 156.98	2730	500	C\$ 28.75		
	C\$ 164.49			C\$ 28.87		
		Costo por análisis en C\$		C\$ 3.61		
		Costo por análisis en \$		\$ 0.10		

La siguiente tabla resume todos los costos por análisis, por cada categoría, tanto los costos variables como los costos fijos, obteniendo un total de costo por análisis de 6.08 dólares para el método espectrofotométrico.

Tabla 38. Costo total para el método espectrofotométrico.

Tabla de Costos Total (Costo Fijo + Costo Variable) Espectrofotometría		
Tipo de Costo	Descripción	Costo US \$
Costo Variable	Reactivos	\$ 3.60
	Costos por día	\$ 0.10
Costos fijos	Cristalería	\$ 0.13
	Instrumentos metálicos	\$ 0.09
	Equipos	\$ 2.16
Costo Total por Análisis		6.08

V.18 Análisis de costos para el método Potenciométrico con nitrato de lantano.
 Los costos relacionados a reactivos e insumos utilizados por cada análisis son costos variables. Estos se determinaron al igual que en el método espectrofotométrico, partiendo del precio + 15%IVA, posteriormente se estima la cantidad que se necesita para preparar una solución y se calcula el costo por análisis considerando solo la porción de esa solución que se requiere para la obtención de un resultado usando el método potenciométrico con nitrato de lantano, resultando un total de 170.55 cérdobas o 4.65 dólares.

Tabla 39. Tabla de costos variables.

Tabla de costos variables						
Método Potenciométrico con Nitrato de Lantano						
Reactivos / Concentración	Presentación	Precio		Precio + IVA		
Ácido nítrico (ml) / 14 M	1,000	C\$	1,973.18	C\$		2,269.16
Ácido clorhídrico (ml) / 6 M	1,000	C\$	1,097.09	C\$		1,261.65
Ácido Sulfúrico (ml) / 1 M	1,000	C\$	5,391.84	C\$		6,200.62
Nitrato de lantano (g)	100	C\$	8,606.00	C\$		9,896.90
Hidroxido de sodio (g)	250	C\$	820.89	C\$		944.02
Hidroxido de sodio (g)	-	-	-	-		-
Hidroxido de sodio (g)	-	-	-	-		-
Agua destilada (ml)	20,000	C\$	1,000.00	C\$		1,150.00
Papel filtro (unid)	100	C\$	1,984.66	C\$		2,282.36
Guantes caja	100	C\$	260.86	C\$		299.99
TOTAL		C\$	21,134.52	C\$		24,304.70
Nota: El t/c aplicado corresponde a \$1.00=C\$36.65						

Tabla de costos variables						
Método Potenciométrico con Nitrato de Lantano						
Cantidad x solución (ml)	Costo x solución preparada	Cantidad requerida x solución (ml)	Cantidad por análisis (ml)	Cantidad por análisis (ml)	Costo por análisis	Costo por análisis
500	C\$ 1,134.58	500		31	C\$ 70.34	
125	C\$ 157.71	250		10	C\$ 6.31	
13.88	C\$ 86.06	250		1	C\$ 0.34	
16.24	C\$ 1,607.26	500		10	C\$ 32.15	
20	C\$ 75.52	250		20	C\$ 6.04	
2	C\$ 7.55	500		50	C\$ 0.76	
0.02	C\$ 3.80	500		5	C\$ 0.04	
2730	C\$ 156.98	2730		500	C\$ 28.75	
1	C\$ 22.82	1		1	C\$ 22.82	
1	C\$ 3.00	1		1	C\$ 3.00	
	C\$ 3,255.27			TOTAL	C\$ 170.55	
				Costo por análisis en \$	\$ 4.65	

Para la determinación de los costos fijos de este método potenciométrico, se toma en cuenta 3 categorías, las cuales son: cristalería, instrumentos metálicos y equipos.

Tabla 40. Costo de cristalería.

Costo fijo (cristalería)						
Requerimientos de Cristalería	Cantidad	Precio unitario	Precio + IVA	Costo total		
Pipeta de 25ml (A)	2	C\$ 621.35	C\$ 714.55	C\$	1,429.11	
Pipeta de 10ml (A)	1	C\$ 102.30	C\$ 117.65	C\$	117.65	
Goteros de vidrio	2	C\$ 162.52	C\$ 196.55	C\$	393.10	
Beaker 500ml (A)	1	C\$ 404.78	C\$ 465.50	C\$	465.50	
Crisol	8	C\$ 517.00	C\$ 517.00	C\$	4,136.00	
Embudo de vidrio	1	C\$ 879.52	C\$ 1,011.45	C\$	1,011.45	
Balon de 100ml clase A	1	C\$ 387.61	C\$ 445.75	C\$	445.75	
Bureta 25ml clase A	1	C\$ 4,619.44	C\$ 5,312.36	C\$	5,312.36	
Total		C\$ 7,694.52	C\$ 8,780.80	C\$	13,310.90	
Nota: 1. El t/c aplicado corresponde a \$1.00=C\$36.65				Costo por análisis en C\$		4.56
2. Asumimos que la vida útil será de 1 año para la cristalería de vidrio y porcelana				Costo por análisis en \$		0.12

En la categoría de cristalería, se consideró únicamente el material utilizado con cantidades exactas para la implementación de este método de análisis, resultando un costo fijo por análisis de 26.55 córdobas o 0.72 dólares, recordando que el costo total se dividió entre 365, que es la cantidad de días que tiene un año, y luego entre 8 que equivale a la cantidad máxima de análisis por día.

Tabla 41. Costo de instrumentos metálicos y plásticos.

Costo fijo (Instrumentos Metálicos y Plásticos)						
Requerimientos de Instrumentos metálicos y plásticos	Cantidad	Precio unitario	Precio + IVA	Costo total		
Espátula	1	C\$ 26.70	C\$ 26.70	C\$	26.70	
Clamp	1	C\$ 218.93	C\$ 251.77	C\$	251.77	
Pinza para crisoles	1	C\$ 330.32	C\$ 379.87	C\$	379.87	
Soporte universal	1	C\$ 1,079.00	C\$ 1,240.85	C\$	1,240.85	
Tamiz	1	C\$ 299.00	C\$ 343.85	C\$	343.85	
Bombilla de pipeteo ²	6	C\$ 468.00	C\$ 468.00	C\$	2,808.00	
Total		C\$ 2,421.95	C\$ 2,711.04	C\$	5,051.04	
Nota: 1. Asumimos 3 años de vida útil para los instrumentos metálicos				Costo por análisis en C\$		4.61
2. Se asume que en 3 años se requieren cambiar al menos 2 veces al año.				Costo por análisis en \$		0.13
3. El t/c aplicado corresponde a \$1.00=C\$36.65						

Para el cálculo de los costos fijos relacionados con los instrumentos metálicos y plásticos, se dividió el precio total entre 3×365 que equivale a la vida útil de los instrumentos metálicos y plásticos, resultando un costo por análisis de 4.61 córdobas o 0.13 dólares.

Por último, en la categoría de costos fijos, se tiene el costo total de todos los equipos que es de 911,563.89 córdobas, que se dividió entre 365×5 que equivale a la vida útil de los equipos que son de 5 años y por último ese resultado se divide entre la cantidad máxima de análisis que se pueden hacer al día que son 8, obteniendo un costo por análisis de 62.44 córdobas o 1.70 dólares.

Tabla 42. Costo de los Equipos.

Costo fijo (Equipos)						
Equipo	Cantidad	Precio	Precio + IVA	Precio Total		
Balanza Analítica OHAUS	1	C\$ 75,607.34	C\$ 86,948.44	C\$ 86,948.44		
Horno BIOBASE	1	C\$ 104,395.20	C\$ 120,054.48	C\$ 120,054.48		
Mufla YAMATO	1	C\$ 234,046.01	C\$ 269,152.91	C\$ 269,152.91		
Termómetro	1	C\$ 145.31	C\$ 167.11	C\$ 167.11		
Desecador	1	C\$ 4,168.16	C\$ 4,793.38	C\$ 4,793.38		
Agitador Magnético OHAUS	1	C\$ 125,479.46	C\$ 144,301.38	C\$ 144,301.38		
Procesadora	1	C\$ 980.00	C\$ 1,127.00	C\$ 1,127.00		
pHmetro OHAUS	1	C\$ 30,206.78	C\$ 34,737.80	C\$ 34,737.80		
Detector de humedades OHAUS	1	C\$ 170,456.91	C\$ 196,025.45	C\$ 196,025.45		
Plancha de calentamiento	1	C\$ 17,799.50	C\$ 20,469.43	C\$ 20,469.43		
Balanza semianalítica OHAUS SPX2202	1	C\$ 33,452.00	C\$ 33,786.52	C\$ 33,786.52		
Total		C\$ 796,736.67	C\$ 911,563.89	C\$ 911,563.89		

Nota: 1. Asumimos 5 años de vida útil para los equipos.
2. Valor de vida estimados para los equipos son 5 años, con previo cuidado y mantenimiento preventivo
3. El t/c aplicado corresponde a \$1.00=C\$36.65

Costo por análisis en C\$	C\$ 62.44
Costo por análisis en \$	\$ 1.70

A continuación, se observa la tabla de costos por día, donde se encuentra las soluciones buffer de 4, 7 y 10 para la calibración del pH metro, el estándar de fósforo y agua destilada, el precio total se divide entre la cantidad máxima de análisis que se realizan al día que son 8, esto en base a la capacidad de la mufla que limita los análisis que se pueden realizar por día (asumiendo que solo se cuenta con una mufla), obteniendo un costo por análisis de 14.97 córdobas o 0.41 dólares.

Tabla 43. Tabla de costos por día.

Tabla de costos por día						
Tabla de costos por día	Presentación		Precio		Precio + IVA	
Buffer 4 (ml)	1000	C\$	1,313.52	C\$		1,510.55
Buffer 7 (ml)	1000	C\$	1,042.80	C\$		1,199.22
Buffer 10 (ml)	1000	C\$	2,615.62	C\$		3,007.96
Estándar de fósforo (g) [Solución madre de 500ppm de fósforo]	500	C\$	2,789.61	C\$		3,208.05
Agua destilada (ml)	20000	C\$	1,000.00	C\$		1,150.00
TOTAL		C\$	8,761.55	C\$		10,075.78

Nota: 1. El t/c aplicado corresponde a \$1.00=C\$36.65

2. Se dividen entre 8, debido a que es la maxima cantidad de muestras que se pueden calcinar por dia.

Tabla de costos por día						
Cantidad x solución (ml)	Costo x solución preparada	Cantidad requerida x solución (ml)	Cantidad por análisis (ml)		Costo por análisis	
20	C\$ 30.21	20	20	C\$	30.21	
20	C\$ 23.98	20	20	C\$	23.98	
20	C\$ 60.16	20	20	C\$	60.16	
1.0986	C\$ 7.05	500	8	C\$	0.11	
500	C\$ 28.75	2730	500	C\$	5.27	
	C\$ 150.15			C\$	119.73	
				Costo por análisis en C\$	C\$ 14.97	
				Costo por análisis en \$	\$ 0.41	

En la siguiente tabla se resume los costos variables y fijos, con respecto a cada categoría, resultando que el valor del costo total por análisis equivale a 7.02 dólares.

Tabla 44. Costo por análisis usando el método potenciométrico.

Tabla de Costos Total (Costo Fijo + Costo Variable) Nitrato de Lantano			
Tipo de Costo	Descripción	Costo US \$	
Costo Variable	Reactivos	\$	4.65
	Costos por día	\$	0.41
Costos fijos	Cristalería	\$	0.12
	Instrumentos metálicos y plásticos	\$	0.13
	Equipos	\$	1.70
Costo Total por Análisis		\$	7.02

Tabla 45. Tabla comparativa de los costos de un análisis para la determinación de fósforo en almidón por el método espectrofotométrico con amarillo molibdovanadato y potenciométrico con nitrato de Lantano.

Tabla Comparativa de Costos por Análisis según método			
Tipo de Costo	Descripción	Costo US \$	
		Met. Nitrato de Lantano	Met. Espectrofotometría
Costo Variable	Reactivos	\$ 4.65	\$ 3.60
	Costos por día	\$ 0.41	\$ 0.10
Costos Fijos	Cristalería	\$ 0.12	\$ 0.13
	Instrumentos metálicos y plásticos	\$ 0.13	\$ 0.09
	Equipos	\$ 1.70	\$ 2.16
Costo Total por Análisis		\$ 7.02	\$ 6.08

La tabla comparativa, sirve para una mejor visualización de los costos para ambos métodos que son: espectrofotometría UV-visible con amarillo molibdovanadato y potenciométrico con nitrato de lantano, resultando un mayor costo por análisis el de nitrato de lantano (\$7.02) en comparación con los \$6.08 del método espectrofotométrico; pero hay que tomar en consideración que los equipos, cristalería e instrumentos metálicos y plásticos requeridos en el análisis potenciométrico se encuentran disponibles en casi todos los laboratorios de ensayo, por lo que los costos en esas situaciones serían menores que el espectrofotométrico.

Además, se puede observar que a corto plazo es método potenciométrico es económicamente más rentable, puesto que los equipos son más baratos, pero a largo plazo resulta más caro que el espectrofotométrico puesto que utiliza más reactivos.

V.19 Comparación de los métodos espectrofotométrico con amarillo molibdovanadato y el potenciométrico con nitrato de lantano:

Tabla 46. Comparación del método espectrofotométrico y potenciométrico.

Comparación de los métodos de análisis			
Parámetro	Criterio de aceptabilidad	Espectrofotométrico	Potenciométrico
%CV _r Instrumental	Menor a 5%	0.73%, 0.45%, 1.45%, 0.52%	1.08%, 0.98%, 0.98%, 0.98%
%CV _r método	Menor a 5%	3.67%, 2.01%, 1.24%, 1.97%	2.54%, 3.07%, 2.54%, 2.89%
%CV _{PI} Instrumental	Menor a 5%	1.10%	1.04%
%CV _{PI} método	Menor a 5%	2.40%	2.70%
Test de Fisher Instrumental	F _{cal} < F _{tab}	1.672 < 2.17	1.14 < 2.17
Test de Student Instrumental	T _{cal} < T _{tab}	(-1.257 < 2.024)	(-0.649 < 2.024)
Test de Fisher método	F _{cal} < F _{tab}	1.834 < 2.17	0.74 < 2.17
Test de Student método	T _{cal} < T _{tab}	1.35 < 2.024	1.14 < 2.024
%Veracidad	Mínimo 98%	99.92%	99.53%
%Sesgo	±0.1	0.01	-0.07
%Error	Máximo 2%	0.08%	-0.47%
t de student para una media poblacional	t _{cal} < t _{tab}	1.55 < 2.26	1.66 < 2.26
R ²	R ² > 0.995	0.99969	0.99998
Test de linealidad	T _{cal} > T _{tab}	103.05 > 3.18	425.53 > 3.18
LD	N/A	0.11 ppm	1 ppm
LC	N/A	0.34 ppm	2.07 ppm
Costo	N/A	\$6.08	\$7.02
Concentración de P en la muestra	N/A	5.16 ppm	5.84 ppm

La tabla anterior nos muestra los resultados del análisis estadístico, el análisis de costo y el resultado promedio de las determinaciones de fósforo por ambos métodos de análisis. Primeramente, al comparar los %CV notaremos que todos son relativamente cercanos entre sí, todos menores al 5% máximo permitido; pero también observaremos que los %CV son más altos cuando se utiliza la muestra (%CV del método), sobre todo en el método potenciométrico.

Los resultados de la evaluación del test de Fisher por su parte muestran que existe una menor varianza entre analistas, en los datos obtenidos por el método potenciométrico tanto con estándares como con muestras, pero que el método espectrofotométrico presenta también una buena varianza menor al valor crítico.

Al igual que en la prueba de Fisher, el método potenciométrico presenta una mayor cercanía en las medias de los conjuntos es decir buena repetibilidad entre analistas y días; tanto con estándares como con muestras. El método espectrofotométrico también presenta buena repetibilidad, aunque menor a la del potenciométrico.

Al evaluar la exactitud se compararon la media de 10 mediciones contra un valor de referencia, la prueba t de student revela que el método espectrofotométrico produce resultados más exactos con un alto %Veracidad, bajo %Error y un sesgo muy bajo; al contrastar estos resultados con los obtenidos con el método potenciométrico veremos que no son significativamente mayores, es decir el método potenciométrico también proporciona resultados exactos con bajo error y sesgo, pero levemente inferior a los obtenidos por espectrofotometría.

La linealidad para ambos métodos es muy buena, pero el método potenciométrico resalta con un coeficiente de determinación de 0.99998, sin embargo, el método espectrofotométrico también presenta buena correlación lineal entre las concentraciones y las absorbancias con un R^2 de 0.9997. Los Test de linealidad confirman las conclusiones anteriores con valores superiores al valor crítico ($T_{cal} > T_{tab}$).

Los límites de detección y de cuantificación son menores para el método espectrofotométrico en contraste con el LD y LC del método potenciométrico que son apreciablemente mayores, por lo que este último es adecuado para concentraciones de fósforo mayores a 2ppm.

Respecto a los costos la diferencia entre los dos métodos es de aproximadamente 1 dólar, pero si se analiza las tablas por tipo de costo, se notará que el método potenciométrico sería más barato si se cuenta previamente con equipos básicos de laboratorio, por lo contrario, el método potenciométrico requiere de una gran inversión inicial principalmente por el espectrofotómetro, pero utiliza menos cristalería y menos reactivos; por lo tanto, a largo plazo es más viable, económicamente hablando.

Finalmente se observa que las concentraciones de fósforo determinadas por ambos métodos no son significativamente distintas y que se puede obtener resultados igual de confiables con ambos métodos de análisis.

VI. CONCLUSIONES.

Se compararon los métodos espectrofotométrico UV-visible con amarillo molibdovanadato y potenciométrico con nitrato de lantano, para determinar la concentración de fósforo en almidón de yuca modificado E1414. Para ambos métodos se evaluaron algunos parámetros de validación, concluyendo lo siguiente:

Respecto a la repetibilidad y precisión intermedia instrumental y del método, los %CV fueron menores del 5%, los %CV_r instrumental del método potenciométrico fueron: 1.08%, 0.98%, 0.98% y 0.98%, en cambio los %CV_r del método espectrofotométrico fueron: 0.73% y 0.45%, 1.45% y 0.52%. Por otro lado, los %CV_r del método de análisis en espectrofotometría fueron: 3.67%, 2.01%, 1.24% y 1.97%, en potociometría fueron: 2.54%, 3.07%, 2.54% y 2.89%. Ambos métodos presentaron similar repetibilidad en los datos obtenidos, pero se observa mayor variación cuando se usa la muestra. Los %CV_{PI} instrumental fueron de 1.10% para el método espectrofotométrico y 1.04% para el potenciométrico; en cambio los %CV_{PI} del método fueron 2.40% y 2.70% respectivamente; por lo que los valores obtenidos por el método potenciométrico presentan una mayor variabilidad entre analistas y en distintos días.

Al realizar una comparación de la media de 10 repeticiones contra un valor de referencia, se obtuvo que el método espectrofotométrico, presenta una mejor exactitud con %Veracidad=99.92%, %Error= 0.08% y un sesgo de 0.01 en relación al potenciométrico con nitrato de lantano con %Veracidad=99.53%, %Error= -0.47% y un sesgo de -0.071, Aunque en ambos casos existe una buena exactitud.

Al realizar el análisis de regresión para ambos métodos se obtuvieron valores de R² mayores a 0.999, por un lado, el método potenciométrico sobresale con un R² de 0.999983 (es decir que hay una buena correlación lineal entre las concentraciones de fósforo y el volumen de titulante consumido en la determinación), en comparación al R² 0.99969 del método espectrofotométrico, pero para ambos métodos existe una buena relación lineal.

Al evaluar el límite de cuantificación para ambos métodos, se observa que el LC fue menor para el método espectrofotométrico (0.34ppm) en contraposición a los (2.074ppm) del método potenciométrico, es decir el método espectrofotométrico es más adecuado para concentraciones más bajas.

Al determinar las concentraciones de fósforo en almidón modificado E1414 se obtuvieron concentraciones de 5.16ppm (0.000516%) con DS= 0.000026981, con el método espectrofotométrico; En cambio con el método potenciométrico la concentración fue de 5.84ppm (0.000584%) con DS= 0.00003055, para ambos casos la concentración de fósforo no excede el máximo permitido de fósforo según la FDA (Food and Drug Administration) en el título 21, sección 172.892 (0.4%), ni sobrepasa el valor máximo de DS (0.021), es decir están dentro de los parámetros de calidad establecidos para almidones E1414 modificados por fosfatación y acetilación, grado alimenticio.

Del análisis de costos se dedujo que para un laboratorio con bajos ingresos iniciales pero que cuenta con equipos básicos previamente, el método potenciométrico abarata sus costos a corto plazo, pero que el método espectrofotométrico es más favorable a mayor lapso de tiempo, pero requiere de una gran inversión inicial. Netamente hablando un análisis de fósforo por el método potenciométrico costará \$7.02 contra \$6.08 del método espectrofotométrico, según las estimaciones de este informe.

En síntesis, tanto el método espectrofotométrico con amarillo molibdovanadato como el potenciométrico con nitrato de lantano generan buenos resultados cercanos entre sí; pero que la elección dependerá de la rigurosidad de la determinación, del presupuesto del laboratorio y del enfoque del análisis.

VII. RECOMENDACIONES.

- Aplicar ambos métodos presentados para determinación de fósforo en otros tipos de matrices.
- Dar seguimiento al presente estudio, realizando nuevos análisis para evaluar el comportamiento de las concentraciones de fósforo en la muestra estudiada.
- Realizar una validación completa del método potenciométrico con nitrato de lantano para aportar información alternativa sobre la aplicación en muestras de alimentos.

VIII. BIBLIOGRAFÍAS.

Budevsky, O., Pencheva, L., Russinova, R., & Russeva, E. (1964). *Analytical Chemistry*. Talanta.

Carius, G. L. (1865). *Fresenius Analytical Chemistry*.

Code of federal Regulations. (1981). *Food aditivies Permitted in food for human consumption*. Washington: U.S. government printing office.

FAO . (2007). *Guía tècnica para produccìon y anàlisis de almidon de yuca*. Roma.

FAO. (2007). *Guía técnica para la producción y análisis de almidón de yuca*. Roma: CODEX ALIMENTARIUS.

FAO. (2015). *Especificaciones de los almidones modificados*. Xian, China: CODEX ALIMENTARIUS.

Feilchenfeld, H. (1994). *chemical analysis of organophosphorus compounds, volume 3*.

Feilchenfeld, H. (1994). *Chemical analysis of organophosphorus compounds*. Jerusalem: John Wiley & Sons.

Feilchenfeld, H. (1994). *Chemical analysis of organophosphorus compounds*. jerusalem & sons: John Wiley .

Feilchenfeld, H. (1994). *Chemical analysis of organophosphorus compounds*. jerusalem: John Wiley & Sons.

Firsching, F. (1961). *Analytical Chemistry*.

Fleisher, K., Southworth, B., Hodecker, J., & Tuckerman, M. (1958). *Analytical Chemistry*.

Fogg, A., & Bsebsu, N. (1982). *Analyst*.

Fossas, F. (23 de 3 de 2022). *Cuerpomente*. Obtenido de Cómo evitar un déficit o un exceso de fósforo: https://www.cuerpomente.com/alimentacion/fosforo-deficit_6529

Fuerza y Control. (23 de 6 de 2024). *FYC FUERZA Y CONTROL*. Obtenido de Fósforo: Consecuencias de la deficiencia o del exceso: <https://www.fuerzaycontrol.com/fosforo-funciones-principales-consecuencias-deficiencia-exceso/>

Guía EURACHEM. (2005). *Guía para la validación de métodos y temas relacionados*. México: EURACHEM.

H. Feilchenfeld. (1994). *Chemical analysis of organophosphorus compounds*.

Hamilton, R., & Paschall, E. (1967). *Production and use of starch phosphates*. New York: Academic Press.

Horacek, J. (1962). *Chem. Commun.*

IFAD Y FAO . (2004). *Global cassava market study. Business opportunities for the use of cassava. Proceeding of the validation forum on the global cassava development strategy. volume 6* . Roma: International fund for agricultural development (IFAD), Food and agriculture organization of the United Nations (FAO).

Imanari, T., Tanabe, S., Toida, T., & Kawanishi, T. (1982). *Chromatography*.

Ingrepedia. (26 de 6 de 2024). *Hablemos claro de alimentos*. Obtenido de Hablemos claro de alimentos: <https://ingrepedia.hablemosclaro.org/fosfato-de-dialmidon-acetilado/>

ISO/IEC. (2017). *International Organization for Standardization*. Obtenido de International Organization for Standardization: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso-iec:17025:ed-3:v2:es>

J., K. (2005;13: 307-318). *Thermal Solid State Reactions of Potato Starch with α -Hydroxy Acids*. journal polym environ.

Kapusniak, J. (2005). Thermal solid state reactions of potato starch with hydroxi acids. *Journal Polym Environ*, 307-318.

Khan Academy. (2019). *Khan Academy*. Obtenido de Khan Academy: <https://es.khanacademy.org/science/biology/ecology/biogeochemical-cycles/a/the-phosphorous-cycle>

Kirkbright, G., Smith, A., & West, T. (1967). *Analyst*.

Kirkbright, G., Ward, A., & West, T. (1980). *Analytical Chemistry*.

Kirsten, W. C. (1960). *Mikrochem*.

L. Maric, M. S. (1976). *Microdetermination of phosphorus in organic substances by precipitation as silver phosphate and indirect titration with EDTA*. Obtenido de scienceDirect: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0026265X76901077>

L.G.Wade. (2011). *Química orgánica. Volumen 2*. México: PEARSON EDUCACIÓN.

Land, D., & Edmons, S. (1966). *Mikrochim*.

Lassner, E., Puschel, R., & Scharf R. (1959). *Fresenius Analytical chemistry*.

Laws, E. (1965). *Treatise on Analytical Chemistry*. New York: I. M. Kolthoff and P. J Elving.

León, G., Mendez, D., Rubi, M., Esperella, S., & Herrera, A. (2020). modificacion quimica de almidones. *Revista AVFT.COM*, https://www.revistaavft.com/images/revistas/2020/avft_5_2020/17_modificacion.pdf.

Lj. Maric, M. S. (1976).

Metrohm. (2024). *Potentiometric determination of orthophosphates, metaphosphates and polyphosphates*. Obtenido de Potentiometric determination of orthophosphates, metaphosphates and polyphosphates: https://www.metrohm.com/es_es/applications/application-bulletins/ab-129.html

ONA. (26 de 11 de 2012). Oficina Nacional de Acreditación. Managua, Managua, Nicaragua. Obtenido de Oficina Nacional de Acreditación.

Pérez, N. L. (2012). *Aplicación y comparación de dos métodos espectrofotométricos para la determinación de fósforo en cereales*. León, Nicargua.

Prokopov. (1968). *Mikrochim.*

quimica.es. (2024). *QUIMICA.ES*. Obtenido de Fosforo: <https://www.caracteristicass.de/fosforo/>

Rutenberg, M., & Solarek, D. (1984). *Starch derivates: production and uses*. Orlando: Academic Press.

Selig, W. (1970). *Mikrochim.*

Sims, R. (1951). *Analyst.*

Sims, R. (1961). *Analyst.*

Sjöö, M., & Nilsson, M. (2018). *Starch in Food, Structure, Function and Applications*. Duxford, United Kingdom: Woodhead Publishing.

STARCHEUROPE. (2024). *STARCHEUROPE*. Obtenido de STARCHEUROPE: <https://starch.eu/the-european-starch-industry/>

Takeda, E., Yamamoto, H., Yamanaka-Okumura, H., & Taketani, Y. (2012). Dietary phosphorus in bone health and quality of life. *Sciedirect*, 6.

Ti house. (2024). *el caso de exito de ALCASA: Innovaciòn y sostenibilidad en la producciòn de almidòn de yuca*. Leòn: NOMISPACE.

Vian, A. (1994). *Introduccìon a la quimica industrial*. barcelona, españa.: Revertè.

VIM. (2012). *Vocabulario Internacional de Metrología, Conceptos fundamentales y generales y términos asociados*. España: Centro Español de Metrología.

Wurzburg, O. (1989). *Modified starches Properties an Uses*. New Jersey: CRC Press, Inc. .

Wurzburg, O. (1989). *Modified Starches Properties an Uses*. New Jersey: CRC press, Inc.

Wuzburg, O. (1989). *Modified starches properties an uses*. New Jersey: CRC press, Inc.

IX. ANEXOS.

Figura 5. Soluciones preparadas para la curva de calibración.



Figura 7. Espectrofotómetro UV-visible.

Figura 6. Celdas de vidrio y cuarzo para la lectura en el espectrofotómetro.



Figura 8. Lectura en el espectrofotómetro UV-visible.



Figura 9. Mufla para incineración de la muestra.



Figura 10. Digestión de la muestra.



Figura 11. Filtrado de la muestra.



Figura 12. Muestras preparadas para su posterior lectura en el espectrofotómetro UV-visible.



Figura 13. Lectura de estándares por el método potenciométrico de nitrato de lantano.

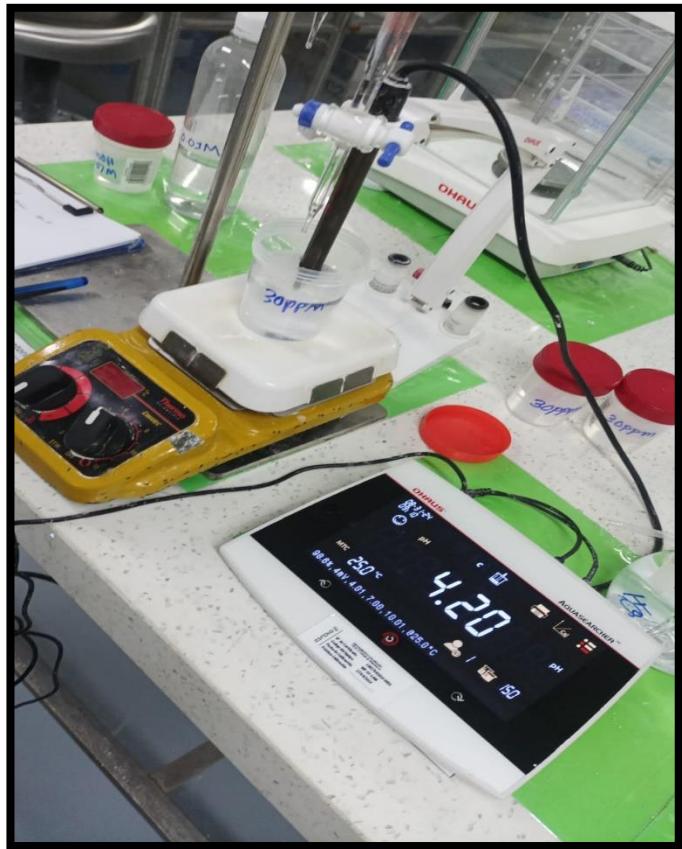


Figura 14. Lectura de las muestras mediante el método potenciométrico de nitrato de lantano.



Figura 15. Humedad de la muestra del E1414.



Figura 16. pH de la muestra de almidón E1414.



Figura 17. Color A del E1414.



Figura 18. Viscosidad Brookfield.

