

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE NICARAGUA, LEÓN
UNAN – LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS Y TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUIMICA



MONOGRAFÍA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
LICENCIATURA EN QUIMICA

Desarrollo de la metodología analítica de determinación de
parámetros de calidad en aceite vegetal de consumo humano y de
tempate para uso como combustible.

Autores: Br. William José Zapata Chavarría
Br. Wilmer Alexis Méndez Lampin

Tutor: Dr. Leonardo Mendoza Blanco
Asesor: MSc. Emilio Escoto

León, 27 de Noviembre del 2014

Agradecimiento:

Deseo expresar mi sincera y profunda gratitud a:

Dios mi creador, por brindarme sabiduría, fortaleza, salud y sobre todo por permitir concluir este trabajo monográfico de manera satisfactoria.

A mis padres, Juan Zapata y María Chavarría, por el apoyo moral y económico, por todo su amor y comprensión, y de esta manera cumplir con las metas y sueños propuestos

A mi hijo, Dominic Zapata por ser fuente de inspiración en momentos difíciles.

Mi esposa, Ana Mora por la motivación brindada a que culminara mi carrera.

Dr. Leonardo Mendoza y Mcs. Emilio López, por su ayuda en la elaboración de este trabajo monográfico y por haberme transmitido sus conocimientos durante estos 5 años.

Agradecimiento:

A Dios, por permitirme culminar satisfactoriamente mi formación profesional y darme siempre la salud.

A mi madre Miriam Lampin por brindarme su amor y apoyo incondicional en todo el transcurso de mi carrera.

A los profesores del departamento de química, por los conocimientos brindados durante nuestra etapa universitaria. A los profesores Jorge cisne, Emilio Escoto, María Auxiliadora Ramírez, Leonardo Mendoza por las asesorías brindadas en el desarrollo de esta investigación. En especial a la profesora Amada Carrasco por ser una persona ejemplar integra en su trabajo que gano mi profunda admiración en toda mi etapa universitaria.

Índice

1. RESUMEN	6
2. INTRODUCCION	7
2.1 Antecedentes	7
2.2 Problemática del estudio	10
2.3 Justificación	11
3. OBJETIVOS	12
3.1 Objetivo general	12
3.2 Objetivos específicos.....	12
4. MARCO TEÓRICO.....	13
4.1 Descripción botánica del tempate	13
4.2 Características generales de la planta de tempate	13
4.3 Usos más conocidos del tempate	14
4.4 Características físicas de la semilla	15
4.5 Humedad de la semilla	16
4.6 Procesos de extracción de Aceite de Tempate	17
4.6.1 Extracción mecánica.....	17
4.6.2 Extracción con disolventes.....	18
4.7 Descripción del proceso de extracción de aceite vegetal.....	19
4.8 Descripción de los residuos después de la extracción y usos de los mismos.....	19
4.9 Descripción del aceite de semilla de tempate.....	20
4.10 Propiedades físicas de aceites.....	21
4.11 Parámetros de calidad del aceite vegetal.....	22
4.12 Propiedades (físico-químicas) de un combustible líquido. (Diésel o biodiesel).....	24
4.13 Validación de métodos analíticos.....	25
4.14 Análisis químico de aceite vegetal	28
4.14.1 Índice de acidez (NMX, 2012).....	28
4.14.2 Índice de saponificación (NMX-F-174-SCFI-2006, 2006).....	29
4.14.3 Índice de peróxidos (NMX, NMX-F-154-1987, 2012)	30
4.15 Medición de la incertidumbre.....	31
4.15.1. Determinación de la incertidumbre expandida	32
4.15.2 Incertidumbre y su nivel de confianza	33

4.15.3 Intervalo de Tolerancia e Incertidumbre de Medida	33
4.15.4 Procedimiento para la Evaluación de la Incertidumbre	33
4.16 Diagramas de causa y efecto. Diagrama de Ishikawa	34
4.17 Calibración de material volumétrico	34
4.18 Incertidumbre en mediciones de masa y volumen	34
4.19 incertidumbre de balanza analítica	35
5. METODOLOGÍA.....	37
5.1 Equipos y reactivos.....	37
5.2 Estandarización de soluciones valorantes.....	38
5.2.1 Estandarización de solución de NaOH	38
5.2.2 Estandarización de solución de tiosulfato de sodio	38
5.2.3 Estandarización de solución de ácido clorhídrico	38
5.3 Preparación de soluciones	39
5.3.1 Índice de acidez (NMX, NMX-F-101-SCFI-2012, 2012)	39
5.3.2 Índice de peróxidos (NMX, NMX-F-154-1987, 2012)	39
5.3.3 Índice de saponificación (NMX-F-174-SCFI-2006, 2006).....	39
5.4 PREPARACIÓN DE MUESTRA (ACEITE DE TEMPATE).....	40
5.5 PROCEDIMIENTO DE CALIBRACIÓN DE MATERIAL VOLUMÉTRICO	40
5.5.1 Calibración de pipeta volumétrica de 10 ml	40
5.5.2 Verificación de la calibración de la bureta	41
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	43
Verificación de la calibración de materiales volumétricos.....	43
6.1 Verificación de la calibración de la balanza analítica	43
6.2 Bureta volumétrica PYREX de 50 ml.....	45
6.3 ESTANDARIZACIONES DE SOLUCIONES VALORANTES	47
Estandarización de NaOH 0.5 N	47
Estandarización de HCl 0.5 N	48
6.4 Determinación de índices de acidez, peróxidos y saponificación en muestras de aceite de tempate.....	48
6.4.1 Resultados de Índice de acidez en muestra de aceite de tempate.....	48
6.5 Resultados de Índice de peróxidos en muestra de aceite de tempate.....	50
6.6 Resultados de Índice de saponificación en muestra de aceite de tempate.....	51
6.7 Análisis de parámetros de validación (repetibilidad) de la Determinación de índices de acidez, peróxidos y saponificación en muestras de aceite de tempate.....	53
6.7.1 Variación del índice de acidez en muestras de aceite de tempate	53

6.7.2 Variación del índice de peróxidos en muestras de aceite de tempate	54
6.7.3 Variación del índice de saponificación en muestras de aceite de tempate.....	54
6.8 Resultados de la estimación de las incertidumbres de parámetros de calidad en muestra de aceite de tempate	55
6.8.1 Cálculo de incertidumbre asociada del índice de acidez en muestra de aceite de tempate	55
6.8.2 Cálculo de incertidumbre asociada al proceso de medición del índice de peróxidos en muestra de aceite de tempate	61
6.8.3 Cálculo de incertidumbre asociada al proceso de medición del índice de saponificación en muestra de aceite de tempate	66
7. CONCLUSIONES	71
8. RECOMENDACIONES	72
9. Referencias Bibliográficas	73
10. ANEXOS	78

1. RESUMEN

Se aplicaron metodologías analíticas establecidas en normas internacionales normalizadas para determinar tres parámetros de calidad (índices de acidez, peróxidos y saponificación) en muestras de aceite de consumo humano y de tempate, los valores encontrados de índice de acidez, peróxidos y saponificación son menores a los establecidos por las normativas internacionales y que en Nicaragua se han adoptado.

Se realizó un estudio parcial de sensibilidad sobre la cantidad de muestra utilizada en los ensayos, y se encontró que se producen variaciones significativas en los valores de los parámetros de calidad de las muestras de aceite analizadas.

Se aplicó el procedimiento general establecido en la guía para la expresión de la incertidumbre GUM ISO 1995, se estimó la incertidumbre en los tres parámetros (índice de: acidez, peróxidos y saponificación) de calidad para muestras de aceite de tempate: calculando los coeficientes de sensibilidad de las diferentes variables, se dedujeron los modelos matemáticos, se identificaron las fuentes de incertidumbres asociadas al proceso de determinación y se estimó la incertidumbre expandida y la combinada para cada uno de los parámetros de calidad del aceite.

Se encontró que los componentes que más influyeron en la estimación de la incertidumbre son: pureza de los reactivos utilizados en las preparaciones de soluciones ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KIO_3) y calidad del material volumétrico utilizado en las valoraciones.

El intervalo de confianza encontrado para cada uno de los parámetros fueron:

- Índice de acidez: 0.75 ± 0.03 % de ácido oleico en muestra de aceite de tempate,
- Índice de peróxidos: 0.73 ± 0.10 meq de oxígeno activo/ Kg de aceite,
- Índice de saponificación: 204.26 ± 2.37 mg KOH/ kg en muestra de aceite

2. INTRODUCCION

2.1 Antecedentes

En varios países, el auge que ha tomado el cultivo de la *jatropha curcas* se debe al potencial que esta planta representa en la producción de biodiesel a partir de sus semillas. En la india, su cultivo había estado en manos de pequeños productores y hoy en día se preparan para sembrar hasta 40 millones de hectáreas con *jatropha*.

La empresa británica British Petroleum tiene un proyecto experimental para producir biodiesel a partir de una plantación de 100 mil hectáreas en indonesia, mientras que la compañía norteamericana Daimler- Chrysler experimenta con automóviles mercedes movidos exclusivamente con diésel de *jatropha*. (EITEC, 2014)

Chrysler se encuentra en la búsqueda de una variedad de *jatropha* que pueda soportar un poco el frío y así poder sembrar en Madagascar de 10 a 20 millones de hectárea. Si esto se logra significaría que en siete años serían capaces de producir todo el combustible que Madagascar necesita, además de remesas suficientes de carburantes para ser exportadas. (Luna, 2014)

Observando el potencial de esta planta y siguiendo una tendencia global de buscar fuentes de energías más inofensivas al ambiente, en México se desarrolla un programa de investigación para generar conocimientos y desarrollar tecnología de producción de materia prima para la elaboración de biodiesel a partir de diferentes especies y particularmente con *jatropha curcas*. (Colmenero & Diaz, 2013)

Nicaragua fue el primer país que produjo biodiesel del aceite de la semilla de *jatropha curcas* (tempate o piñón) en Centroamérica en la década de los 90's, las investigaciones sobre el tempate se desarrollaron en la división de investigación y orientación tecnológica de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI), estas investigaciones tuvieron el respaldo del gobierno de Austria, que a través de la empresa Sucher y Holzer financio el establecimiento de 1000 Ha de plantación y la construcción de la primera planta procesadora de aceite de tempate en el departamento de León. Las investigaciones sobre la química, manejo agronómico, ingeniería industrial estuvieron a cargo de profesores y estudiantes de la UNAN- León y la UNI. (Osejo, Solis, & Tercero, 1997)

Los objetivos de este proyecto fueron sembrar 1000 Ha de cultivo de tempate, para la producción de biodiesel a partir de sus semillas, contribuir a la reducción de las importaciones del petróleo y ampliar la oferta de aceite vegetal comestible, disminuyendo la dependencia externa de alimento proteico animal, a través de la torta residual del proceso de extracción del aceite de la semilla de tempate, demostrando la viabilidad agrícola e industrial de la producción de biodiesel a partir del aceite de tempate. (Mayorga, 1998)

En 1996 los resultados sobre la caracterización físico química (densidad, índice de acidez y saponificación) del aceite de semilla de tempate de dos tipos de variedades (Nicaragua y Cabo Verde) se exponen en la tabla 1.

Tabla 1. Densidades, índice de acidez y saponificación de las mezclas de aceites (Osejo, Solis, & Tercero, 1997)

Variedad	Nic. 1	Nic. 2	Nic. 3	C. Verde 1	C. Verde 2	C. Verde 3
Mezcla	1	2	3	1	2	3
Densidad (g/ml)	0.89	0.91	0.90	0.93	0.92	0.90
Ind. Saponi.	175.0	181.2	180.6	198.7	175.7	193.7
Ind. Acidez (%)	3.95	3.68	3.48	2.59	2.19	2.59

Debido a que se mezclaron soluciones de problemas sociales-políticos con proyectos de desarrollo estratégico en el área energética y al manejo de la parte agrícola por parte de las cooperativas este proyecto fracasó. (Mayorga, 1998)

En la tabla 2 se exponen los resultados en cuanto a algunos parámetros de calidad del aceite vegetal de tempate obtenido en el proyecto (EMAT) comparado con valores de referencia normales para un combustible éster.

Tabla 2. Propiedades físico químicas del aceite de tempate, éster metílico del aceite de tempate (EMAT), diésel y las normas para un combustible éster (NCE).

(Mayorga, 1998)

Propiedad/producto	Aceite	EMAT	Diésel	NCE
Densidad gr/ml (30°C)	0.92	0.88	0.85	0.8 min
Punto de inflamación °c	240	192	55	>55
Viscosidad cinemática cts.10⁻⁶ (30°C)	54.8	4.84	2-8	5 aprox
Poder calorífico mj/kg	39.6	41.0	45	-
% de Ester	-	>99	0	>99
% de azufre	0	0	0.5 max	0.55 max
Residuo de carbono %	0.068	0.024	0.35 max	0.1 max

En la actualidad, en nuestro país, la Universidad Tecnológica La Salle (ULSA), desarrolla un proyecto de producción de aceite de tempate para motor y biodiesel. En la monografía realizada en el departamento de química en 1997, titulada "Aislamiento, caracterización y cuantificación de ácidos grasos en aceites de semillas de *Jatropha Curcas L.* (Tempate), variedades Nicaragua y Cabo Verde por Cromatografía de Gas". Se cuantificaron los

ácidos grasos presentes en el aceite de tempate, y se adaptaron métodos de la AOCS para el análisis de parámetros fisicoquímicos para estas dos variedades de aceite.

2.2 Problemática del estudio

La producción de biodiesel, debido al agotamiento y dificultades en el acceso de las fuentes de petróleo, podría tener un comportamiento de precios de manera ascendente, de forma que los países en vías de desarrollo tendrían un producto de exportación, con el que se podría alcanzar la autonomía energética parcial o totalmente, a diferencia de ahora que la factura petrolera representa el 30 % de nuestras exportaciones. (Valle & Blanco, 1999)

En Nicaragua, muy pocas instituciones continúan investigando sobre el aceite de tempate y sus usos, entre ellas la ULSA (Universidad Tecnológica La Salle) que ha estado implementando el cultivo, extracción y uso del aceite de semilla de tempate con pequeños agricultores del occidente del país.

Recientemente, la Maestría de Energías Renovables y Medio Ambiente de la UNAN-León, ha establecido una línea de investigación sobre Biodiesel, considerando que este aceite no comestible, se puede utilizar directamente (en mezclas con diésel) en motores y para la síntesis de biodiesel por medio de la reacción de transesterificación básica, siempre y cuando, esté acorde con valores de referencias relativos a parámetros de calidad para aceites vegetales.

Precisamente, se requiere un estudio de la composición química y propiedades del mismo, que observando la naturaleza del departamento de Química, en la que el perfil profesional es desarrollar competencias de química analítica, por lo que, puede contribuir a esta línea de investigación: desarrollando o validando metodologías analíticas que aseguran la calidad en los resultados alcanzados.

Por lo cual, se requiere de metodologías analíticas confiables para la determinación y caracterización de parámetros de calidad del aceite de tempate, que permitan su evaluación para el fin previsto, en este caso, como materia prima para obtener biodiesel.

Ante esto, en Nicaragua no existen normativas técnicas para el análisis de parámetros de calidad de aceites comestibles para uso de consumo humano, por eso se procedió a utilizar mexicanas que a su vez están basadas de los métodos oficiales normalizados de la AOAC, AOCS. La normativa establecida en el MIFIC está basada en el Reglamento Técnico Centroamericano RTCA 67.04.40:07

2.3 Justificación

En Nicaragua no existen normativas técnicas para el análisis de parámetros de calidad de aceites comestibles para consumo humano, por eso se procedió a utilizar mexicanas que a su vez están basadas de los métodos oficiales normalizados de la AOAC, AOCS.

Las razones expuestas en el apartado anterior, apuntan a la necesidad de tener métodos validados por los cuales se obtendrán resultados más confiables para el análisis químico de las propiedades del aceite de tempate.

En la monografía realizada en el departamento de química en el año 1997, la metodología analítica utilizada estaba basada en la normativa de la AOAC (AOAC (1990) Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 2 vols. 15th ed. Washington, DC.), sin embargo, existen metodologías actualizadas y normalizadas que han mejorado la confiabilidad de los análisis químicos.

Por lo que, en este trabajo monográfico, se han tomado como referencia los siguientes métodos: AOCS official methods and recommended practices, method Cd 3d-63, method Cd 8-53, 1992; AOAC official methods of analysis, method 965.33, 1990. Incluyendo, el análisis de la estimación de la incertidumbre de cada parámetro analizado (índices de: acidez, peróxido y saponificación) basado en la normativa GUM ISO 1995. Además, se realizará un análisis de sensibilidad de los ensayos de determinación para evaluar la variabilidad en los resultados que pueden ocurrir al aplicar la metodología descrita en las normas de referencia.

Esta monografía, se perfila como un primer paso, en el proceso de validación de metodologías de caracterización físico-química de propiedades de aceites (comestibles y de tempate) para su uso como posibles combustibles, en forma pura o de mezclas con diésel para automotores.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Desarrollar la metodología analítica de determinación de parámetros de calidad de aceite vegetal de consumo humano y de tempate.

3.2 Objetivos específicos

- Determinar el índice de acidez, de saponificación y de peróxidos en muestras de aceite vegetal y de tempate utilizando como referencia metodologías analíticas establecidas en normativas técnicas y métodos oficiales.
- Estimar la incertidumbre para cada uno de los parámetros determinados empleando la guía ISO GUM 1995.
- Analizar parámetro de validación (Precisión, establecida en términos de repetibilidad) utilizando ciertas mediciones estadísticas (media, desviación estándar, coeficiente de variación, varianza)

4. MARCO TEÓRICO

4.1 Descripción botánica del tempate

La *Jatropha* (figura 1). Es extensamente cultivada en los trópicos por ser una planta resistente a la sequía. Muchas partes de la planta son usadas para fines medicinales. Las semillas sin embargo, pueden traer efectos tóxicos para humanos y algunos animales.

Por definición, La *Jatropha* es un árbol pequeño o un gran arbusto, que llega alcanzar alturas superiores a los 5 metros. La planta muestra un crecimiento variado, esto se debe a distintos factores. Como inducida por fluctuaciones de precipitaciones, temperaturas y luz. Normalmente, cinco raíces son formadas desde plantones, siendo esta la central y las otras perimetrales. La raíz principal generalmente no es formada por propagaciones de plantas. Tiene además hojas cuya longitud son de 6 a 15 cm. Las flores se forman al término de las ramas. (Samayoa, 2008)

Las flores de la planta son mono sexual, ocasionalmente hermafrodita. Varios investigadores llegaron la conclusión que la polinización es debida a varios insectos, y que la misma depende del entorno. Después de la polinización se forma un fruto elipsoidal, triocular. Las semillas formadas son negras, de 2 cm de longitud y 1 cm de espesor. El fruto tiene bajas tasas de germinación poco después de su cosecha, lo que indica una latencia primaria (inicial). (INTA, 2012)

En Nicaragua esta planta crece de forma silvestre y es utilizada como cerca viva.



Figura 1. Planta de *jatropha curcas*

4.2 Características generales de la planta de tempate

- Altura: 4 a 8 metros de altura.
- Vida productiva: 45 a 50 años.
- Tallos: erguido y ramas gruesas.
- Madera del árbol: ligera.

- Hojas verdes: 6 a 15 cm largo y ancho.
- Fruto oval 30 mm de longitud aproximadamente.
- Cada fruto contiene de 2 a 3 semillas.
- Semillas de color negro: Longitud de 17 a 20 mm.
- Ancho 10 a 12 mm.
- Semillas un kilo: 1700 aproximado.
- Aceite de semillas: 33 % (variedad Cabo Verde, cultivada en mateare) y 23.62 a 37 % (cultivada en UNI CENTRAL).
- Ramas contienen un látex blanquizco.
- Cinco raíces en semilla germinada.
- Una raíz central y cuatro pivotantes (lados).
- Se defolia (caída de hojas) en sequía e invierno su desarrollo queda latente.
- No soporta bajas temperaturas (bajo cero) prolongadas.
- Principales aceites: oleico y linoleico principalmente. (Lopez R. , 2008)

El fruto de *Jatropha curcas* (“piñón de tempate”, ver figura 2) es una capsula drupácea y ovoide, de forma trilobular y elipsoidal. Los frutos inicialmente son de color verde y carnosos, pero, posteriormente a la maduración, su color cambia a amarillo. La longitud de los mismos es entre 2.5 y 4 cm de largo por 2 cm de ancho. (Lopez R. , 2008)



Figura 2. Frutos de la planta *Jatropha curcas*

4.3 Usos más conocidos del tempate

El aceite de la semilla se utiliza comercialmente para la producción de jabones, combustibles para lámparas, combustibles para generar calor. En china se prepara un barniz por ebullición con óxido de hierro.

En Mali, Tailandia, y la isla cabo verde se realizan, ensayos a diversos niveles, sobre la utilización de los esteres metílicos del aceite de tempate como sustituto del diésel. (Osejo, Solis, & Tercero, 1997).

Actualmente, se busca que el aceite sea la parte de la planta que ingrese en el mercado de los combustibles. El interés hacia la *Jatropha* como cultivo para la producción de biocombustibles se debe a la resistencia a las sequías (posibilidad de ser sembradas en zonas semiáridas) y no permite la competencia a tierras destinadas a la alimentación. (INTA, 2012)

Experimentos de GTZ demostraron que el aceite de la *Jatropha* es competitivo con el gasoil. El aceite filtrado puede ser usado en algunos motores, pero transesterificado en cualquier motor. La transesterificación se lleva a cabo en plantas centralizadas, utilizando metanol para la reacción. Austria fundó una planta en Nicaragua, con el fin de producir 1600 Tn anuales de metil ésteres a un costo de U\$S 0.74 por galón. (Mayorga, 1998)

Un reciente desarrollo mostró que una mezcla de 80% de aceite de *Jatropha*, 14 % de petróleo y 6% de alcohol pudo ser usado en muchos motores diésel, generando buenos resultados. La torta obtenida como residuo no puede ser usada como alimentación animal por sus componentes tóxicos. Se estudió su viabilidad como desecho orgánico porque tiene contenido de nitrógeno similar a los desechos de pollo y castores. Los tenores de nitrógeno son del 3,2% al3,8%, dependiendo de la fuente. Los ensayos se realizaron en tierras con distintos cultivos, cuando las tasas de aplicación superan las 5 Tn/Ha. Los frutos y las cáscaras de semillas pueden ser utilizados como material de quema. (INTA, 2012)

4.4 Características físicas de la semilla

El fruto de la planta contiene tres semillas (ver figura 3). Las mismas poseen aproximadamente una longitud de 2 cm, 1 cm de ancho y son de color oscuro. Dentro del fruto se encuentran separadas por una estructura denominada: septum. La masa en seco de las semillas puede variar desde 0.551 gramos hasta 0.97 gramos. (Rodriguez & Rodriguez, 2011)

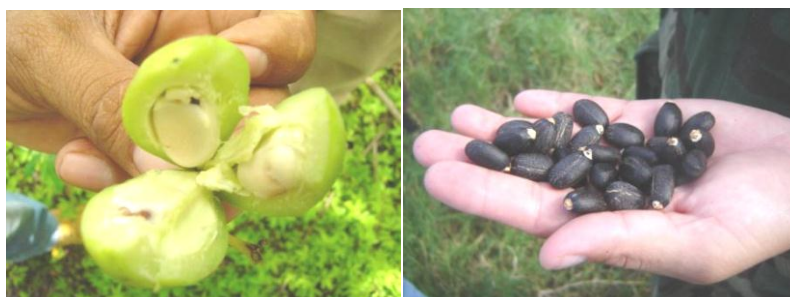


Figura 3. Semillas del fruto de la planta

El contenido de aceite en porcentaje en peso de la semilla de tempate es de 36 %. El mismo porcentaje en el núcleo de la semilla es de 56 %. Esto se debe a que en el núcleo

se ha removido la cubierta del mismo la cual no posee aceite. El poder calorífico del aceite de tempate es de 42.048 MJ/kg, lo cual es aproximadamente un 8.4 % menor que el poder calorífico del diésel fósil, 45.90 MJ/Kg. (Mata & Rodriguez, 2011)

En la tabla 1 se exponen la composición física y química que posee la semilla de tempate.

Tabla 1. Composición física y química de semilla (tempate) (González, 2012)

Componente	Semilla
% humedad	4.04
% grasa	59.45
% fibra cruda	1.89
% ceniza	4.36
% proteína	20.57
% fibra acida detergente FAD	3.65
% fibra neutro detergente FDN	5.66
% de magnesio	0.42
% potasio	0.074
mg/kg hierro	102
% carbohidratos	11.58
% fósforo	0.92
% calcio	0.33

4.5 Humedad de la semilla

Las semillas deben pasar por una serie de procesos previos al prensado. Entre éstos se puede mencionar: limpieza, secado y precalentado. Sin embargo, la cantidad total de aceite extraído depende en mayor medida del tiempo de extracción, de la temperatura a la cual se realiza el proceso y del contenido de humedad de las semillas.

Las semillas deben pasar por un proceso de secado antes de pasar al proceso de extracción. La semilla debe poseer una humedad adecuada para lograr una mayor extracción del aceite. El valor de la humedad varía dependiendo de los diferentes tratamientos térmicos que se le den al fruto.

El proceso de secado puede realizarse a diversas temperaturas, sin embargo, las propiedades de la semilla cambian para una temperatura de secado de 80 °C, el rendimiento aproximado del aceite es de 47.06 % en peso, sin embargo, posee un alto contenido de acidez. Esto es perjudicial; ya que, causa corrosión en los metales. El secado a temperatura de 40 °C proporciona un rendimiento de aceite de 36.83 % en peso, y un menor valor de acidez; por lo que, estos factores deberán ser tomados muy en cuenta. Por lo tanto, al momento de secar la semilla, se recomienda que sea a una temperatura

de 40 °C. El secado a 40°C puede lograrse exponiendo las semillas de tempate al sol. (Mata & Rodriguez, 2011)

En la tabla 2 se exponen algunos parámetros fisicoquímicos de aceites vegetales comparados con diésel

Tabla 2. Características físicas de diferentes aceites vegetales comparados con diésel (Legazberbel, 2010)

	Densidad 20 °C	Viscosidad a 20 °C	Flash point°C	Poder calorífico (MJ/kg)
Combustible diésel	0.836	6	93	43.8
Copra	0.915	30	230	37.1
Palma	0.945	60	280	36.9
Algodón	0.921	73	243	36.8
Tempate	0.920	77	236	36.8
Cacahuete	0.914	85	258	39.3
Colza	0.920	78	285	37.4
Soja	0.920	61	330	37.3
Girasol	0.925	58	316	37.8

4.6 Procesos de extracción de Aceite de Tempate

Extracción del aceite de semillas oleaginosas En principio se distinguen dos sistemas de extracción del aceite de semillas oleaginosas:

- a) Extracción mecánica.
- b) Extracción con disolventes.

Las semillas oleaginosas deben ser limpiadas y descascarilladas previamente. Después son troceadas y molidas antes de la extracción de su aceite por cualquiera de los dos sistemas citados. (Bautista, subproductos generados en el proceso de producción de biodiesel a partir de aceite de tempate, 2011)

4.6.1 Extracción mecánica.

En la extracción mecánica, las semillas molidas pasan a un acondicionador para obtener un producto homogéneo que pasa a la prensa de tornillo (ver figura 4) donde a elevadas presiones y en un solo paso se procede a la separación del aceite de la torta proteínica. El aceite obtenido es limpiado de impurezas groseras en un tamiz vibratorio. Gracias al sistema de vibraciones no es necesario parar para limpiar el tamiz, ya que las impurezas

no se pegan a la superficie del tamizado. El abrillantamiento y limpieza final del aceite se llevan a cabo en el filtro, con lo que tenemos así un aceite crudo filtrado.

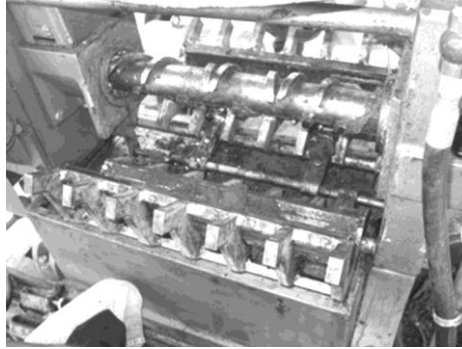


Figura 4. Prensa de tornillo donde se trituran las semillas de tempate.

La torta proteínica separada en la prensa es descargada en un tornillo sinfín que alimenta una estación de pesado y ensacado, o unos rodillos trituradores de la torta proteínica. Esta torta proteínica puede ser desgrasada aún más en una planta de extracción por disolventes. También puede ser utilizada directamente como alimento de ganado (siempre y cuando haya sido detoxificada) o, si ha sido tratada higiénicamente, puede pasar a una instalación para obtención de proteínas para la alimentación humana.

4.6.2 Extracción con disolventes.

En el sistema de extracción por disolventes, se puede partir de las semillas oleaginosas o de la torta proteínica (ver figura 5) obtenida por el sistema de extracción mecánica, ya que aún contiene un 11-15% de aceite que se puede reducir al 2-4%.

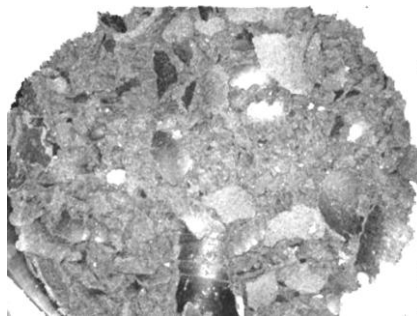


Figura 5 Torta proteínica de tempate que es el residuo del prensado de la semilla.

Si se parte directamente de las semillas, estas deben ser limpiadas, descascarilladas y trituradas en unos rodillos, pasando entonces a un acondicionador para homogeneizar el rodillo, que pasa a un molino, con lo que se divide finamente, permitiendo así una mejor extracción del aceite en el extractor, donde un disolvente de las materias grasas arrastra a éstas, siendo separadas en el evaporador a la vez que se recupera el disolvente y vuelve al extractor. La harina desengrasada es transportada a un separador de disolvente para eliminar trazas del mismo, aún presentes en la harina. El disolvente recuperado vuelve

también al extractor. (Bautista, subproductos generados en el proceso de producción de biodiesel a partir de aceite de tempate, 2011)

4.7 Descripción del proceso de extracción de aceite vegetal.

El proceso inicia con el descascarado del fruto seco de la planta oleaginosa seleccionada, de la cual se obtienen los granos que serán procesados. Seguidamente se colocan los granos a secar al sol durante varios días para eliminar la mayor cantidad de humedad, cuando están secos se pesan en una balanza.

Se introducen los granos en el calentador (ver figura 6) para ablandarlos, a una temperatura de 70°C durante una hora. Enseguida se introducen los granos a la prensa de tornillo o expeller donde son triturados para extraer el aceite. En esta etapa se obtiene el aceite y una torta que es el residuo de la cascarilla y pulpa prensadas. La torta se pesa para control y se almacena en sacos. El aceite se transfiere hacia el tanque deshumidificador de aceite donde su temperatura se lleva a 100°C y se mantiene así durante una hora, con el objetivo de eliminar el exceso de agua. A continuación el aceite pasa al filtro prensa para limpiarlo, ahí se retienen las partículas suspendidas provenientes del prensado. Finalmente el aceite filtrado se transfiere a un depósito y se pesa para llevar control del rendimiento de la operación. (Bautista, subproductos generados en el proceso de producción de biodiesel a partir de aceite de tempate, 2011)



Figura 6. Calentador donde se introduce las semillas para ablandarlas.

4.8 Descripción de los residuos después de la extracción y usos de los mismos.

Tras la extracción del aceite de la semilla de tempate se obtiene un residuo, el cual se denomina "torta". La torta no es comestible debido al contenido de *ésteres de Forbol*, que es un componente que le da toxicidad al residuo. La torta puede utilizarse como fertilizante y se ha utilizado en la producción de biogás. Tanto la cáscara del fruto como la torta pueden utilizarse como combustibles, pudiendo formarse briquetas a partir de estos residuos, para fácil almacenamiento y manejo. (Mata & Rodríguez, 2011)

4.9 Descripción del aceite de semilla de tempate.

Las sustancias a partir de las cuales se producen los aceites son semillas o frutos. En realidad todas las semillas y frutos contienen aceites, pero solo los llamados oleaginosos sirven para la producción industrial de aceite. Los aceites y grasas son sustancias de orígenes vegetales o animales, insolubles en agua y solubles en solventes orgánicos. La primera distinción entre un aceite y una grasa es su apariencia física.

De un modo general, los aceites son definidos como sustancias líquidas a temperatura ambiente (21 °C), en tanto que las grasas se caracterizan como sustancias sólidas a dicha temperatura. Las grasas de origen vegetal resultan de procesos de hidrogenación de aceites vegetales. Los aceites y grasas son formados, principalmente, por triglicéridos o triacilglicerol (Figura 7), resultante de la combinación de tres moléculas de ácidos grasos y una molécula de glicerol.

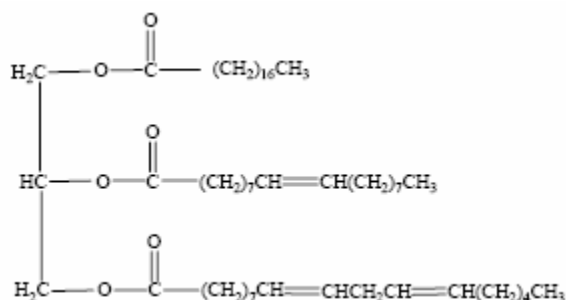


Figura 7. Estructura de un triglicérido

Los ácidos grasos presentes en los aceites y grasas están constituidos, por ácidos carboxílicos que contienen de 4 a 30 átomos de carbono en su cadena molecular, éstos pueden ser saturados o insaturados en diferentes concentraciones para diferentes aceites vegetales. El número de insaturaciones puede variar de 1 a 6, siendo tres insaturaciones comunes y prevaleciendo mayor cantidad de isómeros *cis*, especialmente en los aceites y grasas naturales. (Legazberbel, 2010)

En la tabla 3 se expone la composición en valores de porcentajes de ácidos grasos presentes en el aceite de tempate extraído de semillas de plantas cultivadas en malasia

Tabla 3 Composición en % de ácidos grasos de aceite de tempate (Abdullah & Yusop, 2013)

Composición de ácidos grasos	%
Palmítico	13.19
Palmitoleico	0.40
Esteárico	6.36
Oleico	43.32
Linoleico	36.70
Ácidos grasos saturados	19.55
Ácidos grasos insaturados	80.42

En el año 1997, Osejo, Solís y Tercero realizaron un estudio acerca de la cuantificación de ácidos grasos presentes en el aceite de tempate de dos diferentes tipos de variedades, los resultados de dicho estudio se muestran en la tabla 4.

Tabla 4 Composición Porcentual de los ácidos grasos para las dos variedades (Nicaragua y Cabo Verde) (Osejo, Solis, & Tercero, 1997)

Ácidos grasos	% variedad Nic. (cultivada en mateare)	% variedad Nic. (cultivada en central)	% variedad Cabo Verde (cultivada en mateare)	% variedad Cabo Verde (cultivada en central)
Mirístico	0.14	0.25	0.83	0.09
Palmítico	14.62	11.73	14.26	16.10
Esteárico	8.18	12.23	12.71	13.16
Oleico	46.16	53.56	43.26	38.44
Linoleico	30.63	21.64	28.82	31.66
Linolénico	0.26	0.62	0.74	0.55

4.10 Propiedades físicas de aceites.

Las propiedades físicas tales como: estado físico, solubilidad, densidad, índice de refracción, viscosidad, color y olor de aceites tienen gran importancia para sus aplicaciones técnicas a mediana y gran escala.

Los aceites son solubles en solventes no polares, menos densos que el agua y se presentan en estado líquido. Tienen alto punto de ebullición y bajos puntos de fusión. En estado puro son inodoras e incoloras, su viscosidad es alta comparada con la mayoría de los compuestos orgánicos obtenidos de fuentes naturales. (Potapov, 1983)

La densidad de los ácidos grasos y glicéridos aumentan al disminuir el peso molecular y al aumentar su grado de insaturación. Lund desarrolló la siguiente expresión para calcular la densidad a 15 °C de los aceites líquidos.

$$\text{Densidad} = 0.8475 + 0.0030 (\text{índice de saponificación}) + 0.00014 (\text{índice de acidez}).$$

A la temperatura a que se calientan los aceites en el proceso de refinación, desde 65.5 a 260°C, la densidad varía linealmente con la temperatura; disminuyendo aproximadamente 0.00064 g/ml para un aumento de 1°C. (Osejo, Solis, & Tercero, 1997).

En la tabla 5 se presenta una comparación de algunas propiedades físicas y químicas del biodiesel de tempate con valores de referencia tomados de normas internacionales.

Tabla 5. Comparación de propiedades de biodiesel de *jatropha* con petrodiesel y estándares (Okullo, Temu, Ogwok, & Ntalikwa, 2011)

Propiedad	Biodiesel de <i>jatropha</i>	Petrodiesel ASTM D 975-98	Estándar ASTM D 6751	Estándar EN 14214
Viscosidad cinemática (mm ² /s)	5.25±0.05	1.9-4.1	1.9-6.0	3.5-5.0
Flash point°C	166±1.53	60-80	130 min	120 min
Valor ácido mg KOH/g	0.50±0.03	-	0.50 max	0.50 max
Cloud point°C	-6±1.00	-15-{-5}	-	-
Valor calorífico (MJ/kg)	42.15±1.30	42-46	-	-

4.11 Parámetros de calidad del aceite vegetal.

El aceite que se utiliza para la reacción del biodiesel debe ser aceite con la mínima cantidad de impurezas, de agua y gomas, es decir aceite refinado. Para obtener biodiesel de buena calidad se necesita de un aceite crudo con los parámetros mínimos de calidad que se muestran en la tabla 6:

Tabla 6. Algunos parámetros de calidad para el aceite de tempate. (Bautista, subproductos generados en el proceso de producción de biodiesel a partir de aceite de tempate, 2011)

Propiedad	Unidades	Valor
Densidad aceite 20 °C	kg/m ³	<960
Viscosidad 20 °C	cP	<1000

Humedad	% peso	<2
Volátiles (no agua)	% peso	<1
Impurezas insolubles	% peso	<0.75
Índice de acidez	mg KOH	218
Índice de saponificación	mg KOH	235
Índice de yodo	mg I ₂	283
Material insaponificable	% peso	<2

Si el aceite no cumple con estas especificaciones, puede procesarse como biodiesel pero el rendimiento en la producción de biodiesel será menor.

Un índice de acidez alto indica una alta cantidad de ácidos grasos libres que reaccionan con el catalizador de la transesterificación formando jabones. Esta saponificación no solo consume el catalizador necesario para la transesterificación, sino que además los jabones producidos promueven la formación de emulsiones que dificultan la purificación del biodiesel.

Un índice de yodo alto indica una gran cantidad de insaturaciones, esto puede ser bueno en el sentido de que el punto de fusión del aceite (y del biodiesel producido) es más bajo, de otro lado un alto índice de yodo resultará para el biodiesel producido en un menor índice de cetano, propiedad importante en la combustión en el motor.

Además, las insaturaciones son los puntos en los que se oxida el aceite (y el biodiesel) dando lugar a peróxidos y a partir de estos a polímeros entre las distintas cadenas de ácidos grasos. Estos polímeros, en el biodiesel, llevan a la formación de depósitos sólidos en el motor o al deterioro del aceite lubricante.

El índice de saponificación debe ser alto de modo que se tenga en lo posible un peso molecular de aceite bajo para mejorar el punto de fusión del mismo.

El material insaponificable consiste principalmente en aceites minerales, pigmentos, esteroides, tocoferoles y fosfolípidos. Los fosfolípidos en especial son emulsificantes que deben ser retirados, además al entrar en contacto con el agua se hidratan y forman gomas que son perjudiciales en el proceso de producción porque taponan las tuberías y en caso de llegar al biodiesel pueden obstruir el sistema de combustión de los vehículos.

La humedad en el aceite debe ser removida pues ésta favorece la hidrólisis de los triglicéridos y formación de diglicéridos y ácidos grasos libres con los perjuicios antes mencionados. (Bautista, subproductos generados en el proceso de producción de biodiesel a partir de aceite de tempate, 2011)

4.12 Propiedades (físico-químicas) de un combustible líquido. (Diésel o biodiésel).

Para el uso de diésel en motores de combustión interna, tiene que cumplir con ciertos parámetros. En la tabla 7 se presentan los parámetros, valores de referencia y los métodos de ensayos utilizados para evaluar cada uno de estos.

Tabla 7. Propiedades físico químicas de un combustible diésel (EN, 2012)

Requisitos	Unidad	Límites		Método de ensayos
		Mín.	Máx.	
Contenido de Ester	% (m/m)	96,5	-	EN 14103
Densidad a 15 °C	Kg/m ³	860	900	EN ISO 3675
Viscosidad a 40 °C	mm ² /s	3.50	5.00	EN ISO 3104
Punto de inflamación	°C	120		ISO 3679
Contenido en azufre	mg/kg		10.0	PrCN20846
Residuo carbonoso	% (m/m)		0.30	EN ISO 10370
Número de cetano		51.0		EN ISO 5165
cenizas de sulfatos	% (m/m)		0.02	ISO 3987
Contenido en agua	mg/kg		500	EN ISO 12937
Contaminación total	mg/kg		24	EN 12662
Corrosión en lámina de cobre	clasificación	Clase 1		EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación	Horas	6.0		PrEN 14112
Acidez	mg KOH/g		0.50	PrEN 14104
Índice de yodo	g I/100 g		120	prEN 1411
Metilesterlinolenico	% (m/m)		12.0	PrEN 14103
Metilester poliinsaturados	% (m/m)		1	
Contenido en metanol	% (m/m)		0.20	PrEN 14110
Mnogliceridos	% (m/m)		0.80	PrEN14105
Contenido en digliceridos	% (m/m)		0.20	PrEN 14105
Contenido en triglicéridos	% (m/m)		0.20	PrEN 14105
Glicerina libre	% (m/m)		0.02	PrEN 14105
Glicerina total	% (m/m)		0.25	PrEN 14105
Metales grupo 1 (Na + K)	mg/kg		5.0	PrEN 14108/14109
Metales grupo 2 (Ca + Mg)	mg/kg		5.0	PrEN 14538
Contenido en fosforo	mg/kg		10.0	PrEN 14107
POFF	°C		Según época y país	EN 116

4.13 Validación de métodos analíticos.

Al analizar determinada muestra mediante un método analítico se pasan por diferentes etapas que van desde la definición del problema analítico y muestreo hasta el cálculo y expresión de los resultados con su respectiva incertidumbre.

Validación: verificación de que los requisitos especificados en un método analítico son adecuados para un uso previsto. (Cisne, 2009)

Según la Eurachem para la validación de un método analítico se evalúan los siguientes parámetros de desempeño (ver tabla 8):

Tabla 8, Parámetros para validar un método analítico (EURACHEM, 2005)

Elementos de las necesidades Analíticas	Características de desempeño relacionadas
¿Qué clase de respuesta se requiere - cuantitativa o cualitativa?	Confirmación de la identidad, selectividad/especificidad Límite de detección Límite de cuantificación
¿El analito está presente en más de una forma? ¿Se tiene interés en el analito extraíble, libre o total?	Confirmación de identidad Recuperación
¿Cuáles son los analitos de interés y en qué niveles probables están Presentes (% , μ g g ⁻¹ , ng g ⁻¹ , etc.)?	Confirmación de identidad Límite de detección Límite de cuantificación Intervalos de trabajo y lineal
¿Qué tan precisa y exacta debe ser la respuesta? / ¿Qué grado de incertidumbre se permite y como debe expresarse?	Recuperación Exactitud/veracidad Precisión de repetibilidad Precisión de reproducibilidad
¿Cuáles son las interferencias probables con los analitos?	Selectividad/especificidad
¿Los resultados necesitan compararse con los de otros Laboratorios?	Robustez Precisión de reproducibilidad
¿Los resultados necesitan compararse con especificaciones externas?	Exactitud Precisión de reproducibilidad

Precisión: proximidad entre las indicaciones o los valores medidos obtenidos en medidas repetidas de un mismo objeto, o de objetos similares, bajo condiciones específicas (Miller & Miller, 2002)

Exactitud: es la proximidad entre un valor medio y un valor verdadero de un mesurando (Miller & Miller, 2002)

Repetibilidad: es la precisión en condiciones bajo las que se obtienen resultados independientes con el mismo método, sobre las mismas muestras, en el mismo laboratorio, mismo operador utilizando los mismo equipos de medición durante un corto intervalo de tiempo. (Miller & Miller, 2002)

Reproducibilidad: es la precisión en condiciones bajo las cuales los resultados se obtienen con el mismo método, sobre muestras idénticas, en laboratorios diferentes, con operadores distintos y utilizando equipos diferentes. (VIM, 2012)

Especificidad: es la capacidad de un método analítico para distinguir inequívocamente un analito que va ser detectado y/o determinados entre otros componentes de comportamiento similar. (VIM, 2012)

Selectividad: es la propiedad de un sistema de medida, empleando un procedimiento de medida especificado, por la que el sistema proporciona valores medidos para uno o varios mensurados, que son independientes entre sí o de otras magnitudes existentes en el fenómeno, cuerpo o sustancias en estudios. (VIM, 2012)

Linealidad: es la capacidad de un método analítico para generar una señal cuya intensidad es directamente proporcional a la cantidad de analito o parámetro analítico dado. (Miller & Miller, 2002)

Límite de detección: valor medido (Ver ecuación 1), obtenido mediante un procedimiento de medidas dado, representa la cantidad más pequeña de analito en la muestra que puede ser distinguida de forma fiable del valor cero. (Thompson & Ellison, 2002)

$$LOD = 3.29 \times S_o \quad Ec. 1$$

Donde :

- S_o : desviación estándar del blanco

$LOD = 3.29 S_o$, cuando la incertidumbre del valor medio (esperado) del material testigo es insignificante, $\alpha = \beta = 0.05$ y el valor estimado tiene una distribución normal con una varianza constante conocida. Un criterio de aceptación adecuado es $LC < LOD < LMP$. En

general también se sugiere, para un LMP >0.1 ppm un LOD < 1/10 LMP y para un LMP <0.1 ppm un LOD < 1/5 LMP. (Thompson & Ellison, 2002)

Límite de cuantificación: es la mínima concentración o masa de analito que ha sido validada con una exactitud aceptable aplicando el método analítico completo (Ver ecuación 2).

$$LOQ = 10 S_0 \quad Ec. 2$$

Se recomienda para su cálculo a lo menos seis mediciones de blanco matriz, testigo reactivo o concentración estimada cercana al blanco.

En este caso, el LOQ es exactamente 3.04 veces el límite de detección, dada la normalidad y $\alpha = \beta = 0.05$. En el LOQ es posible lograr una identificación positiva con un nivel de confianza razonable.

Un criterio de aceptación adecuado es $LC < LOD \ll LOQ < LMP$. En general también se sugiere, para un LMP > 0.1 ppm un LOQ < 1/5 LMP y para un LMP <0.1 ppm un LOQ < 2/5 LMP. (Thompson & Ellison, 2002)

Recuperación: es la proporción de la cantidad de analito presentes o añadido a la porción de ensayo el cual es extraído y presentado para la medida (Ver ecuación 3). (Thompson & Ellison, 2002)

$$R = \left(\frac{C_e - C_o}{C_a} \right) \quad Ec. 3$$

Siendo:

- R= Recuperación
- C_e = es la concentración de analito de la muestra enriquecida.
- C_o = es la concentración de analito medida en la muestra sin adicionar.
- C_a = es la concentración de analito adicionado a la muestra enriquecida.

Robustez (robustness): capacidad de un procedimiento analítico, para permanecer inalterado por variaciones pequeñas pero deliberadas de los parámetros característicos del método. (Miller & Miller, 2002)

Solidez (ruggedness): Actualmente este término se presenta como sinónimo de robustez sin que se diferencie uno del otro. (Thompson & Ellison, 2002)

Incertidumbre: parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a un mesurando, a partir de la información que se utiliza. (GUM, 2008)

4.14 Análisis químico de aceite vegetal

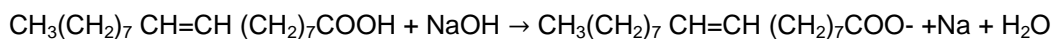
4.14.1 Índice de acidez (NMX, 2012)

Los enlaces éster de grasas y aceites se hidrolizan por efectos de lipasas y liberan ácidos grasos. Para cuantificar este proceso, se define el índice de acidez de un aceite, que puede expresarse, entre otras formas como el número de mili equivalentes de hidróxido de potasio que consumen 1 gramo de aceite para neutralizar los ácidos grasos libres.

Los aceites vegetales frescos pueden contener bajos porcentajes de ácidos grasos libres, mientras que las grasas animales en estado fresco están prácticamente exentas de ellas. Generalmente en las grasas de buena calidad, la cantidad de ácidos grasos libres no es superior al 1 %. El índice de acidez puede emplearse para expresar los cambios que ocurren en un aceite lubricante usado bajo condiciones oxidantes.

La acidez de un aceite destinado a producción de biodiesel debe estar por debajo de 2 mg KOH/g, altos índices de acidez tienen un efecto negativo sobre la calidad del aceite, al punto de tornarlo impropio para la alimentación humana o incluso para fines carburantes, la pronunciada acidez de los aceites puede catalizar reacciones intermoleculares de los triacilglicerolos, afectando también la estabilidad térmica del combustible en la cámara de combustión, la elevada acidez libre tiene acción corrosiva sobre los componentes metálicos del motor. (Quezada, 2007)

Para el cálculo de índice de acidez en muestra de aceite de tempate se utiliza la ecuación 4 deducida a partir de la reacción del ácido oleico con hidróxido de sodio.



$$\frac{Eq}{g} \text{ de ácido oleico} = \frac{Eq}{g} \text{ de NaOH}$$

$$\frac{W. \text{ácido oleico}}{\text{Peso Eq. ácido oleico}} = N \text{ NaOH} \times V_g \text{ NaOH}$$

$$W. \text{ácido oleico} = N \text{ NaOH} \times V_g \text{ NaOH} \times \frac{282}{1 \times 1000}$$

$$W. \text{ácido oleico} = N \text{ NaOH} \times V_g \text{ NaOH} \times 0.282$$

$$\% A. \text{oleico} = \frac{N \text{ NaOH} \times V_g \text{ NaOH} \times 0.282}{W \text{ muestra}} \times 100$$

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{V \times N \times \text{Meq}}{P} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde

- *Meq* es el miliequivalente químico del ácido graso de referencia (en nuestro caso ácido oleico 0.282)
- *N*: es la normalidad de la solución de hidróxido de sodio;
- *V*: son los mililitros de solución valorada de hidróxido de sodio gastados en la titulación de la muestra.
- *P*: es la masa de la muestra de aceite en gramos

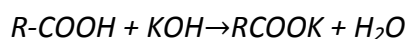
4.14.2 Índice de saponificación (NMX-F-174-SCFI-2006, 2006)

El índice de saponificación es una medida de ácidos grasos libres y combinados que existen en el aceite y es directamente proporcional a su masa molecular media: cuanto menor sea la proporción de ácidos grasos de cadena corta, tanto mayor será el índice de saponificación. El índice de saponificación además se utiliza para probar la pureza de las grasas.

El índice de saponificación, se define como el número de miligramos de KOH requerido para saponificar totalmente 1 gramo de grasa; el índice de neutralización es el número de miligramos de KOH, requerido para neutralizar un gramo de ácidos grasos. (NMX-F-174-SCFI-2006, 2006)

El equivalente de saponificación, a veces denominado equivalente de neutralización cuando se aplica a ácidos grasos, es el número de materia grasa saponificada por mol de KOH (56.104 g). El equivalente de saponificación es numéricamente igual al peso molecular medio de los ácidos grasos, si el producto consta de ácidos grasos puros o igual a una tercera parte del peso molecular medio de los glicéridos, si se supone que el producto consta enteramente de aceites neutros libres de materia saponificable. (Osejo, Solis, & Tercero, 1997)

Reacción principal.



El índice de saponificación en muestra de aceite de tempate se calcula mediante la ecuación 5 deducida a partir de la reacción de saponificación de los ácidos grasos con hidróxido de potasio.

$$\frac{\text{peso muestra}}{\text{PEq KOH}} = N \text{ HCl} \times V_g \text{ HCl}$$

$$\text{Peso muestra} = N \text{ HCl} \times V_g \text{ HCl} \times 56.1$$

$$\text{In. saponif.} = \frac{N \text{ HCl} \times V_g \text{ HCl} \times 56.1}{\text{peso muestra}}$$

$$\text{ISaponificacion} = \frac{(B-M) \times N \times \text{PEq}}{P} \quad \text{Ec. 5}$$

Siendo:

- B: volumen de HCl empleado en el blanco expresado en ml
- M: Volumen de HCl empleado en la muestra expresado en ml
- N: Concentración del HCl
- P: peso de muestra expresada en g
- Peq: meq de Ioduro de Potasio 56.1.

4.14.3 Índice de peróxidos (NMX, NMX-F-154-1987, 2012)

Los ácidos grasos no saturados son capaces de tomar oxígeno a la altura de sus dobles enlaces para dar origen a la formación de peróxidos. Estos peróxidos son altamente reactivos y pueden ser estimados yodométricamente. El índice de peróxido de una grasa es una medida de su contenido en oxígeno activo. Se basa en la determinación de las sustancias, en términos de mili equivalentes de oxígeno activo por 1000 g de muestra, que oxidan al yoduro de potasio bajo condiciones de prueba. Las sustancias que oxidan el yoduro de potasio se supone son los peróxidos u otros productos similares de oxidación de la grasa.

El índice de peróxidos se define como los miligramos de oxígeno necesarios para oxidar 1 gramo de grasa (rancidez oxidativa). Existen una serie de factores que influyen sobre la velocidad de la oxidación. Unos retardándola, como son ciertas sustancias denominadas antioxidantes y otras acelerándolas.

Dentro de éstos últimos tenemos:

- Luz
- Calor
- Trazas de especies metálicas
- Catalizadores orgánicos

El valor de peróxido es un buen indicador de la calidad del aceite, un aceite fresco debe tener valores menores a 1. Algunos aceites almacenados por algún tiempo después de refinación pueden llegar a tener valores mayores a 10 antes de presentar problemas de sabor pero sí se presentan problemas de olor debido a las cetonas y aldehídos en lo que se descompone. (Bautista, subproductos generados en el proceso de producción de biodiesel a partir de aceite de tempate, 2011)

El fundamento de la determinación volumétrica es la capacidad de los peróxidos para liberar yodo (ver figura 8) según la siguiente reacción:

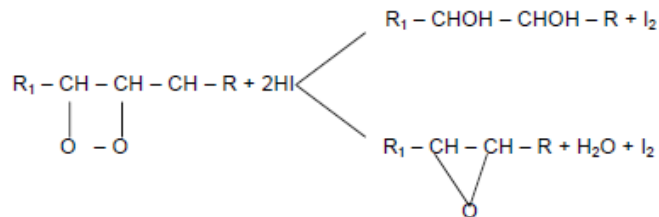


Figura 8. Reacción para liberar yodo (Potapov, 1983)

Para el cálculo de índice de peróxidos en muestra de aceite de tempate se utiliza la ecuación 6:

$$\frac{Eq}{g} \text{peroxido} = \frac{Eq}{g} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{\text{Peso muestra}}{1000} = N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}} \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}}$$

$$\text{Peso muestra} = N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}} \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}} \times 1000$$

$$\text{Índice de Peróxidos} = \frac{V \times N \times 1000}{P} \quad \text{Ec. 6}$$

Siendo:

- V: volumen empleado de tiosulfato de sodio
- N: Normalidad de tiosulfato de sodio
- P: peso de muestra

4.15 Medición de la incertidumbre

La guía para la expresión de la incertidumbre de medida o GUM (Guía para la expresión de la incertidumbre de medida EDICIÓN DIGITAL), establece las reglas generales para la evaluación y expresión de la incertidumbre de medida, previstas para ser aplicadas en una gran variedad de mediciones. (GUM, 2008)

El método de la GUM se basa en:

1. Identificar todas los componentes importantes de la incertidumbre de la medida
2. Determinar valor estimado de la magnitud de entrada X_i , bien a partir del análisis estadístico de una serie de observaciones, bien por otros métodos
3. Evaluar la incertidumbre típica $u(x_i)$ de cada estimación x_i
4. Calcular el resultado de medición; esto es, la estimación “y” del mensurando Y, a partir de la relación funcional “f” utilizando para las magnitudes de entrada X_i las estimaciones x_i obtenidas en el paso 2.
5. Determinar la incertidumbre típica combinada $u_c(y)$ del resultado de medida “y”, a partir de las incertidumbres típicas asociadas a las estimaciones de entrada (Ver ecuación 7).

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N (c_i u(x_i))^2 = \sum_{i=1}^N u_i^2(y) u_i(y) = (c_i) u(x_i) \quad \text{Ec. 7}$$

4.15.1. Determinación de la incertidumbre expandida

Para evaluar la incertidumbre expandida, es necesario seleccionar el factor de cobertura k. Este factor puede tomar valores como los que se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Valores para k según su tipo de distribución (Nagel & Delgado, 2008)

K	Nivel de Confianza	Tipo de Distribución
2	95.45%	Normal
1.96	95%	Normal
$t_{0.975, v}$	95%	Student, 2 colas

El valor del factor de cobertura k se elige en función del nivel de confianza requerido para el intervalo $y - U$ a $y + U$. En general, k toma un valor entre 2 y 3. No obstante, en aplicaciones especiales, k puede tomarse fuera de dicho margen de valores. (Metrología, 2008)

Generalmente, cuando se reporta la incertidumbre se selecciona $k=2$ para 95.45 % de nivel de confianza. Pero si se quiere efectuar una selección rigurosa de k es necesario evaluar los grados de libertad efectivos (vef); si éste tiene un valor menor de 30, el factor k sigue una distribución t de Student. (Nagel & Delgado, 2008). Los grados de libertad efectivos se calculan de acuerdo a la ecuación 8:

$$V_{ef} = \frac{U_{Uy}^4}{\sum \frac{C_i^4 U_{xi}^4}{v_i}} \quad \text{Ec. 8}$$

C_{xi} son los coeficientes de sensibilidad; uxi son las incertidumbres de la variable xi y vi son los grados de libertad para la incertidumbre de cada variable. En la tabla 10 se muestra los grados de libertad para cada tipo de distribución.

Tabla 10. Grados de libertad v_i en función del tipo de distribución.
(Nagel & Delgado, 2008)

Tipo de Distribución	Ni
Normal	50
Rectangular	∞
Triangular	∞
t-Student (univariante)	ni-1
t-Student (bivariante)	n1-2
t-Student (p variables)	n1-p

4.15.2 Incertidumbre y su nivel de confianza

Cuanto menor sea el valor de incertidumbre de la medida. El valor de la incertidumbre es el primer índice de la calidad de una medida, que es tanto mayor cuanto menor es aquella. (Muñoz, 2013)

4.15.3 Intervalo de Tolerancia e Incertidumbre de Medida

La tolerancia de una magnitud es el intervalo de valores en el que debe encontrarse dicha magnitud para que se acepte como válida. Cada vez que hay que decidir si el valor concreto de una magnitud está dentro de tolerancia, es preciso medir, y si la medida de comprobación no se asegura con la calidad necesaria (**incertidumbre**) aquella decisión puede ser errónea.

Cuando el intervalo de incertidumbre está contenido en el intervalo de tolerancia, se afirma, con seguridad, que el valor verdadero del mensurando es admisible, en caso contrario o divergente en alguno de los parámetros el mensurando se considera inadmisibile. (Muñoz, 2013)

4.15.4 Procedimiento para la Evaluación de la Incertidumbre

En primer lugar se deriva el modelo matemático del mensurando, se identifican las fuentes de incertidumbres (las de tipo A, obtenidas a partir de una serie de observaciones y las de tipo B, obtenidas a partir de las distribuciones normal, rectangular o triangular), cuando se

cuantifican las incertidumbres, se deben expresar como desviación estándar luego se hace un balance de las incertidumbres, se combinan las incertidumbres a través de la ley de la propagación de la incertidumbre, se revisa si no hay incongruencias para reevaluar los componentes de la incertidumbre, se calcula el intervalo de confianza especificando el factor de cobertura y finalmente se reportan los resultados con el número de cifras significativas correcto.

4.16 Diagramas de causa y efecto. Diagrama de Ishikawa

Un diagrama de Causa y Efecto es la representación de varios elementos (causas) de un sistema que pueden contribuir a un problema. Es una herramienta efectiva para estudiar procesos y situaciones, y para desarrollar un plan de recolección de datos. Es utilizado para identificar las posibles fuentes de incertidumbres en diversos análisis químicos. La naturaleza gráfica del Diagrama permite que los grupos organicen grandes cantidades de información sobre el problema y determinar exactamente las posibles causas. Finalmente, aumenta la probabilidad de identificar las causas principales de incertidumbre. (Miranda, Rubio, & Chamorro, 2008)

4.17 Calibración de material volumétrico

Una de las propiedades termométricas de uso más frecuente es la dilatación o contracción de un líquido. El factor α es el denominado coeficiente de dilatación lineal. La unidad en que se mide α en el Sistema Internacional es K^{-1} , aunque también puede emplearse $(^{\circ}C)^{-1}$: normalmente es un valor muy pequeño, por lo que se suele usar submúltiplos para expresarlo.

El coeficiente de dilatación lineal es una función de la temperatura, ya que se calcula a partir de la derivada en un cierto punto $t_c=t_0$. Si se halla a una temperatura diferente dará otro resultado (aunque si las temperaturas son próximas, los dos valores serán casi iguales). (Marquez, 2014)

Entre las fuentes posibles de incertidumbres que podrían influir en el coeficiente de dilatación, está la utilización de sustancias calientes y el contenido de impurezas que pueda tener el material volumétrico.

4.18 Incertidumbre en mediciones de masa y volumen

La incertidumbre de una balanza analítica tiene tres componentes: resolución, calibración (linealidad y sensibilidad) y precisión (repetibilidad). Las actuales balanzas analíticas digitales establecen que la resolución (readability) es de $d=0,1$ mg. Los metrologos establecen que el límite de resolución de una lectura digital sigue una distribución rectangular $U(b) = \frac{d}{2\sqrt{3}}$. La repetibilidad se representa por la incertidumbre estándar en

el intervalo de calibración. La calibración tiene dos componentes: linealidad y sensibilidad, la sensibilidad es despreciable debido a que la pesada por diferencia se realiza en la misma balanza. Las incertidumbres de repetibilidad y de la resolución son mucho mayores que la de la calibración. Por eso es que en la práctica solamente se toman en cuenta estas dos incertidumbres. El valor de incertidumbre se toma del certificado de calibración de metrología. (Arias, 2013)

4.19 incertidumbre de balanza analítica

Durante el proceso de calibración de la balanza analítica se determina la repetibilidad en las pesadas y se expresa como desviación estándar (s) y la incertidumbre combinada u_w se obtiene tomando en cuenta $u(f)$ y 2 veces la varianza de repetibilidad dividido por n , $2(s^2)/n$, donde n es el número de mediciones para la repetibilidad; el factor 2 indica la doble pesada (por diferencia o tara). Si la pesada fuera absoluta el factor 2 se elimina de la ecuación 9:

$$u_w = \sqrt{\frac{d}{2\sqrt{3}} + 2 \frac{s^2}{n}} \quad \text{Ec. 9}$$

Las incertidumbres en la medición del volumen de un volumétrico (balones de aforo, buretas, pipetas, etc.) tiene tres componentes: calibración del fabricante $u(f) = \frac{a}{\sqrt{6}}$ con una distribución triangular, precisión $u(r)$ expresada como error estándar (desviación estándar entre raíz de número de réplicas) y efecto de la temperatura del ambiente $u(\Delta t)$ con distribución rectangular. Este último tiene a su vez efecto sobre la expansión cúbica del líquido o solvente y la del tipo de vidrio del volumétrico; pero el coeficiente de expansión del vidrio es mucho más pequeño que la de los líquidos y se puede despreciar. (Arias, 2013)

En la figura 9 se muestran las diferentes fuentes de incertidumbres asociadas al volumen.

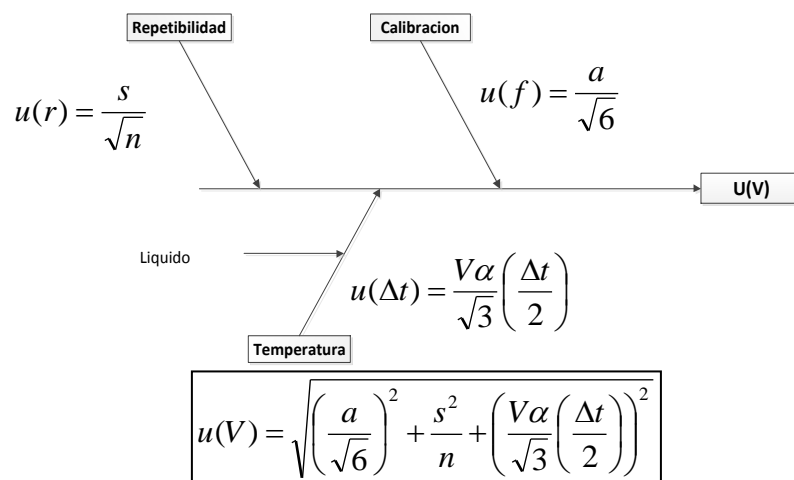


Figura 9. Diagrama de causa y efecto de incertidumbre asociada al volumen

Para materiales de referencia tales como estándares o muestras certificadas y las masas atómicas, las incertidumbres siguen una distribución rectangular (Ec. 10). Por tanto la incertidumbre estándar se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad \text{Ec. 10}$$

5. METODOLOGÍA

5.1 Equipos y reactivos

- Balanza analítica OHAUSS AP110, d: 0.01 mg, linealidad: ± 0.002
- Mechero Bunsen
- Mangueras para destilación

Materiales

- Matraz KIMAX de 250 ml
- Matraz KIMAX de 100 ml
- Matraz BLAU BRAND de 50 ml
- Bureta PYREX de 50 ml
- Beaker PYREX de 50 ml
- Matraz PYREX de 1000 ml
- Pipeta BRAND de 25 ml
- Pipeta BRAND de 10 ml
- Columnas de destilación

Reactivos

- Eterdietílico (Fisher Chemical)
- Etanol al 95 % (Fisher Chemical)
- Fenolftaleína (Fisher Chemical)
- Hidróxido de potasio (Merck)
- Yodato de potasio (Fisher Chemical)
- Tiosulfato de sodio (Merck)
- Yoduro de potasio (Merck)
- Ácido clorhídrico (Fisher Chemical)
- Almidón (Fisher Chemical)
- Ácido acético (Fisher Chemical)
- Cloroformo (Fisher Chemical)
- Hidróxido de sodio (Fisher Chemical)
- Ftalato ácido de potasio (Fisher Chemical)

5.2 Estandarización de soluciones valorantes

Si la disolución valorante no se ha preparado a partir de un patrón primario, su concentración no será exactamente conocida, y por lo tanto, habrá que estandarizarla frente a un patrón primario.

5.2.1 Estandarización de solución de NaOH

Para preparar una disolución de una determinada concentración (por ejemplo 0.1 N) se parte del hidróxido de sodio comercial, se disuelve la masa calculada en agua destilada y se diluye a un volumen conocido. Al no ser el hidróxido de sodio un patrón primario, esta disolución solo será aproximadamente 0.1 N, por lo que es necesario estandarizarla para conocer exactamente su concentración.

La estandarización puede realizarse con ftalato ácido de potasio, el cual es una sustancia patrón primario. Como indicador de la titulación se emplea fenolftaleína. El viraje de la fenolftaleína se produce cuando todo el NaOH ha reaccionado, formándose ftalato de sodio y potasio. (Fritz, 1994)

5.2.2 Estandarización de solución de tiosulfato de sodio

El tiosulfato de sodio (en realidad $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) no es una sustancia patrón primario, por lo cual se necesita estandarizarla para conocer su concentración exacta. La estandarización de esta disolución se basa en su titulación frente a sustancias patrón primario como el yodato de potasio (ver figura 10). (Fritz, 1994)

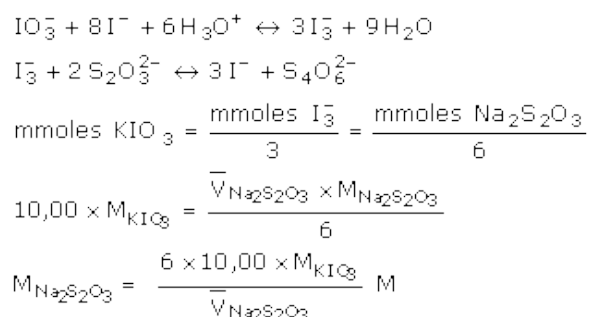


Figura 10. Deducción de Fórmula para encontrar la concentración exacta de tiosulfato de sodio.

5.2.3 Estandarización de solución de ácido clorhídrico

Se procedió a estandarizar la disolución de HCl 0.5 N con una disolución estandarizada de NaOH 0.5N. Se valoraron 5 réplicas de 25ml de HCl usando como indicador fenolftaleína. (Fritz, 1994)

5.3 Preparación de soluciones

5.3.1 Índice de acidez (NMX, NMX-F-101-SCFI-2012, 2012)

- **Preparación de solución etanólica de fenolftaleína al 1 %:** se toman 10 g de fenolftaleína y se disuelven en 100 ml de etanol al 95 %
- **Preparación del estándar primario ftalato ácido de potasio, para estandarizar:** se toman 1.02 mg de ftalato ácido de potasio y se disuelven en 25 ml de agua destilada
- **Preparación de solución de hidróxido de sodio 0.5 N (teórica):** Se toman 20 g de hidróxido de sodio y se coloca en un matraz de 1000 ml, y se lleva a aforo con agua destilada

5.3.2 Índice de peróxidos (NMX, NMX-F-154-1987, 2012)

- **Preparación del estándar primario yodato de potasio, para estandarizar:** Se toman 0.8930 g de yodato de potasio y se coloca en un matraz de 250 ml, y se lleva a aforo con agua destilada
- **Preparación de solución de tiosulfato de sodio 0.1 N (teórica):** Se toman 4.1363 g de tiosulfato de sodio pentahidratado y se colocan en un matraz de 250 ml, y se lleva a línea a aforo con agua destilada
- **Preparación de solución de yoduro de potasio 0.1 M:** se toman 4.15 g de yoduro de potasio y se colocan en un balón de 250 ml, y se lleva a aforo con agua destilada
- **Preparación de solución de ácido acético- cloroformo 3:2** se toman 60 ml de ácido acético y 40 ml de cloroformo para 100 ml de solución
- **Preparación de solución de yoduro de potasio saturado:** se toman 5 ml de agua y se le añade yoduro de potasio hasta que la solución esté saturada
- **Preparación de solución indicadora de almidón:** se toma 1 g de almidón, se homogeniza con pequeña cantidad de agua caliente, se colocan en un matraz aforado de 100 ml y se calienta por 3 minutos, y se lleva a aforo con agua destilada caliente

5.3.3 Índice de saponificación (NMX-F-174-SCFI-2006, 2006)

- **Preparación de solución de ácido clorhídrico 0.5 N (teórica):** se toman 48.45 ml de ácido clorhídrico, se colocan en un balón de 1000 ml, y se lleva a aforo con agua destilada

- **Preparación de solución etanólica de hidróxido de potasio:** se toman 1.4 g de hidróxido de potasio, se colocan en un balón de 250 ml, y se lleva a aforo con etanol

5.4 PREPARACIÓN DE MUESTRA (ACEITE DE TEMPATE)

Índice de acidez

Se tomaron 50 g de muestra (aceite de tempate), y se mezclaron en un erlenmeyer de 250 ml con 50 ml de etanol, se agregaron 3 gotas de fenolftaleína, y se procedió a valorar con una solución de hidróxido de sodio 0.5016 N. (NMX, NMX-F-101-SCFI-2012, 2012)

Índice de peróxidos

En un Erlenmeyer de 250 ml se tomaron 25 g de muestra (aceite de tempate), se mezclaron con 30 ml de la solución de ácido acético- cloroformo y se agitó por rotación en forma suave hasta conseguir que la muestra quedara disuelta. Posteriormente se agregaron 0.5 ml de la solución saturada de yoduro de potasio, dejando reposar por 1 minuto, luego se añadieron 30 ml de agua y 0.5 ml de solución de almidón al 1 %.

Se procedió a titular el yodo liberado con solución de tiosulfato de sodio 0.01 N, dejando caer gota a gota mientras se agita vigorosamente, hasta la desaparición del color azul. (NMX, NMX-F-154-1987, 2012)

Índice de saponificación

Se tomaron 1.8 g de muestra (aceite de tempate) y se diluyen con 25 ml de solución hidróxido de potasio etanólico 0.5 M en un balón de 100 ml con tapón esmerilado, luego se montó un sistema a reflujo, colocando el balón en baño de maría por 1 hora, finalmente se procedió a valorar la muestra con HCl 0.5 N (previamente estandarizado) añadiéndole 3 gotas de fenolftaleína observando un cambio de color (indicando la saponificación de la muestra). (NMX-F-174-SCFI-2006, 2006)

5.5 PROCEDIMIENTO DE CALIBRACIÓN DE MATERIAL VOLUMÉTRICO

5.5.1 Calibración de pipeta volumétrica de 10 ml

Para verificar la calibración de la pipeta volumétrica se siguió el siguiente procedimiento:

Se llenó la pipeta de 10 ml (silberbrand con una tolerancia de ± 0.06 ml) con agua destilada a temperatura ambiente, aspirando el agua (con el dispensador o pera de succión) hasta que el menisco se encuentre por encima de la marca de calibrado de fábrica; eliminando cuidadosamente las gotas de agua que estén adheridas al exterior de la pipeta secándolas con un papel suave. Sostener verticalmente la pipeta sobre un

recipiente y enrasar el nivel del menisco moviendo el dedo índice hasta que coincida con la marca de calibrado.

Transferir el agua a un matraz aforado de 20 ml, limpio y previamente pesado, procurando que la punta de la pipeta esté dentro del matraz para evitar pérdidas por salpicaduras; para ello aflojar el dedo índice y dejar que el agua de la pipeta escurra libremente por 10 segundos. Tapar el matraz rápidamente para evitar pérdidas por evaporación y pesar su contenido.

Calcular la masa de agua transferida mediante la diferencia entre este valor y el del matraz vacío. (Dosal, Pasos, & Sandobal, 2007)

5.5.2 Verificación de la calibración de la bureta

Para la calibración de la bureta se requiere seguir un procedimiento similar al de la pipeta Pero, en este caso, deberán extraerse volúmenes diferentes de acuerdo al siguiente procedimiento.

Llenar la bureta con agua destilada a temperatura ambiente evitando que queden atrapadas burbujas de aire en la punta; para eliminarlas se deja que el agua escurra por la bureta con la llave abierta. Además, comprobar que no escape agua por la llave para lo cual debe observarse que no varíe el menisco el cual deberá quedar en la marca de 0.00 mL.

Transferir lentamente 10 ml de agua al matraz aforado de 50 ml, previamente pesado, y tapar rápidamente para evitar pérdidas por evaporación. Pesar el matraz y su contenido; la diferencia entre esta masa y el valor del matraz vacío proporciona la masa del agua transferida. Se repite el procedimiento extrayendo otros dos volúmenes de agua (hasta un volumen total de 20 y 30 ml y se corrige el peso medido. Para fines prácticos la corrección de volumen que ha de aplicarse a cada lectura de la bureta es la diferencia entre el volumen real (obtenido después de la corrección) y el volumen leído en las marcas de la bureta. (brand, 2010)

Calcular la diferencia entre el volumen medido y el corregido y la desviación estándar de los valores obtenidos en la repeticiones efectuadas. (Harris, 2007)

El cálculo del volumen corregido se realizó mediante la ecuación 11. (Dosal, Pasos, & Sandobal, 2007)

$$V_{(20^{\circ}\text{C})} = (m_{b+H_2O} - m_b) \left(\frac{1}{\rho_{H_2O} - \rho_{AIRE}} \right) \left(1 - \frac{\rho_{Aire}}{\rho_{Pesas}} \right) [1 - \beta(T_W - 20)] \quad \text{Ec 11}$$

Donde:

$V_{20^{\circ}\text{C}}$ = Volumen referido a 20 °C de la medida de capacidad calibrada en mL

m_{b+H_2O} = Masa del beaker que contiene el agua des ionizada, en g

m_b = masa del beaker vacío, en g

ρ_{H_2O} = Densidad del agua a la temperatura medida en la calibración, en g/cm^3

ρ_{aire} = densidad del aire a la temperatura ambiente y presión atmosférica existente durante la calibración, en g/cm^3

ρ_{pesas} = Densidad de referencia de las pesas con las cuales se realizó la calibración de la balanza electrónica $\rho_p = 8.0 \text{ g/cm}^3$

β = coeficiente de dilatación volumétrico con la temperatura del vidrio del cual está fabricado la medida de capacidad calibrada, en $^{\circ}\text{C}$, $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$

T_W = Temperatura medida del agua des ionizada durante la calibración en $^{\circ}\text{C}$

Teniendo en cuenta que el valor de densidad del agua variara, siempre y cuando la temperatura varié, en la tabla 11 se muestran las diferentes variaciones de densidad del agua a diferentes temperaturas:

Tabla 11. Densidad del agua a diferentes temperaturas. (Harris, 2007)

Temperatura/ $^{\circ}\text{C}$	Densidad AGUA, g/ml
18,5	0.9985
19,0	0.9984
19,5	0.9983
20,0	0.9982
20,5	0.9981
21,0	0.9980
21,5	0.9979
22,0	0.9978
22,5	0.9976
23,0	0.9975
23,5	0.9974
24,0	0.9973
24,5	0.9972
25,0	0.9971
25,5	0.9969
26,0	0.9968
26,5	0.9966
27,0	0.9965
27,5	0.9964
28,0	0.9962
28,5	0.9961
29,0	0.9959
29,5	0.9958
30,0	0.9956
Densidad aire	0.0012
Densidad pesas	8.0
Densidad agua	0.00021

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Verificación de la calibración de materiales volumétricos.

Antes de realizar los análisis para aceite de tempate, se procedió a verificar el buen funcionamiento del equipo y materiales con los cuales se realizarían los análisis, como son:

- Verificación de la calibración de la balanza analítica
- Calibración de los materiales volumétricos

Luego de verificar el buen funcionamiento del equipo y los materiales volumétricos se procedió a estimar la incertidumbre asociada a los parámetros desarrollados como parte del control de la exactitud y confiabilidad de las actividades teniendo en cuenta los factores que podrían influir en los resultados obtenidos.

Finalmente, se procedió a comparar los resultados obtenidos en los tres métodos aplicados a análisis de muestra de aceite de tempate con valores de referencia para el uso de este en síntesis de biodiesel.

6.1 Verificación de la calibración de la balanza analítica

La verificación de la calibración de la balanza analítica se realizó utilizando masas certificadas de 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 g, realizando un total de 10 medidas para cada una de las masas, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 12.

Tabla 12. Resultados de verificación de calibración de la balanza analítica con una masa certificada de 0.2 g.

Masa certificada (g)	N° Replicas
0.2	0.2001
n = 10	0.2001
	0.2001
	0.2002
	0.2001
	0.2001
	0.2001
	0.2002
	0.2001
	0.2002
Media	0.2001
Desvest.	4.83046×10^{-05}
Varianza	2.3×10^{-09}

RSD	2.4×10^{-04}
% RSD	2.40×10^{-02}

De acuerdo a los resultados obtenidos para la desviación estándar y varianza se verifica que no existe dispersión en los datos con respecto a la media, en cuanto a la desviación estándar relativa se verifica que existe homogeneidad en los resultados.

Se procedió a realizar la prueba de significancia comparación de medias (exactitud), calculando t_c con la ecuación 12 y posteriormente comparándolo con $t_{tabla(0.95)}$.

$$t_c = \frac{|\mu - X_{media}| \times \sqrt{n}}{S} \quad \text{Ec. 12}$$

El valor de t_c es de -8.510497719 contrastado con el valor de $t_{tabla(0.95)}$ que es de 2.26; t_c es menor que $t_{tabla(0.95)}$, por lo tanto podemos afirmar con un 95 % de confianza que se tiene una buena exactitud en la medición. Mediante el test de Huber se verificó que no existen valores outliers.

Se realizó el mismo procedimiento para las masas certificadas (según el certificado de calibración) de 1 g (anexo tabla 5), 2 g (anexo tabla 6), 5 g (anexo tabla 7), 10 g (anexo tabla 8), 20 g (anexo tabla 3), 50 g (anexo tabla 2), 100 g (anexo tabla 1), y 0.5 g (anexo tabla 4), igualmente no se encontraron puntos aberrantes en los 8 casos.

Una vez realizado el test de significancia se procedió al cálculo de incertidumbre para cada una de las pesadas. Los resultados se muestran en la tabla 13. Las réplicas para cada una de las masas de referencias se encuentran en la tabla de anexo.

Tabla 13. Cálculo de las incertidumbres para masas de referencia utilizadas en la verificación de la calibración de la balanza analítica con $d=0.01$ g; $L= 0.002$

Incertidumbres	Masa 0.2 g	Masa 0.5 g	Masa 1 g	Masa 2 g	Masa 5 g	Masa 10 g	Masa 20 g	Masa 50 g	Masa 100 g
$U_d = \frac{d}{2\sqrt{3}}$	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
$U_r = \frac{S}{\sqrt{n}}$	2× 10 ⁻⁰⁵	2× 10 ⁻⁰⁵	2× 10 ⁻⁰⁵	3× 10 ⁻⁰⁵	2× 10 ⁻⁰⁵	1× 10 ⁻⁰⁵	2× 10 ⁻⁰⁵	2× 10 ⁻⁰⁵	1× 10 ⁻⁰⁵
$U_L = \frac{L}{\sqrt{3}}$	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
U_b $= \sqrt{U_r^2 + U_d^2 + 2UL^2}$	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003

Donde:

- U_d : incertidumbre debido a la resolución de la balanza
- U_r : incertidumbre debido a la repetibilidad de las masas de referencia

- U_L : incertidumbre debido a la linealidad

Después de verificar la calibración de la balanza analítica y calcular su incertidumbre debido a la repetibilidad, se procedió a realizar la calibración del material volumétrico (balones, bureta, pipetas).

6.2 Bureta volumétrica PYREX de 50 ml

Se realizaron lecturas de 5 en 5 ml, los datos obtenidos se muestran en la tabla 14:

Tabla 14. Lecturas de volúmenes con la bureta

Volume n mL	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Media	Desvest	Varianza	RSD	% RSD
5	4.9144	4.97541	4.97531	4.95504	0.0352	1.2×10^{-03}	0.007	0.7
10	9.89071	9.95794	9.93456	9.92774	0.03413	1.2×10^{-03}	0.003	0.344
15	14.9954	14.9953	14.9941	14.9949	0.00072	5.2×10^{-07}	5×10^{-05}	0.005
20	20.0015	20.0198	20.0045	20.0086	0.00985	9.7×10^{-05}	5×10^{-04}	0.049
25	24.9285	24.9361	24.9281	24.9309	0.00452	2×10^{-05}	2×10^{-04}	0.018
30	29.9359	29.9536	29.9377	29.9424	0.00972	9.4×10^{-05}	3×10^{-04}	0.032
35	34.8748	34.8956	34.8853	34.8852	0.01038	1.1×10^{-04}	3×10^{-04}	0.029
40	39.971	39.9861	39.9715	39.9762	0.00855	7.3×10^{-05}	2×10^{-04}	0.021
45	44.9561	44.9605	44.9564	44.9576	0.00246	6.1×10^{-06}	6×10^{-05}	0.005
50	49.9133	49.9298	49.9129	49.9187	0.00962	9.3×10^{-05}	2×10^{-04}	0.019

Para estudiar la variabilidad de una distribución de datos (en nuestro caso los datos de las tres réplicas), se procedió a utilizar medidas de dispersión (desviación estándar, varianza, y coeficiente de variación).

De acuerdo a los resultados obtenidos se muestra que la dispersión de los datos respecto al valor de la media, será mínima. En cuanto a la desviación estándar relativa se verifica que existe homogeneidad en los resultados ya que los valores de RSD no reflejan dispersión de los datos con respecto a la media.

Se obtiene una buena precisión en la comparación de las réplicas, las cuales son importantes en el cálculo de la propagación del error.

Para comprobar la variabilidad entre las varianzas de los diferentes volúmenes se realizó el test de Bartlett, los resultados se exponen en la tabla 15.

Tabla 15. Resultados de test de Bartlett para la calibración de la bureta PYREX

GL	9	9	9	SUMA	27
DESVIACION	15.1374513	15.1237233	15.1223287		
VARIANZA	229.142432	228.727006	228.684827		
GRADOS*VARIANZA	2062.28189	2058.54306	2058.16344	SUMA	6178.98838
LN VARIANZA	5.43434378	5.43252918	5.43234475		
GRADOS*LNVAR	48.909094	48.8927626	48.8911028	SUMA	146.692959
Varianza Ponderada	228.851422				
Ln varianza pond.	5.43307298				
C	1.01007				
M	-0.0019	$\chi^2(\text{alfa, GI})$	5.99		

Se realizó el test de Bartlett para evaluar la precisión y se encontró que el valor de la chi cuadrado (χ^2) a 95 % y 2 grados de libertad es de 5,99 comparado con el valor del parámetro M, el cual es de -0.0019, basado en la premisa que si el valor de (χ^2)>M, Entonces existe una buena precisión.

Una vez comprobado el buen funcionamiento de la bureta al evaluar la repetibilidad y su precisión mediante el test de Bartlett se procedió a evaluar la incertidumbre de la misma, en la tabla 16 se muestran los resultados de la estimación de la incertidumbre para la bureta de 50 ml.

Tabla 16. Cálculo de las incertidumbres combinadas para bureta de 50 ml.

volúmenes	Incertidumbres				
	Sr (mL)	u_{Sr}	a (mL)	$\alpha L/^\circ C$	u_{Vi}
5	0.0352	0.0538125	0.05	2.1E-04	0.0479656
10	0.03413				
15	0.00072				
20	0.00985				
25	0.00452				
30	0.00972				
35	0.01038				
40	0.00855				
45	0.00246				
50	0.00962				

La incertidumbre asociada al volumen (u_{Vi}) se calculó por medio de la ecuación 13
Donde:

- Sr : desviación estándar calculada para n replicas (n=3)

- U_{Sr} : incertidumbre combinada de repetibilidad
- a : tolerancia del volumétrico
- $\alpha_L/^\circ\text{C}$: coeficiente de expansión del líquido
- u_{Vi} : incertidumbre en la medida de volumen de la bureta

Las réplicas para el matraz de 250 ml (tabla 13), matraz de 50 ml (tabla 12), pipeta de 25 ml (tabla 11), pipeta de 10 ml (tabla 10) se encuentran en el anexo. En la tabla 17 se exponen las incertidumbres combinadas para los restantes materiales volumétricos.

Tabla 17. Resultados de la estimación de la incertidumbre para materiales volumétricos replicas

Incertidumbre	Matraz de 250 ml	Matraz de 50 ml	Pipeta de 25 ml	Pipeta de 10 ml
a	0.12	0.05	0.03	0.05
S_r	0.0051054	0.0075129	0.0021282	0.0126753
α_L	2.1E-04	2.1E-04	2.1E-04	2.1E-04
u_{Vi}	0.1592839	0.0366654	0.0195051	0.0225160
$= \sqrt{\frac{S_r^2}{n} + \frac{a^2}{6} + \frac{(V_i \alpha_L \Delta T)^2}{12}}$				

Dónde:

- a , Es la tolerancia del volumétrico
- S_r : repetibilidad del volumétrico para n réplicas (n=10)
- α_L , coeficiente de expansión del líquido
- u_{Vi} , incertidumbre asociada al volumen

6.3 ESTANDARIZACIONES DE SOLUCIONES VALORANTES

Estandarización de NaOH 0.5 N

Se preparó una solución 0.5 N de NaOH y se procedió a estandarizarla con ftalato ácido de potasio (patrón primario) para estandarizar su concentración, los resultados se exponen en la tabla 18, se analizaron cinco muestras de KHP.

Tabla 18. Estandarización de solución de hidróxido de sodio

Masa de muestra de KHP (en g)	Volumen de NaOH 0.5 N, (ml)	Concentración de NaOH estandarizada (N)
1.0255	9.9	0.5073
1.0298	10.1	0.4993

1.0299	10	0.5043
1.0243	10.1	0.4966
1.0221	10	0.5005
Media de las 5 concentraciones		0.5016

Estandarización de HCl 0.5 N

Se valoraron 3 réplicas de 25 ml de HCl de concentración teórica 0.5 N con solución de NaOH 0.5016 previamente estandarizada. Los resultados se muestran en la tabla 19

Tabla 19. Estandarización del ácido clorhídrico

Volúmenes de HCl (ml)	Volumen de NaOH (ml)	Concentración de HCl (N)
25	28.2	0.5658
25	28.5	0.5718
25	28.1	0.5637
Media de concentraciones		0.5671

6.4 Determinación de índices de acidez, peróxidos y saponificación en muestras de aceite de tempate

6.4.1 Resultados de Índice de acidez en muestra de aceite de tempate

Se realizaron 10 réplicas con una masa de 50 g siguiendo las especificaciones de la norma mexicana (NMX, NMX-F-101-SCFI-2012, 2012) para la determinación de índice de acidez en aceite vegetal comestible. Según la norma europea, el límite máximo de índice de acidez que debe poseer un aceite prensado en frío para su uso, es de 4 mg KOH/g de aceite. Esta norma es específica para aceites comestibles. Los resultados obtenidos en el cálculo de índice de acidez (0.75%) en muestra de aceite de tempate se exponen en la (tabla 21) estos valores están por debajo de los límites (2%) que estipulan la normas para aceites para uso de biodiesel (DIN V 51605).

Se evaluó la repetibilidad con el fin de estudiar la precisión del método, para esto, el análisis se desarrolló bajo las mismas condiciones, utilizando la misma muestra, analizada por el mismo analista, en el mismo laboratorio, con los mismos equipos y reactivos y durante una misma sesión de trabajo en un periodo corto.

El parámetro estadístico que caracteriza a este estudio es la desviación estándar o preferiblemente el coeficiente de variación (desviación estándar relativa). Este parámetro permite estimar la precisión que se corresponde con la dispersión de los datos alrededor de la media. (Aguilar & Hernandez, 1997)

Para verificar que el método empleado fuera confiable, se analizaron muestras de aceite vegetal comestibles. Se utilizó la ecuación 4 para el cálculo de índice de acidez. Los resultados se muestran en la tabla 20.

Tabla 20. Resultados del índice de acidez en muestra de aceite comestible

Gramos de muestra	Volumen empleado	% índice de acidez	Valor de ref. Aceite comestible	Valor de ref. para uso como combustible
50.435	1.8	0.50	Codex Alimentaria	(DIN V 51605).
51.246	2.2	0.61		
50.585	1.9	0.53	4%	2%
50.496	1.9	0.53		
51.138	2	0.55		
50.398	1.8	0.51		
50.483	1.9	0.53		
51.273	2.1	0.58		
50.613	2.2	0.61		
50.465	1.9	0.53		
		Promedio	0.55	
		Desviación estándar	0.039	
		Coefficiente de variación	0.071	
		% CV	7.135	

Tabla 21. Resultados del % de índice de acidez en muestra de aceite de tempate

Aceite de tempate (g)	Volumen NaOH (mL)	mg NaOH/g de aceite de tempate
51,933	2.9	0.79
52,959	3.1	0.83
52,922	2.9	0.8
52,918	2.8	0.7
51,947	3	0.8
52,956	2.8	0.7
52,926	2.6	0.7
52,938	2.7	0.7
52,951	2.6	0.7
52,957	3	0.8
	Promedio	0.752
	Desviación estándar	0.056
	Coefficiente de variación	0.074
	% C V	7.445

Los resultados obtenidos (ver tabla 21) varían por que el volumen gastado (solución valorante) es directamente proporcional al peso de la muestra, estos están acordes al valor de referencia de la norma europea para grasas y aceites comestibles.

A los resultados obtenidos se le calculó la desviación estándar para evaluar la precisión en base a la repetibilidad, se obtiene que los valores no se encuentran alejados de la media de acuerdo a la desviación estándar, por lo tanto la dispersión es relativamente pequeña, con el coeficiente de variación, se obtiene una mejor interpretación porcentual del grado de variabilidad que la desviación estándar, demostrando que el error relativo es bien pequeño indicando una buena precisión entre los valores encontrados.

6.5 Resultados de Índice de peróxidos en muestra de aceite de tempate

Para verificar que el método empleado fuera confiable, se analizaron muestras de aceite vegetal comestibles. Los resultados se muestran en la tabla 22.

Tabla 22. Resultados del índice de peróxidos en muestra de aceite comestible

Masa de muestra/g	Volumen empleado/ml	Índice de peróxido
25.46	1.6	0.63
27.93	1.8	0.65
25.16	1.6	0.6
26.21	1.8	0.7

Se realizaron 10 réplicas con masa de 25 g aproximadamente de muestra de aceite de tempate siguiendo las especificaciones de la norma mexicana NMX-F-154-1987 para análisis de aceites y grasas en la determinación del índice de peróxidos en aceites vegetales. Se utilizó la ecuación 6 para el cálculo de índice de peróxido. Los resultados se presentan en la tabla 23.

Tabla 23. Resultados del índice de peróxidos en muestra de aceite de tempate

Masa de muestra de aceite de tempate (g)	Volumen de tiosulfato de sodio 0.01007 N(ml)	Índice de peróxido $\frac{milieqO_2}{Kg.mg}$	Valor de referencia (meqO ₂ / Kg de aceite)
26.11	2	0.8	15
25.72	1.9	0.7	
26.15	2.1	0.8	
25.47	1.8	0.7	
25.36	1.8	0.7	
25.68	1.8	0.7	
25.78	1.9	0.7	
25.82	2	0.8	

25.69	1.8	0.7
25.57	1.7	0.7
<i>Promedio</i>		0.73
<i>Desviación estándar</i>		0.048
<i>Coficiente de variación</i>		0.066
<i>% C V</i>		6.6

Los valores del índice de peróxido (promedio 0.73%) para el aceite de tempate son menores que los límites que estipula la norma del Codex para grasas y aceites comestibles Codex Stan 19-1981 dando como límite máximo 15 meq de oxígeno/kg de aceite.

Un índice alto de peróxido lleva a la formación de depósitos sólidos en el motor o al deterioro del aceite lubricante.

El valor de la desviación estándar se refleja que existe una baja dispersión entre los valores con respecto a la media, el valor del coeficiente de variación demuestra que existe homogeneidad en los valores experimentales, significando una muy buen precisión del método.

6.6 Resultados de Índice de saponificación en muestra de aceite de tempate

Se analizó la muestra de aceite variando el peso como se muestra en la tabla 20. El peso de muestra que mejor resultado presentó fue la de 1.8 g, obteniendo un valor de índice que está dentro de los límites para aceites vegetales comestibles según la normas Codex, los otros pesos de muestra se alejaban de los límites.

Esta variación se realizó para estudiar la influencia de la cantidad de masa de muestra en el valor del índice de saponificación, se encontró que si hay afectaciones en los valores encontrados, debido a las diferencias de solubilidades y a que el reflujo utilizado no está optimizado para las variaciones de masa utilizada.

Para verificar que el método empleado fuera confiable, se analizaron muestras de aceite vegetal comestibles. Se utilizó la ecuación 5 para el cálculo de índice de saponificación. Los resultados se muestran en la tabla 24.

Tabla 24. Resultados del índice de saponificación en muestra de aceite comestible

Masa de muestra/g	Volumen blanco/ml	Volumen empleado/ml	Índice de saponificación
1.84	18.1	7.1	190.19
3.65	18.1	1.0	149.05
3.64	18.1	1.0	149.46
5.40	18.1	0.5	103.70
5.45	18.1	0.5	102.74
1.85	18.1	7.2	187.45
3.63	18.1	1.0	149.87

3.65	18.1	1.0	149.04
5.43	18.1	0.5	103.12
5.43	18.1	0.6	102.53
1.85	18.1	7.1	189.17
1.86	18.1	6.9	191.57
1.84	18.1	7.1	190.19

El índice de saponificación varió debido a que al aumentar el peso de la muestra ésta no logra saponificarse completamente en una hora, lo que se refleja en la tabla anterior que a mayor muestra menor es el valor del índice de saponificación. Debido a esto tomó el peso de muestra de 1.8 gramos, al pesar esa cantidad los valores de índice de saponificación caben dentro de los límites estipulados por las normas para aceites vegetales de uso comestible.

Se realizaron 10 réplicas con masa de 2 g de muestra de aceite de tempate siguiendo las especificaciones del método oficial de la NMX-F-174-SCFI-2006, para la determinación de índice de saponificación en aceites vegetales. Los resultados del índice de saponificación en muestra de aceite de tempate para una misma masa se exponen en la tabla 25.

Tabla 25. Resultados del índice de saponificación en muestra de aceite de tempate

Masa de muestra de aceite de tempate (g)	Volumen de HCl 0.5671 N (ml)	Índice de saponificación
Blanco	19.7	
1.82	8.2	201.93
1.82	8.0	204.53
1.84	8.0	202.21
1.81	8.1	203.89
1.82	8.0	204.52
1.83	8.0	203.40
1.82	8.0	204.52
1.81	8.0	204.52
1.80	7.9	208.56
1.82	8.0	204.52
Promedio		204.26
Desviación estándar		1.805
Coefficiente de variación		0.009
% C V		0.9

El índice de saponificación sirve para caracterizar un determinado aceite, para el aceite de tempate los valores son mayores que lo establecidos para aceites refinados comestibles (170-264), al no encontrar una norma específica para este tipo de aceite se analizaron 10 réplicas de aceite de tempate, utilizando el mismo método y la misma técnica aplicada a aceites comestibles.

El valor de la desviación estándar refleja que la dispersión es baja entre los valores con respecto a la media, el valor del coeficiente de variación demuestra que el método volumétrico presenta una muy buena precisión.

6.7 Análisis de parámetros de validación (precisión en términos de repetibilidad) de la Determinación de índices de acidez, peróxidos y saponificación en muestras de aceite de tempate

Primeramente se tuvo que verificar la influencia de la masa de muestra en el resultado del método analizado. Se varió el peso de diferentes réplicas, y se seleccionó una masa con la cual se obtuvieran resultados que estuvieran acorde a los parámetros de referencia.

Al evaluar la precisión en términos de repetibilidad se tuvo una buena concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mensurando bajo las mismas condiciones.

6.7.1 Variación del índice de acidez en muestras de aceite de tempate

Para estudiar si el índice de acidez varía con la cantidad de muestra de aceite, se realizaron 5 réplicas y se varió el peso. Los resultados se presentan en la tabla 26.

Tabla 26. Índice de acidez en muestra de aceite de tempate

Masa de muestra de aceite de tempate (en g)	Valoración con NaOH 0.5016 M	Índice de acidez mg NaOH/g
20.3365	6.2 ml	4.3
20.1664	6.2 ml	4.3
20.0312	6.4 ml	4.5
51,933	2.9	0.79
52,959	3.1	0.83

Primeramente se varió el peso de diferentes réplicas de aceite de tempate de 20 g y 50 g aproximados, los valores obtenidos con la muestra de 20g expresan valores de índice de acidez mayores los límites de referencias para aceites de uso como combustible, mientras que la réplicas de 50 g aproximados dieron resultados que están por debajo de los límites de referencias (2mg/g). Se concluye que la muestra de aceite de tempate analizada es apta para su uso en motores o emplearse en síntesis de biodiesel, ya que la concentración de ácidos grasos presentes en dicho aceite son mínimas.

6.7.2 Variación del índice de peróxidos en muestras de aceite de tempate

Para estudiar la influencia de la variación de la masa de muestra en el índice de saponificación se realizaron cuatro ensayos con diferentes masas de muestra de aceite de tempate. Los resultados se muestran en la tabla 27.

Tabla 27. Resultados del índice de peróxidos en muestra de aceite de tempate con diferentes masas

masa de muestras de aceite de tempate (g)	Volumen empleado de tiosulfato de sodio (ml)	Índice de peróxido $\frac{milieq O_2}{Kg.mg}$
5.12	12.1	23.8
2.07	2.4	11.7
1.21	3.1	25.8
25.82	2	0.8

Primeramente se varió el peso de diferentes réplicas de aceite de tempate de 5, 2,1 y 25g aproximados, los valores obtenidos al pesar las réplicas de 5,2 y 1g dieron resultados de índice de peróxidos altos, esto se debe a que a menor peso de muestra se encuentran menos ácidos con peróxidos presente en la mezcla de disolventes cloroformo-ácido acético, por lo tanto, la cantidad de iodo liberado por los peróxidos será menor, quedando un exceso de ácido acético, en la valoración con tiosulfato este reaccionaria en mayor parte con el ácido acético variando los volúmenes en la titulación.

6.7.3 Variación del índice de saponificación en muestras de aceite de tempate

Para estudiar la influencia de la masa de muestra de aceite de tempate en el valor del índice de saponificación se realizaron cinco ensayos. Los resultados se exponen en la tabla 28.

Tabla 28. Resultados del índice de saponificación en muestra de aceite de tempate con diferentes masas

Réplicas	Peso de cada replica (g)	Volumen de HCl 0.5671 N (ml)	Índice de saponificación
Blanco	19.7		
1	1.82	8.2	201,93
2	1.84	8.0	202.21
3	1.81	8.1	203.89
4	1.83	8.0	203.40
5	1.80	7.9	208.56

6.8 Resultados de la estimación de las incertidumbres de parámetros de calidad en muestra de aceite de tempate

Aplicando el procedimiento para la estimación de la incertidumbre establecida en la guía GUM ISO 1995, se procedió a estimar la incertidumbre en los tres parámetros (índice de acidez, peróxidos y saponificación) para análisis químico de muestra de aceite de tempate para su uso en motores y en el proceso de síntesis de biodiesel.

Para evaluar los coeficientes de sensibilidad se utilizó el programa de cálculo simbólico MAPLE 12, como una aplicación de las derivadas parciales de la función área con respecto a cada una de las variables o factores que contribuyen a la incertidumbre en cada uno de los tres parámetros antes mencionados.

Para evaluar la incertidumbre combinada en el proceso de medición de cada uno de los parámetros y considerando que las variables son independientes, se aplicó la ecuación simplificada de la ley de propagación de la incertidumbre. Para evaluar la incertidumbre expandida se tomó un valor de $K=2$.

6.8.1 Cálculo de incertidumbre asociada del índice de acidez en muestra de aceite de tempate

El modelo matemático empleado para el cálculo de índice de acidez en muestra de aceite de tempate fue:

$$IA = \frac{V \times N \times Peq}{P} \quad \text{Ec. 4}$$

De una forma general se muestra mediante el diagrama de causa y efecto (ver figura 11) todas las fuentes de incertidumbres (que están incluidas en los modelos matemáticos y las que no están incluidas en estos, por ejemplo: valoraciones, materiales volumétricos y pesos atómicos) asociadas a la medición del índice de acidez en muestra de aceite de tempate.

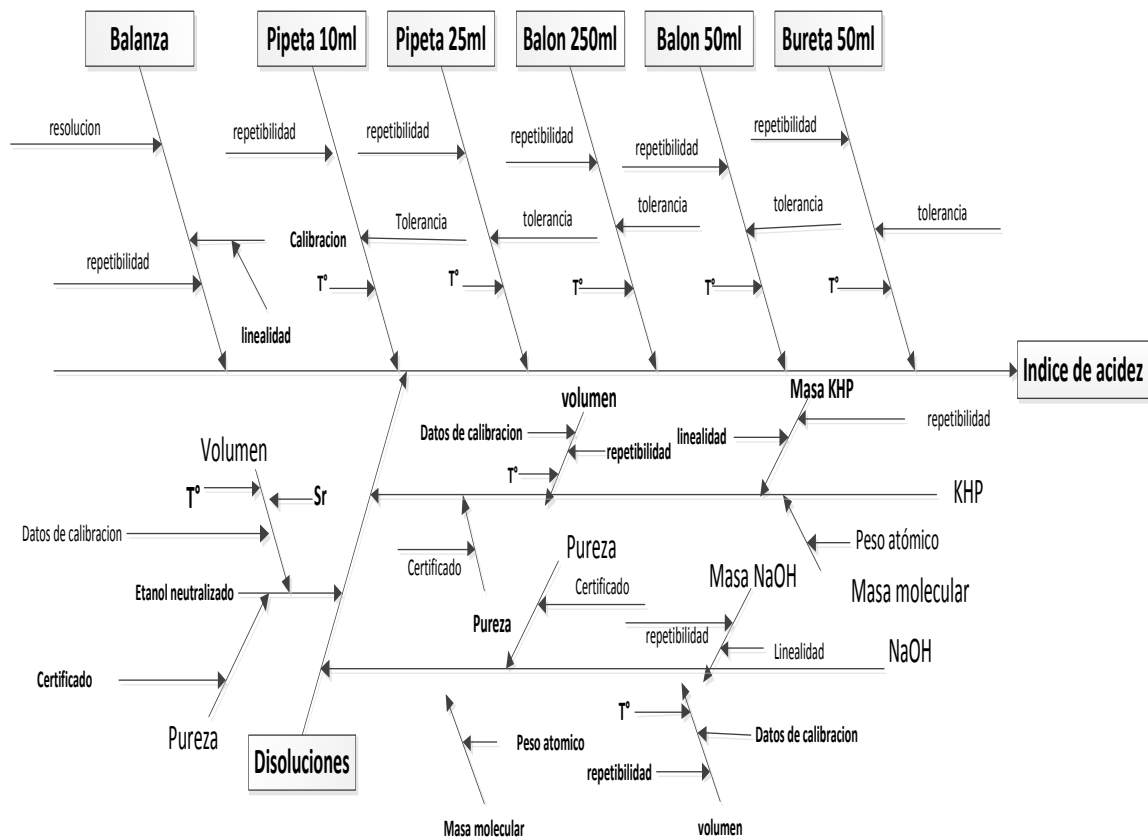


Figura 11. Diagrama causa- efecto para componentes de la incertidumbre en la medición del índice de acidez en muestra de aceite de tempate

Incertidumbre en las medidas de volumen

La incertidumbre en la medición de volumen a partir de volumétricos calibrados, se calculó tomando en cuenta tres componentes: la desviación estándar de calibración, la incertidumbre del fabricante y la incertidumbre debido al efecto que tiene la variación de la temperatura ambiental sobre la expansión de los líquidos, se tomó en cuenta estos tres componentes en los tres métodos evaluados (Delgado G. , 2010). La ecuación para el cálculo de u_{Vi} es la siguiente:

$$u_{Vi} = \sqrt{\frac{Sr^2}{n} + \frac{a^2}{6} + \frac{(Vi\alpha_L\Delta t)^2}{12}} \quad \text{Ec. 13}$$

Dónde:

- S_r es la desviación estándar de repetibilidad de calibración del volumétrico en mL (distribución t)
- a es la tolerancia en ml del volumétrico establecida por el fabricante (distribución triangular)
- V_i es el volumen en mL medido con el volumétrico

- α_L es el coeficiente de expansión del líquido en $1/^\circ\text{C}$
- Δt es la variación máxima de la temperatura ambiental en $^\circ\text{C}$ (distribución rectangular)

Los resultados del cálculo de las incertidumbres de los diferentes volumétricos utilizados en el ensayo se pueden ver en la tabla 29.

Tabla 29. Tabla de incertidumbres para los diferentes volumétricos y coeficientes de expansión de los solventes utilizados. La variación de temperatura del ambiente fue de 10°C

<i>Volumétrico</i>	<i>V_i (mL)</i>	<i>a (ml)</i>	<i>S_r (ml)</i>	<i>$\alpha_L/^\circ\text{C}$</i>	<i>u_{V_i} (ml)</i>
Pipeta	25	0.03	0.0021282	0.000210	0.0195051
Pipeta	10	0.05	0.0126753	0.000210	0.0225160
Bureta	50	0.05	0.0538125	0.000210	0.0479654

Incertidumbre en el peso de la muestra

La incertidumbre en el peso de la muestra de aceite se calculó a partir de los datos del certificado de calibración de la balanza utilizada.

La resolución (R) especificada por el fabricante es de 0.01 g y la variación máxima de la linealidad es de ± 0.002 . Como las pesadas se realizaron por diferencia, ajustando el cero del recipiente de pesada, la incertidumbre de la linealidad deberá multiplicarse por 2. (Delgado G. , 2010)

La ecuación que se utilizó para calcular la incertidumbre en el peso de la muestra fue:

$$u_w = \sqrt{2 \frac{u_L^2}{3} + \frac{u_R^2}{12}} \quad \text{Ec. 14}$$

Donde:

- u_L^2 : es la incertidumbre de la linealidad de calibración
- u_R^2 : es la incertidumbre debido a la resolución especificada por el fabricante

La resolución y la linealidad siguen una distribución rectangular. Aplicando la ecuación 14 se obtiene un valor de la incertidumbre en la pesada de 0.004396969.

Los coeficientes de sensibilidad correspondientes al modelo matemático de cálculo de índice de acidez se obtienen al derivar parcialmente cada uno de los elementos contenidos en la ecuación 10:

$$\frac{\partial}{\partial V} IA = \frac{N \times Peq}{P}$$

$$\frac{\partial}{\partial N} IA = \frac{Peq \times V}{P}$$

$$\frac{\partial}{\partial P} IA = -\frac{Peq \times V \times N}{P^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial Peq} IA = \frac{N \times V}{P}$$

Aplicando la ley de propagación de la incertidumbre a la ecuación 4, se estima la incertidumbre combinada asociada al cálculo de índice de acidez en muestra de aceite de tempate:

$$u_{IA} = \sqrt{\left(\frac{\partial IA}{\partial V}(u V)\right)^2 + \left(\frac{\partial IA}{\partial C}(u C)\right)^2 + \left(\frac{\partial IA}{\partial P}(u P)\right)^2 + \left(\frac{\partial IA}{\partial Peq}(u Peq)\right)^2} \text{ Ec. 15}$$

Los resultados al evaluar los coeficientes de sensibilidad (C_i) obtenidos al derivar cada uno de los elementos de la ecuación 4, se muestran en la tabla 30.

Tabla 30. Presupuesto de las incertidumbres en la medición del porcentaje de acidez en muestra de aceite de tempate con $k= 2$ para el cálculo de la incertidumbre expandida

Parámetro	Valor	u_{xi}	C_{xi}	$(\mu_{xi} C_{xi})^2$
$P_g(\text{aceite})$	50	0.0043969	-0.0158425	4.85×10^{-09}
$V_{ml}(\text{NaOH})$	2.8	0.0479654	2.8×10^{-01}	1.8×10^{-04}
$N(\text{NaOH})$	0.5016	3.18×10^{-06}	1.5792	2.52×10^{-11}
Peq	28.2	0.0084	0.028089	5.6×10^{-8}
U_{IA}				0.013419

Mediante la ecuación 15 se calcula la incertidumbre combinada asociada a la medición de índice de acidez en muestra de aceite de tempate, la cual tuvo un valor de 0.013419.

La incertidumbre estándar relativa como porcentaje (ISR%) puede calcularse según la expresión siguiente:

$$ISR\% = \frac{u_y}{y} \times 100 \quad \text{Ec 16}$$

Según Feinberg (Delgado G. , 2010), a nivel de trazas las precisiones alcanzan hasta el 20 % de incertidumbres relativas; se calculó un ISR% de 1.8 % por lo que se asegura una buena precisión en el método empleado.

$$ISR\% = \frac{0.0134}{0.7520} \times 100 = 1.8 \%$$

Índice de contribución de cada una de las variables del modelo matemático empleado

Para evaluar la contribución que realiza cada uno de los componentes del modelo matemático empleado se utiliza la ecuación 17.

$$Ind\% = \frac{|c_{xi}u_{xi}|}{\sum|c_{xi}u_{xi}|}(100) \quad Ec. 17$$

Esta ecuación posee una mayor precisión en el cálculo del índice de contribución que influyen mayormente en la incertidumbre asociada al mensurando (en nuestro caso índice de acidez en muestra de aceite de tempate); los resultados se muestran en la tabla 31.

Tabla 31. Índice de contribución de los componentes de la incertidumbre de los resultados del % de índice de acidez en muestra de aceite de tempate

<i>Variable</i>	<i>Ind %</i>	<i>Ind_{Acum}</i>
P _g aceite	0.5	0.5
V _{ml} NaOH	96.9	97.4
N NaOH	0.03	97.4
Peq	1.71	99.1

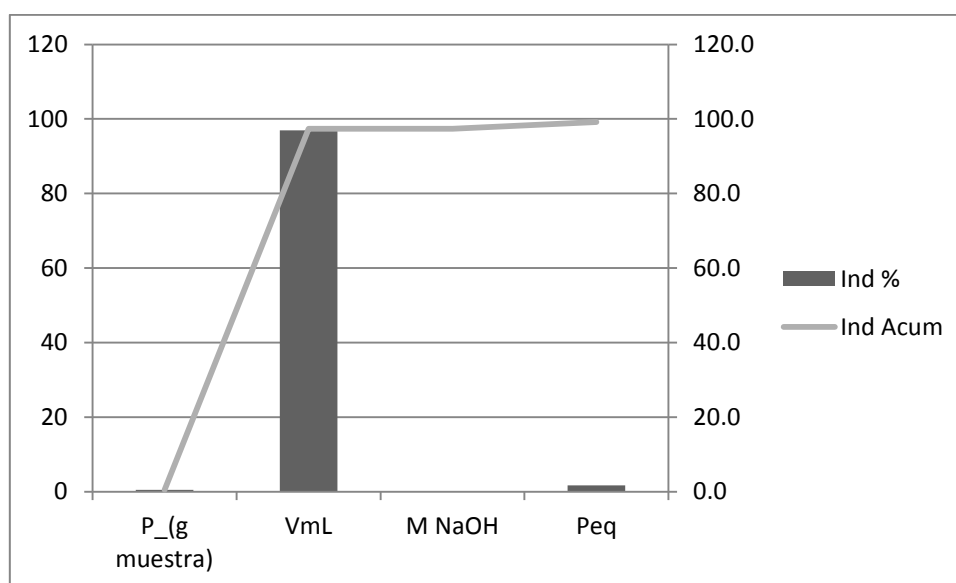


Figura 12. Diagrama de Pareto representando la contribución de las diferentes variables que contribuyen a la incertidumbre en la medición del porcentaje de acidez en muestra de aceite de tempate

Mediante el diagrama de Pareto (ver figura 12) se observan las variables que mayormente tienen influencia en la incertidumbre asociada al mensurando; el diagrama refleja que la variable con mayor índice de contribución a la incertidumbre es V_{ml} NaOH con un índice de

contribución de 99.1 %. Esta variable representa el 99 % de la contribución acumulativa en la incertidumbre del mensurando; por lo tanto hay que tomar en cuenta esta variable en el momento de dicho análisis.

Para ello se hace necesario estudiar el aporte de las desviaciones estándares de cada uno de los volúmenes (en la verificación de la calibración de la bureta se midieron los volúmenes de 5 en 5 con 3 réplicas para cada uno de ellos) al graficarlas desviaciones estándares de cada uno de estos volúmenes se obtiene: la figura 13 donde el eje Y representa cada uno de los volúmenes de la bureta de 50 ml y el eje X las desviaciones estándares para cada uno de ellos

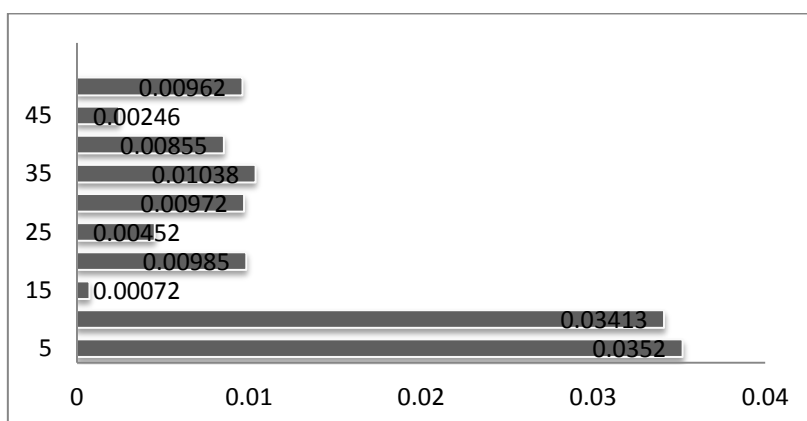


Figura 13. Diagrama de barra de las desviaciones estándares para los diferentes volúmenes en la verificación de la calibración de la bureta

Se puede observar que el volumen de 5 ml es el que posee mayor influencia en la incertidumbre del mensurando. Para reducir esta incertidumbre será necesario realizar una nueva verificación de la calibración, esta vez; con medidas de volúmenes de 1 en 1 y tomar la incertidumbre (en este caso la incertidumbre será la repetibilidad de n réplicas) del volumen que este más cercano al volumen que se empleó en la valoración. Además se deberán de buscar materiales volumétricos calibrados lo que permitirán obtener resultados confiables.

Matemáticamente se demuestra que solo tomando la variable V_{ml} NaOH se puede estimar la incertidumbre del mensurando con una aproximación de más del 98 %. Esto se hace mediante el producto de la multiplicación de la incertidumbre y el coeficiente de sensibilidad (de la variable en mención) (ver ecuación 18), elevado al cuadrado y posteriormente aplicándole la raíz cuadrada.

$$u_y = \sqrt{(u_i \times C_i)^2} \quad \text{Ec. 18}$$

$$u_y = \sqrt{(1.4 \times 10^{-2})^2}$$

$$u_y = 0.014$$

El grado de aproximación se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\left(1 + \frac{0.0134303 - 0.014}{0.014}\right) \times 100 = 95.85 \%$$

Con esto se verifica que no es necesario tomar todos los componentes para estimar la incertidumbre; se puede tomar solamente el componente $V_{ml} NaOH$ el cual constituye el 100 % de la contribución según el diagrama de Pareto.

De igual manera se procedió para calcular la incertidumbre en el caso de la estandarización del hidróxido de sodio. Los resultados se muestran en anexo tabla 20

Estimación del intervalo de confianza

El intervalo de confianza del contenido de ácido oleico en muestra de aceite de tempate, considerando un factor de cobertura $k=2$, probabilidad del 95.45% y tomando en cuenta el número de cifras significativas correctas, se calcula con la ecuación 19:

$$Y = y \pm U \quad Ec. 19$$
$$Y = y \pm U = 0.7520 \pm 2 \times 0.014$$

El intervalo de confianza obtenido es $Y = (0.75 \pm 0.03) \%$ de ácido oleico en muestra de aceite de tempate.

6.8.2 Cálculo de incertidumbre asociada al proceso de medición del índice de peróxidos en muestra de aceite de tempate

El modelo matemático empleado para el cálculo de índice de peróxidos en muestra de aceite de tempate fue la ecuación 6:

$$ind \text{ Peróxido} = \frac{V \times N \times 1000}{P}$$

Siendo:

- V: ml de solución valorada de tiosulfato de sodio empleados en el ensayo, convenientemente corregidos para tener en cuenta el ensayo en blanco.
- N: normalidad exacta de la solución de tiosulfato de sodio empleada.
- P: peso, en gramos de la muestra problema.

Identificación de los componentes de la incertidumbre en la medición del índice de peróxidos

De forma general mediante el diagrama de Ishikawa (ver figura 14) se evaluaron las posibles fuentes de incertidumbres (que se encuentran en los modelos matemáticos y las que se toman de certificados) que podrían afectar el proceso de medición del índice de peróxidos en muestra de aceite de tempate.

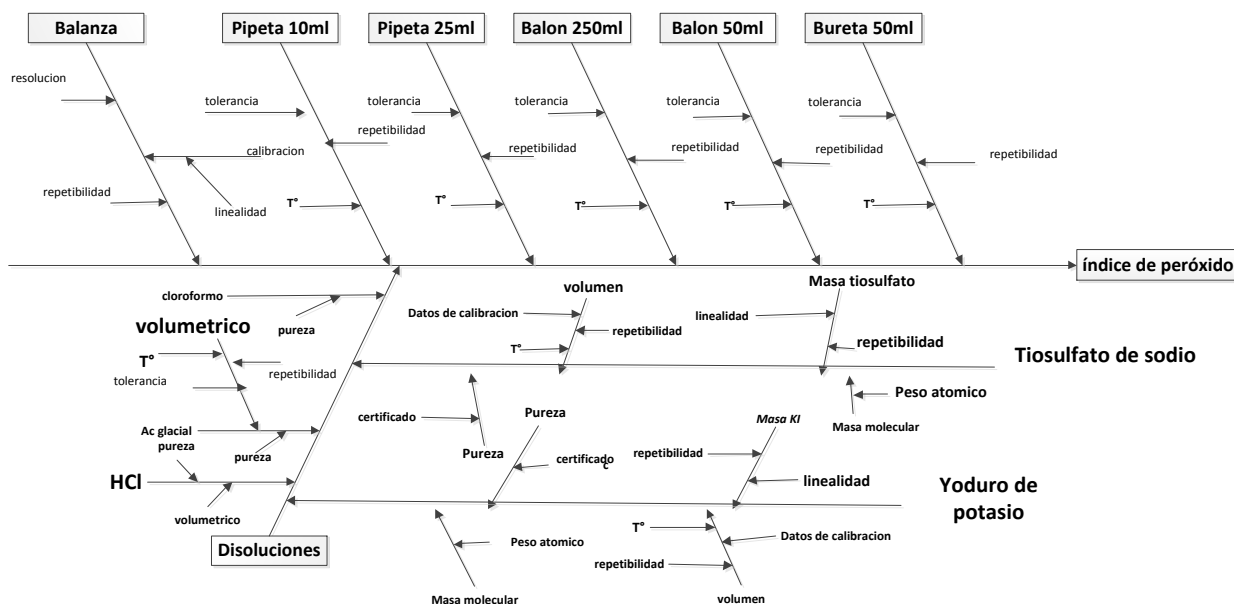


Figura 14. Diagrama causa- efecto para componentes de la incertidumbre en la medición del índice de peróxidos en muestra de aceite de tempate

Los resultados del cálculo de las incertidumbres de los diferentes volumétricos utilizados en el ensayo se exponen en la tabla 32.

Tabla 32. Tabla de incertidumbres para los diferentes volumétricos y coeficientes de expansión de los solventes utilizados. La variación de temperatura del ambiente fue de 10 °C

<i>volumétrico</i>	<i>V_i (mL)</i>	<i>a (mL)</i>	<i>S_r (mL)</i>	<i>α_L/°C</i>	<i>u_{Vi} (mL)</i>
<i>pipeta</i>	25	0.03	0.0021282	0.000210	0.0195051
<i>matraz</i>	250	0.12	0.0051054	0.000210	0.15928389
<i>bureta</i>	50	0.05	0.0538125	0.000210	0.0479654

Los coeficientes de sensibilidad correspondientes al modelo matemático del cálculo de índice de peróxidos, se obtienen al derivar cada uno de los elementos de la ecuación 6:

$$\frac{\partial}{\partial V} IP = \frac{1000 \times N}{P}$$

$$\frac{\partial}{\partial N} IP = \frac{1000 \times V}{P}$$

$$\frac{\partial}{\partial P} IP = -\frac{1000 \times V \times N}{P^2}$$

Aplicando la ley de propagación de la incertidumbre a la ecuación 6, se estima la incertidumbre combinada asociada al cálculo de índice de peróxidos en muestra de aceite de tempate:

$$u_{IP} = \sqrt{\left(\frac{\partial IP}{\partial V}(u V)\right)^2 + \left(\frac{\partial IP}{\partial N}(u N)\right)^2 + \left(\frac{\partial IP}{\partial P}(u P)\right)^2} \quad \text{Ec. 21}$$

Los resultados al evaluar los coeficientes de sensibilidad (C_i) obtenidos al derivar parcialmente cada uno de los elementos de la ecuación 6 se muestran en la tabla 33.

Tabla 33, Presupuesto de las incertidumbres en la medición del índice de peróxidos en muestra de aceite de tempate con $k= 2$ para el cálculo de la incertidumbre expandida

Parámetro	Valor	u_{xi}	C_{xi}	$(\mu_i C_i)^2$
V_L ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)	0.00188	0.0479654	0.4028	3.73×10^{-04}
N ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)	0.01007	0.6324555	0.0752	2.26×10^{-03}
P_g (aceite)	25	0.0043969	-3×10^{-05}	1.74×10^{-14}
u_{IP}				0.0513351

Mediante la ecuación 21 se obtiene una incertidumbre combinada asociada al cálculo de índice de peróxidos en muestra de aceite de tempate de 0.0513351.

Se calculó mediante la ecuación 16 un ISR % de 7.03; obteniendo buena precisión al ser menor que el 20 % en cuanto a incertidumbres relativas.

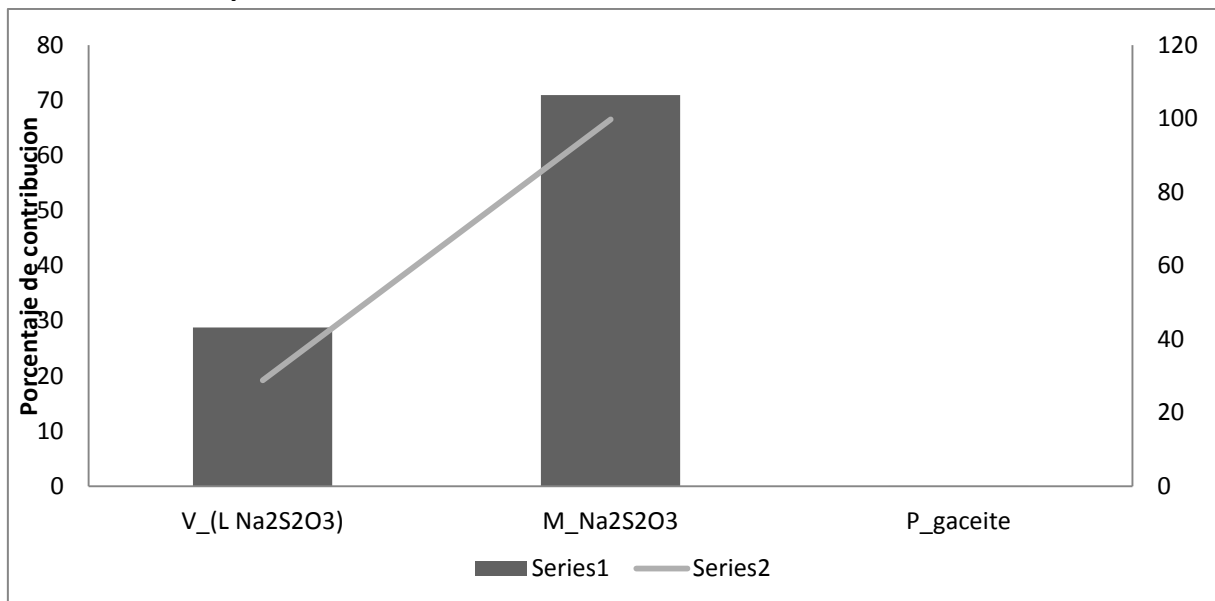
Índice de contribución de cada una de las variables del modelo matemático empleado.

Mediante la ecuación 17 se calcularon los índices de contribución de cada una de las variables presentes en el modelo matemático; los resultados se muestran en la tabla 34.

Tabla 34. Índice de contribución de los componentes de la incertidumbre de los resultados del % de índice de acidez en muestra de aceite de tempate.

Variable	Ind %	Ind acumulado
$V_L \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	28.8	28.8
M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	70.9	99.8
$P_{gaceite}$	0.0002	

Figura 15 Diagrama de Pareto representando la contribución de las diferentes variables que contribuyen a la incertidumbre en la medición del índice de peróxidos en muestra de aceite de tempate



Mediante el diagrama de Pareto (ver figura 15) se observa que las variables que más contribuyen con la incertidumbre asociada al mensurando son $M Na_2S_2O_3$ con 71.1 % y $V_L Na_2S_2O_3$ con 28.9 %. Estas dos variables representan el 99 % de la contribución acumulativa en la incertidumbre, por lo tanto habrá que actuar sobre estas dos variables.

Para la variable $M Na_2S_2O_3$ se elaboró un diagrama de barras (ver figura 15) donde se reflejan las incertidumbres calculadas que influyeron en el cálculo de la incertidumbre asociada a la variable $M Na_2S_2O_3$.

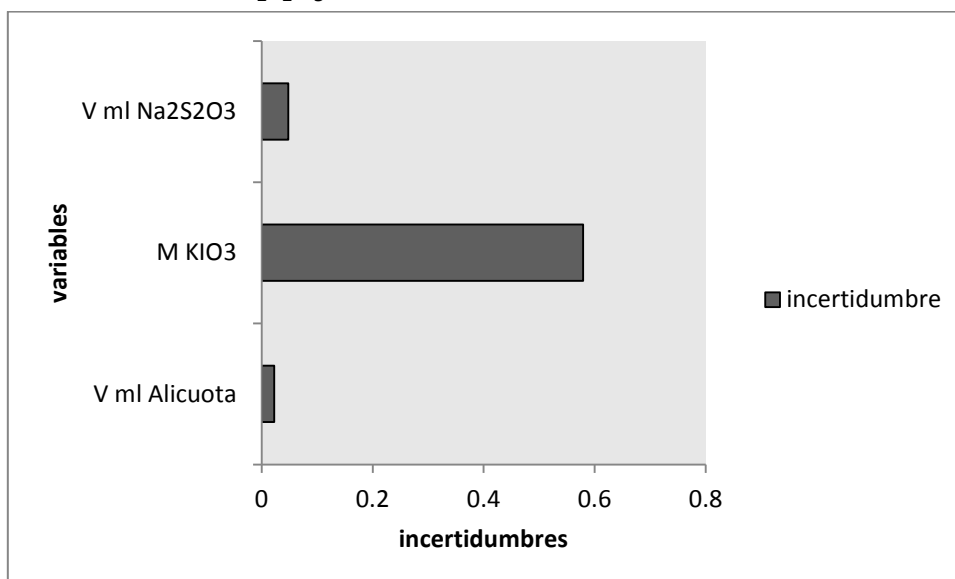


Figura 16. Diagrama de barra de las incertidumbres asociadas a la variable $M Na_2S_2O_3$

Según el diagrama (ver figura 16); la variable que más influyó en el cálculo de la incertidumbre asociada a la concentración del tiosulfato de sodio es la $M KIO_3$ (concentración de yodato de potasio). Para poder reducir la incertidumbre asociada a la concentración de KIO_3 y $Na_2S_2O_3$, primeramente se tendrá que trabajar con reactivos de pureza certificada, condiciones ambientales controladas, materiales volumétricos y balanzas calibradas.

Para la variable $V_L Na_2S_2O_3$ se puede realizar el mismo procedimiento aplicado a la variable $V_{ml} NaOH$ en el análisis de índice de acidez en muestra de aceite de tempate.

Tomando en cuenta únicamente las dos variables ($M Na_2S_2O_3$ y $V_L Na_2S_2O_3$) se puede estimar la incertidumbre del mensurando mediante la ecuación 18 en más del 99 %.

$$u_y = \sqrt{(0.0479654 \times 0.4028)^2 + (0.6324555 \times 0.0752)^2}$$

$$u_y = 0.0513353$$

Calculando el grado de aproximación se obtiene

$$\left(1 + \frac{0.0513353 - 0.0513353}{0.0513353}\right) \times 100 = 100\%$$

Con esto se verifica que las dos variables constituyen el 100 % de la incertidumbre asociada al modelo matemático para el cálculo del índice de peróxidos en muestra de aceite de tempate.

Estimación del intervalo de confianza

El intervalo de confianza del contenido de índice de peróxidos en muestra de aceite de tempate, considerando un factor de cobertura $k=2$, una probabilidad del 95.45% y tomando en cuenta el número de cifras significativas correctas, se determinó utilizando la ecuación 19:

$$Y = y \pm U = 0.7300 \pm 2 \times 0.0513353$$

$$Y = y \pm U = 0.7300 \pm 0.1026706$$

Así, el intervalo de confianza obtenido es $Y = (0.73 \pm 0.10)$ mili equivalentes de O_2 activo/ Kg de aceite.

De igual manera se realizó el cálculo de la incertidumbre para los procedimientos de estandarización del HCl (anexo tabla 21), preparación de solución de yodato de potasio (anexo tabla 22), preparación de solución de tiosulfato de sodio (anexo tabla 23) y estandarización de tiosulfato de sodio (anexo tabla 24).

6.8.3 Cálculo de incertidumbre asociada al proceso de medición del índice de saponificación en muestra de aceite de tempate

El modelo matemático empleado para el cálculo de índice de saponificación en muestra de aceite de tempate fue la ecuación 5:

$$Ind\ Sap = \frac{(B - M) \times N \times Peq}{P}$$

Donde:

- B es el volumen, ml 0,5 N HCl requeridos para titular el blanco
- M es el volumen, ml 0,5 N HCl requeridos para titular la muestra
- N es la normalidad de la solución de HCl
- P es el peso de la muestra en gramos, y 56,1 es el equivalente del hidróxido de potasio.
- Peq es el peso equivalente de hidróxido de potasio

Identificación de los componentes de incertidumbre en la medición del índice de saponificación

De una forma general se muestra mediante el diagrama de causa y efecto (ver figura 17) todas las fuentes de incertidumbres (que están incluidas en los modelos matemáticos y las que no están incluidas en estos, por ejemplo: Valoraciones, materiales volumétricos y pesos atómicos) asociadas a la medición del índice de saponificación en muestra de aceite de tempate.

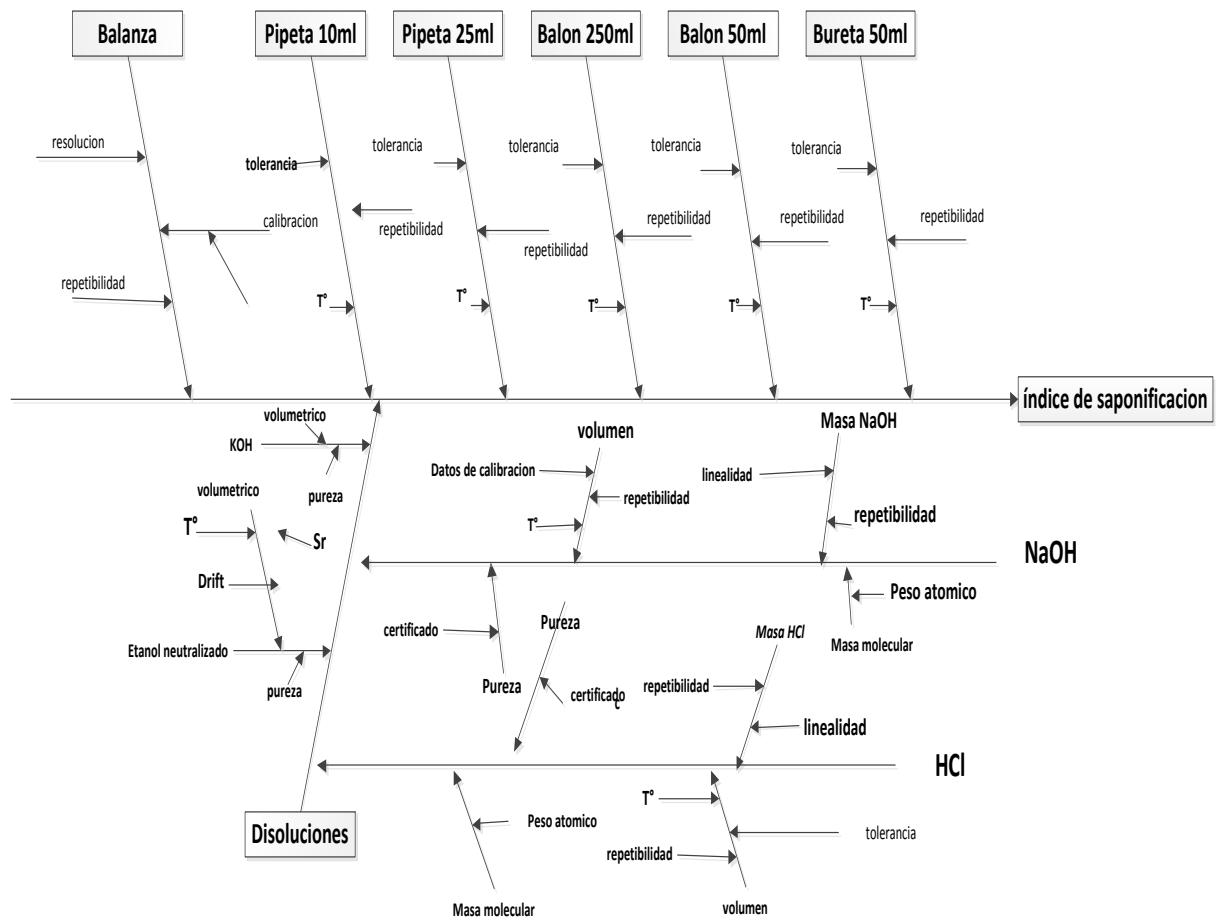


Figura 17. Diagrama causa-efecto para componentes de la incertidumbre en la medición del índice de saponificación en muestra de aceite de tempate

Los coeficientes de sensibilidad correspondientes al modelo matemático del cálculo de índice de saponificación en muestra de aceite de tempate, se obtienen al derivar cada uno de los elementos de la ecuación 5:

$$\frac{\partial}{\partial B} ISap = \frac{Peq \times N}{P}$$

$$\frac{\partial}{\partial V} ISap = -\frac{Peq \times N}{P}$$

$$\frac{\partial}{\partial P} ISap = -\frac{Peq \times (B - V) \times N}{P^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial N} ISap = \frac{Peq (B - V)}{P}$$

$$\frac{\partial}{\partial Peq} ISap = \frac{(B - V)}{P}$$

Aplicando la ley de propagación de la incertidumbre a la ecuación 5 se estima la incertidumbre combinada asociada al cálculo de índice de saponificación en muestra de aceite de tempate:

$$u_{IS} = \sqrt{\left(\frac{\partial I_{sap}}{\partial B}(u B)\right)^2 + \left(\frac{\partial I_{sap}}{\partial M}(u M)\right)^2 + \left(\frac{\partial I_{sap}}{\partial N}(u N)\right)^2 + \left(\frac{\partial I_{sap}}{\partial P}(u P)\right)^2 + \left(\frac{\partial I_{sap}}{\partial Peq}(u Peq)\right)^2} \quad \text{Ec. 22}$$

Los resultados al evaluar los coeficientes de sensibilidad (C_i) obtenidos al derivar parcialmente cada uno de los elementos de la ecuación 5 se muestran en la tabla 35.

Tabla 35, presupuesto de las incertidumbres en la medición del índice de saponificación en muestra de aceite de tempate con $k=2$ para el cálculo de la incertidumbre expandida

Parámetro	valor	μ_i	C_i	$(\mu_i C_i)^2$
V_L (HCl)	0.00803	0.0479654	-17.480390	7×10^{-01}
N (HCl)	0.5671	0.3047686	0.3103994	0.0089492
P_g muestra	1.82	0.0043969	-0.0967184	5.5×10^{-07}
Blanco $_L$	0.0181	0.0479654	17.480390	7×10^{-01}
Peq	56.1	0.00018	0.003138	3.2×10^{-13}
u_{IS}				1.1895207

Mediante la ecuación 22 se estimó una incertidumbre combinada asociada al cálculo de índice de saponificación en muestra de aceite de tempate de 1.1895207.

Para el cálculo de índice de saponificación en muestra de aceite de tempate se calculó un ISR% de 0.58 %; obteniendo buena precisión al ser menor que el 20 % en cuanto a incertidumbres relativas.

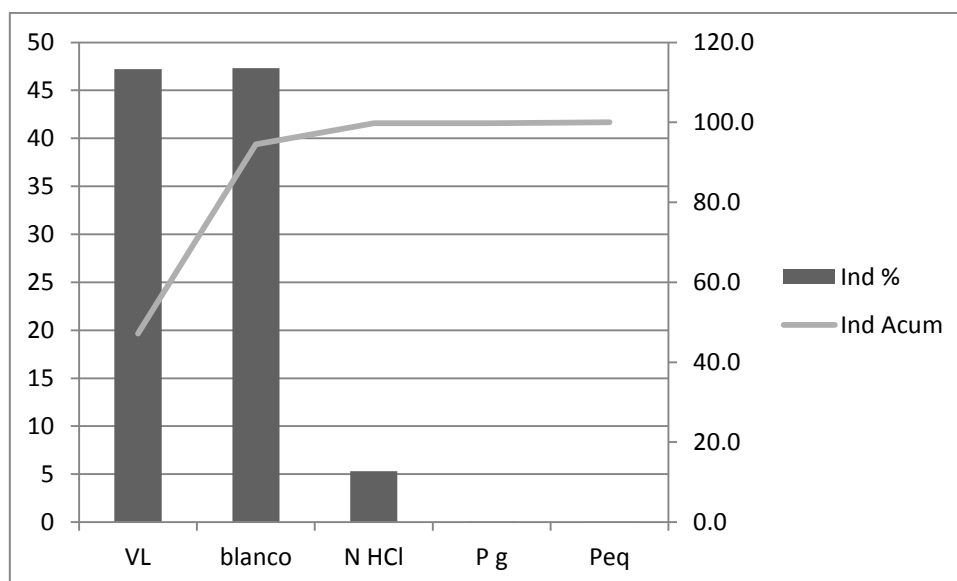
Índice de contribución de cada una de las variables del modelo matemático empleado

Utilizando la ecuación 17 se calcularon los índices de contribución de cada una de las variables del modelo matemático, los resultados se muestran en la tabla 36.

Tabla 36. Índice de contribución de los componentes de la incertidumbre de los resultados de índice de saponificación en muestra de aceite de tempate.

Variable	Ind %	Ind Acum
P_g muestra	0.02	0.02
N_{HCl}	5.3	5.32
$V_{L HCl}$	47.2	52.52
Blanco	47.3	99.82
Peq	0.00003	100

Figura 18. Diagrama de Pareto representando la contribución de las diferentes variables que contribuyen a la incertidumbre de medición del índice de saponificación en muestra de aceite de tempate.



En el diagrama de Pareto (Ver figura 18) se puede observar que las variables que más contribuyen con la incertidumbre asociada al *IS* son $V_{ml\ HCl}$ y el *blanco*. Estas variables representan más del 95% de la contribución acumulativa en la incertidumbre.

En los dos diagramas de Pareto anteriores se refleja que hay una secuencia en donde se involucran las variables (que más contribuyen con la incertidumbre) en las cuales se empleó la bureta de 50 ml durante las valoraciones; en el caso de la estimación de la incertidumbre asociada al cálculo de índice de saponificación en muestra de aceite de tempate se sigue esta misma secuencia.

Estas contribuciones por parte de estas variables a la incertidumbre se deben a que se emplea una bureta de 50 ml de capacidad en valoraciones donde se gastan volúmenes mínimos del valorante.

Para reducir el aporte de estas variables a la incertidumbre lo más lógico sería emplear una bureta acorde al volumen que se va a emplear en la valoración.

Tomando en cuenta las dos variables ($V_{ml\ HCl}$ y *blanco*) se estima la incertidumbre del mensurando con la ecuación 18 en más del 90 %

$$u_y = \sqrt{(0.0479654 \times (-17.480390))^2 + (0.0479654 \times 17.480390)^2}$$

$$u_y = 1.1832159$$

Calculando el grado de aproximación se obtiene

$$\left(1 + \frac{1.1832159 - 1.1869919}{1.1869919}\right) \times 100 = 99.7\%$$

Con esto se verifica que las dos variables constituyen casi el 100 % de la incertidumbre asociada al modelo matemático para el cálculo de índice de saponificación en muestra de aceite de tempate.

Estimación del intervalo de confianza

El intervalo de confianza del contenido de índice de saponificación en muestra de aceite de tempate, considerando un factor de cobertura $k=2$, probabilidad del 95.45% y tomando en cuenta el número de cifras significativas correctas, se calculó utilizando la ecuación 19:

$$Y = y \pm U = 204.26 \pm 2 \times 1.1832159$$
$$Y = y \pm U = 204.26 \pm 2.37$$

El intervalo de confianza obtenido es $Y = (204.26 \pm 2.37)$ mg KOH por cada kg en muestra de aceite de tempate.

De igual manera se realizó el cálculo de la incertidumbre para los procedimientos de estandarización de HCl (anexo tabla 21).

7. CONCLUSIONES

Se aplicaron metodologías analíticas establecidas en normas internacionales normalizadas para determinar tres parámetros de calidad (índices de acidez, peróxidos y saponificación) en muestras de aceite de consumo humano y de tempate. Se realizó un estudio parcial de sensibilidad sobre la cantidad de muestra utilizada en los ensayos, y se encontró que se producen variaciones significativas en los valores de los parámetros de calidad de las muestras de aceite analizadas.

Los valores encontrados de índice de acidez, peróxidos y saponificación son menores a los establecidos por las normativas internacionales y que en Nicaragua se han adoptado, tanto para el aceite comestible como para el de tempate que se puede destinar para usarlo en mezclas de diésel-tempate como un combustible.

Aplicando el procedimiento general establecido en la guía para la expresión de la incertidumbre GUM ISO 1995, se estimó la incertidumbre en los tres parámetros (índice de: acidez, peróxidos y saponificación) de calidad para muestras de aceite de tempate.

Se utilizó el programa de cálculo simbólico MAPLE 11 para calcular los coeficientes de sensibilidad de las diferentes variables que influyen en la estimación de incertidumbre del mensurando.

Para estimar la incertidumbre total, se identificaron todas las posibles fuentes de incertidumbres involucradas en los procesos y luego se cuantificaron todos los componentes de incertidumbre para los tres parámetros.

Se estimó la incertidumbre combinada para finalmente estimar la incertidumbre expandida asociada a cada uno de los parámetros.

Se realizó un estudio de la contribución a la incertidumbre de cada una de las variables presentes en el modelo matemático para cada uno de los parámetros utilizando el diagrama de Pareto; se encontró que los componentes que más influyeron en la estimación de la incertidumbre fueron: pureza de los reactivos utilizados en la preparaciones de soluciones ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KIO_3) y calidad del material volumétrico utilizado en las valoraciones.

El intervalo de confianza encontrado para cada uno de los parámetros fueron:

- Índice de acidez: 0.75 ± 0.03 % de ácido oleico en muestra de aceite de tempate,
- Índice de peróxidos: 0.73 ± 0.10 meq de oxígeno activo/ Kg de aceite,
- Índice de saponificación: 204.26 ± 2.37 mg KOH/ kg en muestra de aceite

8. RECOMENDACIONES

Considerando que en el trabajo monográfico se adoptaron metodologías analíticas establecidas en normativas técnicas internacionales (mexicanas) para determinación de índice de acidez peróxido y saponificable recomendadas para aceites comestibles, en vista que no existen normativas para aceite de tempate, y que los valores encontrados no son mayores a los límites establecidos. Se recomienda para mejorar la precisión de los análisis lo siguiente:

- En el caso de las muestras de tempate, se debe realizar una caracterización de la composición de los ácidos grasos presentes, y estudiar su influencia en la determinación de los índices de acidez, saponificación y de peróxidos.
- Continuar el proceso de validación de las metodologías analíticas con los parámetros de validación que correspondan a metodologías analíticas basadas en volumetría.
- Usar reactivos químicos de alta pureza: tanto reactivos de valoración como disolventes y debidamente certificados.
- Disponer de materiales volumétricos clase (A) y de balanzas analíticas debidamente calibradas.

9. Referencias Bibliográficas

1. 9001:2000, N. i. (6 de Marzo de 2013). *CCOO.US.ES*. Obtenido de CCOO.US.ES: <http://www.ccoo.us.es/uploads/descargas/documentacion/NormalInternacionalIS O9001.pdf>.
2. Abdullah, B. M., & Yusop, R. M. (2013). Physical and Chemical Properties Analysis of *Jatropha curcas* Seed Oil for Industrial. *International Journal of Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering Vol:7 No:12*, 538.
3. Aguilar, B., & Hernandez, R. (1997). Protocolo de validación de métodos analíticos para la cuantificación de fármacos. *Revista cubana de farmacia*, 30-52.
4. AOAC. (2003). Calculo del indice de acidez en muestras de aceites vegetales. *AOAC*, 16.
5. AOCS. (1992). Official methods and recommended practices. *AOCS*, 26.
6. AOCS. (2003). Determinacion del indice de peroxidos en muestras de aceites vegetales. *AOCS*, 16.
7. AOCS. (2003). Official methods. *AOCS*, 26.
8. Arias, R. (16 de MARZO de 2013). *WWW.CENAM.COM*. Recuperado el 14 de Octubre de 2014, de CENAM: <https://www.cenam.mx/publicaciones/gratuitas/descarga/simposio%202002/doctos/te023.pdf>
9. Arriola, L. (11 de septiembre de 2012). *USAC*. Recuperado el 15 de agosto de 2014, de 1. http://www.usac.edu.gt/archivos/econtCurso_Validacion_de_Metodos_Analiticos_con_formulas.pdf
10. Bautista, C. (Martes de Marzo de 2011). *subproductos generados en el proceso de produccion de biodiesel a partir de aceite de tempate*. Obtenido de UFG EDU: http://www.ufg.edu.sv/icti/doc/SUBPRODUCTOS_DE_BIODISEL.pdf
11. Brand, b. (6 de marzo de 2010). *Brand*. Recuperado el 19 de mayo de 2014, de http://brand.de/fileadmin/user/pdf/SOPs/SOP-BLAUBRAND_ES.pdf
12. Cisne, J. (27 de agosto de 2009). VALIDACION Y EVALUACION DE LA INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACION DE Na, K, Ca Y Mg POR ESPECTROFOTOMETRIA DE EMISION Y ABSORCION ATOMICA EN MUESTRAS GEOTERMICAS Y APLICACIÓN DE GEOTERMOMETROS PARA ESTIMAR LA TEMPERATURA DEL RESERVORIO. León, León, Nicaragua.

13. Colmenero, A., & Diaz, G. (5 de octubre de 2013). Áreas de potencial productivo de piñón *Jatropha Curcas L.*, como especie de interés bioenergético en México. Tamaulipas, Sinaloa, Mexico.
14. Delgado, G. (9 de marzo de 2006). Quimiometria. León, León, Nicaragua.
15. Delgado, G. (2010). Determinación de la incertidumbre. *Universitas*, 50-53.
16. Delgado, G., & Nagel, B. (2008). un experimento sencillo para evaluar la incertidumbre siguiendo la guía GUM ISO1995 y utilizando el cálculo simbólico Maple 11.0. *UNIVERSITAS*, 19-26.
17. Delgado, K. (2008). Evaluacion de la calidad y cantidad de aceite de piñón extraido con y sin precalentamiento a diferentes niveles de descascarillado de semilla usando dos tipos de extratoras. 21.
18. Dosal, M., Pasos, A., & Sandobal, R. (6 de febrero de 2007). *depa.fquim.unam*. Recuperado el 4 de octubre de 2014, de *depa.fquim.unam*: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/CALIBRACIONDEMATERIALVOLUMETRICO_18503.pdf
19. EITEC. (30 de septiembre de 2014). *Jatropha Curcas*. San José, San José, Costa Rica.
20. EN. (13 de octubre de 2012). *BioDieselSpain*. Recuperado el 4 de octubre de 2014, de BioDieselSpain: <http://www.BioDieselSpain.com>
21. EURACHEM. (2005). A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. *Guía de Laboratorio para la Validación métodos y temas relacionados*, 13.
22. Fritz, S. (1994). *Química analítica cuantitativa*. Madrid: Mc Graw Hill interamericana.
23. González, C. (23 de mayo de 2012). *cadena hortofruticola*. Recuperado el 23 de mayo de 2014, de *cadena hortofruticola*: <http://cadenahortofruticola.org/admin/bibli/326cultivo tempatejatropha.pdf>
24. GUM, 1. (2008). Evaluation of measurement data — Guide to the expression. *JCGM 100:2008* , 8-15.
25. Harris, D. C. (2007). *Quantitative Chemical Análisis 7/e*. W.H. Freeman .
26. Herrera, C. (2003). *Quimica de los alimentos: manual de laboratorio*. San jose: Editorial UCR.
27. INTA. (6 de agosto de 2012). *Física del fruto de la jatropha*. Recuperado el 25 de septiembre de 2014, de *corpoica.org*:

<http://www.corpoica.org.co/sitioweb/Documento/JatrophaContrataciones/FISICA DELFRUTODEJATROPHA.pdf>

28. Legazberbel, R. (8 de junio de 2010). *Estudio de la viscosidad y densidad de diferentes aceites para su uso como biocombustibles*. Recuperado el 30 de septiembre de 2014, de UP commons: <http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/9403/6/3.4.%20EI%20aceite%20vegetal.pdf>
29. Lopez, R. (15 de abril de 2008). *Scribds*. Recuperado el 25 de septiembre de 2014, de Scribds: <http://es.scribd.com/doc/7511418/POTENCIAL-DE-PRODUCCION-DE-LA-JATROPHA-CURCAS-EN-SINALOA-COMO-UNA-ALTERNATIVA-MAS-PARA-LA-GENERACION-DE-BIODIESEL>
30. Lopez, R. M. (jueves de abril de 2008). potencial de produccion de semilla de *jatropha curcas* en sinaloa. Sinaloa, Sinaloa, Mexico.
31. Luna, M. (30 de septiembre de 2014). La planta mágica: fuente de combustible natural. Berlin, Alemania.
32. Magnusson, B. (2009). *Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories*. FVK.
33. Marquez, M. (16 de febrero de 2014). *laplace.us*. Recuperado el 4 de octubre de 2014, de laplace.us: [http://laplace.us.es/wiki/index.php/Coeficientes_de_dilataci%C3%B3n_\(GIE\)](http://laplace.us.es/wiki/index.php/Coeficientes_de_dilataci%C3%B3n_(GIE))
34. Mata, I., & Rodriguez, J. (11 de octubre de 2011). DISEÑO DE MÁQUINA EXTRACTORA DE ACEITE DE . Cuzcatlan, San Salvador, El Salvador.
35. Mayorga, L. (1998). *producción de éster metílico del tempate (EMAT) como sustituto del combustible diesel*. Managua: UNI.
36. Metrología, C. e. (15 de septiembre de 2008). *www. cem.es*. Recuperado el 16 de octubre de 2014, de [www. cem.es](http://www.cem.es): <http://www.cem.es/sites/default/files/gum20digital1202010.pdf>
37. Miller, J. (1988). *statistic of analytical chemistry* . Nueva york: Johnwileysons.
38. Miller, j., & Miller, j. (2002). *Estadística y quimiometría para química analítica*. pearson.
39. Miranda, F., Rubio, S., & Chamorro, A. (2008). *manual de dirección de operaciones*. Madrid: Thompsosn editores.

40. Monserrat, R. (2008). *Estructura económica de nicaragua y su contexto centroamericano y mundial*. Managua: Hispamer.
41. Moreno, L. (2013). producción de biodiesel de piñon (*Jatropha curcas*) y palma africana con dos enzimas derivadas de candida antartica. *escuela agricola panamericana*, 13.
42. Muñoz, R. (2013). introducción a la metrología. *Metrotecnia*, 16-20.
43. Nagel, B., & Delgado, G. (2008). Un Experimento sencillo para evaluar la Incertidumbre siguiendo la guía GUM ISO 1995 . *universitas*, 20.
44. NMX. (2012). *NMX-F-101-SCFI-2012*. Ciudad de Mexico: Editro.
45. NMX. (2012). *NMX-F-154-1987. Aceites vegetales y grasas*, 2-4.
46. NMX-F-101-SCFI-2012. (2012). *determinacion de ácidos grasos libres- método de prueba*. Ciudad de México: UNAM.
47. NMX-F-174-SCFI-2006,(2006). *Determinacion de indice de saponificacion- metodo de prueba*. Ciudad de México: UNAM
48. Noriega, F. (2004). *I Curso de expertos universitarios de la calidad para la acreditacion de laboratorio de análisis químico*. Andalucía: Mc Graw Hill Interamericana.
49. Okullo, A., Temu, A. K., Ogwok, P., & Ntalikwa, J. W. (2011). Physico-Chemical Properties of Biodiesel from *Jatropha* and Castor Oils. *INTERNATIONAL JOURNAL of RENEWABLE ENERGY RESEARCH*, 49-50.
50. Ortega, M. (5 de Setiembre de 2013). *CEF UCA*. Recuperado el 25 de mayo de 2014, de http://cef.uca.sv/descargables/tesis_descargables/disenio_de_maquina_extractor_a_de_aceite_de_semilla_de_tempate.pdf.
51. Osejo, P., Solis, F., & Tercero, B. (17 de octubre de 1997). aislamiento, caracterizacion y cuantificacion de ácidos grasos en aceite de semilla de *Jatropha curcas* (tempate), variedad Nicaragua y Cabo Verde por cromatografia de gas. Leon, Leon, Nicaragua.
52. Pallavicini, F. (2007-2009). Maestria en quimica aplicada al analisis y gestion de la calidad. Leon, Leon, Nicaragua.
53. Pereira, M. (2009). Calidad de aceite de piñon mexicano. *bioMex*, 1-4.
54. Potapov, V. (1983). *Química orgánica*. Moscú: Editorial Mir.

55. Quezada, J. (8 de Diciembre de 2007). Evaluación de la energía de combustión y . Tegucigalpa, Honduras. Recuperado el 30 de septiembre de 2014
56. Rodriguez, I., & Rodriguez, J. (16 de agosto de 2011). *cef. uca*. Recuperado el 25 de septiembre de 2014, de cef. uca: http://cef.uca.edu.sv/descargables/tesis_descargables/disenio_de_maquina_extractor_de_aceite_de_semilla_de_tempate.pdf
57. samayoa, O. (2008). Guia tecnica del cultivo de tempate. *INTA*, 3.
58. Thompson, M., & Ellison, S. (2002). *harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis*. Londres: Pure Appl.
59. Valle, M., & Blanco, M. (19 de mayo de 1999). *entwicklung*. Recuperado el 30 de septiembre de 2014, de http://www.entwicklung.at/uploads/media/1229_evaluaci_n_del_proyecto_tempate.pdf
60. VIM. (29 de Septiembre de 2012). Vocabulario Internacional de Metrología. Madrid, España.

10. ANEXOS

Tabla 1.Resultados de verificación de calibración de la balanza analítica con masa certificada de 100 g.

Masa certificada en g	Replicas en g
100	99.9996
n=10	99.9996
	99.9996
	99.9996
	99.9996
	99.9996
	99.9996
	99.9996
	99.9996
Media	99.9996
Desvest	0
varianza	0
RSD	0
%RSD	0
$X_{media} - 3.5 \times MAD$	99.9996
$X_{media} + 3.5 \times MAD$	99.9996

Tabla 2.Resultados de verificación de calibración de la balanza analítica con masa certificada de 50 g.

Masa certificada en g	Replicas en g
50	50.0001
n=10	50.0001
	50.0000
	50.0001
	50.0000
	50.0001
	50.0000
	50.0000
	50.0001
	50.0000
media	50.0001
Desvest	5.27×10^{-05}
varianza	2.78×10^{-09}
RSD	1.05×10^{-06}
%RSD	1.05×10^{-04}
$X_{media} - 3.5 \times MAD$	49.9997
$X_{media} + 3.5 \times MAD$	50.0004

Tabla 3. Resultados de verificación de calibración de la balanza analítica con masa certificada de 20 g.

Masa certificada en g	Replicas en g
20	20.0000
n=10	20.0000
	20.0000
	20.0000
	20.0000
	20.0000
	20.0000
	20.0000
media	20.0000
Desvest	0
varianza	0
RSD	0
%RSD	0
$X_{media}-3.5 \times MAD$	20.0000
$X_{media}+3.5 \times MAD$	20.0000

Tabla 4. Resultados de verificación de calibración de la balanza analítica con masa certificada de 0.5 g.

Masa certificada en g	Replica en g
0,5	0.5001
n=10	0.5001
	0.5001
	0.5000
	0.5000
	0.5000
	0.5000
	0.5001
	0.5000
	0.5001
media	0.5001
Desvest	5.27046×10^{-05}
varianza	2.8×10^{-09}
RSD	1.10×10^{-04}
%RSD	0.01

$X_{media}-3.5\times MAD$	0.4997
$X_{media}+3.5\times MAD$	0.5004

Tabla 5. Resultados de verificación de calibración de la balanza analítica con masa certificada de 1 g.

masa certificada en g	replica en g
1	1.0003
n=10	1.0002
	1.0003
	1.0002
	1.0001
	1.0001
	1.0001
	1.0002
	1.0002
	1.0002
Promedio	1,0002
Desvest	7.4×10^{-05}
Varianza	5.50×10^{-09}
RSD	7.0×10^{-05}
% RSD	0.007
$X_{media}-3.5\times MAD$	0.9998
$X_{media}+3.5\times MAD$	1.0006

Tabla 6. Resultados de verificación de calibración de la balanza analítica con masa certificada de 2 g.

masa certificada en g	replica en g
2	2.0000
n=10	2.0000
	1.9999
	1.9998
	1.9999
	2.0000
	2.0000
	1.9998
	2.0000
	1.9998
Media	1.9999
Desvest	9.18937×10^{-05}
Varianza	8.40×10^{-09}

RSD	4.60×10^{-05}
% RSD	0.005
$X_{media} - 3.5 \times MAD$	
$X_{media} + 3.5 \times MAD$	

Tabla 7. Resultados de verificación de calibración de la balanza analítica con masa certificada de 5 g.

masa certificada en g	replica en g
5	5.0001
n=10	5.0001
	5.0001
	5.0001
	5.0001
	5.0001
	5.0001
	5.0001
	5.0001
	5.0001
Media	5.0001
Desvest	9.3622×10^{-16}
Varianza	8.76512×10^{-31}
RSD	1.87241×10^{-16}
% RSD	1.87241×10^{-14}
$X_{media} - 3.5 \times MAD$	5.0001
$X_{media} + 3.5 \times MAD$	5.0001

Tabla 8. Resultados de verificación de calibración de la balanza analítica con masa certificada de 10 g.

masa certificada en g	replica en g
10	10.0001
n=10	10.0002
	10.0001
	10.0001
	10.0001
	10.0001
	10.0001
	10.0001
	10.0001

	10.0001
Media	10,0001
Desvest	3.1623×10^{-05}
Varianza	1×10^{-09}
RSD	3.16224×10^{-06}
% RSD	0.0003
$X_{media} - 3.5 \times MAD$	10.0000
$X_{media} + 3.5 \times MAD$	10.0004

Calibración de material volumétrico

Tabla 9 Resultados de la verificación de la calibración de la bureta con diferencia de volumen de 1ml

ml de agua medidos	Masa de agua	Peso de matraz volumétrico de 50 ml vacio (g)
1	0.9314	36.5438
2	1.9047	
3	2.878	
4	3.8828	
5	4.8979	
6	5.9004	
7	6.8745	
8	7.8588	
9	8.8742	
10	9.8575	

Tabla 10 Calibración de pipeta volumétrica de 10 ml silberbrand con una tolerancia de ± 0.06 ml.

ml de agua medidos	Masa de agua	Peso del matraz volumétrico de 50 ml vacio (g)
10	9.8980	36.5300
10	9.8926	
10	9.9331	

Tabla 11. Calibración de pipeta volumétrica de 25 ml silberbrand con una tolerancia de ± 0.06 ml.

ml de agua medidos	Masa de agua	Peso del matraz volumétrico de 50 ml vacio
25	24.9991	36.5315
25	24.8646	

25	24.9283
----	---------

Tabla 12 Calibración de matraz volumétrico de 50 ml

ml de agua medidos	Masa de agua	Peso del matraz volumétrico vacío (g)
50	49.5752	36.45
50	49.5828	
50	49.5950	

Tabla 13 Calibración de matraz volumétrico de 250 ml clase A Pyrex con una tolerancia de ± 0.12 a 20 °C

ml de agua medidos	Masa de agua	Peso del matraz volumétrico vacío
250	247.9	106.64
250	248.71	
250	247.92	

Índice de saponificación

Tabla 14 estimación de incertidumbres combinadas asociadas al peso molecular

Reactivo	Incertidumbre	Incertidumbre combinada
Ácido clorhídrico	$u_{HCl} = \frac{u}{\sqrt{3}}$	0.001155
Hidróxido de potasio	$u_{KOH} = \frac{u}{\sqrt{3}}$	0.00018 g/mol

Tabla 15 estimación de incertidumbres asociadas a la pureza de los reactivos

Reactivo	Incertidumbre	Pureza %	Incertidumbre combinada
Acido clorhídrico	$u_p = U/2$	37	0.185
Hidróxido de potasio	$u_p = U/2$	85	0.425
Hidróxido de sodio	$u_p = U/2$	95-100.5	0.0137

Índice de acidez

Tabla 16 estimación de incertidumbres combinadas asociadas al peso molecular

Reactivo	Incertidumbre	Incertidumbre combinada
Ftalato acido de potasio	$u_{KHP} = \frac{u}{\sqrt{3}}$	0.0037
Hidróxido de sodio	$u_{NaOH} = \frac{u}{\sqrt{3}}$	0.00017
etanol	$u_{etanol} = \frac{u}{\sqrt{3}}$	0.00096

Acido oleico	$u_{a.oleico} = \frac{u}{\sqrt{3}}$	0.0084
--------------	-------------------------------------	--------

Tabla 17 estimación de incertidumbres asociadas a la pureza de los reactivos

Reactivo	Incertidumbre	Pureza %	Incertidumbre combinada
Ftalato acido de potasio	$u_p = U/2$	99.95-100.5	0.00025
Hidróxido de sodio	$u_p = U/2$	95-100.5	0.0137
etanol	$u_p = U/2$	95	0.475

Índice de peróxidos

Tabla 18 estimación de incertidumbres combinadas asociadas al peso molecular

Reactivo	Incertidumbre	Incertidumbre combinada
Yodato de potasio	$u_{KIO_3} = \frac{u}{\sqrt{3}}$	0.00051
Tiosulfato de sodio	$u_{Na_2S_2O_3} = \frac{u}{\sqrt{3}}$	0.0058

Tabla 19 estimación de incertidumbres asociadas a la pureza de los reactivos

Reactivo	Incertidumbre	Pureza %	Incertidumbre combinada
Yodato de potasio	$u_p = U/2$	99.4	0.497
Tiosulfato de sodio	$u_p = U/2$	99	0.495

Balance de las incertidumbres en los procedimientos realizados en los análisis

Modelo matemático de la Estandarización del Hidróxido de Sodio

$$M_{NaOH} = \frac{g_{KHP}}{Pf_{KHP} \times V_{NaOH}} \text{ EC. 8}$$

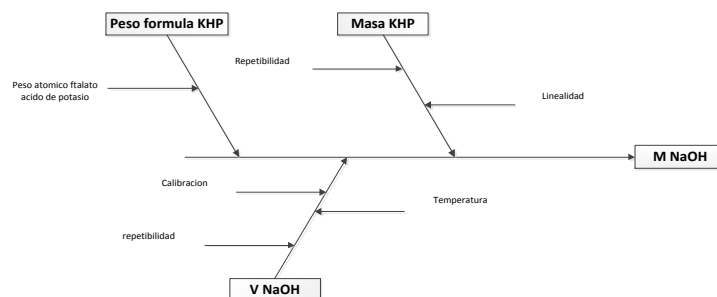


Figura 1. Fuentes de incertidumbre para la preparación de solución de hidróxido de sodio

Calculo de incertidumbre para estandarización de hidróxido de sodio

$$\frac{\partial}{\partial g_{KHP}} M_{NaOH} = \frac{1}{Pf_{KHP} \times V_{NaOH}}$$

$$\frac{\partial}{\partial Pf_{KHP}} M_{NaOH} = -\frac{g_{KHP}}{Pf_{KHP}^2 \times V_{NaOH}}$$

$$\frac{\partial}{\partial V_{NaOH}} M_{NaOH} = -\frac{g_{KHP}}{Pf_{KHP} \times V_{NaOH}^2}$$

$$u_{C NaOH} = \sqrt{\left(\frac{\partial M_{NaOH}}{\partial g_{KHP}} (u_{g_{KHP}})\right)^2 + \left(\frac{\partial M_{NaOH}}{\partial V_{NaOH}} (u_{V_{NaOH}})\right)^2 + \left(\frac{\partial M_{NaOH}}{\partial Pf_{KHP}} (u_{Pf_{KHP}})\right)^2}$$

Tabla 20. Resultados de la estimación de incertidumbre combinada asociada al proceso de estandarización de hidróxido de sodio con $k= 2$ para el cálculo de la incertidumbre expandida

Parámetro	Valor	μ_i	C_i	$(\mu_i C_i)^2$	$u_{expandida}$
$P_g(KHP)$	1.02	0.0043970	4.9×10^{-04}	4.64×10^{-12}	6.36×10^{-06}
$Pf_{g/mol}(KHP)$	204.2	0.0037	-2.4×10^{-06}	7.9×10^{-17}	
$V_{ml}(NaOH)$	10.02	0.0479654	-4.9×10^{-05}	5.5×10^{-12}	
$u_c(Estand. NaOH)$				3.18×10^{-06}	

Modelo matemático de la estandarización de HCl

$$C_{HCl} = \frac{M_{NaOH} \times V_{NaOH}}{V_{HCl}}$$

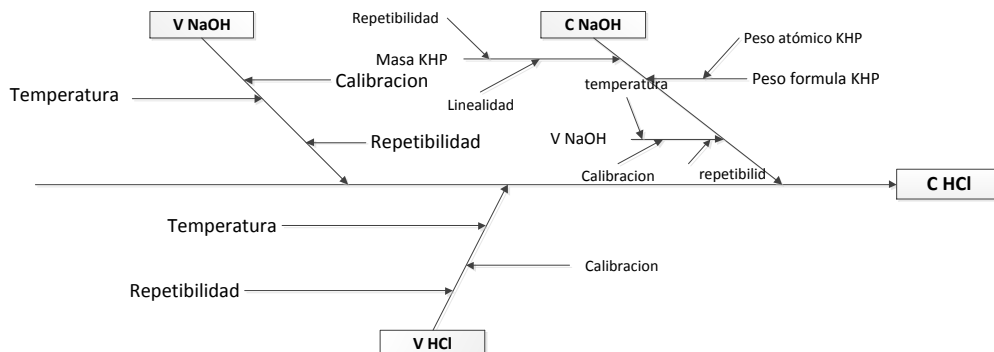


Figura 2. Fuentes de incertidumbres del proceso de estandarización de HCl

Calculo de incertidumbre para estandarización de HCl

$$\frac{\partial}{\partial M_{NaOH}} C_{HCl} = \frac{V_{NaOH}}{V_{HCl}}$$

$$\frac{\partial}{\partial V_{NaOH}} C_{HCl} = \frac{M_{NaOH}}{V_{HCl}}$$

$$\frac{\partial}{\partial V_{HCl}} C_{HCl} = -\frac{M_{NaOH} \times V_{NaOH}}{V_{HCl}^2}$$

$$u_{C_{HCl}} = \sqrt{\left(\frac{\partial C_{HCl}}{\partial M_{NaOH}} (u M_{NaOH})\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{HCl}}{\partial V_{NaOH}} (u V_{NaOH})\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{HCl}}{\partial V_{HCl}} (u V_{HCl})\right)^2} \text{ Ec.19}$$

Tabla 21, resultados de la estimación de la incertidumbre combinada asociada al proceso de estandarización de ácido clorhídrico con $k= 2$ para el cálculo de la incertidumbre expandida

Parámetro	Valor	μ_i	C_i	$(\mu_i C_i)^2$	$u_{expandida}$
$V_{ml} (HCl)$	25	0.0195051	-15.625	0.0928830	6.10×10^{-01}
$M (NaOH)$	0.5016	3.18E-06	1.132	3.60E-06	
$V_{ml}(NaOH)$	28.3	0.0479654	0.020064	9.3E-07	
$u_c(Estan. HCl)$				0.3047686	

Modelo matemático de preparación de solución de yodato de potasio

$$masa_{KIO_3} = M_{KIO_3} \times V_{Matraz} \times Pf_{KIO_3} \text{ Ec. 12}$$

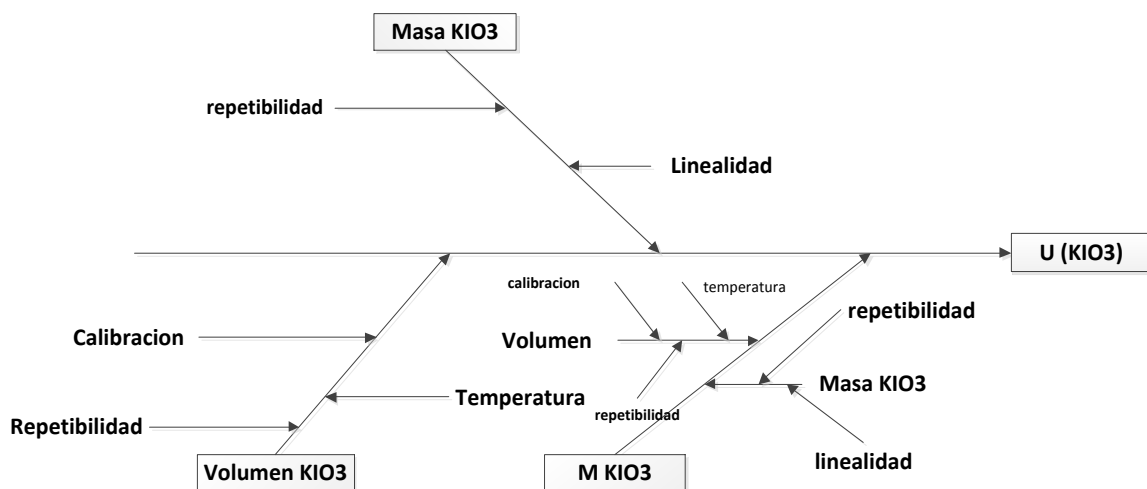


Figura 3. Incertidumbres asociadas a la preparación de la solución de yodato de potasio

Calculo de incertidumbres para la preparación de la solución de yodato de potasio

$$\frac{\partial}{\partial V_{matraz}} masa_{KIO_3} = 0,017 \times Pf_{KIO_3}$$

$$\frac{\partial}{\partial Pf_{KIO_3}} masa_{KIO_3} = 0,017 \times V_{matraz}$$

$$u_{masa_{KIO_3}} = \sqrt{\left(\frac{\partial masa_{KIO_3}}{\partial V_{matraz}} (u V_{matraz})\right)^2 + \left(\frac{\partial masa_{KIO_3}}{\partial Pf_{KIO_3}} (u Pf_{KIO_3})\right)^2}$$

Tabla 22, resultados de la estimación de incertidumbre combinada asociada al proceso de preparación de la solución de yodato de potasio con $k= 2$ para el cálculo de la incertidumbre expandida

Parámetro	Valor	μ_i	C_i	$(\mu_i C_i)^2$	$u_{expandida}$
$V_{ml}(\text{matraz})$	250	0.1592839	3.638	0.3357911	1.1589578
$Pf_{g/mol}(KIO_3)$	214	0.00051	4.25	4.7×10^{-06}	
$u_c(KIO_3)$				0.5794789	

Modelo matemático de la preparación de solución de tiosulfato de sodio

$$masa_{Na_2S_2O_3} = V_{Matraz} \times Pf_{Na_2S_2O_3} \times (0,1/6) \text{ Ec. 13}$$

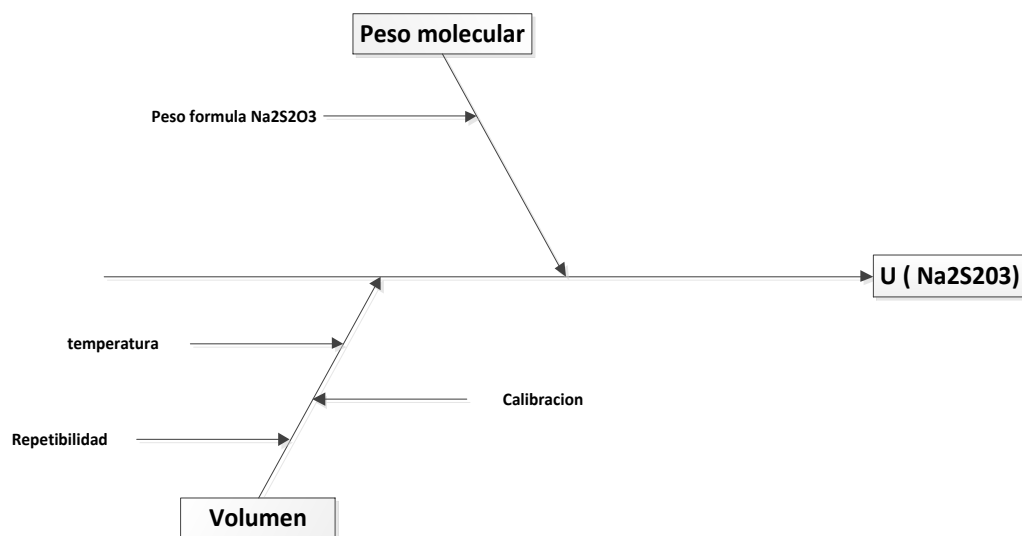


Figura 4. Incertidumbres asociadas a la preparación de la solución de tiosulfato de sodio

Calculo de incertidumbre para la preparación de la solución de tiosulfato de sodio

$$\frac{\partial}{\partial V_{matraz}} masa_{Na_2S_2O_3} = 0.017 \times Pf_{Na_2S_2O_3}$$

$$\frac{\partial}{\partial Pf_{Na_2S_2O_3}} masa_{Na_2S_2O_3} = 0.017 \times V_{matraz}$$

$$u_{masa_{Na_2S_2O_3}} = \sqrt{\left(\frac{\partial masa_{Na_2S_2O_3}}{\partial V_{matraz}} (u V_{matraz})\right)^2 + \left(\frac{\partial masa_{Na_2S_2O_3}}{\partial Pf_{Na_2S_2O_3}} (u Pf_{Na_2S_2O_3})\right)^2}$$

Tabla 23, resultados de la estimación de incertidumbre combinada asociada al proceso de preparación de solución de tiosulfato de sodio con $k= 2$ para el cálculo de la incertidumbre expandida

Parámetro	Valor	μ_i	C_i	$(\mu_i C_i)^2$	$u_{expandida}$
$V_{ml}(\text{matraz})$	250	0.1592839	4.21906	0.4516306	1.3449732
$Pf_{g/mol} (Na_2S_2O_3)$	248.18	0.0058	4.25	0.0006076	
$u_c(Na_2S_2O_3)$				0.6724866	

Modelo matemático de estandarización de solución de tiosulfato de sodio

$$M_{Na_2S_2O_3} = \frac{6 \times Valicuota \times M_{KIO_3}}{V_{Na_2S_2O_3}}$$

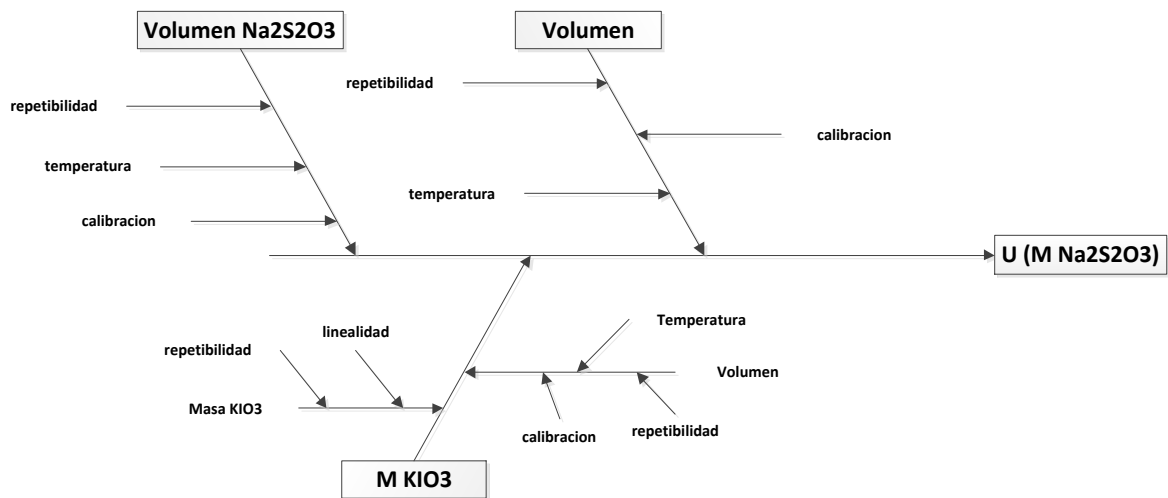


Figura 5. Fuentes de incertidumbres en el proceso de estandarización de tiosulfato de sodio

Calculo de incertidumbre para la estandarización de tiosulfato de sodio

$$\frac{\partial}{\partial V_{aliquota}} M_{Na_2S_2O_3} = \frac{6 \times M_{KIO_3}}{V_{Na_2S_2O_3}}$$

$$\frac{\partial}{\partial M_{KIO_3}} M_{Na_2S_2O_3} = \frac{6 \times V_{aliquota}}{V_{Na_2S_2O_3}}$$

$$\frac{\partial}{\partial V_{Na_2S_2O_3}} M_{Na_2S_2O_3} = -\frac{6 \times V_{aliquota} \times M_{KIO_3}}{V_{Na_2S_2O_3}^2}$$

$$u_{M_{Na_2S_2O_3}} = \sqrt{\left(\frac{\partial M_{Na_2S_2O_3}}{\partial V_{aliquota}} (u V_{aliquota})\right)^2 + \left(\frac{\partial M_{Na_2S_2O_3}}{\partial V_{Na_2S_2O_3}} (u V_{Na_2S_2O_3})\right)^2 + \left(\frac{\partial M_{Na_2S_2O_3}}{\partial M_{KIO_3}} (u M_{KIO_3})\right)^2}$$

Tabla 24, resultados de la estimación de la incertidumbre combinada asociada el proceso de estandarización de tiosulfato de sodio con $k= 2$ para el cálculo de la incertidumbre expandida

Parámetro	Valor	μ_i	C_i	$(\mu_i C_i)^2$	$u_{expandida}$
$V_{ml}(alícuota)$	10	0.0225160	0.0017518	1.6×10^{-09}	1.264911
M (KIO3)	0.016	0.5794789	1.0948905	4×10^{-01}	
$V_{ml} (Na_2S_2O_3)$	54.8	0.0479654	-0.0003197	2.4×10^{-10}	
$u_c(Estand. Na_2S_2O_3)$				0.6324555	