



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

DESARROLLO DE MODELOS DE CALIBRACION  
MULTIVARIABLE PARA LA CUANTIFICACION DE  
LIQUIDOS TENSOACTIVOS, POR ESPECTROSCOPIA EN  
INFRARROJO CERCANO

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**LICENCIADO EN QUIMICA INDUSTRIAL**

**P R E S E N T A :**

**JUAN FRANCISCO MARTINEZ AGUILAR**

ASESORES: Q. VICTORIA HERNADEZ PALACIOS  
M. EN C. EMMA IBARRA MONTAÑO

CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MEXICO

2005

m 344973



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
SISTEMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Desarrollo de modelos de calibración multivariable para la  
cuantificación de líquidos tensoactivos, por espectroscopia  
en infrarrojo cercano.

que presenta el pasante: Juan Francisco Martínez Aguilar  
con número de cuenta: 400013271 para obtener el título de :  
Licenciado en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 15 de Abril de 2005

PRESIDENTE	Q. Rafael García Barrera	
VOCAL	Q. Victoria Oralia Hernández Palacios	
SECRETARIO	MC. Ofelia Vega Vázquez	
PRIMER SUPLENTE	Q. Sonia Rincón Arce	
SEGUNDO SUPLENTE	Q. Juana Cabrera Hernández	

*A mis papás*

*Juan Martínez Aguas*  
*Julia Aguilar Castillo*

---

Gracias a Dios

Y gracias también...

a mi familia  
a mis amigos  
a mis profesores  
a La Universidad

a la M. en C. Emma Ibarra, por todo su apoyo profesional  
y por abrirme una puerta cuando ya todas las demás se habían cerrado  
¡Gracias Emma!

al Q. Héctor Pérez y a todos los integrantes del  
laboratorio de Química Analítica de Cognis

a la profesora Victoria Hernández, por su valiosa ayuda  
para ordenar el caos de mis ideas en esta tesis

a los que han defendido el derecho a la educación pública universitaria,  
y a todos los que la hacen posible

a todos los que se han esforzado en hacerme una mejor persona.

Agradezco el apoyo otorgado por la empresa  
Cognis Mexicana S.A. de C.V. para la realización  
del trabajo experimental de esta tesis

En especial, le doy gracias a la M. en C. Emma Ibarra Montaña,  
por su ayuda y su ejemplo profesional y personal

# ÍNDICE

Pág.

Introducción

Objetivos

1. Espectroscopia en el infrarrojo cercano	4
1.1 Un poco de historia	4
1.2 La absorción en el infrarrojo cercano	5
1.3 Tipos de medidas en el infrarrojo cercano	11
1.3.1 Absorción/Transmisión	11
1.3.2 Reflectancia difusa	11
1.2 Instrumentación	13
1.2.1 Fuente de radiación	13
1.2.2 Espectrofotómetro de transformada de Fourier	14
1.2.3 Detectores	16
2. Fundamentos quimiométricos	17
2.1 Descomposición en componentes principales	18
2.2 Calibración multivariable	20
2.2.1 Regresión lineal múltiple	21
2.2.2 Regresión parcial por mínimos cuadrados	22
2.2.2.1 Número de factores en el modelo de calibración	25
2.3 Pretratamiento de los datos espectrales	27
2.4 El proceso de calibración	28
3. La espectroscopia en el infrarrojo cercano y el control de procesos	30
4. Tensoactivos: tipos y usos	33

5. Metodología experimental	36
5.1 Instrumentación y software	36
5.2 Muestras de calibración	36
5.3 Determinación de las propiedades de las muestras con métodos de referencia	37
5.3.1 Métodos de referencia	38
5.3.1.1 Índice de hidroxilo	38
5.3.1.2 Índice de yodo	40
5.3.1.3 Porcentaje de betaína	42
5.3.1.4 Porcentaje de humedad	44
5.3.1.5 Porcentaje de glicerol	46
5.3.1.6 Porcentaje de NaCl	47
5.3.1.7 Índice de amina	49
5.3.1.8 Porcentaje de laurilsulfato de sodio	51
5.3.1.9 Porcentaje de alcohol laurílico	52
5.3.1.10 Porcentaje de $\text{Na}_2\text{SO}_4$	55
5.3.1.11 Porcentaje de sólidos	56
5.3.1.12 Porcentaje de dietanolamina	57
5.3.1.13 Porcentaje de éster	58
5.4 Registro de los espectros de absorción y procesamiento de los datos	61
6. Resultados de los análisis con los métodos de referencia	62
6.1 A. Líquido tensoactivo de alcohol oleocetílico etoxilado	62
6.2 B. Líquido tensoactivo de cocoamidopropil betaína	64
6.3 C. Líquido tensoactivo de laurilsulfato de sodio	71
6.4 D. Líquido tensoactivo de nonilfenol etoxilado	76
6.5 E. Líquido tensoactivo de dietanolamida de coco	79
7. Resultados y análisis de los modelos de calibración por infrarrojo cercano	82

7.1 Material A	82
7.1.1 Índice de hidroxilo	83
7.1.2 Índice de yodo.	91
7.2 Material B	94
7.2.1 Porcentaje de betaína	95
7.2.2 Porcentaje de sólidos	96
7.2.3 Porcentaje de glicerol	98
7.2.4 Porcentaje de NaCl	100
7.2.5 Índice de amina	101
7.3 Material C	104
7.3.1 Porcentaje de laurilsulfato de sodio	105
7.3.2 Porcentaje de alcohol laurílico	106
7.3.3 Porcentaje de NaCl	108
7.3.4 Porcentaje de $\text{Na}_2\text{SO}_4$	109
7.4 Material D	112
7.4.1 Porcentaje de sólidos	112
7.5 Material E	116
7.5.1 Porcentaje de dietanolamina	117
7.5.2 Porcentaje de éster	118
8. Resumen. Ventajas y desventajas del método	121
9. Conclusiones	124
10. Referencias	125
Apéndice A	128
Apéndice B	138
Apéndice C	149

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad el análisis químico es un área que cuenta con diversos y valiosos recursos para llevar a cabo determinaciones cuantitativas sobre prácticamente cualquier material. Mostrando la gran capacidad de innovación y desarrollo de la Química Analítica, ha surgido un nuevo método con notable avance en los últimos años que permite efectuar análisis en tiempos y costos mucho menores a los métodos que ahora podemos llamar *tradicionales* como la volumetría o cromatografía: se trata de la espectroscopia en el infrarrojo cercano o NIR, *near-infrared spectroscopy*.

El desarrollo del análisis por espectroscopia en infrarrojo cercano se ha complementado con el de la informática, que ha puesto a disposición del usuario una gran capacidad de cálculo permitiendo así la utilización de herramientas matemáticas complejas para superar la característica más notoria del análisis NIR, que es el hecho de que las bandas de absorción no son específicas, es decir, existe un gran solapamiento de las señales que originan distintos grupos funcionales, por lo que en una muestra desconocida las bandas que aparecen en un espectro no pueden asignarse a un grupo específico como sucede en el infrarrojo medio.

Han surgido aplicaciones del análisis NIR en todos los campos: análisis de fármacos<sup>35,36</sup>, derivados del petróleo<sup>23</sup>, alimentos<sup>33</sup>, polímeros<sup>16,37</sup>, etc. En este caso, se busca la implementación de este método para el análisis cuantitativo de varios líquidos tensoactivos, evaluando, entre otros parámetros, el índice de hidroxilo, el índice de amina y el contenido de humedad.

Los tensoactivos son compuestos que reducen la tensión superficial e interfacial, siendo quizá los jabones y detergentes los ejemplos más conocidos gracias a su capacidad de remover la suciedad, actuando en la interfase grasa/agua para conseguir la dispersión de la primera en el medio acuoso. No obstante, dependiendo de su composición, los

tensoactivos pueden actuar también como agentes emulsificantes, humectantes, suavizantes e incluso bactericidas.

Para que estos materiales cumplan con la función que se les adjudica deben cubrir con ciertas especificaciones de calidad que se evalúan con algún método de análisis fisicoquímico. Entre estos métodos se pueden mencionar el análisis volumétrico, la cromatografía, la gravimetría y la espectroscopia por infrarrojo medio; sin embargo, las determinaciones que se realizan con ellos requieren en su mayoría del consumo de reactivos y disolventes, algunos peligrosos y otros caros (o ambos), que además perjudican el medio ambiente. Además, la necesidad de preparar la muestra puede incrementar sensiblemente el tiempo de análisis o conducir a errores en la determinación.

Estos aspectos, que han preocupado a los químicos analíticos durante décadas, pueden ahora eliminarse con el uso conjunto de la espectroscopia en infrarrojo cercano y la quimiometría, de manera que los modelos de calibración multivariable que se desarrollan, y que en este trabajo se aplican a líquidos tensoactivos, permiten un análisis más rápido, no contaminante y menos costoso.

En la primera parte de este trabajo se presentan las bases teóricas de la espectroscopia NIR para pasar después a una revisión de las herramientas quimiométricas que hacen posible la manipulación de los datos espectroscópicos. Se presenta también un panorama general sobre los tensoactivos, poniendo énfasis en su clasificación, y se describen los métodos de cuantificación que corresponden a los materiales en estudio, con lo que se podrán notar más claramente las ventajas que sobre éstos posee el método por infrarrojo cercano.

Una vez expuestos los resultados de los análisis con los métodos de referencia, se procede a mostrar y analizar los resultados de los modelos de calibración desarrollados por espectroscopia NIR, presentando un resumen de los mismos en la parte final. Por último, se muestra una lista de las ventajas y desventajas del nuevo método que pudieron detectarse a lo largo del trabajo y las conclusiones del mismo.

## OBJETIVOS

### General

Aplicar la espectroscopia en infrarrojo cercano como un método para generar modelos experimentales de análisis cuantitativo que reduzcan los tiempos y costos de análisis respecto a las determinaciones vía húmeda tradicional de diversos líquidos tensoactivos.

### Particulares

- Utilizar los fundamentos de la espectroscopia en infrarrojo cercano así como las técnicas quimiométricas necesarias para el desarrollo de modelos de análisis cuantitativo de los materiales en estudio.
- Realizar las cuantificaciones por vía húmeda a los materiales tensoactivos estudiados para emplear los resultados en la construcción de los modelos de calibración.
- Desarrollar los modelos de calibración de las diferentes determinaciones efectuadas a los materiales estudiados, con base en las mediciones espectroscópicas y los resultados obtenidos por vía húmeda.
- Exponer las ventajas e inconvenientes de la espectroscopia en infrarrojo cercano en este tipo de aplicaciones.

## 1. ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO CERCANO

### 1.1 Un poco de historia

En 1800 el astrónomo inglés William Herschel trabajaba en una cuestión: ¿qué color del espectro visible es el que libera calor del sol? Usó un prisma de vidrio para producir un espectro mientras que con un termómetro con el bulbo semicubierto de carbón medía los cambios de temperatura al pasar por cada color. Notó ligeros incrementos al desplazarse por el espectro, pero nada comparado con la luz “pura” del sol, o en otras palabras, todos los colores combinados. Dejó por un rato su experimento para ir a comer poniendo el termómetro sobre la mesa, justo fuera del espectro... junto a la banda roja.

Cuando regresó, la temperatura se había incrementado notablemente. Postuló que había una banda invisible *más allá* del rojo, en latín, *infra* rojo. Dado que su prisma era vidrio, y éste absorbe la radiación del infrarrojo medio, la banda era verdaderamente infrarrojo cercano. Su trabajo fue reportado, pero olvidado por muchas décadas.

El inicio formal de la espectroscopia en el infrarrojo cercano se suscita gracias al trabajo de Wilbur Kaye en 1954, que registró el espectro de algunos líquidos orgánicos en la región de 700 a 3500 nm y mostró las posibles aplicaciones en el análisis de aminas y alcoholes. Un gran impulso vendría más tarde desde el campo agroalimentario debido al trabajo de Karl Norris, del departamento de agricultura de los Estados Unidos quien, dando un gran paso en el desarrollo de los nuevos métodos analíticos, utilizó la región NIR para el análisis del trigo. Fue en los años 70 que el interés por la espectroscopia NIR empezó a crecer notablemente<sup>16</sup>.

Norris ya había utilizado métodos estadísticos para construir modelos de calibración, específicamente había trabajado con la regresión lineal múltiple, pero el advenimiento de la tecnología informática hizo posible la creación de software orientado a la adquisición y

análisis de datos con alcances nunca antes vistos. Eran los años 80 cuando surgieron los programas que hoy son tan útiles en el ámbito de la quimiometría para llevar a cabo análisis de grupos, descomposición en componentes principales y regresión parcial por mínimos cuadrados (véase punto 2).

La tecnología NIR ha evolucionado rápidamente y está ganando gran aceptación en los ámbitos académico e industrial.

### 1.2 La absorción en el infrarrojo cercano

La región infrarroja del espectro electromagnético se encuentra ubicada entre la de la luz visible y la de microondas. Por razones funcionales, esta región se divide en infrarrojo cercano (*near infrared*, NIR), infrarrojo medio (*mid infrared*, MIR o sencillamente IR) e infrarrojo lejano. En la tabla 1 se muestran los intervalos de longitud de onda que cubre cada una de estas zonas, así como sus transiciones moleculares características.

Tabla 1. Zonas de la región infrarroja

Zona	Transición molecular característica	Longitud de onda, nm	Número de onda, $\text{cm}^{-1}$
Infrarrojo cercano (NIR)	Sobretonos y combinación de bandas	700-2500	14300-4000
Infrarrojo medio (IR)	Vibraciones fundamentales	2500-50000	4000-200
Infrarrojo lejano	Rotaciones	50000- $10^6$	200-10

Como puede verse, en la zona del infrarrojo cercano son los sobretonos y la combinación de bandas las transiciones gracias a las cuales nos es posible observar las señales analíticas. La naturaleza de tales transiciones moleculares está ligada a las señales que surgen en el infrarrojo medio –que es, por cierto, la zona del infrarrojo más ampliamente utilizada para la elucidación estructural de los compuestos orgánicos-, de forma tal que las bandas de

absorción observadas en los espectros NIR surgen de la combinación de aquellas que se presentan en el infrarrojo medio y de los sobretonos propios de las vibraciones moleculares fundamentales<sup>37</sup>.

Para entender el origen de la absorción molecular se atiende a dos enfoques sobre la naturaleza de la radiación. Uno de ellos, el clásico, da una interpretación ondulatoria de la misma, describiendo la radiación como constituida por campos eléctricos y magnéticos que se desplazan en la dirección del haz en planos perpendiculares. Las ondas que constituyen la radiación poseen cierta longitud de onda  $\lambda$  y frecuencia  $\nu$ , cuya relación es:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

siendo  $c$  la velocidad de la luz. La unidad más empleada para medir la longitud de onda son los nanómetros (nm), que equivalen a  $10^{-9}$  metros. No obstante, en la espectroscopia en infrarrojo es común emplear el inverso de  $\lambda$ , llamado *número de onda*, que tiene como unidades a los centímetros inversos ( $\text{cm}^{-1}$ ).

El componente eléctrico de la radiación infrarroja interactúa con las moléculas de forma tal que se generan vibraciones en los enlaces de las mismas. Consideremos por ejemplo el caso de una molécula diatómica cuyas masas  $m_1$  y  $m_2$  están unidas por un enlace que puede verse como un resorte. El comportamiento de este sistema puede estudiarse con la ley de Hooke, que establece que si un resorte es desplazado una pequeña distancia  $x$  habrá una fuerza de restauración opuesta  $F$  que será proporcional a la magnitud del desplazamiento.

$$F = -kx$$

La constante de proporcionalidad  $k$  se conoce como constante de fuerza del resorte y mide la inelasticidad del mismo. Ahora bien, si las dos masas representan átomos distintos, éstos deben atraer a los electrones constituyentes del enlace con diferente magnitud, y la

molécula tendrá un momento dipolar permanente<sup>a</sup>. Si la frecuencia de la radiación incidente es igual a la frecuencia natural de vibración de la molécula se origina un cambio en el momento dipolar que induce a la vibración de la misma. Ésta *toma* energía de la radiación y ello produce una banda de absorción en el espectro infrarrojo. Si la molécula no tiene momento dipolar no puede haber absorción.

Para encontrar la frecuencia aproximada de vibración utilizamos el modelo del resorte. Así, por una combinación matemática entre la ley de Hooke y la segunda ley de Newton,  $F = ma$  ( $a$ =aceleración), se obtiene

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

donde  $\mu = (m_1 + m_2)/m_1 m_2$ .

En términos de energía potencial, la ley de Hooke implica que ésta crece parabólicamente desde un mínimo en la posición de equilibrio; el sistema que cumple tal descripción se denomina oscilador armónico. Si la energía potencial  $U$  para la longitud del enlace en el equilibrio se toma como cero, se obtiene la energía potencial para otras longitudes de enlace integrando la fuerza  $kx$  a las distancias de deformación  $dx$ , obteniendo:

$$U(x) = \int_0^x kx dx = \frac{1}{2} kx^2$$

siendo  $x$  el desplazamiento de las moléculas desde la posición de equilibrio. La representación gráfica de esta curva de potencial se presenta en la figura 1 mediante una línea punteada.

---

<sup>a</sup> El momento dipolar se define como el producto de las cargas opuestas en una molécula por la distancia que las separa.

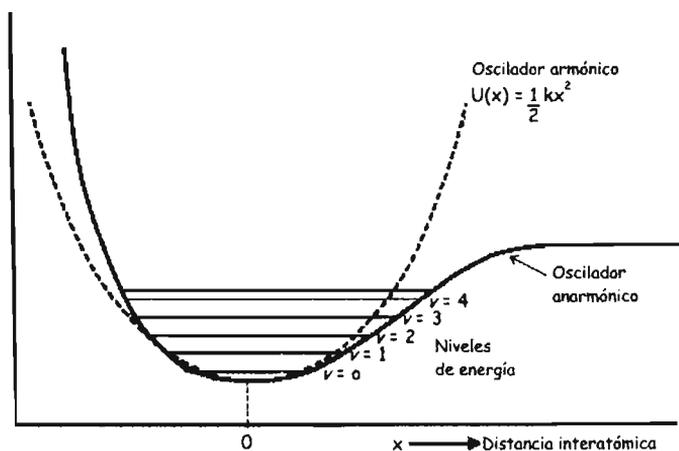


Figura 1. Curvas de energía potencial del oscilador diatómico armónico y anarmónico.

En el caso del comportamiento molecular, sin embargo, la curva de energía potencial del oscilador armónico puede aplicarse sólo cerca de la posición de equilibrio. Para valores grandes de  $x$  la energía  $U$  no continúa aumentando parabólicamente sino más bien aumenta más lentamente al incrementar la longitud de enlace hasta un punto en que su incremento es nulo: en este punto se ha alcanzado la energía de disociación, y el enlace se rompe. En el otro extremo, al comprimir fuertemente el enlace las respectivas nubes de electrones de cada átomo así como sus cargas nucleares se convierten en factores dominantes y el enlace resistirá fuertemente posteriores compresiones, lo que deriva en una pendiente muy pronunciada en la curva de energía potencial. Esta nueva función de  $U$  corresponde a lo que se denomina un oscilador anarmónico, representado por una línea sólida en la figura 1.

Para conseguir una mejor comprensión del origen de la absorción en el infrarrojo es ahora necesario atender al segundo enfoque sobre la naturaleza de la radiación: la teoría cuántica. Fue en el siglo XIX que algunas observaciones experimentales condujeron a la idea de que la radiación consta de una corriente de partículas con cierta energía  $\epsilon$

llamados cuantos o fotones. La ecuación de Planck relaciona la energía  $\epsilon$  del cuanto con la frecuencia  $\nu$  que corresponde a la del movimiento ondulatorio, estableciendo así la conexión entre ambas teorías, clásica y cuántica<sup>13</sup>:

$$\epsilon = h\nu$$

$h$  es la constante de Planck,  $h = 6.6262 \times 10^{-34}$  Js

Las restricciones cuánticas sobre el movimiento establecen que las moléculas podrán tener sólo ciertas energías de manera que al absorber o emitir radiación su energía variará de un nivel permitido a otro. La expresión general para las energías de vibración molecular permitidas viene dada por

$$\epsilon = h\nu \left( V + \frac{1}{2} \right) \quad V = 0, 1, 2, \dots$$

La energía es una función de un entero  $V$  denominado número cuántico vibracional. Esta relación se cumple en el caso del oscilador armónico, donde el nivel de energía  $V=0$  y  $V=1$  están separados por una magnitud  $h\nu$ . Bajo este modelo las transiciones permitidas sólo son aquéllas donde la diferencia en el número cuántico vibracional no excede el valor de uno, es decir,  $\Delta V = \pm 1$ . La transición fundamental  $V=1 \rightarrow V=2$  es la que domina el espectro de absorción en el infrarrojo medio<sup>2,13</sup>.

Empero, como ya hemos visto, el comportamiento molecular se describe más bien como un oscilador anarmónico. En este caso los niveles de energía permitidos pueden explicarse mediante la aproximación siguiente

$$\epsilon = h\nu \left( V + \frac{1}{2} \right) - \chi h\nu \left( V + \frac{1}{2} \right)^2$$

$\chi$  es una constante de anarmonicidad. Así, los distintos niveles de energía no están igualmente espaciados y de hecho al alcanzar valores de  $V$  superiores la magnitud de  $\epsilon$  se hace más próxima en cada nivel. Los sobretonos que se observan en la zona del infrarrojo cercano corresponden a cambios del número cuántico vibracional en más de una unidad,

$\Delta V = \pm 2, \pm 3 \dots$  Éstos tienen una intensidad menor que la banda fundamental. También se producen bandas como consecuencia de la combinación de dos vibraciones diferentes<sup>34</sup>.

Una molécula poliatómica (n átomos) posee  $3n-6$  modos de vibración distintos ( $3n-5$  si la molécula es lineal). Cada uno de los modos de vibración tiene una curva de energía potencial distinta y da lugar a una banda fundamental y sus correspondientes sobretonos en el infrarrojo. Los modos de vibración que se pueden producir incluyen: cambios en el ángulo de enlace o *bending* (simétricas y asimétricas en el plano, simétricas y asimétricas fuera del plano) y cambios en la distancia de enlace o *stretching* simétricas o asimétricas.

En la figura 2 se muestran las regiones donde absorben los diferentes enlaces en el infrarrojo cercano. Como puede verse, en contraste con las señales en el infrarrojo medio, existe un gran solapamiento de bandas.

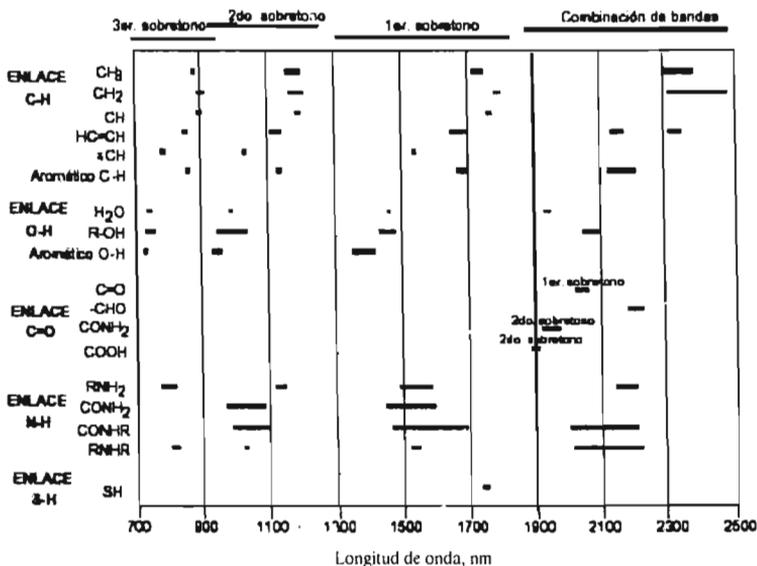


Figura 2. Asignación de bandas en NIR, tomado de ref. 36

### 1.3 Tipos de medidas en el infrarrojo cercano

#### 1.3.1 Absorción/Transmisión

Cuando la radiación infrarroja pasa a través de una muestra, parte de la luz se transmite o refleja y la restante interactúa con las moléculas y se absorbe. La cantidad de luz absorbida se mide en absorbancia, generalmente denotada con la letra A y definida como:

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = -\log T$$

donde

$I_0$  es la intensidad de la luz antes de pasar por la muestra

I es la intensidad de la luz después de pasar por la muestra

T representa la transmitancia

El análisis cuantitativo se basa en la ley de Lambert-Beer, que establece una relación lineal entre la absorbancia y la concentración de las moléculas absorbentes. Tal relación se expresa como:

$$A = \epsilon bC$$

A es la absorbancia a una longitud de onda específica

$\epsilon$  es el coeficiente de absorptividad molar en  $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

b la longitud del paso óptico en cm

C la concentración en  $\text{mol L}^{-1}$

La medida de la absorción se aplica casi en su totalidad a muestras líquidas.

#### 1.3.2 Reflectancia difusa

Se trata de una medida empleada para el análisis cuantitativo de sólidos. Cuando la radiación incide sobre una superficie irregular se produce una reflexión de la luz a cualquier ángulo, lo que se conoce como reflectancia difusa (figura 3).

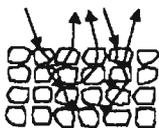


Figura 3. Fenómeno de reflectancia difusa

La radiación puede sufrir también absorción, por lo que la intensidad de la luz se atenúa. La longitud de camino óptico seguido por la luz es muy difícil de determinar, sobre todo en el caso de partículas de tamaño heterogéneo; sin embargo, una teoría basada en la práctica conocida como teoría de Kubelka-Munk, nos da una aproximación a la relación entre la radiación incidente sobre un medio dispersante que sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, y la concentración del analito absorbente.

La teoría propone que para una capa de grosor infinito y completamente opaca:

$$\frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} = \frac{\epsilon c}{s}$$

siendo:

$R_{\infty}$  la reflectancia de la capa infinitamente gruesa

$k$  la constante de absorción

$s$  la constante de dispersión

La constante  $k$  es igual al producto de la absorptividad molar  $\epsilon$  por la concentración  $c$ .

En la práctica se mide la reflectancia difusa respecto a un estándar no absorbente, pudiéndose formular la siguiente relación:

$$\log \frac{R_{\text{estándar}}}{R_{\text{muestra}}} = \log R_{\text{estándar}} + \log \frac{1}{R_{\text{muestra}}} \approx \frac{\epsilon c}{s}$$

Para luz monocromática  $R_{\text{estándar}}$  es constante, y la expresión anterior puede escribirse como:

$$\log \frac{1}{R} = Kc$$

donde

$R$  es la reflectancia relativa

$K$  una constante de proporcionalidad

$c$  la concentración de la especie absorbente

Esta relación ha mostrado ser efectiva en numerosas aplicaciones NIR<sup>6</sup>, aunque presenta el inconveniente de que la heterogeneidad de partícula así como la absorción por parte de la matriz de la muestra produce desviaciones importantes.

Un método alternativo para las medidas en infrarrojo cercano es la transreflectancia, en la cual la luz incidente pasa a través de la muestra y es reflejada en el lado opuesto de la misma para que el haz vuelva a pasar a través de ella antes de alcanzar el detector (ver figura 4). El método se usa para medidas sobre muestras semisólidas o geles, sobre todo en la industria farmacéutica.

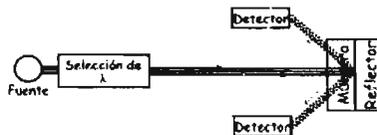


Figura 4. Medida por transreflectancia

## 1.4 Instrumentación

### 1.4.1 Fuente de radiación

Las lámparas halógenas de tungsteno son las más utilizadas como fuentes de radiación en el infrarrojo cercano. Cubren una amplia región del espectro electromagnético que abarca desde el ultravioleta hasta toda la zona NIR. También se han empleado diodos emisores de luz (*Light emitting diodes*, LEDs) hechos de arseniuro de galio, GaAs, en algunas

aplicaciones. Sin embargo, estos sólo cubren el intervalo de 900 a 970 nm. Otros diodos hechos de InGaAs cubren la región de 1000 a 1600 nm<sup>37</sup>.

### 1.4.2 Espectrofotómetro de transformada de Fourier

Este tipo de espectrofotómetros es probablemente el más empleado debido a que ofrecen una alta resolución, velocidad y una relación señal/ruido elevada<sup>b</sup>. El corazón de tales equipos es un interferómetro, dispositivo óptico inventado en 1880 por Albert Abraham Michelson, y que le valió el premio Nobel de Física en 1907. Un esquema de tal dispositivo se muestra en la figura 5.

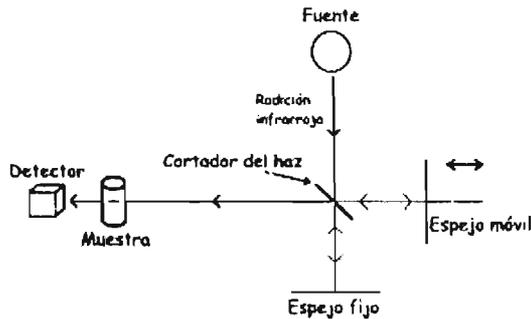


Figura 5. Esquema de un interferómetro de Michelson

El cortador de haz del interferómetro divide a éste en dos, transmitiendo parte de la radiación y reflejando la otra. Cada uno de los rayos viaja una distancia diferente y la diferencia de caminos recorridos se llama *retardo*,  $\delta$ . La luz transmitida por el cortador llega al espejo fijo y la luz reflejada al espejo móvil. Tras la reflexión en sus respectivos espejos, los dos rayos se recombinan en el cortador de haz y se dirigen hacia el detector.

Tomemos como ejemplo una fuente de luz monocromática de longitud de onda  $\lambda$ . Cuando los rayos se recombinan, puede haber una interferencia constructiva o destructiva de la

<sup>b</sup> El ruido se observa usualmente como fluctuaciones aleatorias abajo y arriba de la línea base del espectro

radiación. El primer fenómeno ocurre cuando  $\delta$  es un múltiplo entero de la longitud de onda  $\lambda$ , en cuyo caso las crestas y valles de las ondas se traslapan; el segundo se suscita si  $\delta$  es un múltiplo impar de la semilongitud de onda, dando como resultado un haz de baja intensidad.

La variación de la intensidad de luz con el retardo se mide por el detector como una onda senoidal, específicamente una onda coseno, que en el caso de radiación monocromática que estamos tratando se expresa como:

$$I(\delta) = \frac{B \cos\left(\frac{2\pi\delta}{\lambda}\right)}{\lambda}$$

siendo B una constante. La gráfica de la intensidad contra el retardo se llama *interferograma*, el cuál se somete a un análisis de Fourier para generar así un espectro. Este análisis es una forma de descomponer una curva en sus componentes de longitud de onda, permitiendo conocer cuál es la respuesta del detector en función de las diferentes longitudes de onda que posee la radiación<sup>38</sup>. El espectro que se obtiene sin la muestra entre el haz de luz infrarroja y el detector se llama *background* y contiene las contribuciones del ambiente y del instrumento al espectro infrarrojo. Cuando se obtiene el espectro de la muestra, éste se divide entre el background para eliminar las contribuciones mencionadas y conocer la transmitancia de la muestra en función de  $\lambda$ . Si se desea el espectro de absorción, este se consigue calculando el logaritmo negativo de los valores de transmitancia.

Existen en la actualidad espectrofotómetros de transformada de Fourier con sistemas interferométricos más sofisticados, como el interferómetro de Wishbone o el de polarización; no obstante, todos están basados en el principio de funcionamiento del interferómetro de Michelson<sup>f</sup>.

---

<sup>f</sup> Vid. Siesler et al., *Near Infrared Spectroscopy*, pp. 66-67

### 1.4.3 Detectores

Los detectores producen una señal eléctrica a partir de la radiación incidente. El sulfuro de plomo (PbS), un elemento semiconductor cuya resistencia decrece cuando los rayos infrarrojos penetran el material debido al efecto de fotoconducción, detecta fotones en un amplio intervalo del infrarrojo cercano: 1000-2500 nm a temperatura ambiente y hasta 3500 si se enfría termoeléctricamente a  $-77\text{ C}$ .

Otros materiales utilizados como detectores son el telururo de cadmio y mercurio HgCdTe, seleniuro de plomo PbSe y arseniuro de galio e indio InGaAs<sup>37</sup>.

## 2. FUNDAMENTOS QUIMIOMÉTRICOS

El progresivo aumento de la complejidad de la instrumentación analítica y el desarrollo de sofisticados programas de cómputo ha permitido obtener volúmenes de datos cada vez mayores. Para generar un método de análisis cuantitativo por espectroscopia NIR, por ejemplo, se llevan a cabo una serie de análisis de varias muestras de calibración y se obtienen sus espectros de absorción en el infrarrojo cercano en un intervalo amplio de longitudes de onda.

Las señales analíticas -como los espectros de absorción-, deben poder correlacionarse con las propiedades químicas de interés, y para convertir estos datos en información útil se hace uso de herramientas matemáticas y estadísticas, que se han agrupado en una disciplina llamada *quimiometría* (término acuñado por Svante Wold en 1974). Ésta se ha definido como la parte de la Química que, usando métodos matemáticos y estadísticos diseña o selecciona procedimientos de medida óptimos y proporciona la mayor información relevante de los métodos analíticos<sup>28</sup>. El propio S. Wold la define<sup>42</sup> como “parte de la Química que permite extraer la información relevante a partir de los datos químicos medidos, representar y mostrar esta información y traducirla a su vez en datos útiles”.

El campo de la quimiometría es sumamente amplio y las herramientas estadístico matemáticas que emplea están relacionadas a las de la econometría y biometría de tal forma que algunos de los métodos de calibración multivariable que ahora se ven implementados en los paquetes de software para análisis de datos espectroscópicos fueron ideados en principio para su aplicación en esas áreas.

## 2.1 Descomposición en componentes principales

Los métodos quimiométricos de tratamiento de datos para la obtención de información y la construcción de modelos tienen una fuerte relación con el álgebra de matrices<sup>19</sup>, permitiendo éstas concentrar y manipular los datos en la búsqueda de las relaciones entre ellos. Así, por ejemplo, el espectro de una muestra registrado a  $j$  longitudes de onda puede ser descrito como un vector con  $j$  coeficientes. Teniendo  $m$  muestras en el espacio  $j$ -dimensional, puede construirse una matriz  $\mathbf{X}$  de datos espectrales de orden  $m \times j$  ( $m$  filas por  $j$  columnas). Debido a que el espectro se registra en un intervalo bastante amplio de longitudes de onda, la representación gráfica de los  $m$  puntos no es posible.

Sin embargo, el análisis de componentes principales o PCA, *principal component analysis*, ayuda a encontrar un nuevo espacio  $k$ -dimensional que mantiene la información del sistema lo más intacta posible y donde  $k < j$ . Geométricamente, se trata de una redefinición de los ejes, a los cuales se les llama ahora *factores* o *componentes principales*. Éstos permiten el manejo de matrices de datos con muchas variables (en este caso longitudes de onda  $j$ ) viendo el conjunto de datos en un número pequeño de dimensiones. El método permite representar la variabilidad presente en  $\mathbf{X}$  en unos pocos componentes que son combinaciones lineales de las variables originales.

En la figura 6 podemos ver la interpretación geométrica de la descomposición en componentes principales de un cierto conjunto de muestras, en un espacio de dos variables (longitudes de onda  $\lambda$ ). La matriz de datos consistiría en dos columnas que corresponden a las dos mediciones de absorbancia, y en  $m$  filas que representan a las muestras. Así, cada fila es un punto en la figura.

El primer componente principal (CP1) trata de explicar la máxima variación posible en el conjunto de datos en una dirección. En otras palabras, describe la máxima distribución de los  $m$  puntos. El segundo (CP2) se escoge de tal forma que sea perpendicular al primero y

explica la variación una vez eliminada la explicada por el primer componente, y así se continúa obteniendo los factores hasta que el sistema sea apropiadamente descrito por un número  $k$  de ellos.

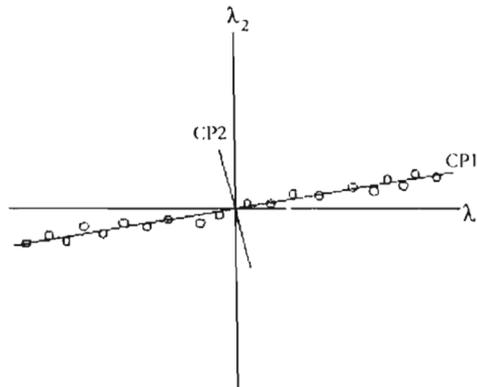


Figura 6. Representación de la descomposición en componentes principales (CPI y CP2) de un conjunto de muestras definidas por dos variables  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ .

Matemáticamente, la aproximación a la matriz  $X$  a través del PCA se efectúa con el producto de dos matrices: la matriz de variables latentes o *scores*  $T$  y la matriz de cargas o *loadings*  $P$ . Las variables latentes capturan la estructura de las filas y representan las coordenadas de las muestras en los nuevos ejes o factores y las cargas son los cosenos de los ángulos entre los ejes originales y los actuales.

La relación entre  $X$ ,  $T$  y  $P$  es:

$$X = TP^T + E$$

donde  $E$  es una matriz de residuales de  $X$  (errores y ruido que no se ajustan al modelo) y el superíndice  $T$  indica la matriz transpuesta.

La reducción del número de variables se optimiza además por el hecho de que varios componentes principales pueden ser excluidos. Esto se debe a que los primeros componentes describen la fuente de variación más importante del conjunto de datos.

Cada CP contiene variaciones debidas al ruido instrumental o errores experimentales, pero la relación señal/ruido es más alta en los primeros CPs, y decrece en los CPs subsecuentes<sup>8</sup>.

En suma, el PCA permite que el conjunto de  $m$  espectros a  $j$  longitudes de onda sea reducido a unos cuantos componentes principales, que representan variables en un nuevo sistema de ejes perpendiculares entre sí.

## 2.2 Calibración multivariable

Se define calibración como el proceso que permite establecer la relación entre la respuesta instrumental y las propiedades de las muestras. En la calibración univariable se establece una relación entre dos variables  $x$  y  $y$  tal que  $x$  puede emplearse para predecir  $y$ . Este es el tipo de calibración que ha sido más empleada en el análisis químico tradicional. La calibración multivariable, por su parte, trata de establecer un modelo que permita emplear simultáneamente varias variables medidas  $x_1, x_2, \dots, x_n$  para calcular la(s) variable(s)  $y$ <sup>29</sup>.

La calibración multivariable ofrece ciertas ventajas sobre la univariable:

1. Es posible el análisis simultáneo de varios componentes de las muestras, lo cual reduce el tiempo necesario para el desarrollo de cada método particular de análisis respecto al caso univariable.
2. La calibración multivariable permite detectar la presencia de muestras discrepantes.
3. Es posible utilizar respuestas instrumentales que no corresponden específicamente a una sola propiedad de las muestras.

### 2.2.1 Regresión lineal múltiple

Este método asume el cumplimiento de la ley de Beer. Si tenemos una mezcla con  $p$  componentes que cumplen esta ley y contribuyen todos ellos a la señal registrada, la absorbancia  $a_\lambda$  medida a la longitud de onda  $\lambda$  puede escribirse como:

$$a_\lambda = k_{\lambda 1}c_1 + k_{\lambda 2}c_2 + k_{\lambda 3}c_3 + \dots + k_{\lambda p}c_p + e_\lambda$$

siendo  $c_i$  la concentración del componente  $i$ ,  $k_{\lambda i}$  la constante de proporcionalidad de cada uno de los componentes (producto del coeficiente de absorción y la longitud del paso óptico) y  $e_\lambda$  el error aleatorio asociado a la medida. Efectuando medidas de absorbancia a varias longitudes de onda se obtiene un sistema de ecuaciones que puede expresarse en forma matricial:

$$\mathbf{a} = \mathbf{K}\mathbf{c} + \mathbf{e}$$

donde  $\mathbf{a}$  es el vector de las absorbancias de una muestra,  $\mathbf{c}$  el de las concentraciones,  $\mathbf{e}$  de los residuales y  $\mathbf{K}$  la matriz de las constantes. Según el método de cálculo de la matriz  $\mathbf{K}$  se realizará una calibración directa o indirecta.

En la calibración directa, la matriz  $\mathbf{K}$  se obtiene a partir de los espectros de los componentes puros de la mezcla. La concentración de éstos se obtiene aplicando una regresión por mínimos cuadrados que minimiza la suma de cuadrados de los residuales  $\mathbf{e}$ . La ecuación que permite obtener las concentraciones de muestras desconocidas es

$$\hat{\mathbf{c}} = (\mathbf{K}^T\mathbf{K})^{-1}\mathbf{K}^T\mathbf{a}$$

donde  $\hat{\mathbf{c}}$  representa las concentraciones calculadas.

En contraste con la calibración directa, en el caso indirecto no se miden directamente los espectros puros sino que se estiman a partir de la mezcla de componentes, cuya concentración, sin embargo, debe conocerse. Una razón para utilizar este método es que no siempre es posible separar físicamente los componentes para leer su espectro puro. Ahora se

trata de estimar estos últimos empleando los espectros de varias mezclas, que representamos con la matriz  $\mathbf{A}$ , y el conjunto de concentraciones para obtener la matriz  $\mathbf{K}$  de constantes de los espectros puros. Siendo  $\mathbf{C}$  el conjunto de concentraciones conocidas la relación es

$$\hat{\mathbf{K}} = \mathbf{AC}^T(\mathbf{C}^T\mathbf{C})^{-1}$$

Una vez conocida la matriz  $\mathbf{K}$ , las concentraciones desconocidas de una muestra se obtienen con la relación que permite calcular  $\hat{\mathbf{c}}$  en la calibración directa.

La gran desventaja de ambos métodos de calibración es que se necesita incluir en las matrices  $\mathbf{K}$  todas las fuentes de variación que afectan la respuesta, aunque por otro lado se pueden obtener mejoras en la precisión frente a otros métodos en que se trabaja con un número limitado de variables. Otro de los aspectos que debe tomarse en cuenta es la colinealidad<sup>d</sup> de las columnas de la matriz  $\mathbf{K}$ , que dificulta el cálculo de la inversa de  $\mathbf{K}^T\mathbf{K}$ .

### 2.2.2 Regresión parcial por mínimos cuadrados

Se trata de un método que posibilita la cuantificación de un analito en una mezcla sin necesidad de conocer los otros componentes de la misma. Se basa en la obtención de componentes principales (PCA) para que la información contenida en las variables medidas se concentre en un número menor de variables sin pérdida de información relevante.

Así, la regresión no se hace sobre los datos originales, sino sobre estas nuevas variables, simplificando el modelo y la interpretación de los resultados. El método es de espectro completo, es decir, se pueden utilizar todas las variables a las que se ha registrado el espectro sin necesidad de una selección previa. La regresión parcial por mínimos cuadrados o PLS, *partial least squares*, es quizá el método más empleado en la construcción de modelos de calibración con tecnología NIR, si bien han surgido algunos estudios en los

<sup>d</sup> Una matriz es colineal si sus columnas tienen una dependencia lineal aproximada o exacta. Vid. Chatfield, *Introducción to multivariate analysis*, pp. 11-13, ref. 5

que se emplea la regresión clásica univariable para la cuantificación de un analito específico<sup>17</sup> y otros en los que se utiliza una regresión lineal múltiple modificada<sup>14</sup>.

Durante la calibración el algoritmo PLS utiliza la matriz  $\mathbf{X}$  de datos espectroscópicos y la matriz  $\mathbf{Y}$  de concentraciones para obtener los componentes principales:

$$\begin{aligned}\mathbf{X} &= \mathbf{TP}^T + \mathbf{E} \\ \mathbf{Y} &= \mathbf{UQ}^T + \mathbf{F}\end{aligned}$$

donde  $\mathbf{T}$  es la matriz de variables latentes,  $\mathbf{P}$  la de cargas y  $\mathbf{E}$  la matriz de residuales para la matriz de los datos y  $\mathbf{U}$  es la matriz de variables latentes,  $\mathbf{Q}$  la matriz de cargas y  $\mathbf{F}$  la de residuales para la matriz de las propiedades a determinar (véase el punto 2.1).

La descomposición de las matrices  $\mathbf{X}$  y  $\mathbf{Y}$  se efectúa estableciendo una relación entre sus variables latentes,  $\hat{\mathbf{u}} = \mathbf{b}_a \mathbf{t}_a$  siendo  $\mathbf{b}_a$  una matriz de coeficientes regresores<sup>11</sup> para cada componente. Así, se construye un modelo de calibración que involucra tanto a los datos espectroscópicos como a las concentraciones de analito.

Uno de los aspectos de la regresión parcial por mínimos cuadrados es su complejidad respecto a otros métodos de calibración. El algoritmo PLS implica también una inversión de la matriz de datos, sólo que una vez obtenidos los componentes principales o factores, la inversión se realiza sobre una matriz de cargas. Presentamos aquí una forma resumida de este método, aplicable al estimar una sola concentración de la matriz  $\mathbf{Y}$ . Se puede encontrar la descripción detallada del mismo en la bibliografía presentada al final de este trabajo<sup>12,15,39</sup>. Teniendo los datos centrados para cada factor  $k = 1, 2, 3, \dots$  A se realizan los siguientes pasos:

Paso 1

Usando la variabilidad restante en  $\mathbf{Y}$  y calcular los “pesos” de las cargas  $\mathbf{w}_k$  por mínimos cuadrados:

$$\mathbf{X}_{k-1} = \mathbf{y}_{k-1} \mathbf{w}_k^T + \mathbf{E}$$

escalar entonces el vector  $\mathbf{w}_k$  a 1:

$$\hat{\mathbf{w}}_k = c\mathbf{X}_{k-1}^T \mathbf{y}_{k-1}$$

donde  $c$  es el factor de escalado:

$$c = (\mathbf{y}_{k-1}^T \mathbf{X}_{k-1} \mathbf{X}_{k-1}^T \mathbf{y}_{k-1})^{-0.5}$$

Paso 2

Estimar las variables latentes  $\hat{\mathbf{t}}_k$  usando el modelo local:

$$\mathbf{X}_{k-1} = \mathbf{t}_k \hat{\mathbf{w}}_k^T + \mathbf{E}$$

Cuya solución por mínimos cuadrados es (dado que  $\hat{\mathbf{w}}_k^T \hat{\mathbf{w}}_k = 1$ )

$$\hat{\mathbf{t}}_k = \mathbf{X}_{k-1} \hat{\mathbf{w}}_k$$

Paso 3

Estimar las cargas  $\mathbf{p}_k$  de los datos espectrales con las variables latentes calculadas:

$$\mathbf{X}_{k-1} = \hat{\mathbf{t}}_k \mathbf{p}_k^T + \mathbf{E}$$

cuya solución es:

$$\hat{\mathbf{p}}_k = \mathbf{X}_{k-1}^T \hat{\mathbf{t}}_k / \hat{\mathbf{t}}_k^T \hat{\mathbf{t}}_k$$

Paso 4

Estimar la carga  $q_k$  de la concentración:

$$\mathbf{y}_{k-1} = \hat{\mathbf{t}}_k q_k + \mathbf{f}$$

que tiene la solución:

$$\hat{q}_k = \mathbf{y}_{k-1}^T \hat{\mathbf{t}}_k / \hat{\mathbf{t}}_k^T \hat{\mathbf{t}}_k$$

Paso 5

Para los cálculos del nuevo factor, utilizar los resultados de los residuales obtenidos con  $k-1$ :

$$\hat{\mathbf{E}} = \mathbf{X}_{k-1} - \hat{\mathbf{t}}_k \hat{\mathbf{p}}_k^T$$

$$\hat{\mathbf{f}} = \mathbf{y}_{k-1} - \hat{\mathbf{t}}_k \hat{q}_k$$

ahora estos residuales reemplazarán a  $\mathbf{X}_{k-1}$  y  $\mathbf{y}_{k-1}$ , hasta encontrar el número  $A$  de factores válido que ha de contener el modelo.

Paso 6

Calcular  $\mathbf{b}_0$  y  $\mathbf{b}$  para los  $A$  factores, que serán usados en la predicción de nuevas muestras:

$$\mathbf{b} = \hat{\mathbf{W}} (\hat{\mathbf{P}}^T \hat{\mathbf{W}})^{-1} \hat{\mathbf{q}}$$

$$b_0 = y - \mathbf{x}^T \mathbf{b}$$

Para calcular la concentración  $y$  de una muestra nueva a partir de su espectro  $\mathbf{x}$  se utiliza la relación:

$$y = b_0 + \mathbf{x}^T \mathbf{b}$$

El método PLS necesita de bastantes muestras para construir el modelo de calibración debido a que al mismo tiempo que se obtiene este último se corrigen fuentes de error que pudiesen estar presentes<sup>21</sup>. Empero, no se necesitan “cientos” de muestras como comúnmente se piensa; la recomendación general es que el número de ellas sea tres veces el de factores<sup>3</sup>, pero se ha sugerido también un mínimo de 24<sup>30</sup>. Por otra parte, esta demanda de un conjunto de calibración más numeroso se ve compensada por el mejor desempeño que posee el PLS frente a otros métodos de calibración<sup>4,10</sup>.

### 2.2.2.1 Número de factores en el modelo de calibración

El error de predicción es un criterio útil para seleccionar el número de factores o componentes principales a incluir en el modelo de calibración ya que la finalidad de éste es predecir concentraciones en muestras desconocidas futuras.

Para tal efecto, se realiza un proceso de validación que consiste en el estudio cuantitativo de los resultados de la aplicación del modelo construido a nuevas muestras. Hay dos variantes de la validación: la externa y la cruzada.

En la validación externa se usa un conjunto de muestras distintas a las empleadas para la calibración pero representativo del mismo y de las futuras muestras a analizar. Las concentraciones de analito en este conjunto de validación son conocidas, y así puede estimarse la raíz cuadrada del error medio de predicción o RMSEP, *root mean square error of prediction*:

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (\hat{c}_i - c_i)^2}{m}}$$

donde  $\hat{c}_i$  y  $c_i$  representan la concentración estimada por el modelo y la concentración verdadera (obtenida por un método de referencia), respectivamente, y  $m$  el número de muestras en el conjunto de validación. Si no se dispone de un conjunto independiente de muestras puede utilizarse la validación cruzada o *cross validation*, en la que sucesivamente se va dejando una parte de las muestras fuera del conjunto de calibración, se construye el modelo con las muestras restantes y se predicen las muestras descartadas.

Una de las modalidades más empleadas de la validación cruzada es la *leave-one-out cross validation*, en donde sólo una muestra se separa del conjunto de calibración y se usa para la predicción. El proceso se repite hasta que cada muestra ha sido separada y su concentración estimada una vez. El error asociado se denomina raíz cuadrada del error medio de validación cruzada o RMSECV, *root mean square error of cross validation*, definido de manera semejante al RMSEP, pero en este caso  $m$  corresponde al número total de muestras de calibración.

Suponiendo que elegimos la validación cruzada, para elegir el número óptimo de factores se examina una gráfica de RMSECV versus el número de factores. Éstos quedan definidos por el punto en que la curva empieza a nivelarse o presenta un mínimo<sup>40</sup>.

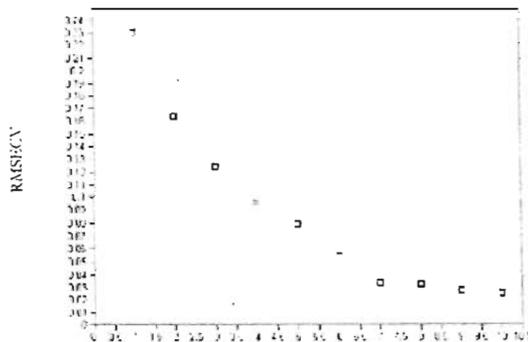


Figura 7. RMSECV vs Número de factores

En la figura 7, por ejemplo, el número óptimo de factores sería 7, que corresponde a un RMSECV de 0.0342. Generalmente la determinación del número de componentes principales se efectúa con ayuda del software que acompaña a los espectrofotómetros basándose en el mínimo valor de RMSECV además de otros métodos estadísticos, como el criterio de Haaland y Thomas<sup>15</sup>, que consiste en elegir el número de componentes cuyo valor de RMSECV no difiere significativamente del valor mínimo del modelo. El valor mínimo vendrá dado por un número de factores que podemos denominar  $k^*$ . Cada valor de RMSECV obtenido con un número de factores  $k$  menor que  $k^*$  se compara con el valor mínimo mediante una prueba  $F$  de Snedecor en la cual se calcula la relación:

$$F(k) = \frac{\text{RMSECV}(k)}{\text{RMSECV}(k^*)}$$

A continuación es elegido el número de factores  $k$  tal que  $F(k) < F_{0.75, m, m}$ , siendo  $F_{0.75, m, m}$  un valor tabulado para la prueba  $F$  con un percentil de 0.75 y un número de grados de libertad en el numerador y denominador igual al número  $m$  de muestras. Cabe mencionar que el valor 0.75 es meramente empírico.

Empleando este método, se asegura que los componentes principales que no están correlacionados con la propiedad medida y los que contienen sólo ruido sean descartados, es decir, se evita un sobreajuste del modelo.

### 2.3 Pretratamiento de los datos espectrales

El pretratamiento de los datos espectrales consiste en la manipulación matemática de los mismos antes de efectuar cualquier otro análisis con la finalidad de remover o reducir fuentes de variabilidad en la señal. A continuación se señalan los tratamientos más comunes<sup>32</sup>.

- Normalización. Se calcula primero el valor de absorbancia promedio del espectro. Este valor se resta del espectro de tal manera que la mitad del mismo se traslada por debajo de

absorbancia cero. Luego, se calculan los cuadrados de los valores de absorbancia y se divide el espectro por la raíz cuadrada de esta suma.

- Normalización a máximo y mínimo. Coloca los espectros en la misma escala multiplicando por una constante de forma tal que el máximo valor de absorbancia sea dos y el mínimo cero.

- Derivada. El uso de derivadas consigue diferenciar mejor picos solapados y elimina desplazamientos lineales y cuadráticos de la línea base. La primera derivada se obtiene como la diferencia entre las absorbancias a dos longitudes de onda consecutivas. La derivada reduce la correlación entre variables y el efecto la dispersión debido al tamaño de las partículas.

- Sustracción de línea. Ajusta una línea recta al espectro y la sustrae. Esto corrige los efectos de inclinación de la base del espectro de tal forma que ahora los valores de absorbancia mínima se encuentran alineados.

- Corrección del efecto multiplicativo de la señal. Lleva a cabo una transformación lineal de cada espectro para relacionarlo con el espectro promedio del conjunto de calibración entero. Ampliamente usado en medidas por reflectancia.

No existe una recomendación general sobre cuál método se adecua más a un determinado conjunto de datos. Lo mejor es efectuar un análisis con varios tipos de pretratamiento para conocer cuál se ajusta mejor.

### 2.4 El proceso de calibración

Para establecer un modelo de calibración mediante la espectroscopia en infrarrojo cercano han de seguirse las etapas siguientes:

1. Selección del conjunto de muestras de calibración. El primer paso es la obtención de un conjunto de muestras representativas de aquellas a las que se desea predecir una propiedad. Esta propiedad debe ser determinada en el conjunto de calibración por un método de

referencia (análisis volumétrico, gravimétrico, cromatográfico, etc). Se recomienda elegir muestras que cubran un intervalo de concentraciones más amplio que aquél que se pretende analizar y cuyos valores se extiendan homogéneamente en todo el intervalo, lo cual favorece la construcción de un modelo más estable. En el caso de disponer de un conjunto muy numeroso de muestras puede aplicarse el algoritmo de Kennard-Stone<sup>18</sup>, mediante el cual se eligen aquellos elementos cuya propiedad (en magnitud) está más lejos una de otra. Desafortunadamente, es común que sólo se disponga de un número limitado de muestras.

2. Registro de las señales analíticas y pretratamiento de las mismas. Se obtienen los espectros de absorción del conjunto de calibración y se minimizan las variaciones no deseadas presentes en las señales mediante los métodos descritos en el punto 2.3.

3. Construcción del modelo. Se elige el intervalo de longitudes de onda, el número de factores y se descartan las muestras que resulten discrepantes respecto al resto del conjunto. Éstas se pueden identificar porque el valor de la propiedad estimada por el modelo dista en forma significativa del valor medido con el método de referencia.

4. Validación del modelo. Análisis de un conjunto de muestras independiente al utilizado en la calibración para observar la concordancia entre los valores que predice el modelo y aquellos obtenidos por el método de referencia. Esto se efectúa por validación cruzada o externa.

5. Aplicación del modelo al análisis de muestras.

En la práctica, el paso 3 y 4 se desarrollan a la par, dado que el error de predicción que arroja la validación sirve para elegir el número óptimo de factores a incluir en el modelo.

### 3. LA ESPECTROSCOPIA EN INFRARROJO CERCANO Y EL CONTROL DE PROCESOS

Los métodos analíticos basados en la espectroscopia NIR se están convirtiendo en una innovadora y útil herramienta para el control de procesos industriales. La causa de ello es la rapidez del análisis así como la posibilidad de efectuar determinaciones directas sobre varios parámetros a partir de una sola medida. El análisis químico por infrarrojo cercano en la industria puede agruparse en dos categorías generales:

-Análisis fuera de línea (*off-line*): Implica la recolección manual de las muestras de producción para ser llevadas al área donde se encuentra el espectrofotómetro y realizar las determinaciones necesarias.

-Análisis en línea (*on-line*). La radiación infrarroja se lleva a la muestra mediante sondas de fibra óptica que pueden insertarse en la línea de proceso o a una celda de flujo donde se hace pasar parte de la muestra desviada de la línea de producción. Otra sonda recoge la radiación transmitida o reflejada para realizar entonces el análisis con el modelo de calibración establecido previamente.

La tecnología NIR permite entonces la detección en tiempo real de muestras fuera de especificación. Para ello, debe asegurarse la validez del modelo de calibración con el tiempo y, en caso necesario, realizar una estandarización.

La forma más directa de comprobar la validez del modelo es confrontar los valores que éste arroja con aquellos obtenidos por el método de referencia. Sin embargo, también es posible la utilización de análisis como los gráficos de control y otras herramientas estadísticas<sup>20,22</sup>.

El modelo puede producir predicciones erróneas por cambios en la matriz de la muestra, cambios en las condiciones experimentales o en la respuesta instrumental. Si al paso del

tiempo se detecta que el análisis por NIR ha perdido validez, una de las primeras opciones es la recalibración. No obstante, este proceso es muy laborioso y quizá valga la pena intentar algún método estadístico, aunque la mayoría de éstos se aplican sólo cuando se cuenta con muestras que formaron parte del conjunto de calibración o cuya propiedad se haya medido con el modelo original. Por supuesto, las muestras deberán ser estables con el tiempo.

Una estrategia para lograr el reajuste del modelo sin tener que almacenar las muestras por un periodo demasiado grande consiste en conservar aquellas muestras más recientes cuyo análisis por espectroscopia en infrarrojo se ha comprobado ser válido con el método de referencia. Entonces, utilizando un método conocido como corrección de la pendiente y el sesgo (*slope/bias correction*) se ajustan los valores de las muestras de calibración iniciales. Para tal efecto se hace necesario un número de muestras sensiblemente menor al del conjunto de calibración.

Dado que conocemos los valores de las concentraciones  $\hat{c}_1$  estimadas por NIR en el subconjunto de muestras seleccionado, éstas se pueden relacionar con las concentraciones  $\hat{c}_2$  que predice ahora el modelo de calibración mediante una regresión lineal de  $\hat{c}_1$  sobre  $\hat{c}_2$ :

$$\hat{c}_1 = b_0 + b_1 \hat{c}_2$$

Así, para obtener la concentración estandarizada de una nueva muestra en las nuevas condiciones experimentales, se utilizan los valores de  $b_0$  y  $b_1$ :

$$\hat{c}_{\text{estandarizado}} = b_0 + b_1 \hat{c}_{2,\text{nm}}$$

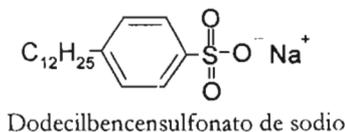
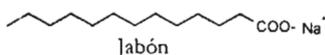
$\hat{c}_{2,\text{nm}}$  es el valor de concentración de la nueva muestra obtenido con el modelo actual.

Cuando no se cuenta con muestras cuya propiedad haya sido medida antes y después de detectar errores en los resultados por NIR, se puede recurrir a los llamados “modelos robustos”, en los que se incorporan nuevas muestras que contienen una fuente de variabilidad no contemplada en el modelo existente. Esto es muy común, por ejemplo, en

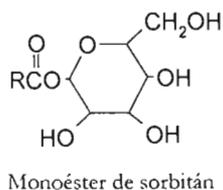
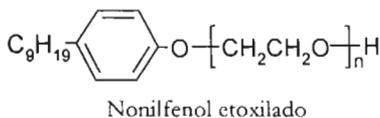
### 3. Espectroscopia en infrarrojo cercano y control de procesos

la industria petroquímica, donde pueden ocurrir cambios en el tipo de crudo de proceso. Es frecuente que se posea un número reducido de muestras que contengan el nuevo componente químico que invalida el modelo, e incorporarlas en el mismo no mejora las predicciones. Este problema puede solucionarse asignando un mayor peso a estas muestras, incluyendo dos o más copias de cada una para actualizar el modelo o, de ser posible, recurrir a la dilución de las mismas para poder asignar valores distintos.



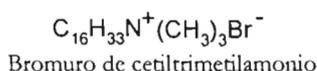
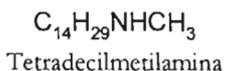


Tensioactivos no iónicos: La parte hidrófila de la molécula no es un ión sino una cadena de polioxietileno  $-(OCH_2CH_2)_n-$ . La solubilidad en agua se debe a la capacidad de los átomos de oxígeno y del grupo hidroxilo de formar enlaces por puente de hidrógeno con el agua. También hay compuestos no iónicos que tienen grupos polihidroxílicos unidos a cadenas alquílicas hidrófobas, tales como el monoéster de sorbitán.



Los tensioactivos no iónicos son buenos detergentes y excelentes agentes humectantes y emulsionantes, compatibles tanto con catiónicos como con aniónicos, y son menos sensibles a los electrolitos que estos últimos, especialmente a los cationes divalentes.

Tensioactivos catiónicos: El grupo hidrófilo tiene una carga positiva. Prácticamente todos los catiónicos de importancia industrial son compuestos grasos nitrogenados o de amonio cuaternario, como la tetradecilmetilamina y el bromuro de cetiltrimetilamonio, respectivamente.

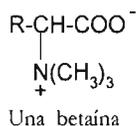


La amina grasa en disolución adquirirá una carga positiva debido a la basicidad del grupo amino. Este tipo de tensioactivos son de poca utilidad en limpieza debido a que la mayoría de las superficies tienen carga negativa y los cationes se adsorben sobre ellas en lugar de eliminar la suciedad adherida. Sin embargo, debido a esta propiedad, tienen numerosas aplicaciones especializadas. Son agentes antiestáticos y suavizadores para formulaciones de enjuagues de ropa, de pelo y de telas en general. Son también inhibidores de corrosión. La

carga positiva que ellos confieren a la superficie sobre la cual se adsorben los hace además buenos dispersantes de partículas sólidas.

Se les utiliza como emulsionantes-dispersantes de asfalto, pinturas asfálticas, tintas, pigmentos, pulpa de papel, desechos magnéticos, etc. Por otro lado, muchos de ellos presentan propiedades bactericidas.

Tensoactivos anfóteros: Tienen tanto una carga positiva como una negativa. Al tener un centro aniónico y otro catiónico pueden actuar como tales dependiendo del pH de la disolución en que se utilicen. Las estructuras moleculares típicas son las de las betaínas (catiónicas en disolución ácida, zwitteriónicas en disolución básica) y los aminoácidos (catiónicos en disolución ácida y aniónicos en básica). Los tensoactivos de esta categoría producen alto volumen de espuma y se usan en shampoos. A pH cercanos a 7 son menos irritantes que los detergentes aniónicos.



## 5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La experimentación se llevó a cabo en la empresa Cognis Mexicana S.A. de C.V. Las muestras analizadas corresponden a distintos lotes de producción de los materiales en estudio.

### 5.1 Instrumentación y software

El registro de los espectros de absorción se llevó a cabo con el espectrofotómetro NIR de Bruker Optics, modelo MPA, siendo un espectrofotómetro de transformada de Fourier controlado por el software OPUS versión 4.2. El desarrollo del método cuantitativo se realizó mediante el programa OPUS Quant 2.

El equipo posee un compartimiento de celdas con control de temperatura para llevar a cabo medidas de transmitancia. Las celdas tienen un paso óptico de 1 mm y están hechas de cuarzo.

### 5.2 Muestras de calibración

Las diversas muestras sometidas al análisis por espectroscopia en infrarrojo cercano son materiales líquidos tensoactivos cuya identidad y determinaciones realizadas se resumen en la tabla 2.

Tabla 2. Determinaciones efectuadas a las muestras de calibración

Material	Descripción	Principal aplicación	Determinación	Nº de muestras
A	Líquido tensoactivo de alcohol	Emulsificante no iónico para	-Índice de hidroxilo	30
			-Índice de yodo	30

Material	Descripción	Principal aplicación	Determinación	Nº de muestras
	oleocéflico etoxilado <sup>f</sup>	preparaciones cosméticas		
B	Líquido tensoactivo de cocoamidopropil betaína	Agente espumante, aditivo en formulaciones de suavizantes	-Porcentaje de betaína -Porcentaje de humedad -Porcentaje de glicerol -Porcentaje de NaCl -Índice de amina	30 30 30 30 30
C	Líquido tensoactivo de laurilsulfato de sodio	Detergentes líquidos, emulsificante aniónico	-Porcentaje de laurilsulfato de sodio -Porcentaje de alcohol laurílico -Porcentaje de NaCl -Porcentaje de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	34 30 29 29
D	Líquido tensoactivo de nonilfenol etoxilado	Emulsificante no iónico para polimerización en emulsión	-Porcentaje de sólidos	26
E	Líquido tensoactivo de dictanolamida de coco	Estabilizador de espuma	-Porcentaje de dictanolamina -Porcentaje de éster	20 20

### 5.3 Determinación de las propiedades de las muestras con métodos de referencia

A continuación se presentan los métodos utilizados para efectuar las determinaciones mencionadas en la tabla 2. Los métodos de preparación y estandarización de las disoluciones que se emplean en los mismos se encuentran en el apéndice A. La marca de los reactivos empleados es Merck.

<sup>f</sup> El material A es un sólido a temperatura ambiente, pero fue fundido a 60 C para poder realizar las medidas por transmitancia a todos los materiales seleccionados.

### 5.3.1 Métodos de referencia

#### 5.3.1.1 Índice de hidroxilo

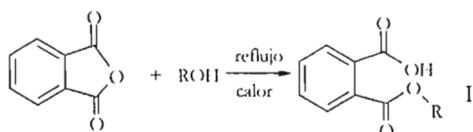
El número o índice de hidroxilo se define como la cantidad de KOH, expresada en miligramos, equivalente al contenido de hidroxilo en un gramo de muestra (mg KOH/g).

El método se basa en la esterificación de los grupos hidroxilo del alcohol graso con anhídrido ftálico en piridina como medio de reacción; el exceso de anhídrido ftálico se hidroliza en medio básico y finalmente el ftalato ácido formado se titula con una disolución estándar de NaOH.

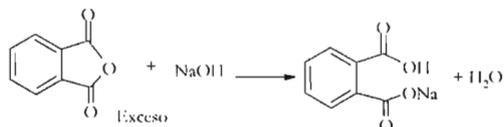
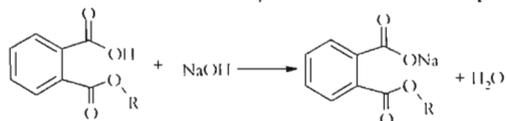
Reacciones:

A. Referentes al alcohol graso

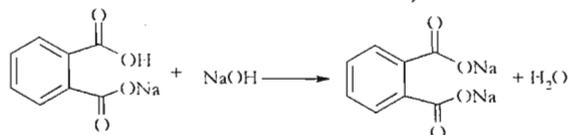
a) Conversión del alcohol a éster (esterificación)



b) Hidrólisis básica del anhídrido ftálico residual y neutralización del producto I



c) Titulación ácido-base del ftalato ácido de sodio formado en b)



### B. Referentes al blanco

En el blanco sólo ocurre la hidrólisis del anhídrido ftálico, para dar una mezcla de ftalato de sodio y ftalato ácido de sodio, siendo éste último el que se titula siguiendo la misma reacción que en c).

#### Reactivos:

Anhídrido ftálico R.A, piridina R.A, disolución de NaOH 0.5 N, disolución de NaOH 1.0 N, disolución de fenolftaleína al 1% en piridina, reactivo de esterificación, anhídrido ftálico en piridina 1M

Preparación del reactivo de esterificación: Pesar 42 g de anhídrido ftálico y disolverlos bajo agitación en 300 mL de piridina. La disolución debe almacenarse en un frasco de color ámbar, bien tapado.

#### Procedimiento:

1. En un matraz Erlenmeyer de 250 mL de boca esmerilada pesar 10 g de cada muestra. Preparar otro matraz o frasco de vidrio de 125 mL, que se utilizará como blanco.
2. Adicionar con pipeta volumétrica 25 mL de la disolución de anhídrido ftálico en piridina al matraz que contiene la muestra y al que se utilizará como blanco.
3. Conectar cada matraz a un condensador -el cual debe estar limpio-, encender la parrilla de calentamiento eléctrico y refluja durante 30 minutos a una temperatura tal que permita la ebullición y el reflujo.
4. Después del período de reacción apagar la parrilla de calentamiento y permitir el enfriamiento de la mezcla de reacción.
5. Agregar 25 mL de disolución de NaOH 1 N a cada matraz.
6. Agregar 3 gotas de fenolftaleína como indicador, iniciar la agitación magnética y proceder a realizar la titulación con NaOH 0.5 N hasta que la coloración rosa persista mínimo durante 30 segundos. Al aproximarse el viraje, agitar manualmente para evitar que se quede algo de mezcla sin neutralizar adherida en las paredes del matraz. Registrar el

volumen de disolución consumida en la titulación de la prueba testigo o blanco y de la muestra.

Vire: De incoloro a rosa

Cálculos:

El índice de hidroxilo (IOH) se calculará de esta forma:

$$\text{IOH} = \frac{(V_{\text{NaOH blanco}} - V_{\text{NaOH muestra}}) \times N \times 56.1}{W}$$

Donde:

IOH= Índice de hidroxilo, en mg KOH/g

$V_{\text{NaOH blanco}}$  = Volumen, expresado en mL, de disolución de NaOH 0.5 N consumido en la valoración del blanco

$V_{\text{NaOH muestra}}$  = Volumen, expresado en mL, de disolución de NaOH 0.5 N consumido en la valoración de la muestra

N= Normalidad real de la disolución de NaOH 0.5 N

W= Peso de muestra, en g

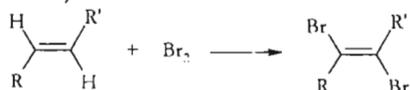
56.1= Peso molecular del KOH

### 5.3.1.2 Índice de yodo

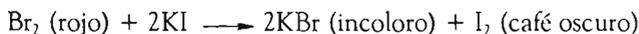
El índice de yodo es una estimación de insaturaciones en una muestra y es expresada como el número de centigramos de yodo consumidos por gramo de muestra. Empero, las reacciones ocurren más bien entre un halógeno distinto, el bromo, y las dobles ligaduras del material de ensayo.

Reacciones

a) Adición de halógeno (bromo) a las insaturaciones de la muestra



b) Reducción del Br<sub>2</sub> en exceso por el yoduro potásico



c) Titulación yodométrica



Reactivos

-Disolución acuosa de KI al 15%, disolución Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1 N, CHCl<sub>3</sub> R.A, disolución de almidón al 1% en agua. Reactivo de bromo Kauffman: pesar 375 g de NaBr R.A, agregar 3125 mL de metanol R.A. y 20 mL de Br<sub>2</sub> R.A, agitar para disolver y conservar en la oscuridad

Procedimiento

1. Pesar 2.5-3.0 g de muestra en un matraz de índice de yodo.
2. Preparar un testigo con las mismas condiciones referidas a la muestra, pero sin ésta.
3. Agregar 30 mL de CHCl<sub>3</sub> y agitar para disolver.
4. Agregar 25 mL de bromo Kauffman.
5. Dejar reposar en la oscuridad durante 30 minutos, agitando ocasionalmente.
6. Quitar el tapón y agregar 15 mL de disolución de KI al 15% lavando el cuello del matraz.
7. Titular con disolución de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1 N usando disolución de almidón como indicador. VIRE: De café oscuro a amarillo claro; tras agregar el almidón es de azul oscuro a incoloro.

Cálculos

$$I\text{-yodo} = \frac{(\text{VS}_2\text{O}_3^2\text{-blanco} - \text{VS}_2\text{O}_3^2\text{-muestra}) \times N \times 12.69}{W}$$

Donde:

I-yodo = Índice de yodo, en cg de I<sub>2</sub>/g de muestra

VS<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>blanco = mL de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gastados por el testigo

VS<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>muestra = mL de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gastados por la muestra

N= Normalidad real de la disolución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

W= Peso de la muestra, en g

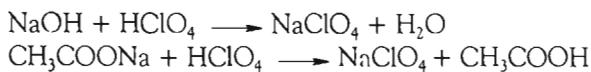
12.69= Factor miliequivalente del yodo

### 5.3.1.3 Porcentaje de betaína

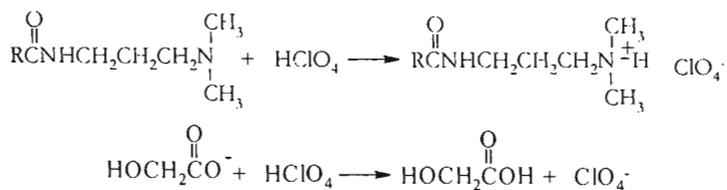
Este método se aplica a la cocoamidopropil betaína, y se basa en una titulación ácido-base en un medio no acuoso en donde el tercer punto de inflexión de la curva de valoración indica el contenido en betaína. La muestra es disuelta en una mezcla de  $\text{CH}_3\text{OH}$  y Metil cellosolve, posteriormente es titulada potenciométricamente con  $\text{HClO}_4$  0.1 N en dioxano.

#### Reacciones

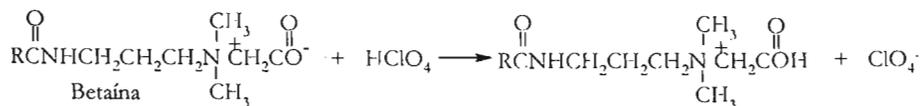
a) Neutralización de las bases  $\text{NaOH}$  y  $\text{CH}_3\text{COONa}$



b) Neutralización de componentes básicos presentes en la muestra, como la amidoamina y glicolato de sodio



c) Titulación de la betaína



Reactivos

-Éter monometílico de etilénigcol (metil cellosolve) R.A, CH<sub>3</sub>OH R.A, CH<sub>3</sub>COOH al 8% en NaOH 1 N, disolución de HClO<sub>4</sub> 0.1 N en dioxano

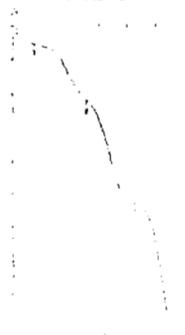
Procedimiento

1. Utilizar un titulador automático con la siguiente programación:  
Lectura: milivoltios  
Velocidad de titulación: 2 mL/min  
Detección de inflexiones en la curva: 5  
Calibrar con disoluciones amortiguadoras de pH 7 y 10
2. Pesar 2.0 g de la muestra en un vaso de precipitados de 150 mL
3. Disolver en una mezcla de 10 mL de CH<sub>3</sub>OH + 40 mL de metil cellosolve
4. Adicionar 0.5 mL de disolución amortiguadora de CH<sub>3</sub>COOH al 8% en NaOH 1 N, agitar durante 5 minutos.
5. Titular la mezcla anterior con HClO<sub>4</sub> 0.1 N en dioxano, usando el titulador automático

Cálculos

La curva que se registra con el titulador automático muestra tres puntos de equivalencia.

Point	Vol (mL)	Q (mV)
EP1	3.556	79
EP2	10.646	254
EP3	25.926	430



Cada inflexión en la curva se asigna a la neutralización de las varias especies presentes en la muestra:

- a) El primer punto corresponde al exceso de álcali
- b) El segundo corresponde a subproductos como la amidoamina y el glicolato
- c) El tercero corresponde a la betaína

El cálculo del porcentaje de betaína se obtiene entonces con la fórmula siguiente:

$$\text{Betaína (\%)} = \frac{(\text{VPE}_3 - \text{VPE}_2) \times N \times 0.36 \times 100}{W}$$

Donde:

$\text{VPE}_3$  = mL de  $\text{HClO}_4$  gastados en el tercer punto de equivalencia

$\text{VPE}_2$  = mL de  $\text{HClO}_4$  gastados en el segundo punto de equivalencia

$N$  = Normalidad real de la disolución de  $\text{HClO}_4$

0.36 = Factor miliequivalente promedio de la cocoamido propil betaína

$W$  = Peso de la muestra, en g

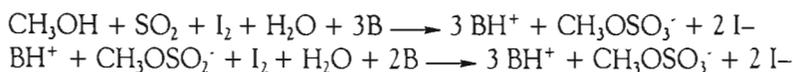
### 5.3.1.4 Porcentaje de humedad

El método consiste en la determinación de humedad por titulación con el reactivo de Karl-Fischer, que consiste en una mezcla de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{I}_2$ , una base (B) como imidazol, y 2-metoxietanol o metanol.

En un principio, los componentes del reactivo se encuentran bajo el equilibrio:



En presencia de agua, se generan reacciones entre el alcohol, la base (B),  $\text{I}_2$  y  $\text{SO}_2$ .



La reacción neta es una oxidación del  $\text{SO}_2$  por el  $\text{I}_2$ , y la producción de un sulfato de alquilo. En el momento en que se ha acabado el agua se registra un cambio brusco de voltaje, mismo que indica el punto final de la titulación<sup>24</sup>.

Reactivos

Reactivo de Karl-Fischer (titulante) y  $\text{CH}_3\text{OH}$  R.A

## Procedimiento

### 1. Titulación del reactivo de Karl-Fischer

1.1. Utilizar un titulador automático Karl-Fischer y verificar que el recipiente del aparato se encuentre totalmente limpio y seco.

1.2. Recircular la disolución contenida en la bureta de la unidad 3 veces hacia el interior del frasco que contiene el reactivo de Karl-Fischer para homogeneizar.

1.3. Adicionar 20 mL de  $\text{CH}_3\text{OH}$  al recipiente del aparato de Karl-Fischer, encender el agitador magnético y proceder a la neutralización con reactivo Karl-Fischer de la humedad presente en el disolvente.

1.4. Pesar con jeringa 0.025 g de agua y agregarlos al recipiente que contiene el  $\text{CH}_3\text{OH}$  neutralizado.

1.5. Titular la mezcla anterior con el reactivo Karl-Fischer cuyo factor se desea conocer. El aparato suspenderá la adición de reactivo indicando el punto final automáticamente.

1.6. Calcular el factor de la disolución Karl-Fischer de la siguiente manera:

$$F = (\text{g de agua} \times 100) / \text{mL de disolución Karl-Fischer gastados}$$

1.7. Efectuar otras dos determinaciones, hasta que el dato obtenido no varíe en más de 0.05 unidades. Una vez obtenido el factor, introducirlo en el programa de cálculo del equipo.

### 2. Titulación de la muestra

2.1. Verificar que el recipiente del aparato de Karl-Fischer se encuentre totalmente limpio y seco.

2.2. Colocar aproximadamente 20 mL de  $\text{CH}_3\text{OH}$  en el recipiente, necesarios para cubrir el electrodo de platino; encender el agitador magnético y proceder a la neutralización del disolvente.

2.3. Pesar por diferencia en una jeringa 2 g de muestra y agregarla al recipiente del aparato de Karl-Fischer que contiene el disolvente previamente neutralizado con el reactivo. Tapar cuidadosamente el recipiente del aparato para evitar la interferencia de la humedad del ambiente. Indicar la cantidad de muestra introducida en gramos empleando el teclado que incluye el aparato.

2.4. Esperar a que la muestra se distribuya homogéneamente en el disolvente. El aparato realiza una agitación durante 60 s.

2.5. Iniciar la adición del reactivo de Karl-Fischer para titular la muestra. El titulador detendrá la adición automáticamente al alcanzar el punto de equivalencia resultante de un cambio brusco de potencial, indicando asimismo el porcentaje de humedad.

### Cálculos

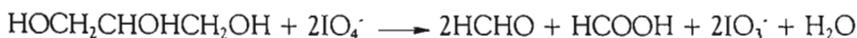
No se necesita realizar cálculos ya que el aparato indica automáticamente el porcentaje de humedad, el cual obtiene con la fórmula  $\text{Humedad (\%)} = (V \times F) / W$ , donde V= Volumen de reactivo gastado, F= Factor del reactivo y W= Peso de muestra.

#### 5.3.1.5 Porcentaje de glicerol

El método se basa en la oxidación selectiva que produce el  $\text{KIO}_4$  en los compuestos orgánicos que contienen grupos  $-\text{OH}$  adyacentes como el glicerol, produciendo un mol de  $\text{HCOOH}$  y dos moles de  $\text{HCHO}$  por cada mol de glicerol presente en la muestra. El  $\text{HCOOH}$  obtenido es titulado con una disolución básica estandarizada y de esta manera se calcula indirectamente el contenido de glicerol presente.

### Reacciones

a) Oxidación del glicerol por el metaperiodato



b) Valoración ácido-base del ácido fórmico formado



### Reactivos

Disolución de  $\text{NaOH}$  0.1 N,  $\text{KIO}_4$  R.A, isopropanol R.A, disolución de rojo de metilo al 0.1% en etanol

### Procedimiento

1. Pesar en un vaso de precipitados de 250 mL 2.0 g de muestra y disolver en 100 mL de agua destilada caliente.
2. Neutralizar cuidadosamente con disolución de NaOH 0.1 N usando rojo de metilo como indicador. Si al agregar éste la disolución se torna amarilla significa que no hay acidez, en cuyo caso no es necesario agregar NaOH.
3. Agregar tal cantidad de  $\text{KIO}_4$  que quede una pequeña parte sin disolver. Agitar por 5 minutos y verificar la presencia del residuo. La disolución se tornará rosa debido a la formación de ácido fórmico.
4. Titular con NaOH 0.1 N.

VIRE: De rosa a amarillo

### Cálculos

$$\text{Glicerol (\%)} = \frac{V \times N \times 0.092 \times 100}{W}$$

Donde:

V = mL de NaOH 0.1 N gastados en la titulación

N = Normalidad real de NaOH

0.092 = Factor miliequivalente del glicerol

W = Peso de muestra, en g

#### 5.3.1.6 Porcentaje de NaCl

El método se basa en la reacción de  $\text{AgNO}_3$  con el ion  $\text{Cl}^-$  presente en la muestra, que da origen a un precipitado blanco de  $\text{AgCl}$ . El punto final está determinado por la formación de un precipitado rojo-anaranjado de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  que aparece cuando la precipitación de  $\text{AgCl}$  es completa. El  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  no puede formarse permanentemente hasta que la precipitación del ion  $\text{Cl}^-$  haya reducido su concentración a aquella indicada por su producto de solubilidad.

## Reacciones

a) Precipitación del ion  $\text{Cl}^-$  presente en la muestra



b) Precipitación del ion  $\text{CrO}_4^{2-}$ , que marca el punto final de la valoración



## Reactivos

Disolución de  $\text{AgNO}_3$  0.1 N, disolución indicadora de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  al 10%,  $\text{HNO}_3$  al 3% v/v en agua,  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 3% v/v en agua

## Procedimiento

1. Pesar 1.0 g muestra en un vaso de precipitados de 250 mL.
2. Disolver en 50 mL de agua destilada.
3. Agregar 3 mL de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  al 10% y ajustar el pH entre 6.5 y 7 usando  $\text{HNO}_3$  o  $\text{NH}_4\text{OH}$  diluidos según sea el caso.
4. Titular con disolución de  $\text{AgNO}_3$  0.1 N.

VIRE: De amarillo a anaranjado (por precipitación del cromato de plata)

## Cálculos

$$\text{NaCl (\%)} = \frac{V \times N \times 0.0585 \times 100}{W}$$

Donde:

V = mL de  $\text{AgNO}_3$  gastados en la titulación

N = Normalidad real de la disolución de  $\text{AgNO}_3$

0.0585 = Factor miliequivalente del NaCl

W = Peso de la muestra en g

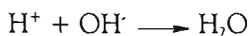
### 5.3.1.7 Índice de amina

El método se basa en la acidificación de la muestra a un pH de 2.8-2.9 con HCl para después valorarse potenciométricamente con NaOH determinándose así la cantidad de amina libre presente en la muestra, expresándose como equivalentes de KOH por gramo de muestra.

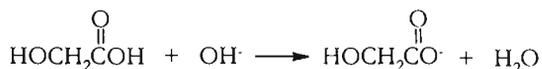
#### Reacciones

Tras la acidificación de la muestra:

a) Neutralización del exceso de HCl



b) Neutralización de componentes ácidos presentes en la muestra, como el ácido glicólico



c) Titulación del ion aminio correspondiente de la amina libre



#### Reactivos

HCl al 3% acuoso, NaOH 0.1 N

Agua destilada y disoluciones amortiguadoras de pH 4, 7 y 10

#### Procedimiento

1. Calibrar un titulador automático con las disoluciones amortiguadoras y programarlo con los siguientes parámetros:

Lectura: pH

Velocidad de titulación: 1.5 mL/min

Detección de inflexiones en la curva: 3

Paro automático a pH: 12

2. En un frasco de vidrio de 250 mL pesar 5.0 g de muestra. Adicionar 100 mL de agua destilada y disolver con agitación.
3. Ajustar el pH a 2.8-2.9 con HCl al 3%, usando el titulador automático.
3. Valorar la muestra con NaOH 0.1 N en el titulador automático bajo agitación moderada.

### Cálculos

La curva que se registra con el titulador automático muestra tres puntos de equivalencia.

```

GET pH ***** 8 9
Id.#1      1
Id.#2      2
pH(Init)   2.97
V.#1
EP1        6.375    pH
EP2        9.554    4.04
EP3       14.991    6.91
10.09
stop volt. reached
*****

```



Cada inflexión en la curva se asigna a la neutralización de las varias especies presentes en la muestra:

- a) El primer punto es debido al exceso de HCl
- b) El segundo corresponde a subproductos como el ácido glicólico
- c) El tercero corresponde a la amina

El cálculo del índice de amina se obtiene entonces con la fórmula siguiente:

$$\text{I-amina (mg KOH/g muestra)} = \frac{(\text{VPE}_3 - \text{VPE}_2) \times \text{N} \times 56.1}{\text{W}}$$

Donde:

VPE<sub>3</sub> = mL de HCl gastados en el tercer punto de equivalencia

VPE<sub>2</sub> = mL de HCl gastados en el segundo punto de equivalencia

N = Normalidad real de la disolución de HCl

56.1 = Peso equivalente del KOH

W = Peso de la muestra, en g

### 5.3.1.8 Porcentaje de laurilsulfato de sodio

El método consiste en una titulación de un surfactante aniónico con una disolución catiónica estandarizada, el cloruro de benzalconio. A la disolución acuosa del alcohol graso sulfatado (surfactante aniónico) o *Fatty alcohol sulfate*, FAS, se le agrega azul de metileno como indicador y una cantidad de  $\text{CHCl}_3$ . Teniéndose un sistema de dos fases, al principio del análisis el material activo o FAS forma un complejo con el indicador por lo que la coloración del sistema se concentra en la fase orgánica. Al adicionar el surfactante catiónico estandarizado se forma un complejo con el aniónico y se desplaza gradualmente la coloración azul a la fase acuosa del sistema<sup>7</sup>.

#### Reactivos

-Disolución de laurilsulfato de sodio 0.004 M, disolución de cloruro de benzalconio 0.004M,  $\text{CHCl}_3$  R.A,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  R.A,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado R.A. Disolución de azul de metileno: en un matraz volumétrico de 1 L agregar 250 mL de agua destilada, lentamente y con agitación agregar 27 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  R.A, enfriar y adicionar 50 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y 30 g de azul de metileno. Disolver con agitación y llevar al volumen con agua destilada.

#### Procedimiento

1. En un vaso de precipitados de 100 mL pesar 0.8 g de muestra.
2. Agregar 50 mL de agua destilada y disolver.
3. Transferir cuantitativamente la disolución a un matraz volumétrico de 100 mL y aforar con agua destilada. Agitar por 5 minutos con agitador magnético.
4. Agregar, en un aparato de vidrio especial para FAS, 35 mL de disolución de azul de metileno y 25 mL de  $\text{CHCl}_3$ .
5. Adicionar con pipeta volumétrica 10 mL de la muestra.
6. Titular con la disolución estandarizada de cloruro de benzalconio agitando la mezcla durante 30 s aproximadamente después de cada adición y dejando reposar para observar la

intensidad del color azul en ambas fases. Cuando éstas presenten la misma intensidad de coloración se ha llegado al punto de equivalencia.

Cálculos

$$\text{Laurilsulfato de sodio (\%)} = \frac{V \times F \times 0.004 \times 30}{W}$$

Donde:

V= Volumen de disolución de cloruro de benzalconio gastados en la titulación, en mL

F= Factor de la disolución de cloruro de benzalconio

0.004= Molaridad de la disolución empleada para valorar el cloruro de benzalconio

30= Factor que involucra al peso molecular del alcohol graso que contiene la muestra

W= Peso de la muestra en la alícuota de 10 mL, en g

### 5.3.1.9 Porcentaje de alcohol laurílico

Se determina el contenido de alcohol laurílico por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC, *high performance liquid chromatography*), utilizando una elución isocrática con metanol. Se utiliza un cromatógrafo de líquidos de alta resolución Varian mod. ProStar y un detector de índice de refracción.

Reactivos

-Metanol grado HPLC, alcohol laurílico R.A y agua destilada

Procedimiento

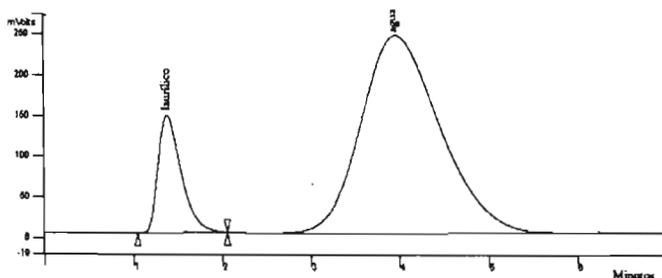
1. Pesar 1 g de muestra en un vial y diluir a 10 g con metanol HPLC previamente filtrado con membrana de teflón. Tapar y agitar.
2. Revisar que el sistema de entrada y salida del disolvente estén sumergidos en sus respectivos contenedores.

3. Establecer un flujo de 2 mL/min con ayuda del programa que acompaña al integrador y verificar que no haya burbujas en el sistema, lo cual se aprecia en las fluctuaciones de la línea base, misma que al momento se estará visualizando en la pantalla.
4. Ajustar el horno estabilizador de temperatura a 40 C, así como el detector.
5. Marcar un auto cero en la respuesta del detector antes de inyectar la muestra.
6. Tomar unos 4-5 mL de la muestra preparada en el paso 1 con la jeringa de inyección, a la cual se le coloca un filtro a la salida de la aguja para evitar el paso de partículas precipitadas.
7. Inyección de la muestra: una vez estabilizada la temperatura en el horno y en el detector, proceder a inyectar la muestra. El mecanismo de inyección es de carga y descarga. Presionar el émbolo para que la muestra pase al *loop* y mover la palanca para que la muestra sea transportada a la columna.

El integrador dará el porcentaje de alcohol laurílico en la dilución automáticamente. Para ello, toma en cuenta una curva de calibración previamente construida siguiendo el mismo procedimiento que el indicado para la muestra, pero con disoluciones estándar de alcohol laurílico:

Estándar	Alcohol laurílico (%)
1	0.1868
2	0.4306
3	0.6629
4	0.8294
5	1.0477

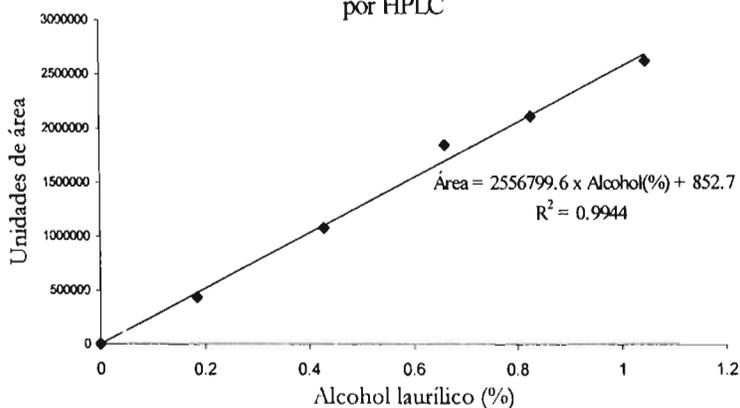
Los cromatogramas tienen el aspecto siguiente:



El primer pico corresponde a la señal del alcohol laurílico y el segundo a la del agua. Obteniendo el área del pico de interés en los estándares y graficando ésta contra la concentración, se obtiene la curva de calibración.

Estándar	Unidades de área
1	434946.6
2	1074644.3
3	1843193.8
4	2109718.5
5	2611974.5

Curva de calibración para el porcentaje de alcohol laurílico por HPLC



### Cálculos

El porcentaje de alcohol laurílico obtenido con el programa del integrador debe multiplicarse por el factor de dilución para conocer el porcentaje del alcohol graso en la muestra.

$$\text{Alcohol laurílico (\%)} = \frac{\text{Lectura por HPLC} \times W_t}{W_m}$$

Donde:

W<sub>t</sub> = Peso total, en g

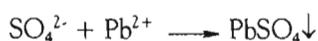
W<sub>m</sub> = Peso de muestra, en g

### 5.3.1.10 Porcentaje de $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Se forma sulfato de plomo por adición de una disolución estandarizada de  $\text{Pb}^{2+}$  a la muestra que contiene el ion  $\text{SO}_4^{2-}$ . La muestra se disuelve en una mezcla de agua-acetona y se ajusta a pH ácido, donde el  $\text{PbSO}_4$  que se forma es insoluble en agua y al primer exceso de  $\text{Pb}^{2+}$  el indicador ditizona se acompleja con  $\text{Pb}^{2+}$  libre y se presenta un cambio de coloración que va de verde azulado a gris con matiz rojizo.

#### Reacciones

a) Precipitación del ion  $\text{SO}_4^{2-}$



b) Formación del complejo  $\text{Pb}^{2+}$ -Ditizona

#### Reactivos

-Ditizona (difeniltiocarbazona) al 0.1% en acetona, acetona R.A, disolución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 3%, disolución de  $\text{HCl}$  al 3%, disolución de  $\text{PbCl}_2$ - $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  0.025 N con factor 1, agua destilada

#### Procedimiento

1. Pesar en un vaso de precipitados de 150 mL 1.0 g de muestra y disolver completamente en 40 mL de agua destilada.
  2. Adicionar 70 mL de acetona y 5 gotas de indicador ditizona. La muestra deberá presentar una tonalidad naranja en medio alcalino y al ajustar el pH a 2.7 se tornará verde.
  3. Ajustar el pH a 2.7 +/- 0.2 con  $\text{HCl}$  o  $\text{NH}_4\text{OH}$  diluidos.
  4. Titular con disolución de cloruro-acetato de plomo 0.025 N (Factor=1)
- VIRE: De verde azulado a gris con tonalidad rojiza.

## Cálculos

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 (\%) = \frac{V \times F \times 0.355}{W}$$

Donde:

V= Volumen de la disolución de cloruro-acetato de plomo gastados, en mL

F= Factor de la disolución de cloruro-acetato de plomo

0.355= Factor que involucra el peso molecular del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

W= Peso de muestra, en g

## 5.3.1.11 Porcentaje de sólidos

Este método determina el contenido de sólidos después de someter la muestra a un lapso de tiempo de secado. El contenido de sólidos se define como el peso de todos los ingredientes no volátiles, bajo las condiciones de la prueba.

## Procedimiento

Realizar por duplicado:

1. Pesar una charola de aluminio y tararla.
2. Pesar de 1.0 a 1.5 g de muestra en la charola de aluminio.
3. Introducir la charola con la muestra en la estufa a 125 C durante 30 minutos.
4. Transcurrido el tiempo, sacar la charola y enfriarla a temperatura ambiente en un desecador. Ya fría, pesarla.

## Cálculos

$$\text{Sólidos (\%)} = \frac{(W_2 - W_1) \times 100}{W_m} = \frac{\text{Residuo (g)} \times 100}{W_m}$$

Donde:

$W_2$  = Peso de la charola más el residuo

$W_1$  = Peso de la charola al inicio

$W_m =$  Peso de la muestra

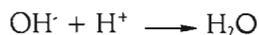
Obtener el promedio de las dos determinaciones.

### 5.3.1.12 Porcentaje de dietanolamina

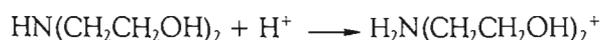
Este método determina la alcalinidad total y la amina libre en mezcla de álcalis y aminas. Al titular con HCl usando fenolftaleína como indicador la alcalinidad obtenida se debe a la presencia de  $\text{OH}^-$ , al usar azul de bromofenol y titular con HCl la alcalinidad representa la presencia de amina libre.

Reacciones

a) Neutralización del hidróxido



b) Titulación de la amina



Reactivos

Isopropanol R.A, HCl 1 N, azul de bromofenol al 0.1% p/v en etanol, fenolftaleína al 0.5% p/v en etanol-agua 1:1

Procedimiento

1. Neutralización de la alcalinidad por hidróxido

1.1. Pesar 10 g de muestra en un matraz Erlenmeyer de 250 mL, agregar 100 mL de isopropanol R.A. y mezclar bien con el agitador magnético.

1.2. Agregar 3 gotas de indicador fenolftaleína. Una mezcla incolora significa que no hay alcalinidad; si la mezcla toma un color rosa, neutralizar con HCl 1 N hasta decoloración.

VIRE: De rosa a incoloro

2. Valoración de la amina

2.1. Agregar 3 gotas de indicador azul de bromofenol a la mezcla del paso 1.2.

2.2. Titular con HCl 1 N, registrar el volumen gastado.

VIRE: De púrpura a amarillo

Cálculos

$$\text{DEA (\%)} = \frac{V \times N \times 10.5}{W}$$

Donde:

% DEA= Porcentaje de dietanolamina

V= Volumen de HCl gastados en la titulación con azul de bromofenol, en mL

N= Normalidad real de la disolución de HCl

10.5= Factor que involucra el peso molecular de la dietanolamina

W= Peso de muestra, en g

### 5.3.1.13 Porcentaje de éster

El contenido de éster se determina por espectrometría infrarroja midiendo la absorbancia de la banda de elongamiento del grupo éster aproximadamente en  $1725 \text{ cm}^{-1}$ . La respuesta de esta banda es proporcional a la concentración del éster en disoluciones diluidas. Se preparan disoluciones de las muestras, empleando  $\text{CHCl}_3$  como disolvente y se utiliza una celda para medición de líquidos con espesor de paso óptico constante.

Reactivos

Éster metílico de aceite de coco R.A,  $\text{CHCl}_3$  R.A,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro R.A

Procedimiento

1. Elaboración de la curva de calibración

Se emplea éster metílico de aceite de coco para preparar las disoluciones estándar.

1.1. En matraces aforados de 25 mL pesar las siguientes cantidades de éster:

No de estándar	g de éster
1	0.000
2	0.010
3	0.025
4	0.050
5	0.100
6	0.150

1.2. Aforar con  $\text{CHCl}_3$  R.A. cada uno de los matraces y agitar para disolver.

1.3. Empleando el programa que permite el manejo del espectrofotómetro, ajustar el parámetro de lectura de absorbancia entre  $1850$  y  $1650 \text{ cm}^{-1}$  con 100 barridos y una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

1.4. Ensamblar un portaceldas para líquidos con ventanas de KBr y el espaciador de teflón.

1.5. Leer un background con el compartimiento para celdas vacío (el  $\text{CHCl}_3$  no presenta absorción en el intervalo de longitudes de onda seleccionado).

1.6. Llenar la celda con la disolución estándar número uno, colocarla en el compartimiento y obtener su espectro. Obtener así los demás espectros y utilizar el programa en la modalidad "análisis cuantitativo" para obtener la curva de calibración. El método cuantitativo está basado en la medición de la altura de la banda correspondiente al éster que aparece entre  $1725 \text{ cm}^{-1}$  y  $1735 \text{ cm}^{-1}$ . La línea base del espectro se corrige automáticamente y el programa relaciona el valor de la altura obtenido con el contenido de éster conocido para cada una de las disoluciones estándar, obteniendo así una curva para poder evaluar las muestras problema. Esta curva queda almacenada en el programa.

2. Determinación del contenido de éster

2.1. Pesar en un matraz aforado de 25 mL 1.0 g de muestra.

2.2. Disolver en  $\text{CHCl}_3$  y aforar. Agitar para homogeneizar y filtrar a través de papel filtro Whatman No 40; si el filtrado resulta turbio, repetir la filtración empleando un poco de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro.

2.3. Llenar la celda con la disolución filtrada de la muestra problema.

2.4. Leer un background con el compartimiento para la muestra vacío.

2.5. Colocar la muestra en el compartimiento y obtener el espectro de absorción.

2.6. Para realizar las mediciones de las siguientes muestras, vaciar la celda, limpiarla con  $\text{CHCl}_3$  y llenarla con la nueva muestra.

2.7. Utilizando el programa en la modalidad de análisis, obtener la concentración de éster (en g/25 mL) que se reporta en la muestra.

### Cálculos

El porcentaje de éster contenido en la muestra se calcula con la fórmula siguiente:

$$\text{Éster (\%)} = (C/W) \times 100$$

Donde:

C= Contenido de éster reportado por el espectrofotómetro, en g/25 mL

W= Peso de muestra, en g

#### 5.4 Registro de los espectros de absorción y procesado de los datos

El intervalo espectral medido fue de  $12500\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Antes de la obtención de los espectros de absorción de las muestras se obtenía un background midiendo la absorbancia correspondiente a las contribuciones ambientales e instrumentales, sin la muestra entre el haz de radiación y el detector. Debido a que los espectros de absorción se ven afectados por la temperatura de la muestra, su obtención se realizó a temperatura controlada:

- Material A : 60 C
- Materiales B-E : 40 C

Sobre las denominaciones, véase la tabla 2.

Para alcanzar tal temperatura se necesitó un tiempo de 3 minutos, registrando entonces un primer espectro. Transcurridos 3 minutos más se registraba un segundo espectro y se confrontaba con el primero, comprobando así el equilibrio térmico de las muestras y la correcta medición de la señal analítica.

Una vez registrados los espectros, éstos se sometieron a diversos pretratamientos como los mencionados en el punto 2.3 mediante el uso del programa OPUS Quant 2, que a su vez sirvió para construir los modelos de calibración utilizando el algoritmo de regresión parcial por mínimos cuadrados. El tipo de validación empleada fue la cruzada, usando tantos segmentos como muestras contenía el conjunto de calibración. Se eligieron aquellos intervalos y pretratamientos espectrales cuyo número de factores proporcionaban el valor óptimo de la raíz cuadrada del error medio de validación cruzada, RMSECV.

## 6. RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS CON LOS MÉTODOS DE REFERENCIA

## 6.1 Material A, líquido tensoactivo de alcohol oleocéflico etoxilado

Tabla 3. Índice de hidroxilo

Muestra	Peso de muestra (W) (g)	VNaOH (mL)	VNaOH del blanco (mL)	IOH (mgKOH/g)
1	10.1098	20.660	33.380	35.41
2	10.1023	19.475	33.380	38.74
3	10.1265	19.695	33.380	38.04
4	10.4845	19.675	33.380	36.79
5	10.1531	20.460	33.215	35.36
6	10.2638	19.580	33.215	37.39
7	10.0860	20.515	33.215	35.44
8	10.0389	20.470	33.215	35.73
9	10.0062	20.865	33.215	34.74
10	10.3783	20.540	33.215	34.37
11	10.1018	20.525	33.215	35.36
12	10.1313	20.280	33.215	35.93
13	10.1015	20.450	33.215	35.57
14	10.5468	19.865	33.425	36.19
15	10.0343	20.455	33.425	36.38
16	10.0767	19.580	33.425	38.67
17	10.2826	20.545	33.425	35.25
18	10.0005	20.505	33.425	36.36
19	10.0422	20.735	33.425	35.57
20	10.3398	19.555	33.290	37.39
21	9.9982	20.105	33.290	37.12
22	10.0030	20.130	33.290	37.03
23	10.0444	20.315	33.290	36.36
24	10.1165	30.075	33.290	36.77

6. Resultados de los análisis con los métodos de referencia

Muestra	Peso de muestra (W) (g)	VNaOH (mL)	VNaOH del blanco (mL)	IOH (mgKOH/g)
25	10.1147	19.060	33.290	39.60
26	9.9956	20.260	33.290	36.69
27	10.0687	19.810	33.290	37.68
28	9.9323	19.780	33.290	38.28
29	10.0495	19.185	33.290	39.50
30	9.9925	21.290	33.290	33.80

Valorante, [NaOH] = 0.50177 N  

$$\text{IOH} = \frac{(\text{VNaOH blanco} - \text{VNaOH muestra}) \times N \times 56.1}{W}$$

Tabla 4. Índice de yodo

Muestra	Peso de muestra (W) (g)	VS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (mL)	VS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> del blanco (mL)	I-yodo (cg/g)
1	2.6048	37.915	55.680	8.68
2	2.6357	37.800	55.680	8.64
3	2.5735	37.835	55.680	8.83
4	2.6328	37.745	55.680	8.67
5	2.5608	38.185	55.680	8.70
6	2.5818	37.950	55.680	8.74
7	2.6924	37.935	55.680	8.39
8	2.8621	36.235	54.905	8.31
9	2.7430	36.750	55.680	8.79
10	2.6664	38.090	54.905	8.03
11	2.6669	37.935	55.680	8.47
12	2.5102	38.385	55.005	8.43
13	2.5835	38.410	55.005	8.18
14	2.7005	38.675	55.005	7.70
15	2.5800	38.355	54.905	8.17
16	2.8395	35.790	54.905	8.57

6. Resultados de los análisis con los métodos de referencia

Muestra	Peso de muestra (W) (g)	VS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (mL)	VS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> del blanco (mL)	I-yodo (cg/g)
17	2.5056	39.175	54.905	7.99
18	2.7336	37.490	54.905	8.11
19	2.7408	37.405	54.905	8.13
20	2.5551	38.710	54.905	8.07
21	2.6515	37.845	54.905	8.19
22	2.5646	37.835	54.905	8.48
23	2.7062	36.935	54.905	8.46
24	2.6519	37.300	55.005	8.50
25	2.5245	38.185	55.005	8.48
26	2.9795	35.655	55.005	8.27
27	2.5352	37.955	55.055	8.56
28	2.6501	36.665	55.005	8.81
29	2.5619	37.540	55.005	8.68
30	2.6033	37.965	55.005	8.33

Valorante [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 0.1004 N  

$$\text{I-yodo} = \frac{(\text{VS}_2\text{O}_3^{2-} \text{ blanco} - \text{VS}_2\text{O}_3^{2-} \text{ muestra}) \times \text{Nx}12.69}{\text{W}}$$

6.2 Material B, líquido tensoactivo de cocoamidopropil betaína

Tabla 5. Porcentaje de betaína

Muestra	Peso de muestra (W) (g)	VPE <sub>2</sub> (mL)	VPE <sub>3</sub> (mL)	Betaína (%)
1	2.0193	9.889	25.401	30.13
2*	2.0585	10.487	28.135	32.84
3	2.0616	9.994	26.817	33.44
4	2.0908	10.587	26.147	30.83
5	2.0495	10.706	26.749	31.98
6	2.0595	11.709	29.954	35.61

## 6. Resultados de los análisis con los métodos de referencia

Muestra	Peso de muestra (W) (g)	VPE <sub>2</sub> (mL)	VPE <sub>3</sub> (mL)	Betaína (%)
7	2.0854	10.616	25.331	29.59
8	2.0861	9.781	25.158	31.03
9*	2.0634	11.380	27.355	30.13
10	2.0292	10.318	25.868	31.39
11	2.0124	10.452	26.909	32.05
12	2.0521	9.961	26.207	31.62
13	2.0443	9.976	25.356	30.67
14*	2.0480	11.690	28.047	31.01
15	2.0096	10.690	26.565	32.10
16	2.1245	12.110	27.492	31.08
17	2.0716	10.645	25.926	30.33
18	2.0590	10.623	27.986	34.91
19	2.0365	11.563	26.124	28.54
20	2.0426	8.810	26.189	33.22
21	2.0198	9.899	25.230	30.45
22	2.0372	15.989	30.435	28.91
23	2.0380	10.332	26.015	31.25
24	2.1190	10.652	25.770	29.78
25	2.0807	10.442	25.880	29.69
26	2.0968	10.560	25.556	29.67
27	2.0460	12.047	27.963	31.38
28	2.0118	10.911	25.439	28.65
29*	2.0690	11.443	26.805	29.27
30*	2.0080	11.702	29.434	33.54
Valorante [HClO <sub>4</sub> ] = 0.1128 N, excepto * * Valorante [HClO <sub>4</sub> ] = 0.1084 N Betaína (%) = $\frac{(VPE_1 - VPE_2) \times N \times 0.36 \times 100}{W}$				

Tabla 6. Porcentaje de humedad y porcentaje de sólidos

Muestra	Humedad (%)	Sólidos (%)
1	63.07	36.93
2	62.24	37.76
3	63.91	36.09
4	61.78	38.22
5	63.08	40.39
6	55.95	44.05
7	63.95	36.05
8	60.07	39.93
9	62.43	37.57
10	62.87	37.13
11	61.82	38.18
12	62.82	37.18
13	64.43	35.57
14	62.08	37.92
15	61.03	38.97
16	61.69	38.31
17	61.29	38.71
18	62.64	37.36
19	62.98	37.02
20	63.65	36.35
21	61.62	38.38
22	63.04	36.96
23	61.43	38.57
24	62.46	37.54
25	63.82	40.80
26	62.91	40.10
27	63.03	39.77
28	63.66	36.34
29	64.01	35.99

6. Resultados de los análisis con los métodos de referencia

Muestra	Humedad (%)	Sólidos (%)
30	61.46	38.54
Sólidos (%) = 100 - Humedad (%)		

Tabla 7. Porcentaje de glicerol

Muestra	Peso de muestra (W) (g)	VNaOH (mL)	Glicerol (%)
1	2.0671	5.590	2.58
2	2.0367	5.830	2.73
3	2.0757	6.055	2.78
4	2.0307	5.980	2.81
5	2.0718	5.510	2.53
6	2.1156	6.790	3.06
7	2.0378	5.365	2.51
8	2.0334	8.325	3.90
9	2.0755	5.690	2.61
10	2.0342	5.460	2.56
11	2.0614	7.115	3.29
12	2.0381	6.400	2.99
13	2.0423	5.555	2.59
14	2.0247	5.600	2.64
15	2.0235	6.015	2.83
16	2.1055	5.860	2.65
17	2.0148	6.390	3.02
18	2.0304	5.485	2.57
19	2.0540	5.915	2.75
20	2.0390	5.500	2.57
21	2.0038	5.445	2.59
22	2.1479	6.140	2.72
23	2.0288	5.790	2.72
24	2.1056	6.045	2.74
25	2.0490	5.450	2.54

6. Resultados de los análisis con los métodos de referencia

Muestra	Peso de muestra (W) (g)	VNaOH (mL)	Glicerol (%)
26	2.0527	5.335	2.48
27	2.0539	5.510	2.56
28	2.0132	5.385	2.55
29	2.0259	5.470	2.57
30	2.0487	5.825	2.71
Valorante [NaOH] = 0.1038 N $\text{Glicerol (\%)} = \frac{V_x N_x \times 0.092 \times 100}{W}$			

Tabla 8. Porcentaje de NaCl

Muestra	Peso de muestra (W) (g)	VAgNO <sub>3</sub> (mL)	NaCl (%)
1	1.0863	9.294	4.93
2	1.0642	9.760	5.28
3	1.0064	9.456	5.41
4	1.0113	8.948	5.10
5	1.0201	9.350	5.28
6	1.0007	10.484	6.04
7	1.0265	8.668	4.86
8	1.0113	8.810	5.02
9	1.0124	8.488	4.83
10	1.0174	8.856	5.01
11	1.0931	9.556	5.04
12	1.0062	9.032	5.17
13	1.1437	9.830	4.95
14	1.0685	9.504	5.12
15	1.0258	9.274	5.21
16	1.0510	9.156	5.02
17	1.0786	10.84	5.79
18	1.0428	8.680	4.80

6. Resultados de los análisis con los métodos de referencia

Muestra	Peso de muestra (W) (g)	VAgNO <sub>3</sub> (mL)	NaCl (%)
19	1.0321	9.066	5.06
20	1.0989	9.540	5.00
21	1.0127	8.590	4.89
22	1.0139	8.766	4.98
23	1.0004	8.790	5.06
24	1.0414	8.934	4.94
25	1.0409	9.086	5.03
26	1.0140	8.318	4.73
27	1.0405	9.474	5.25
28	1.0243	8.794	4.95
29	1.0423	8.562	4.73
30	1.0043	8.656	4.97
Valorante [AgNO <sub>3</sub> ] = 0.09858 N $\text{NaCl (\%)} = \frac{V \times N \times 0.0585 \times 100}{W}$			

Tabla 9. Índice de amina

Muestra	Peso de muestra (W) (g)	VPE <sub>2</sub> (mL)	VPE <sub>3</sub> (mL)	I-amina (mgKOH/g)
1	5.0271	8.473	12.204	4.32
2	5.0351	9.850	14.306	5.15
3	5.0479	11.572	14.918	3.86
4	5.0834	11.334	13.906	2.95
5	5.0760	8.579	12.844	4.89
6	5.1014	14.754	18.618	4.41
7	5.0690	11.722	15.368	4.19
8	5.0130	9.747	13.368	4.21
9	5.0325	9.554	14.991	6.29
10	5.0101	9.799	13.080	3.81

## 6. Resultados de los análisis con los métodos de referencia

Muestra	Peso de muestra (W) (g)	VPE <sub>2</sub> (mL)	VPE <sub>3</sub> (mL)	I-amina (mgKOH/g)
11	5.0030	10.292	12.447	2.51
12	5.0687	9.503	12.337	3.26
13	5.0505	13.308	17.617	4.97
14	5.0281	9.127	13.760	5.37
15	5.0000	15.889	19.106	3.75
16	5.0070	10.570	12.1684	1.86
17	5.0513	9.990	12.491	2.89
18	5.0616	15.032	19.357	4.98
19	5.0180	8.231	11.362	3.63
20	5.0853	23.344	25.466	2.43
21	5.0534	10.695	15.318	5.33
22	5.0854	8.346	11.902	4.07
23	5.0582	8.920	13.576	5.36
24	5.0933	10.419	12.865	2.80
25	5.0594	12.247	15.648	3.91
26	5.0505	12.715	14.767	2.37
27	5.0040	11.077	15.209	4.81
28	5.1211	10.576	15.241	5.30
29	5.0720	9.297	12.150	3.28
30	5.0828	16.718	21.027	4.94
Valorante [NaOH] = 0.1038 N $I\text{-amina} = \frac{(VPE_3 - VPE_2) \times N \times 56.1}{W}$				

## 6.3 Material C, líquido tensoactivo de laurilsulfato de sodio

Tabla 10. Porcentaje de laurilsulfato de sodio

Muestra	Peso de muestra (W) (g)	V (mL)	Factor	Laurilsulfato de sodio (%)
1	0.8152	19.886	1.01	29.566
2	0.8181	20.152	1.01	29.855
3	0.8248	18.056	1.01	26.532
4	0.8447	20.402	1.01	29.273
5	0.8073	19.462	1.01	29.218
6	0.8336	21.072	1.01	30.637
7	0.8156	20.252	1.01	30.095
8	0.8382	20.820	1.01	30.105
9	0.8447	21.158	1.009	30.328
10	0.8429	21.078	1.009	30.278
11	0.8316	20.402	1.009	29.705
12	0.8129	20.170	1.009	30.043
13	0.8103	21.618	1.009	32.303
14	0.8042	20.252	1.009	30.491
15	0.8306	20.810	1.009	30.336
16	0.8014	19.748	1.01	29.866
17	0.8161	20.066	1.009	29.771
18	0.8421	20.652	1.009	29.694
19	0.8125	20.576	1.009	30.663
20	0.8093	20.284	1.009	30.347
21	0.8211	20.480	1.009	30.200
22	0.8391	20.694	1.009	29.861
23	0.8061	19.886	1.009	29.870
24	0.8225	20.258	1.009	29.822
25	0.8188	20.312	1.009	30.036
26	0.8541	20.830	1.009	29.529

6. Resultados de los análisis con los métodos de referencia

Muestra	Peso de muestra (W) (g)	V (mL)	Factor	Laurilsulfato de sodio (%)
27	0.8378	20.422	1.009	29.514
28	0.8223	20.838	1.009	30.683
29	0.7995	20.228	1.009	30.634
30*	49 mL de la muestra 13 aforados a 50 mL			31.65
31*	47 mL de la muestra 14 aforados a 50 mL			28.66
32*	46 mL de la muestra 20 aforados a 50 mL			27.91
33*	47 mL de la muestra 24 aforados a 50 mL			28.03
34*	47 mL de la muestra 27 aforados a 50mL			27.74
$\text{Laurilsulfato de sodio (\%)} = \frac{V \times F \times 0.004 \times 30}{W}$				
*El contenido de laurilsulfato se basa en el cálculo de la dilución.				

Tabla 11. Porcentaje de alcohol laurílico

Muestra	Peso de muestra (Wm) (g)	Peso total (Wt) (g)	Lectura por HPLC	Alcohol laurílico (%)
1	1.0266	10.1981	0.0365	0.363
2	1.0180	10.3862	0.0375	0.383
3	1.0110	10.0084	0.0381	0.377
4	1.0402	9.9931	0.0448	0.430
5	1.0586	10.1240	0.0768	0.734
6	1.0213	9.9430	0.0551	0.536
7	0.9970	9.9491	0.0437	0.436
8	1.0675	10.1281	0.0336	0.319
9	1.0270	10.1160	0.0263	0.259
10	1.0180	10.0090	0.0990	0.973
11	1.0213	9.9835	0.0615	0.601
12	1.0070	10.1501	0.0574	0.579
13	1.0362	10.3437	0.0310	0.309

6. Resultados de los análisis con los métodos de referencia

Muestra	Peso de muestra (W <sub>m</sub> ) (g)	Peso total (W <sub>t</sub> ) (g)	Lectura por HPLC	Alcohol laurílico (%)
14	1.0165	10.0779	0.0429	0.425
15	2.0243	10.0100	0.0448	0.222
16	1.0193	10.0209	0.0414	0.407
17	1.0687	10.0146	0.0344	0.322
18	1.0198	10.1794	0.0403	0.402
19	1.0837	10.1081	0.0531	0.495
20	1.0233	10.0683	0.0232	0.228
21	1.0386	10.1197	0.0480	0.468
22	1.0549	10.1271	0.0424	0.407
23	1.0460	10.2041	0.0296	0.289
24	1.0522	9.9951	0.0714	0.678
25	1.0707	10.2353	0.0545	0.521
26	1.0295	10.1397	0.0551	0.543
27	1.0160	10.1256	0.0659	0.657
28	1.0276	10.2041	0.0479	0.476
29	1.0578	10.0584	0.0566	0.538
30	1.0900	10.1187	0.0352	0.327
$\text{Alcohol laurílico (\%)} = \frac{\text{Lectura por HPLC} \times W_t}{W_m}$				

Tabla 12. Porcentaje de NaCl

Lote	Peso de muestra (W) (g)	V AgNO <sub>3</sub> (mL)	NaCl (%)
1	5.0823	1.786	0.203
2	5.0900	2.242	0.255
3	5.0660	1.718	0.196
4	5.1377	2.044	0.230
5	5.0834	1.890	0.215
6	5.0470	1.084	0.124

6. Resultados de los análisis con los métodos de referencia

Lote	Peso de muestra (W) (g)	V AgNO <sub>3</sub> (mL)	NaCl (%)
7	5.0552	1.570	0.180
8	5.0133	1.562	0.180
9	5.0251	1.574	0.181
10	5.0619	1.714	0.196
11	5.0755	1.922	0.219
12	5.0483	2.094	0.240
13	5.1173	1.696	0.192
14	5.0453	1.740	0.200
15	5.0236	1.938	0.223
16	5.1363	1.466	0.165
17	5.0083	1.554	0.180
18	5.0638	2.122	0.242
19	5.0748	1.542	0.176
20	5.1086	1.920	0.217
21	5.0639	2.164	0.247
22	5.0351	1.784	0.205
23	5.0019	1.330	0.154
24	5.0440	2.180	0.250
25	5.1222	1.588	0.179
26	5.0700	2.348	0.268
27	5.0380	2.056	0.236
28	5.1002	1.740	0.197
29	5.1173	2.482	0.281
Valorante [AgNO <sub>3</sub> ] = 0.0989 N $\text{NaCl (\%)} = \frac{V \times N \times 0.0585 \times 100}{W}$			

Tabla 13. Porcentaje de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 

Muestra	Peso de muestra (W) (g)	VPb <sup>2+</sup> (mL)	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (%)
1	1.0430	1.824	0.620
2	1.0500	1.968	0.664
3	1.0020	1.354	0.479
4	1.0100	1.286	0.451
5	1.0261	1.692	0.585
6	1.0240	1.494	0.517
7	1.0860	2.192	0.716
8	1.0720	1.542	0.510
9	1.0070	1.654	0.582
10	1.0200	1.516	0.527
11	1.0370	2.400	0.820
12	1.0590	1.354	0.453
13	0.9960	1.994	0.710
14	1.0620	1.950	0.651
15	1.1180	1.544	0.490
16	1.0203	1.376	0.478
17	1.0620	1.566	0.523
18	1.1590	1.430	0.437
19	1.1270	2.340	0.736
20	1.0180	1.386	0.483
21	1.0680	2.140	0.710
22	1.0620	1.822	0.608
23	1.0320	0.910	0.313
24	1.0340	1.758	0.603
25	1.0640	1.488	0.496
26	1.1160	2.100	0.667
27	1.0170	1.942	0.677

6. Resultados de los análisis con los métodos de referencia

Muestra	Peso de muestra (W) (g)	VPb <sup>2+</sup> (mL)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)
28	1.0890	1.640	0.534
29	1.0310	2.010	0.691
Factor: 0.9986			
$Na_2SO_4 (\%) = \frac{Vx0.355}{W}$			

6.4 Material D, líquido tensoactivo de nonilfenol etoxilado

Tabla 14. Porcentaje de sólidos (primera determinación)

Muestra	Peso charola (g)	Peso de muestra (Wm) (g)	Peso final (g)	Residuo (g)	Sólidos (%)
1	0.8544	1.0254	1.5655	0.7111	69.349
2	0.8477	1.0133	1.5649	0.7172	70.779
3	0.8723	1.0849	1.6522	0.7799	71.887
4	0.8514	1.0530	1.6007	0.7493	71.159
5	0.8442	1.0680	1.6118	0.7676	71.873
6	0.8831	1.0087	1.6049	0.7218	71.557
7	0.9248	1.0452	1.6739	0.7491	71.670
8	0.9251	1.0774	1.695	0.7699	71.459
9	0.9230	1.0332	1.6634	0.7404	71.661
10	0.9213	1.0487	1.6678	0.7465	71.183
11	0.9190	1.1190	1.7128	0.7938	70.938
12	0.8688	1.0747	1.6437	0.7749	72.104
13	0.9280	1.0704	1.697	0.769	71.842
14	0.9082	1.0008	1.6286	0.7204	71.982
15	0.8346	1.0176	1.5595	0.7249	71.236
16	0.8849	1.0118	1.5998	0.7149	70.656
17	0.8919	1.0003	1.6167	0.7248	72.458
18	0.9133	1.0545	1.6585	0.7452	70.669

6. Resultados de los análisis con los métodos de referencia

Muestra	Peso charola (g)	Peso de muestra (W <sub>m</sub> ) (g)	Peso final (g)	Residuo (g)	Sólidos (%)
19	0.8590	1.0201	1.5965	0.7375	72.297
20	0.8557	1.0456	1.5983	0.7426	71.021
21	0.8717	1.0150	1.5981	0.7264	71.567
22	0.8942	1.0728	1.6558	0.7616	70.992
23	0.8924	1.0797	1.6605	0.7681	71.140
24	0.8750	1.0241	1.6105	0.7355	71.819
25	0.8445	1.0166	1.5824	0.7379	72.585
26	0.8690	1.0233	1.6067	0.7377	72.090
$\text{Sólidos (\%)} = \frac{\text{Residuo (g)} \times 100}{W_m}$					

Tabla 15. Porcentaje de sólidos (segunda determinación)

Muestra	Peso charola (g)	Peso de muestra (W <sub>m</sub> ) (g)	Peso final (g)	Residuo (g)	Sólidos (%)
1	0.8595	1.0692	1.6009	0.7414	69.342
2	0.8667	1.4002	1.8595	0.9928	70.904
3	0.8734	1.2220	1.7505	0.8771	71.776
4	0.9053	1.2056	1.7642	0.8589	71.243
5	0.8633	1.2129	1.7314	0.8681	71.572
6	0.8785	1.1348	1.6909	0.8124	71.590
7	0.8352	1.1850	1.6866	0.8514	71.848
8	0.8372	1.1737	1.6792	0.8420	71.739
9	0.8403	1.2604	1.7414	0.9011	71.493
10	0.8857	1.1235	1.6856	0.7999	71.197
11	0.8522	1.1680	1.6849	0.8327	71.293
12	0.8389	1.0744	1.6135	0.7746	72.096
13	0.6337	1.1123	1.6344	0.8007	71.986
14	0.8432	1.2257	1.7264	0.8832	72.057
15	0.8282	1.1588	1.6561	0.8279	71.445

Muestra	Peso charola (g)	Peso de muestra (W <sub>m</sub> ) (g)	Peso final (g)	Residuo (g)	Sólidos (%)
16	0.8861	1.1941	1.7294	0.8433	70.622
17	0.8647	1.1152	1.6709	0.8062	72.292
18	0.8449	1.0949	1.6201	0.7752	70.801
19	0.8583	1.1875	1.7089	0.8506	71.629
20	0.8643	1.3453	1.8202	0.9559	71.055
21	0.8569	1.0513	1.61	0.7531	71.635
22	0.9014	1.1380	1.8869	0.8195	72.012
23	0.8906	1.0753	1.6595	0.7689	71.506
24	0.8816	1.1552	1.7155	0.8339	72.187
25	0.9039	1.2203	1.7953	0.8914	73.048
26	0.9027	1.1415	1.7316	0.8289	72.615
$\text{Sólidos (\%)} = \frac{\text{Residuo (g)} \times 100}{W_m}$					

Tabla 16. Porcentaje de sólidos (promedio)

Muestra	Sólidos promedio (%)
1	69.345
2	70.841
3	71.831
4	71.201
5	71.722
6	71.574
7	71.759
8	71.599
9	71.577
10	71.190
11	71.116
12	72.100

Muestra	Sólidos promedio (%)
13	71.914
14	72.020
15	71.340
16	70.639
17	72.375
18	70.735
19	71.963
20	71.038
21	71.601
22	71.502
23	71.323
24	72.003
25	72.816
26	72.353

6.5 Material E, líquido tensoactivo de dietanolamida de coco

Tabla 17. Porcentaje de dietanolamina

Muestra	Peso de muestra (W) (g)	VHCl (mL)	[HCl] (N)	DEA (%)
1	10.2107	2.610	1.1825	3.174
2	10.7617	2.555	1.1825	2.948
3	10.1714	3.900	1.1825	4.761
4	10.0100	2.870	1.1825	3.556
5	10.0814	3.255	1.1825	4.010
6	10.1118	3.850	1.1825	4.727
7	10.1122	6.615	1.1825	4.439
8	10.2113	3.830	1.1825	4.657
9	10.1915	3.585	1.1825	4.368

6. Resultados de los análisis con los métodos de referencia

Muestra	Peso de muestra (W) (g)	VHCl (mL)	[HCl] (N)	DEA (%)
10	10.2063	3.750	1.1825	4.562
11	10.1131	2.725	1.1825	3.346
12	10.2327	3.395	1.1825	4.119
13	10.2001	2.585	1.1825	3.147
14	10.7403	3.540	1.1825	4.092
15	10.2203	3.830	1.1825	4.653
16	10.5491	3.225	1.1825	3.796
17	10.0803	2.890	1.1825	3.560
18	10.8810	2.900	1.1825	3.309
19	10.0305	3.230	1.058	3.557
20	10.0458	4.250	1.058	4.670
$DEA (\%) = \frac{V \times N \times 10.5}{W}$				

Tabla 18. Porcentaje de éster

Muestra	Peso de muestra (W) (g)	Lectura (C) (g/25mL)	Éster (%)
1	1.0277	0.016	1.56
2	1.0373	0.013	1.25
3	1.011	0.005	0.49
4	1.0289	0.01	0.97
5	1.035	0.011	1.06
6	1.0209	0.005	0.49
7	1.0193	0.009	0.88
8	1.0616	0.011	1.04
9	1.0093	0.009	0.89
10	1.0232	0.01	0.98
11	1.0223	0.011	1.08
12	1.0267	0.015	1.46

6. Resultados de los análisis con los métodos de referencia

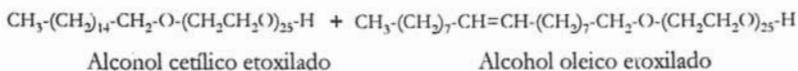
Muestra	Peso de muestra (W) (g)	Lectura (C) (g/25mL)	Éster (%)
13	1.0478	0.016	1.53
14	1.0407	0.015	1.44
15	1.0902	0.02	1.83
16	1.0075	0.011	1.09
17	1.0269	0.011	1.07
18	1.0262	0.011	1.07
19	1.0601	0.014	1.32
20	1.0077	0.013	1.29
Éster (%) = $(C/W) \times 100$			

## 7. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS MODELOS DE CALIBRACIÓN POR INFRARROJO CERCANO

En este capítulo se presentan los resultados de las calibraciones obtenidas vía infrarrojo cercano para cada una de las muestras en estudio (empleando los datos obtenidos con los métodos de referencia) y se abordan las consideraciones teóricas y estadísticas que conciernen a su aplicación como modelos de análisis cuantitativo.

### 7.1 Material A, líquido tensoactivo de alcohol oleocetílico etoxilado

Los principales componentes de este material son:



y su espectro de absorción es:

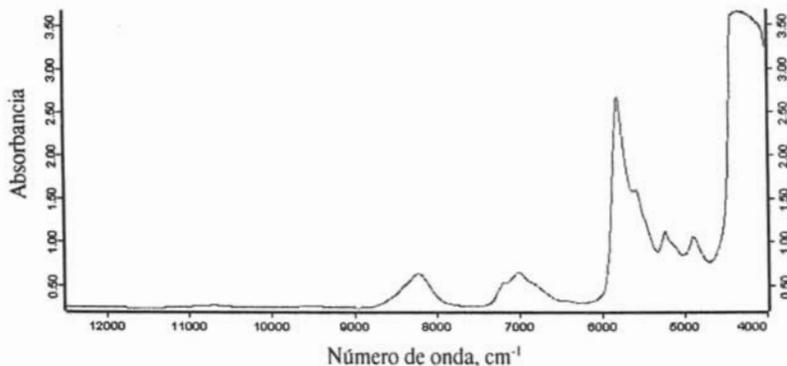


Figura 8. Espectro de absorción del material A

La superposición de bandas en el infrarrojo cercano hace difícil la asignación de las mismas a grupos funcionales específicos, pero conociendo la identidad de la muestra aún podemos efectuar algunas interpretaciones sobre las señales analíticas en el espectro. La figura 8, por ejemplo, muestra una banda intensa en  $5790\text{ cm}^{-1}$  que se ha referenciado como debida al primer sobretono del enlace C-H del  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  y en  $5900\text{ cm}^{-1}$  por el segundo

sobretono del enlace C=CH. La señal entre  $6470\text{ cm}^{-1}$  y  $7430\text{ cm}^{-1}$  corresponde al sobretono del grupo OH y una combinación de bandas del  $\text{CH}_2$ . El metileno origina además una señal en  $8260\text{ cm}^{-1}$  y  $10880\text{ cm}^{-1}$  debido a un segundo y tercer sobretonos respectivamente. Finalmente, la señal más intensa, ubicada entre  $4640\text{ cm}^{-1}$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$  corresponde a un solapamiento de bandas del grupo  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  y  $\text{OH}^{37}$ .

### 7.1.1 Índice de hidroxilo

Habiendo registrado los espectros de las 30 muestras del conjunto de calibración, se introdujeron los datos correspondientes al índice de hidroxilo de cada una de ellas y se inició el tratamiento matemático. Para construir el modelo de calibración se encontraron los siguientes parámetros óptimos:

Intervalo espectral:  $5449.8\text{ cm}^{-1}$  a  $7501.6\text{ cm}^{-1}$

Pretratamiento: Primera derivada

Número de factores: 9

RMSECV:  $0.322\text{ mg KOH/g}$

Número de muestras descartadas: 4

La figura 9 muestra la primera derivada del espectro de absorción de este material. Como puede verse, la separación de las bandas se mejora, en especial para aquellas debidas al metileno, lo cual tendrá como consecuencia un mejor desempeño de la descomposición en componentes principales (y por ende del modelo de calibración final) frente al que tendría si no se utilizara el pretratamiento espectral.

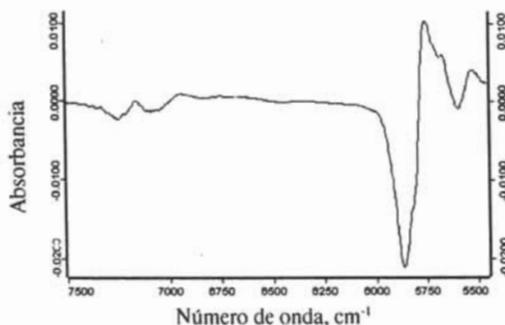


Figura 9. Primera derivada del espectro del material A en la región espectral de interés

El número de factores se determinó siguiendo el criterio de Haaland y Thomas<sup>15</sup>, eligiendo el número de componentes cuyo valor de RMSECV no difería significativamente del valor mínimo del modelo.

Las muestras de calibración descartadas fueron aquellas cuya concentración obtenida por el método de referencia posee una diferencia o residual alto respecto a la concentración estimada por el modelo. El programa de cálculo OPUS Quant ejecuta la detección automática de residuales particularmente altos y estadísticamente significativos mediante el siguiente cálculo:

$$F = \frac{(m-1)(\text{Residual}_i)^2}{\sum_{j \neq i} (\text{Residual}_j)^2}$$

$m$  es el número de muestras,  $i$  representa la muestra cuyo residual se compara con el valor medio de los residuales  $j$  restantes. Con el valor  $F$  y el número de grados de libertad del numerador y el denominador ( $1$  y  $m-1$  respectivamente) se calcula una función de probabilidad, y si ésta arroja un valor mayor a 99%, la muestra es marcada como discrepante<sup>8</sup>. Un parámetro adicional para reconocer estas muestras es el llamado *leverage*, que mide la influencia o posición de una muestra respecto al resto del conjunto mediante el siguiente cálculo:

$$h_i = 1/m + \mathbf{t}_i^T (\mathbf{T}^T \mathbf{T})^{-1} \mathbf{t}_i$$

siendo  $\mathbf{t}$  el vector de variables latentes de la muestra  $i$ ,  $\mathbf{T}$  la matriz de variables latentes del modelo y  $m$  el número de muestras del conjunto de calibración. El umbral más aceptado para  $h$  es de tres veces el leverage medio de calibración.

Cabe destacar que la reducción del número de muestras puede disminuir también la calidad del modelo respecto a la predicción de concentraciones en muestras nuevas. El

<sup>8</sup> Nota: una forma alternativa para la detección de muestras discrepantes en caso de no contar con programas de cálculo estadístico es la comparación del valor  $F$  con aquel tabulado para un nivel de significación de 0.01 y  $1, m-1$  grados de libertad.

valor mínimo aceptado de estándares para construir el modelo es de 24, aunque dependiendo del número de factores utilizado esta cantidad puede aumentar<sup>30</sup>.

Por otro lado, hay que considerar que el tamaño del conjunto de calibración también está en función del número de muestras disponibles, que en nuestro caso provienen de distintos lotes de producción, y como puede verse en las tablas 3-18, este número es de 30 para la mayoría de los materiales analizados. Emplear un conjunto de calibración más numeroso puede optimizar el desempeño del modelo en la estimación de nuevas concentraciones y también mejorar los valores de error en la validación cruzada.

El modelo de calibración generado para la cuantificación del índice de hidroxilo provee los resultados de la figura 10.

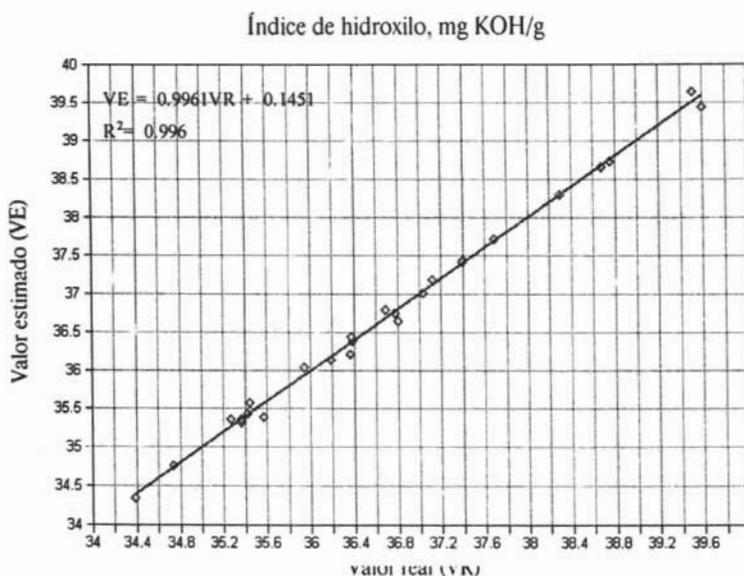


Figura 10. Índice de hidroxilo estimado por el modelo de calibración vs valor real

Los valores reales son aquellos que se obtuvieron por el método de referencia. El modelo presenta un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.996 y cubre un intervalo de 34.38 a 39.6 mg KOH/g. Si bien el valor de  $R^2$  nos indica la variabilidad explicada por la curva de

calibración de tal forma que un valor de uno se puede interpretar como una distribución o ajuste perfecto entre los datos estimados y los reales, no constituye un parámetro suficiente para evaluar la precisión del modelo ni asegurar la linealidad del mismo, como tampoco lo constituyen por sí mismos la pendiente y la ordenada al origen de la curva, tal como lo señala H. Mark en sus artículos sobre la linealidad en la calibración<sup>25,26</sup>.

Debemos tener presente que el procedimiento de análisis cuantitativo desarrollado está basado en la consideración de una relación lineal entre una matriz de concentraciones y una de absorbancias (asumimos que las muestras siguen la ley de Beer). En el análisis espectroscópico, sin embargo, existen diversas fuentes de error entre las que destacan el ruido instrumental, valores de absorbancia que exceden el intervalo de respuesta lineal, heterogeneidad de las muestras, incorrecta elección de número de factores o intervalo de longitudes de onda, etc. Todos ellos afectan el modelo final y su capacidad para generar resultados que sean directamente proporcionales a la concentración del analito.

Para probar la linealidad hacemos uso del método de rachas de Wald-Wolfowitz<sup>27,31</sup> y del método de Durbin-Watson<sup>25</sup> aplicados a la regresión lineal entre el valor por IR cercano y el valor de referencia. El primer método toma en cuenta la aleatoriedad de los residuales basándose en su signo y el segundo prueba la ausencia de autocorrelación en los mismos poniendo énfasis en su magnitud. Es muy importante recalcar que en el análisis de linealidad se toman en cuenta los valores estimados por la curva de regresión lineal univariable, que en el caso del índice de hidroxilo se describe por la ecuación

$$\text{Valor estimado} = 0.9961 \text{ Valor real} + 0.1451 \quad (\text{A})$$

aunque hay que hacer notar que esta relación no es la que describe al modelo desarrollado por infrarrojo cercano, que es el resultado de una calibración lineal multivariable e involucra a una matriz de predictores  $\mathbf{b}$  y un parámetro  $b_0$  derivados de la relación matemática entre las matrices de concentración y absorbancia de cada una de las

muestras, así como el vector  $x$ , que representa el espectro de las muestras en predicciones futuras (véase el punto 2.2.2).

Cabe esperar que si los valores estimados por IR cercano (VE) son directamente proporcionales a los valores reales (VR) entonces la distribución de las diferencias alrededor del cero entre los valores predichos con la ecuación (A) y los obtenidos por IR ocurra al azar. Esta es una forma un tanto indirecta de evaluar la linealidad del modelo multivariable.

Aplicando el método de Wald-Wolfowitz, tomamos en cuenta la magnitud y los signos de los residuales, y evaluamos si el número de rachas (secuencias) entre signos + y - es suficientemente pequeño (o grande) para que se rechace la hipótesis de que existe una distribución aleatoria de los signos. El procedimiento es<sup>1</sup>:

- Colocar los valores de índice de hidroxilo predichos por la ecuación (A) en orden de magnitud creciente y obtener sus residuales respecto a los valores VE estimados por IR cercano.
- Contar el número de rachas entre signos positivos y negativos.
- Comparar el valor anterior con valores críticos tabulados de  $n_1$  y  $n_2$ , siendo  $n_1$  el número de residuales positivos y  $n_2$  el número de residuales negativos si  $n_1 < n_2$ . De lo contrario hacer  $n_1 =$  número de residuales negativos y  $n_2 =$  número de residuales positivos de tal forma que  $n_2$  siempre sea la cantidad mayor.
- Si el número de rachas es menor o mayor que el intervalo indicado por los valores críticos, rechazar la hipótesis de que los datos son aleatorios para un nivel de significación de 0.05.

## 7. Resultados y análisis de los modelos por IR cercano

Para calcular el estadístico de Durbin-Watson seguimos el siguiente procedimiento<sup>9</sup>:

- Colocar los valores de índice de hidroxilo predichos por la ecuación (A) en orden de magnitud creciente y obtener sus residuales respecto a los valores estimados por IR cercano.

-Calcular el valor de d con la fórmula

$$d = \frac{\sum_{i=2}^m (\text{residual}_i - \text{residual}_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^m (\text{residual})^2}$$

siendo m el número de muestras del conjunto de calibración final.

-Comparar el valor d con los valores tabulados  $d_1$  y  $d_5$  para un nivel de significación de 0.01 y obtener las conclusiones de acuerdo a los lineamientos siguientes:

-Si  $d < d_1$  ó  $4 - d_1 < d < 4$  la distribución de los residuales no es aleatoria (hay autocorrelación)

-Si  $d_1 < d < d_5$  ó  $4 - d_5 < d < 4 - d_1$  la prueba no es conclusiva.

-Si  $d_5 < d < 4 - d_5$  la distribución de los residuales es aleatoria.

Los cálculos para cada curva de regresión se presentan en el apéndice B. En la tabla siguiente se muestran las conclusiones en el caso del índice de hidroxilo.

Tabla 19. Prueba de linealidad para el índice de hidroxilo

$n_1$	$n_2$	Nº de rachas	Valores críticos <sup>h</sup>	d	$d_1^i$	$d_5$	Conclusión sobre la linealidad
12(-)	14(+)	13	8-20	2.64	1.07	1.22	Aceptada
8 < Nº rachas < 20				$d_5 < d < 4 - d_5$			

Otra de las propiedades que nos interesa en el modelo desarrollado es la exactitud. Ésta expresa la proximidad entre el valor que es aceptado como verdadero o de referencia y el valor experimental encontrado. Se suele efectuar un test t de diferencias<sup>31</sup> para determinar si los valores que arroja el nuevo procedimiento analítico y aquellos considerados como

<sup>h</sup> Los valores críticos están tomados de Anderson, *Practical statistics for analytical chemists*, p. 307

<sup>i</sup> Los valores de  $d_1$  y  $d_5$  están tomados de Draper y Smith, *Applied regression analysis*, p. 184

verdaderos no difieren significativamente, pero debido a que en nuestro caso no se poseen muestras independientes del conjunto de calibración para realizar esta prueba, se propone el uso de los parámetros  $b_0$  (ordenada al origen) y  $b_1$  (pendiente) derivados de la regresión univariable para evaluar la exactitud del modelo. Una vez que se ha probado la linealidad, cabe esperar que si la determinación de índice de hidroxilo por el método en infrarrojo cercano y el método de referencia son comparables, la línea de regresión deberá tener una pendiente unitaria y una ordenada al origen de cero. Además, una pendiente que difiere significativamente de uno y una ordenada al origen significativamente diferente de cero revelarían la presencia de errores sistemáticos.

La ordenada al origen y la pendiente en la ecuación (A) son:

$$b_0 \text{ (ordenada al origen)} = 0.1451$$

$$b_1 \text{ (pendiente)} = 0.9961$$

Estos valores no están exentos de incertidumbre y es común que se calculen los intervalos de confianza del la ordenada  $b_0$  y la pendiente  $b_1$  por separado para conocer si el valor de los mismos ( $B_0$  y  $B_1$ ) cubre el punto (0,1). No obstante,  $b_0$  y  $b_1$  están correlacionados y se debe construir la región de confianza para su evaluación *conjunta*. Ésta tiene forma elipsoide y si el punto (0,1) se encuentra dentro de sus límites se acepta con nivel de confianza de 95% que la ordenada al origen es cero y la pendiente es uno.

La región de evaluación conjunta se obtiene con la ecuación siguiente<sup>27</sup>:

$$(B_0 - b_0)^2 + 2\bar{X}(B_0 - b_0)(B_1 - b_1) + (\sum X_i^2 / m)(B_1 - b_1)^2 = 2F_{\alpha/2, m-2} s^2 / m$$

Siendo F un valor tabulado para 2 y m-2 grados de libertad y un nivel de significación de 0.05.  $X_i$  representa los valores medidos con el método de referencia y  $\bar{x}$  su promedio; m es el número de muestras y  $s^2$  la suma de cuadrados de los residuales dividida entre m-2. Los valores de tales parámetros para el índice de hidroxilo y las determinaciones restantes se encuentran en el apéndice C.

La figura 11 muestra la región rectangular que generan los intervalos de confianza calculados por separado para la pendiente y la ordenada al origen, además de la elipse de evaluación conjunta. Puede verse que el punto  $(0,1)$  está dentro de ésta última, pero existen muchos otros puntos que podrían erróneamente aceptarse si se tomaran en cuenta los intervalos de confianza individuales.

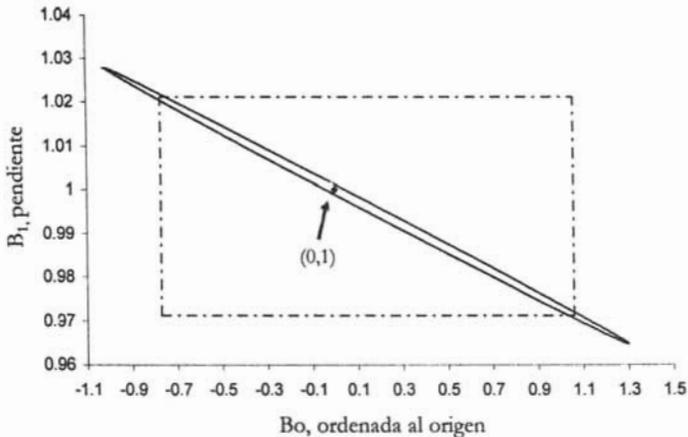


Figura 11. Región de evaluación conjunta para el índice de hidroxilo.

Otro dato que nos proporciona información sobre la exactitud es el error medio de validación cruzada RMSECV. Si bien éste no está basado en el análisis de muestras independientes de las utilizadas en el modelo final, su resultado junto con el de la pendiente y la ordenada al origen nos proporcionan una estimación conjunta sobre la exactitud y además puede servirnos como guía para saber si el número de muestras es muy bajo para el modelo en cuestión. En el caso del índice de hidroxilo el RMSECV es de 0.322 mg KOH/g y considerando que el valor medio de la propiedad es 37 mg KOH/g, esto representa un error relativo de 0.87%, que es totalmente aceptable para esta cuantificación.

Con estos resultados, puede aceptarse que los valores obtenidos para el índice de hidroxilo por espectroscopia en infrarrojo cercano no difieren significativamente de los obtenidos con los métodos de referencia.

## 7.1.2 Índice de yodo.

Los parámetros utilizados para construir el modelo de calibración multivariable para el índice de yodo fueron:

Intervalo espectral:  $5449.8 \text{ cm}^{-1}$  a  $7501.6 \text{ cm}^{-1}$

Pretratamiento: Primera derivada

Número de factores: 9

RMSECV:  $0.063 \text{ cg I}_2/\text{g}$

Número de muestras descartadas: 4

En la figura 12 se muestran los valores de índice de yodo estimados por infrarrojo cercano frente a los obtenidos con el método de referencia.

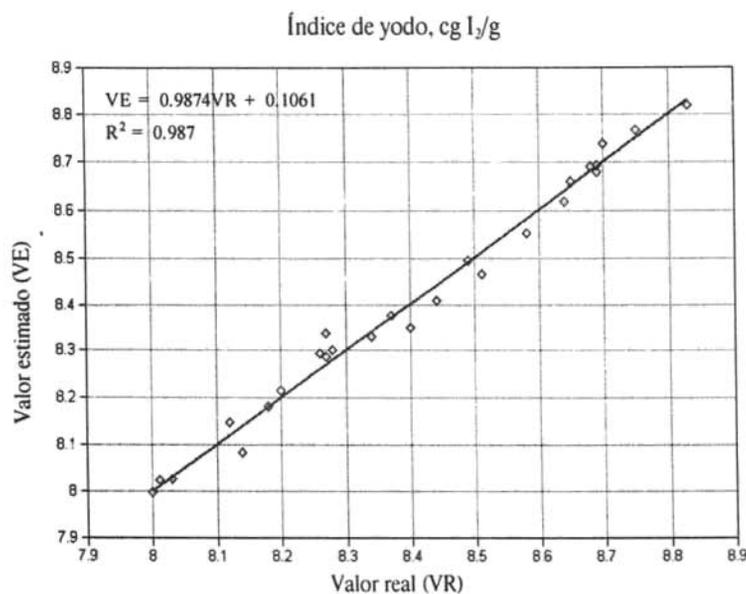


Figura 12. Índice de yodo estimado por el modelo de calibración vs valor real

El modelo cubre un intervalo de 8 a  $8.83 \text{ cg I}_2/\text{g}$ .

El resultado de la evaluación de la linealidad es positivo, como lo muestra la tabla 20.

Tabla 20. Prueba de linealidad para el índice de yodo

$n_1$	$n_2$	Nº de rachas	Valores críticos	$d$	$d_i$	$d_s$	Conclusión sobre la linealidad
12(-)	14(+)	15	8-20	1.47	1.07	1.22	Aceptada
8 < Nº rachas < 20				$d_s < d < 4 \cdot d_s$			

La evaluación conjunta de los parámetros

$$b_0 = 0.1061$$

$$b_1 = 0.9874$$

genera la región de confianza de la figura 13, que agrupa al punto (0,1). Siendo el RMSECV igual a 0.063 cg I<sub>2</sub>/g y el valor promedio de índice de yodo de 8.415 cg I<sub>2</sub>/g, el error relativo es de 0.74%. De estos resultados se infiere la buena correspondencia entre los valores reales y los obtenidos por infrarrojo cercano.

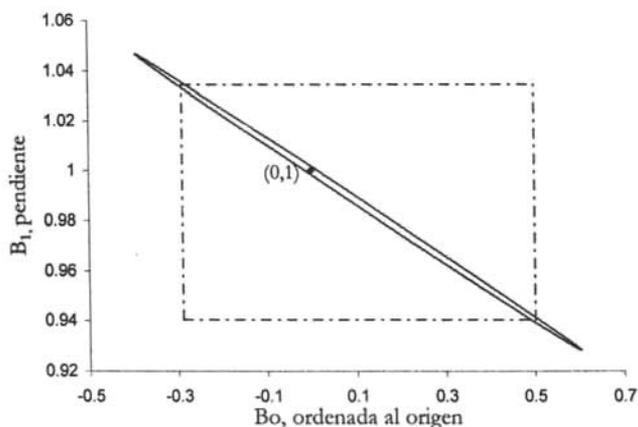


Figura 13. Región de evaluación conjunta para el índice de yodo.

Además, la cuantificación por espectroscopia en infrarrojo cercano del material de alcohol oleocéflico muestra diversas ventajas sobre los métodos de referencia empleados, mismas que se ven reflejadas finalmente en un menor costo de análisis:

## 7. Resultados y análisis de los modelos por IR cercano

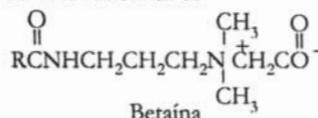
	Métodos de referencia	IR cercano
Tiempo total de análisis	~ 1 h 30 min.	5 min.
Cantidad total de muestra	12.5-13 g	~ 2 g
Reactivos	Anhídrido ftálico, piridina, Br <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , etc.	No necesita

Los resultados del análisis por infrarrojo del índice de hidroxilo e índice de yodo se obtienen simultáneamente en una sola medición del espectro de absorción. La ausencia de reactivos permite no sólo una reducción en el costo sino también en la contaminación del ambiente causada por el uso de los mismos y, adicionalmente, se elimina el tiempo y trabajo necesario para la estandarización de disoluciones. Esto es válido también para el análisis cuantitativo de los otros materiales en estudio.

Como una ventaja más en el análisis de este material, se evita el uso de una sustancia de olor tan desagradable y además tóxica como la piridina.

## 7.2 Material B, líquido tensoactivo de cocoamidopropil betaína

El principal componente de este material es:



y el espectro de absorción se presenta en la figura 14.

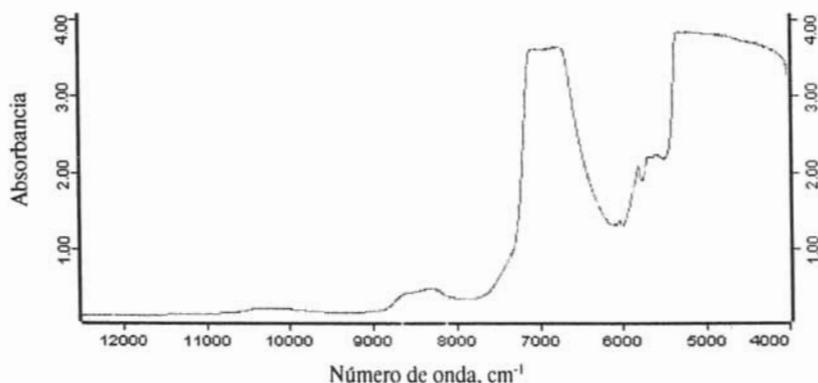


Figura 14. Espectro de absorción del material B

Varias de las bandas que aparecen pueden asignarse al agua, pues se encuentran referenciadas señales en 10613, 8762, 6900, y 5150  $\text{cm}^{-1}$ , siendo estas dos últimas las más intensas<sup>37</sup>. El enlace C-H del  $\text{CH}_2$  genera dos primeros sobretonos en 5790 y 5680  $\text{cm}^{-1}$  además de un segundo sobretono entre 8260 y 8330  $\text{cm}^{-1}$ . La señal en 6030  $\text{cm}^{-1}$  puede asignarse al primer sobretono del grupo  $-\text{CONH}$  y la de 10200  $\text{cm}^{-1}$  al segundo sobretono del grupo  $-\text{OH}$  procedente de un alcohol (glicerol). Otros grupos como el  $\text{CH}_3$  y  $\text{NH}_2$  también presentan absorción pero sus señales individuales no son visibles debido a la superposición de las otras bandas asignadas.

La construcción del modelo de calibración para los compuestos diferentes a la betaína, especialmente del NaCl, fue posible debido a la relación estequiométrica que guardan con el componente betaínico en la fase de producción. Otras determinaciones como el contenido de humedad (sólidos) y de glicerol se ven favorecidas por la aparición en el espectro de absorción de los grupos funcionales implicados.

### 7.2.1 Porcentaje de betaína

Intervalo espectral:  $5773.7 \text{ cm}^{-1}$ - $6101.6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $7497.7 \text{ cm}^{-1}$ - $9626.7 \text{ cm}^{-1}$

Pretratamiento: Primera derivada + Normalización

Número de factores: 9

RMSECV: 0.287%

Número de muestras descartadas: 4

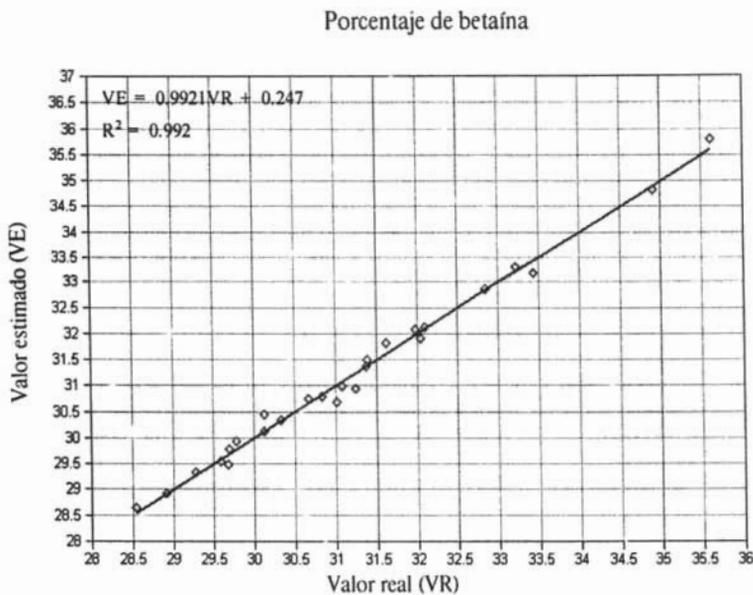


Figura 15. Porcentaje de betaína estimado por el modelo de calibración vs valor real

Intervalo: 28.54 - 35.61 %

## Evaluación de linealidad:

Tabla 21. Prueba de linealidad para el porcentaje de betaína

$n_1$	$n_2$	Nº de rachas	Valores críticos	$d$	$d_l$	$d_s$	Conclusión sobre la linealidad
11(-)	15(+)	13	8-19	1.68	1.07	1.22	Aceptada
8 < Nº rachas < 19				$d_s < d < 4 \cdot d_s$			

Correspondencia entre los valores obtenidos por IR cercano y el método de referencia: aceptada (figura 16).

Error relativo (validación cruzada): 0.89%

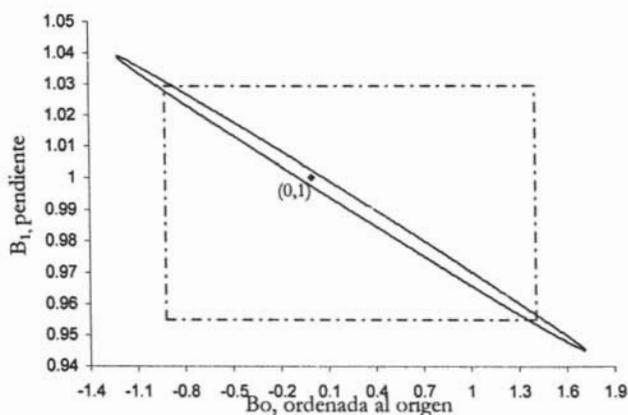


Figura 16. Región de evaluación conjunta para el porcentaje de betaína

## 7.2.2 Porcentaje de sólidos

Intervalo espectral:  $7497.7 \text{ cm}^{-1}$ - $11501.2 \text{ cm}^{-1}$

Pretratamiento: Primera derivada + Corrección del efecto multiplicativo de la señal

Número de factores: 6

RMSECV: 0.357%

Número de muestras descartadas: 3

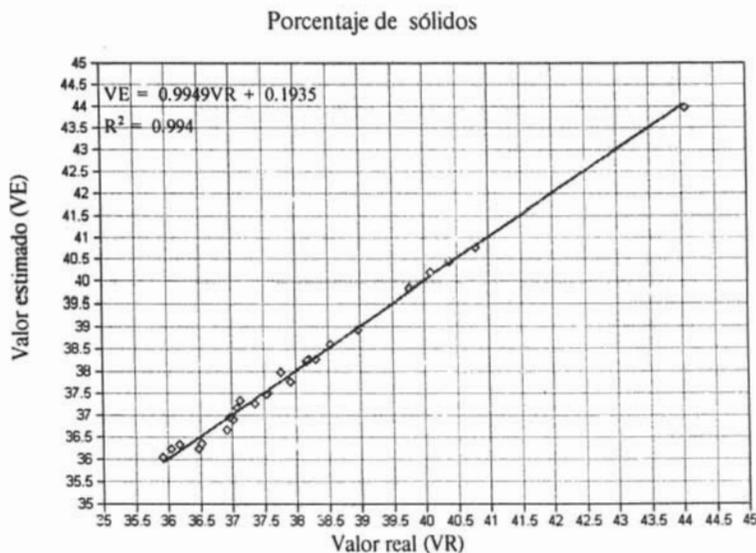


Figura 17. Porcentaje de sólidos estimado por el modelo de calibración vs valor real

Intervalo: 35.92-44.06%

Evaluación de linealidad:

Tabla 22. Prueba de linealidad para el porcentaje de sólidos

$n_1$	$n_2$	Nº de rachas	Valores críticos	d	$d_1$	$d_s$	Conclusión sobre la linealidad
13(+)	14(-)	12	9-20	1.70	1.09	1.23	Aceptada
$9 < N^{\circ} \text{ rachas} < 20$				$d_s < d < 4 \cdot d_s$			

Correspondencia entre los valores obtenidos por IR cercano y el método de referencia: aceptada (figura 18).

Error relativo (validación cruzada): 0.89%

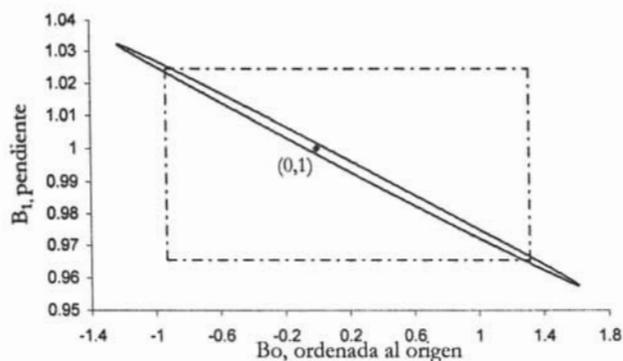


Figura 18. Región de evaluación conjunta para el porcentaje de sólidos

### 7.2.3 Porcentaje de glicerol

Intervalo espectral:  $7497.7 \text{ cm}^{-1}$ - $11339.2 \text{ cm}^{-1}$

Pretratamiento: Normalización a máximo y mínimo

Número de factores: 10

RMSECV: 0.0658%

Número de muestras descartadas: 2

Porcentaje de glicerol

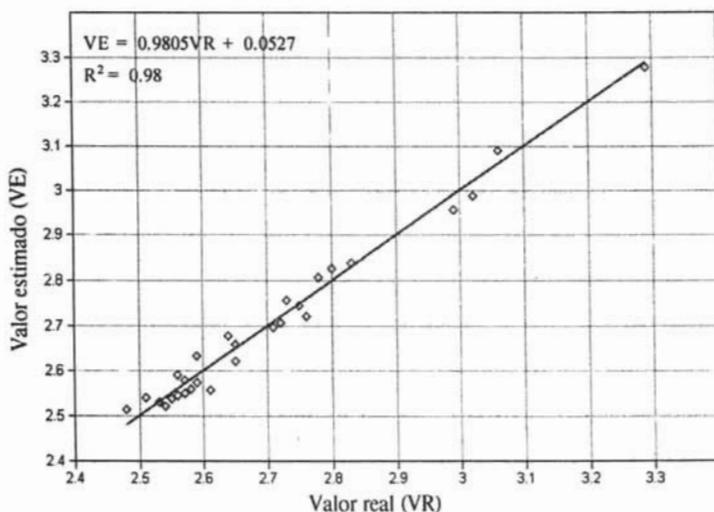


Figura 19. Porcentaje de glicerol estimado por el modelo de calibración vs valor real

Intervalo: 2.48-3.29%

Evaluación de linealidad:

Tabla 23. Prueba de linealidad para el porcentaje de glicerol

$n_1$	$n_2$	Nº de rachas	Valores críticos	d	$d_1$	$d_5$	Conclusión sobre la linealidad
12(+)	16(-)	16	9-21	2.22	1.10	1.24	Aceptada
$9 < N^{\circ} \text{ rachas} < 21$				$d_5 < d < 4 \cdot d_5$			

Correspondencia entre los valores obtenidos por IR cercano y el método de referencia: aceptada (figura 20).

Error relativo (validación cruzada): 2.28%

En este y los demás análisis es probable que pueda conseguirse una mejoría en el error de validación cruzada si se emplea un conjunto de calibración más numeroso, pues el análisis simultáneo de la pendiente y la ordenada al origen indican que los valores de contenido de glicerol arrojados por el modelo no difieren significativamente de aquellos obtenidos con el método de referencia. De cualquier forma, el desempeño final del método por infrarrojo cercano sólo podrá observarse al aplicarlo a un conjunto de nuevas muestras.

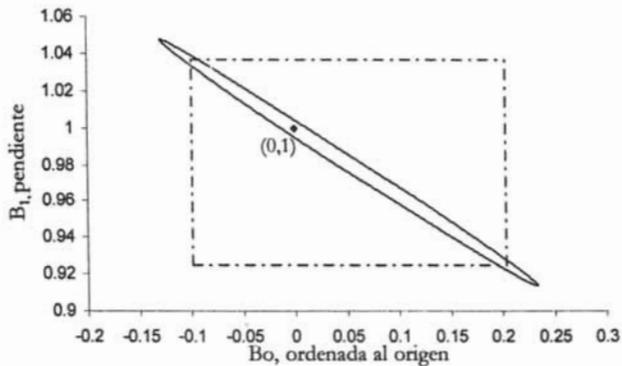


Figura 20. Región de evaluación conjunta para el porcentaje de glicerol

## 7.2.4 Porcentaje de NaCl

Intervalo espectral:  $7497.7 \text{ cm}^{-1}$ - $11300.6 \text{ cm}^{-1}$ 

Pretratamiento: Normalización a máximo y mínimo

Número de factores: 10

RMSECV: 0.0512%

No hubo muestras descartadas

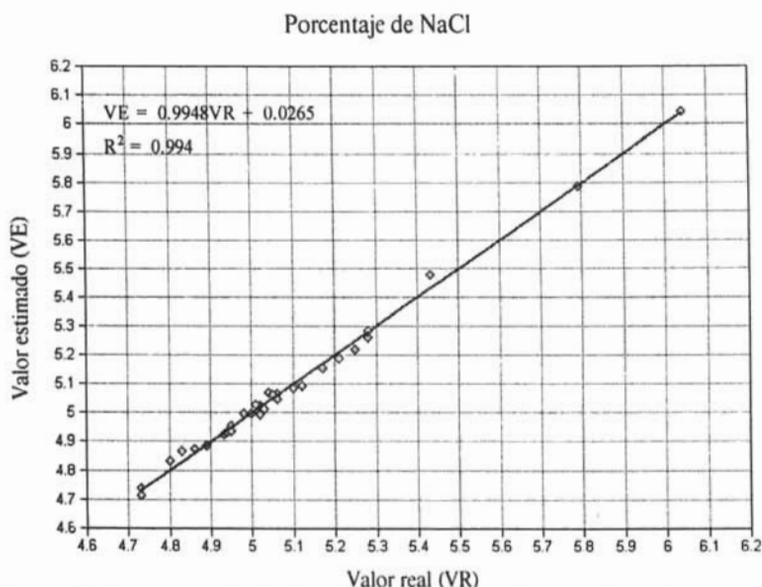


Figura 21. Porcentaje de NaCl estimado por el modelo de calibración vs valor real

Intervalo: 4.73-6.04%

Evaluación de linealidad:

Tabla 24. Prueba de linealidad para el porcentaje de NaCl

$n_1$	$n_2$	Nº de rachas	Valores críticos	d	$d_1$	$d_s$	Conclusión sobre la linealidad
15(+)	15(-)	14	10-22	1.74	1.13	1.26	Aceptada
$10 < N^{\circ} \text{ rachas} < 22$				$d_s < d < 4 \cdot d_s$			

Correspondencia entre los valores obtenidos por IR cercano y el método de referencia: aceptada (figura 22).

Error relativo (validación cruzada): 0.95%

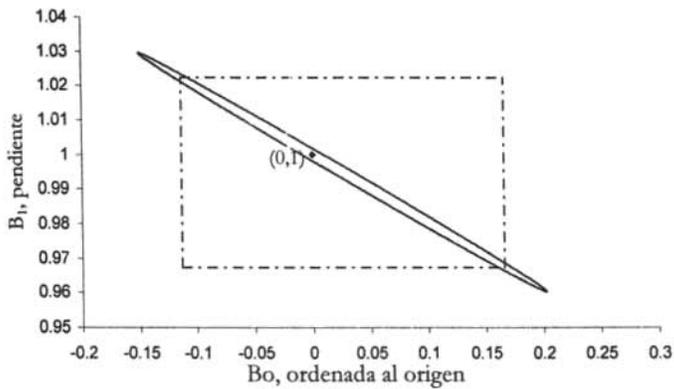


Figura 22. Región de evaluación conjunta para el porcentaje de NaCl

### 7.2.5 Índice de amina

Intervalo espectral:  $5357.2-6101.6\text{cm}^{-1}$ ,  $7497.7-9399.2\text{cm}^{-1}$

Pretratamiento: Corrección del efecto multiplicativo de la señal

Número de factores: 10

RMSECV: 0.110 mgKOH/g

Número de muestras descartadas: 3

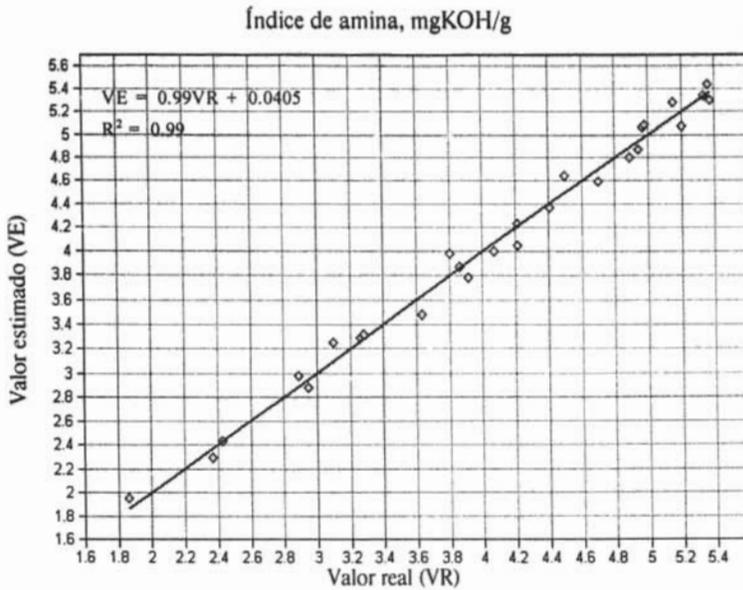


Figura 23. Índice de amina estimado por el modelo de calibración vs valor real

Intervalo: 1.86-5.37 mgKOH/g

Evaluación de linealidad:

Tabla 25. Prueba de linealidad para el índice de amina

$n_1$	$n_2$	Nº de rachas	Valores críticos	d	$d_1$	$d_s$	Conclusión sobre la linealidad
13(-)	14(+)	16	9-20	2.36	1.09	1.23	Aceptada
$9 < N^{\circ} \text{ rachas} < 20$				$d_s < d < 4 \cdot d_s$			

Correspondencia entre los valores obtenidos por IR cercano y el método de referencia: aceptada (figura 24).

Error relativo (validación cruzada): 3%

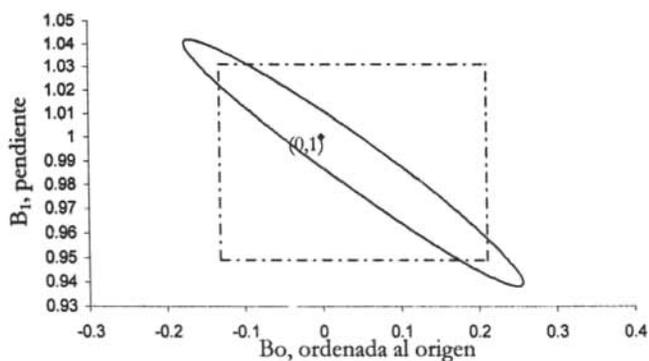


Figura 24. Región de evaluación conjunta para el índice de amina

Comparación entre la espectroscopia por infrarrojo cercano y los métodos de referencia para la cuantificación del material de cocoamidopropil betaína:

	Métodos de referencia	IR cercano
Tiempo total de análisis	~1 h 15 min.	5 min.
Cantidad total de muestra	12 g	~ 1 g
Reactivos	HClO <sub>4</sub> , reactivo Karl Fischer, KIO <sub>4</sub> , etc.	No necesita

### 7.3 Material C, líquido tensoactivo de laurilsulfato de sodio

El principal componente de este material es:



Laurilsulfato sódico

y su espectro de absorción es el que se muestra a continuación:

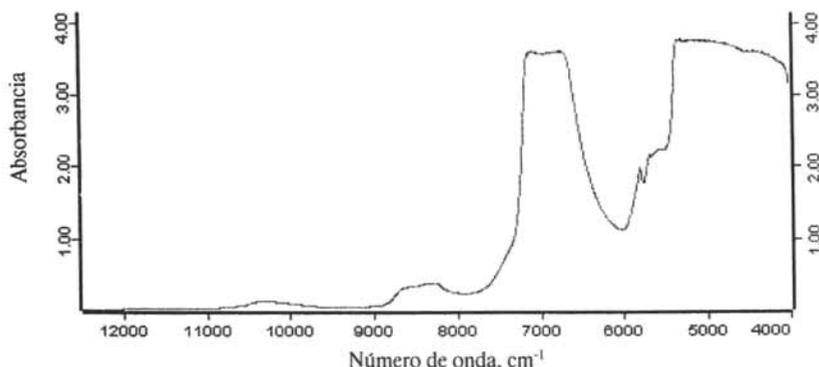


Figura 25. Espectro de absorción de la muestra C

En este material también la presencia de agua se ve altamente reflejada en el espectro, con señales en 10613, 8762, 6900, y 5150  $\text{cm}^{-1}$ . El enlace C-H del  $\text{CH}_2$  genera dos primeros sobretonos en 5790 y 5680  $\text{cm}^{-1}$  y el segundo sobretono entre 8260 y 8330  $\text{cm}^{-1}$ . La señal en 10200  $\text{cm}^{-1}$  puede asignarse al segundo sobretono del grupo  $-\text{OH}$  procedente de un alcohol, aunque aparece solapada con un sobretono del agua. Como se verá más adelante, el modelo de calibración del principal componente de este material está basado en las señales del metileno, mientras que el del alcohol laurílico emplea también la región donde aparece el OH. El contenido de  $\text{NaCl}$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pudieron ser modelados debido a la relación  $-\text{derivada}$  del proceso de producción-, que guardan con el laurilsulfato de sodio y el alcohol mencionado.

## 7.3.1 Porcentaje de laurilsulfato de sodio

Intervalo espectral:  $5449.8-5777.6\text{cm}^{-1}$ ,  $7497.7\text{cm}^{-1}-9414.6\text{cm}^{-1}$ 

Pretratamiento: Primera derivada

Número de factores: 5

RMSECV: 0.164%

Número de muestras descartadas: 1

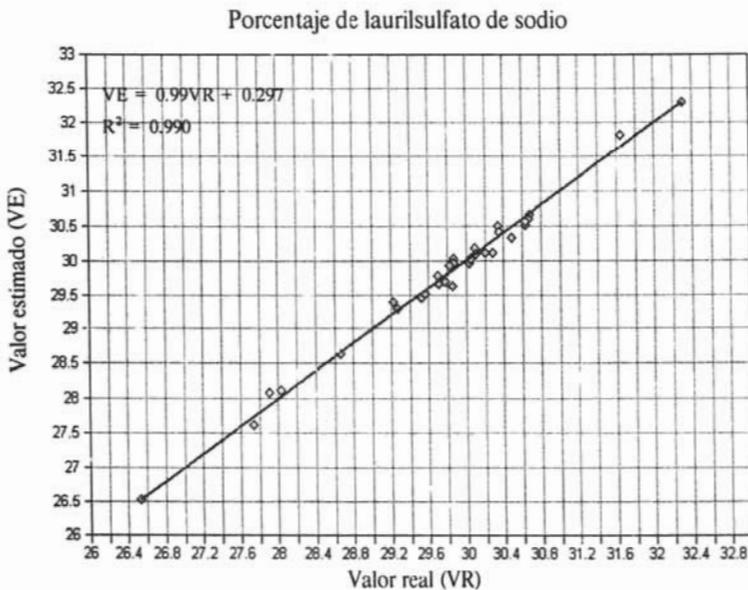


Figura 26. Porcentaje de laurilsulfato de sodio estimado por el modelo vs valor real

Intervalo: 26.53-32.3%

Evaluación de linealidad:

Tabla 26. Prueba de linealidad para el porcentaje de laurilsulfato de sodio

$n_1$	$n_2$	Nº de rachas	Valores críticos	$d$	$d_1$	$d_5$	Conclusión sobre la linealidad
14(+)	19(-)	16	11-23	2.18	1.17	1.29	Aceptada
11 < Nº rachas < 23				$d_5 < d < 4 \cdot d_5$			

Correspondencia entre los valores obtenidos por IR cercano y el método de referencia: aceptada (figura 27).

Error relativo (validación cruzada): 0.55%

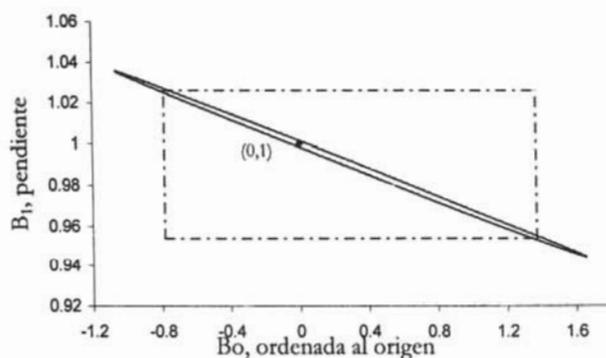


Figura 27. Región de evaluación conjunta para el porcentaje de laurilsulfato de sodio

### 7.3.2 Porcentaje de alcohol laurílico

Intervalo espectral:  $7497.7 \text{ cm}^{-1}$ - $11200.3 \text{ cm}^{-1}$

Pretratamiento: Primera derivada + Corrección del efecto multiplicativo de la señal

Número de factores: 5

RMSECV: 0.0071%

Número de muestras descartadas: 3

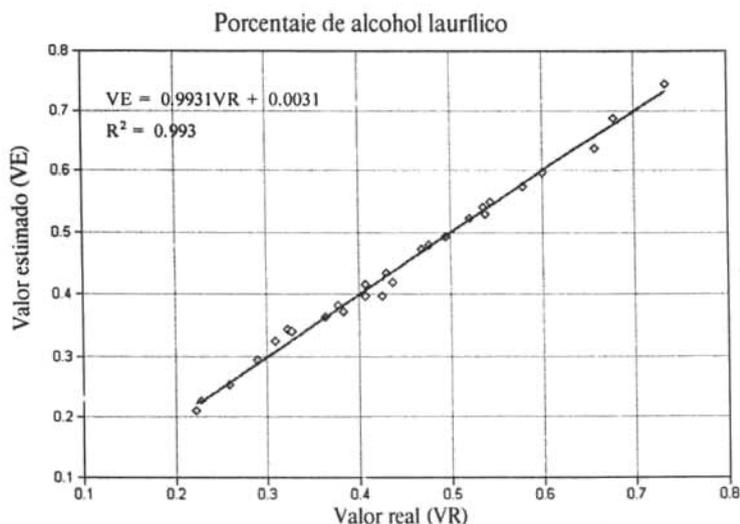


Figura 28. Porcentaje de alcohol laurílico estimado por el modelo de calibración vs valor real

Intervalo: 0.222-0.734%

Evaluación de linealidad:

Tabla 27. Prueba de linealidad para el porcentaje de alcohol laurílico

$n_1$	$n_2$	Nº de rachas	Valores críticos	d	$d_1$	$d_5$	Conclusión sobre la linealidad
12(-)	15(+)	14	8-20	1.82	1.09	1.23	Aceptada
8 < Nº rachas < 20				$d_5 < d < 4 \cdot d_5$			

Correspondencia entre los valores obtenidos por IR cercano y el método de referencia: aceptada (figura 29).

Error relativo (validación cruzada): 1.48%

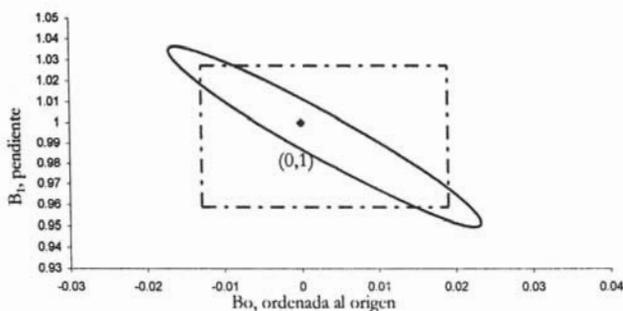


Figura 29. Región de evaluación conjunta para el porcentaje de alcohol laurílico

### 7.3.3 Porcentaje de NaCl

Intervalo espectral:  $5445.9\text{-}6101.6\text{ cm}^{-1}$ ,  $7497.7\text{-}9399.2\text{ cm}^{-1}$

Pretratamiento: Corrección del efecto multiplicativo de la señal

Número de factores: 9

RMSECV: 0.00211%

Número de muestras descartadas: 2

Porcentaje de NaCl

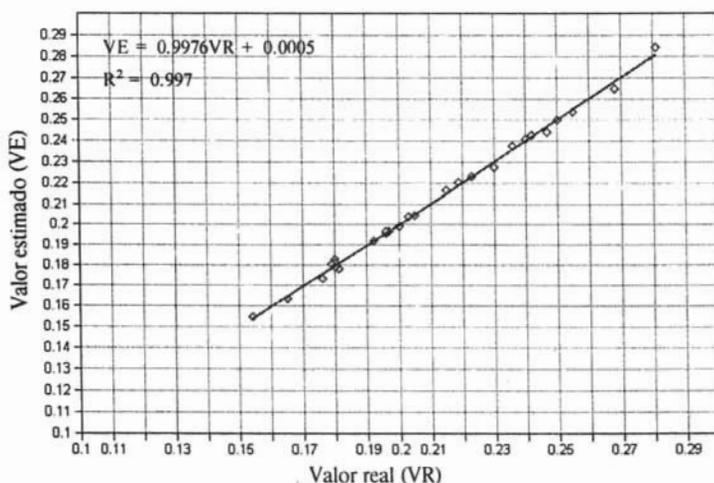


Figura 30. Porcentaje de NaCl estimado por el modelo de calibración vs valor real

Intervalo: 0.154-0.281%

Evaluación de linealidad:

Tabla 28. Prueba de linealidad para el porcentaje de NaCl

$n_1$	$n_2$	Nº de rachas	Valores críticos	d	$d_1$	$d_5$	Conclusión sobre la linealidad
12(-)	15(+)	17	8-20	1.93	1.09	1.23	Aceptada
8 < Nº rachas < 20				$d_5 < d < 4 \cdot d_5$			

Correspondencia entre los valores obtenidos por IR cercano y el método de referencia: aceptada (figura 31).

Error relativo (validación cruzada): 0.97%

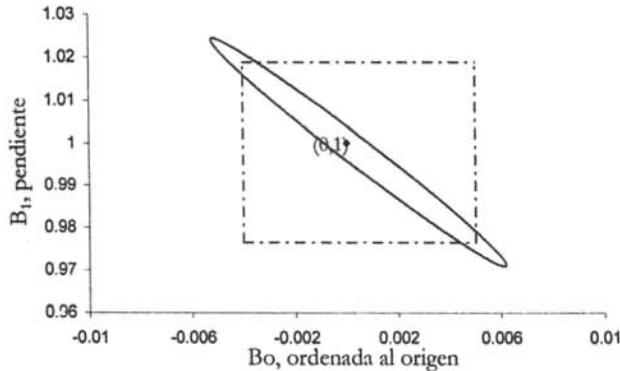


Figura 31. Región de evaluación conjunta para el porcentaje de NaCl

### 7.3.4 Porcentaje de $\text{Na}_2\text{SO}_4$

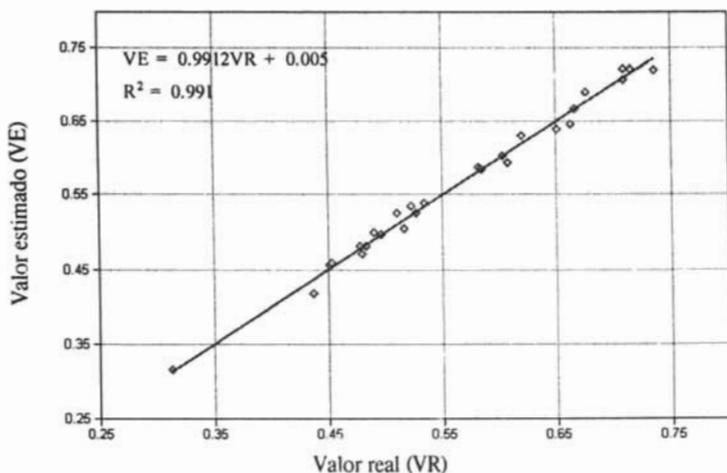
Intervalo espectral:  $7497.7 \text{ cm}^{-1}$ - $11300.6 \text{ cm}^{-1}$ 

Pretratamiento: Primera derivada

Número de factores: 5

RMSECV: 0.011%

Número de muestras descartadas: 2

Porcentaje de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ Figura 32. Porcentaje de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  estimado por el modelo de calibración vs valor real

Intervalo: 0.313-0.736%

Evaluación de linealidad:

Tabla 29. Prueba de linealidad para el porcentaje de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 

$n_1$	$n_2$	Nº de rachas	Valores críticos	d	$d_l$	$d_s$	Conclusión sobre la linealidad
11(-)	16(+)	18	8-20	2.40	1.09	1.23	Aceptada
8 < Nº rachas < 20				$d_s < d < 4 \cdot d_s$			

Correspondencia entre los valores obtenidos por IR cercano y el método de referencia: aceptada (figura 33).

Error relativo (validación cruzada): 2%

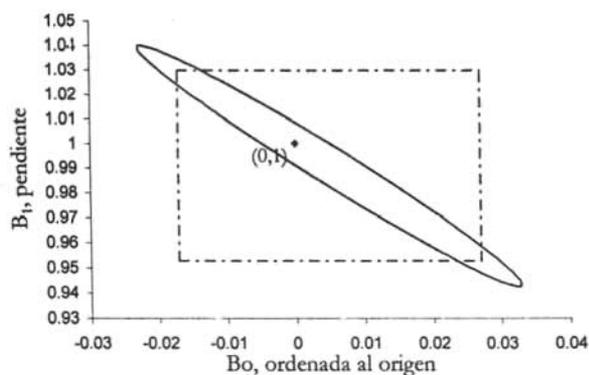


Figura 33. Región de evaluación conjunta para el porcentaje de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

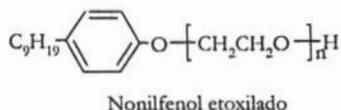
Comparación entre la espectroscopia por infrarrojo cercano y los métodos de referencia para la cuantificación del material de laurilsulfato de sodio:

	Métodos de referencia	IR cercano
Tiempo total de análisis	50-60 min.	5 min.
Cantidad total de muestra	~5 g	~1 g
Reactivos	$\text{PbCl}_2$ - $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , $\text{AgNO}_3$ , etc.	No necesita
Disolventes	Acetona, metanol HPLC, $\text{CHCl}_3$	No necesita

Para el análisis de este material se emplean métodos que consumen una cantidad considerable de los disolventes mencionados. Con el nuevo método analítico el uso de los mismos se elimina.

## 7.4 Material D, líquido tensoactivo de nonilfenol etoxilado

Principal componente:



Espectro de absorción:

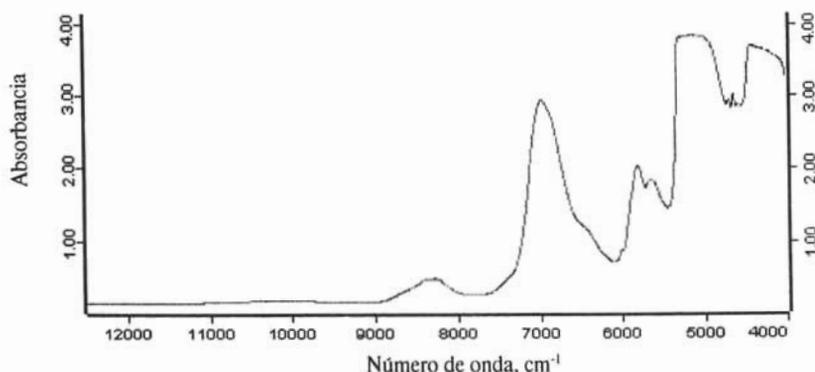


Figura 34. Espectro de absorción de la muestra D

Se han referenciado señales del enlace CH aromático en  $8770\text{ cm}^{-1}$  y  $5950\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a un segundo y primer sobretono, respectivamente. En  $5790\text{ cm}^{-1}$  y  $5680\text{ cm}^{-1}$  aparecen los primeros sobretonos del  $\text{CH}_2$ , así como en  $8260\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas en  $6900\text{ cm}^{-1}$  y  $5150\text{ cm}^{-1}$  pueden asignarse al agua, que en este material se encuentra en mucho menor cantidad que en los dos materiales anteriores. El intervalo espectral elegido para la determinación del contenido de sólidos (que significa cuantificar el contenido en nonilfenol etoxilado) toma en cuenta las señales producidas por los enlaces C-H.

## 7.4.1 Porcentaje de sólidos

Intervalo espectral:  $5449.8\text{--}6101.6\text{--}7497.7\text{--}11508.9\text{ cm}^{-1}$ 

Pretratamiento: Primera derivada + Normalización

Número de factores: 6

RMSECV: 0.094%

Número de muestras descartadas: 1

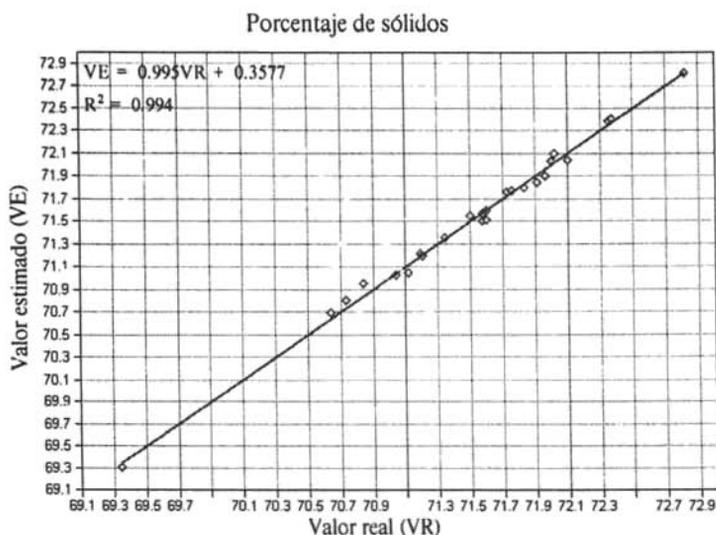


Figura 35. Porcentaje de sólidos estimado por el modelo de calibración vs valor real

Intervalo: 69.35-72.82%

Evaluación de linealidad:

Tabla 30. Prueba de linealidad para el porcentaje de sólidos

$n_1$	$n_2$	Nº de rachas	Valores críticos	d	$d_l$	$d_s$	Conclusión sobre la linealidad
12(+)	13(-)	13	8-19	1.55	1.05	1.21	Aceptada
8 < Nº rachas < 19				$d_s < d < 4 \cdot d_s$			

Correspondencia entre los valores obtenidos por IR cercano y el método de referencia: aceptada (figura 36).

## 7. Resultados y análisis de los modelos por IR cercano

Con la construcción de la región de evaluación simultánea de la ordenada al origen y la pendiente para el porcentaje de sólidos puede apreciarse claramente que de tomar en cuenta sólo los intervalos de confianza individuales (mismos que generan la región rectangular) habría mayor posibilidad de aceptar erróneamente que el punto (0,1) corresponde a los parámetros de la recta. En este caso, a pesar de que la elipse es muy estrecha, aún puede considerarse que la recta de regresión univariable tiene pendiente unitaria y ordenada igual a cero, con un 95% de confianza.

Error relativo (validación cruzada): 0.13%

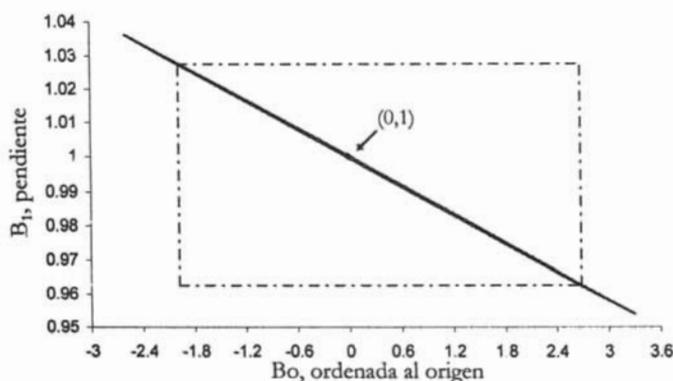


Figura 36. Región de evaluación conjunta para el porcentaje de sólidos

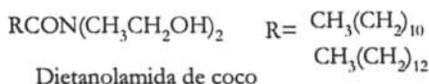
Comparación entre la espectroscopia por infrarrojo cercano y el método de referencia para la cuantificación del material de nonilfenol etoxilado:

	Método de referencia	IR cercano
Tiempo total de análisis	~40 min.	5 min.
Cantidad total de muestra	1-1.5 g	~ 1 g
Reactivos	No necesita	No necesita

La principal ventaja del método por IR cercano para el análisis de este material radica en el menor tiempo de análisis, pues el método de referencia no emplea reactivo o disolvente alguno (se trata de una determinación gravimétrica).

## 7.5 Material E, líquido tensoactivo de dietanolamida de coco

Principal componente:



Espectro de absorción:

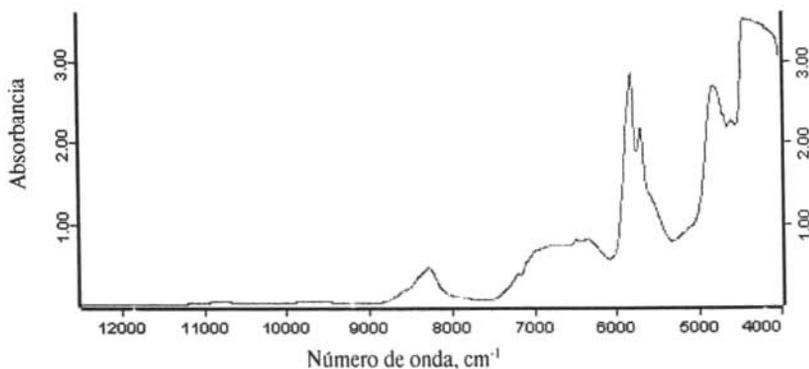


Figura 37. Espectro de absorción de la muestra E

La banda entre  $7720 \text{ cm}^{-1}$  y  $8830 \text{ cm}^{-1}$  puede asignarse a los segundos sobretonos de  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ . Las señales en  $5790 \text{ cm}^{-1}$  y  $5680 \text{ cm}^{-1}$  están referenciadas como pertenecientes al enlace C-H del metileno<sup>37</sup> La banda que se encuentra entre  $6080 \text{ cm}^{-1}$  y  $7500 \text{ cm}^{-1}$  es probablemente una combinación del sobretono del grupo OH y el primer sobretono del enlace N-H de una amina secundaria (dietanolamina, también presente en el material), siendo probablemente ésta última la responsable de la señal en  $4800 \text{ cm}^{-1}$ . El desarrollo del modelo de calibración para el contenido de éster en este material no se puede relacionar directamente con una señal analítica, pero sí indirectamente con el contenido en dietanolamina ya que ambos compuestos están vinculados estequiométricamente en el proceso de producción de la dietanolamida.

## 7.5.1 Porcentaje de dietanolamina

Intervalo espectral: 4597.4-7501.6  $\text{cm}^{-1}$ 

Pretratamiento: Sustracción de línea

Número de factores: 9

RMSECV: 0.0402%

No hubo muestras descartadas

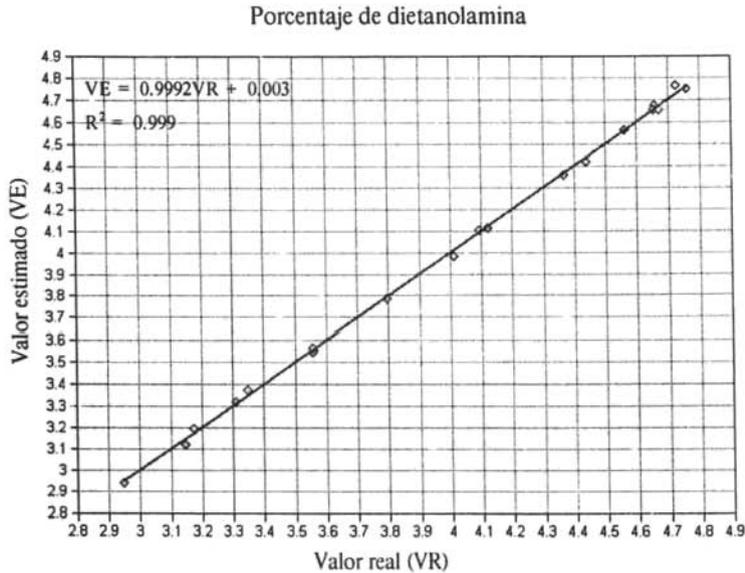


Figura 38. Porcentaje de dietanolamina estimado por el modelo de calibración vs valor real

Intervalo: 2.948-4.761%

Evaluación de linealidad:

Tabla 31. Prueba de linealidad para el porcentaje de dietanolamina

$n_1$	$n_2$	Nº de rachas	Valores críticos	d	$d_1$	$d_s$	Conclusión sobre la linealidad
8(+)	12(-)	13	6-16	2.47	0.95	1.15	Aceptada
$6 < \text{N}^\circ \text{ rachas} < 16$				$d_s < d < 4 \cdot d_s$			

Correspondencia entre los valores obtenidos por IR cercano y el método de referencia: aceptada (figura 39).

Error relativo (validación cruzada): 1%

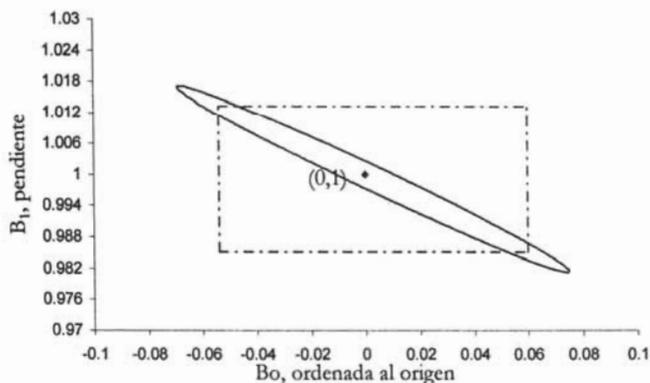


Figura 39. Región de evaluación conjunta para el porcentaje de dietanolamina

### 7.5.2 Porcentaje de éster

Intervalo espectral:  $4435.4\text{-}5453.6\text{ cm}^{-1}$ ,  $6097.7\text{-}8851.5\text{ cm}^{-1}$

Pretratamiento: Primera derivada + Corrección del efecto multiplicativo de la señal

Número de factores: 9

RMSECV: 0.0231%

Número de muestras descartadas: 1

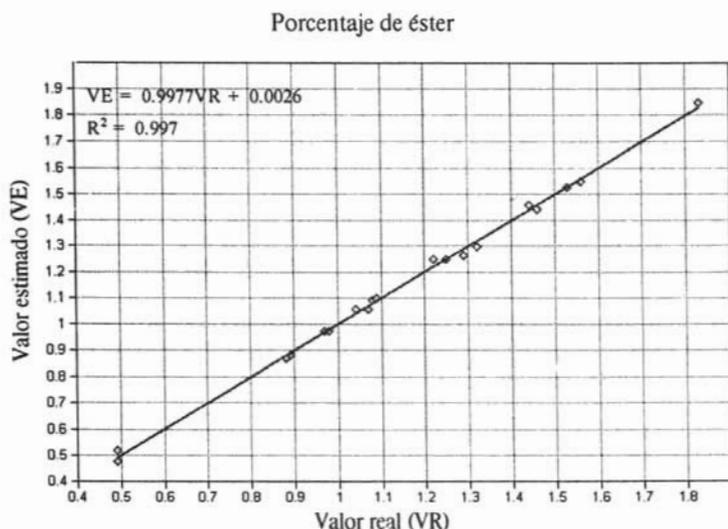


Figura 40. Porcentaje de éster estimado por el modelo de calibración vs valor real

Intervalo: 0.49-1.83%

Evaluación de linealidad:

Tabla 32. Prueba de linealidad para el porcentaje de éster

$n_1$	$n_2$	Nº de rachas	Valores críticos	$d$	$d_1$	$d_5$	Conclusión sobre la linealidad
8(+)	11(-)	11	5-15	2.03	0.93	1.13	Aceptada
$5 < N^{\circ} \text{ rachas} < 15$				$d_5 < d < 4 \cdot d_5$			

Correspondencia entre los valores obtenidos por IR cercano y el método de referencia: aceptada (figura 41).

Error relativo (validación cruzada): 1.9%

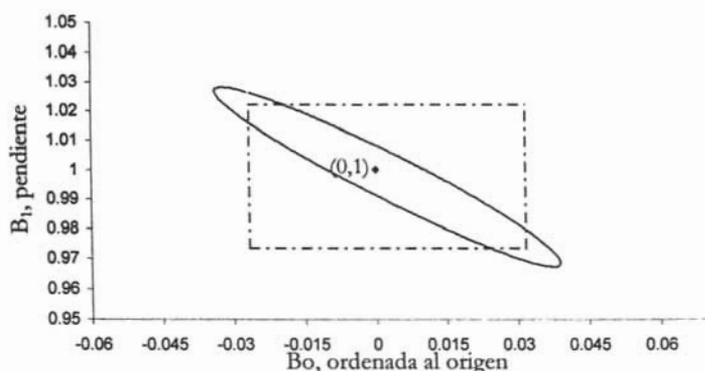


Figura 41. Región de evaluación conjunta para el porcentaje de éster

Comparación entre la espectroscopia por infrarrojo cercano y los métodos de referencia para la cuantificación del material de dietanolamida de coco:

	Métodos de referencia	IR cercano
Tiempo total de análisis	~30 min.	5 min.
Cantidad total de muestra	11 g	~ 1 g
Reactivos	HCl, éster metílico de aceite de coco	No necesita
Disolventes	Isopropanol, CHCl <sub>3</sub>	No necesita

La cuantificación de éster por infrarrojo cercano es un caso especial en los diversos análisis efectuados pues el método de referencia es una cuantificación por infrarrojo medio. La ventaja primordial que tiene el método por IR cercano es que no se necesita preparar la muestra ni utilizar celdas de KBr que además deben limpiarse y pulirse perfectamente. Se evita adicionalmente el consumo de cloroformo.

## **8. RESUMEN DE LOS MODELOS DESARROLLADOS POR ESPECTROSCOPIA EN IR CERCANO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE LÍQUIDOS TENSOACTIVOS. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL MÉTODO**

En la tabla 33 se condensan los resultados obtenidos empleando la espectroscopia en infrarrojo cercano y la calibración multivariable para el análisis cuantitativo de los cinco líquidos tensoactivos estudiados.

Todas las determinaciones cubrieron el criterio de linealidad y exactitud (utilizando el método de la ordenada al origen y la pendiente). De cualquier forma, es necesario llevar a cabo el análisis de un conjunto de nuevas muestras y realizar un estudio estadístico como una prueba o test t de diferencias para comprobar que efectivamente los resultados que arroja el nuevo método analítico no difieren de los obtenidos con los diversos métodos de referencia. Esto permitirá además conocer si el incremento en el número de muestras del conjunto de calibración final puede mejorar el error en la validación cruzada de análisis como el porcentaje de glicerol e índice de amina. Mejorar este valor así como aumentar el tamaño del conjunto de calibración significará tener un modelo más estable. Sobre este respecto, también es recomendable incorporar muestras para los modelos de calibración del material E<sup>30</sup>.

Otro de los parámetros que se sugiere analizar para la implementación del nuevo método es la precisión y para ello es imprescindible contar con muestras independientes del conjunto de calibración.

Finalmente, se resumen aquí las ventajas e inconvenientes que pudimos encontrar en el uso de la espectroscopia en infrarrojo cercano como método de análisis cuantitativo de los materiales mencionados:

#### Ventajas

- La preparación de la muestra es mínima
- Se requiere de cantidades muestra menores a los utilizados con los métodos de referencia
- El análisis es no destructivo, ni invasivo
- Se realizan determinaciones simultáneas de varios analitos en un tiempo sumamente corto
- No se requieren reactivos ni disolventes, por lo que el método no genera contaminación y ahorra energía
- Adicionalmente, se sabe que el método puede aplicarse a sólidos empleando la técnica de reflectancia y también puede efectuarse el análisis en línea con el uso de fibras ópticas

#### Desventajas

- La construcción de los modelos de calibración es bastante laboriosa
- El espectrofotómetro es comparativamente caro
- Es necesario el uso de técnicas quimiométricas avanzadas
- No se pueden analizar muestras con características físicas o químicas que no hayan estado presentes en el conjunto de calibración.

Tabla 33. Resultados del análisis por IR cercano

Material	Determinación	Muestras finales	Linealidad	R <sup>2</sup>	Exactitud	RMSECV	Error relativo
A. Líquido tensoactivo de alcohol oleocetílico etoxilado	Índice de hidroxilo	26	✓	0.996	✓	0.322 mgKOH/g	0.87%
	Índice de yodo	26	✓	0.987	✓	0.063 cg I <sub>2</sub> /g	0.74%
B. Líquido tensoactivo de cocoamidopropil betaína	Porcentaje de betaína	26	✓	0.992	✓	0.287%	0.89%
	Porcentaje de humedad	27	✓	0.994	✓	0.357%	0.89%
	Porcentaje de glicerol	28	✓	0.980	✓	0.0658%	2.28%
	Porcentaje de NaCl	30	✓	0.994	✓	0.0512%	0.95%
	Índice de amina	27	✓	0.990	✓	0.110 mgKOH/g	3%
C. Líquido tensoactivo de laurilsulfato de sodio	Porcentaje de laurilsulfato de sodio	33	✓	0.990	✓	0.164%	0.55%
		27	✓	0.993	✓	0.0071%	1.48%
	Porcentaje de alcohol laurílico	27	✓	0.997	✓	0.00211%	0.97%
	Porcentaje de NaCl	27	✓	0.991	✓	0.011%	2%
	Porcentaje de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						
D. Líquido tensoactivo de nonilfenol etoxilado	Porcentaje de sólidos	25	✓	0.994	✓	0.094%	0.13%
E. Líquido tensoactivo de dietanolamida de coco	Porcentaje de dietanolamina	20	✓	0.999	✓	0.0402%	1%
	Porcentaje de éster	19	✓	0.997	✓	0.0231%	1.9%

## 9. CONCLUSIONES

1. Las señales analíticas del espectro electromagnético en la zona del infrarrojo cercano permiten la construcción de modelos de calibración multivariable que pueden aplicarse al análisis cuantitativo de los líquidos tensoactivos de alcohol oleocetílico etoxilado, cocoamidopropil betaína, laurilsulfato de sodio, nonilfenol etoxilado y dietanolamida de coco.
2. El desarrollo de los modelos de calibración por IR cercano requiere de un arduo trabajo experimental y una inversión económica inicial considerable, pero ambos inconvenientes son altamente superados por la rapidez y bajo costo de las determinaciones analíticas posteriores, lo que hace a este nuevo método apropiado para su uso en el ámbito industrial.
3. Es indispensable observar el comportamiento de los modelos de calibración construidos en el análisis de nuevas muestras y decidir así sobre su precisión y el probable aumento del conjunto de calibración. Aunque la exactitud ha sido evaluada con un método opcional, se recomienda su determinación con muestras futuras.
4. La aplicación de la espectroscopia en IR cercano al análisis cuantitativo de los líquidos tensoactivos estudiados constituye una mejor alternativa sobre los métodos tradicionales, ya que los modelos de calibración desarrollados reducen considerablemente el trabajo, tiempo y costo de los análisis a muestras futuras.
5. El uso de la espectroscopia en IR cercano representa una mejora ecológica respecto a los métodos de análisis tradicional pues no se necesitan reactivos ni disolventes y por tanto no se genera contaminación y se ahorra energía.

---

**10. REFERENCIAS**

1. Anderson, *Practical statistics for analytical chemists*, VNR, EUA, 1987, pp. 24-26, 290, 307
2. Barrow, *Estructura de las moléculas*, Reverté, España, 1967, 138 pp.
3. Beebe et al., *Chemometrics: a practical guide*, John Wiley & Sons, EUA, 1998, 348 pp.
4. Brennan et al., *A comparison of calibration methods based on calibration data size and robustness*, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 62 (2002) 25-35
5. Chatfield, *Introduction to multivariate analysis*, Chapman and Hall, Gran Bretaña, 1989.
6. Cozzolino, *Uso de la espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo cercano en el análisis de alimentos para animales*, *Agrociencia*, 6 (2002) 25-32
7. Cross (edit.), *Anionic surfactants (analytical chemistry)*, 2ª, Marcel Dekker, EUA, 1998, pp. 36-43
8. Da Chen et al. *A background and noise elimination method for quantitative calibration of near infrared spectra*, *Analytica Chimica Acta*, 511 (2004) 37-45
9. Draper; Smith, *Applied regression analysis*, 3ª, John Wiley & Sons, EUA, 1998, pp. 79-193
10. Estienne et al., *A comparison of multivariate calibration techniques applied to experimental NIR data sets*, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 58 (2001) 195-211
11. Faber, *Uncertainty estimation for multivariate regression coefficients*, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 64 (2002) 169-179
12. Geladi; Kowalski, *Partial least squares regression: a tutorial*, *Analytica Chimica Acta*, 185 (1986) 1-17
13. George, *Infrared spectroscopy*, John Wiley & Sons, Gran Bretaña, 1987, pp. 1-67
14. Haaland, D.; Melgaard, D., *New augmented classical least squares methods for improved quantitative spectral analysis*, *Vibrational Spectroscopy*, 29 (2002) 171-175
15. Haaland, D.; Thomas, E.; *Partial least squares methods for spectral analyses. Relation to other quantitative calibrations methods*, *Analytical Chemistry*, 60 (1988) 1193-1202
16. *Handbook of near infrared analysis*, 2ª, Marcel Dekker, EUA, 2001, pp. 1-9,659-701

17. Harbeck, *Application of near infrared spectroscopy in the sugar industry for the detection of betaine*, *Analytica Chimica Acta*, 501 (2004) 249-253
18. Kennard; Stone, *Computer aided design of experiments*, *Technometrics*, 11 (1969) 137-148
19. Kolman, *Álgebra lineal*, 6ª, Pearson, México, 1999, 608 pp.
20. Larrechi; Callao, *Strategy for introducing NIR spectroscopy and multivariate calibration techniques in industry*, *Trends in Analytical Chemistry*, 22 (2003) 634-640
21. Macho et al. *Outlier detection in the ethylene content determination in propylene copolymer by near infrared spectroscopy and multivariate calibration*, *Applied spectroscopy*, 55 (2001) 1532-1536
22. Macho et al., *Monitoring ethylene content in heterophasic copolymers by near-infrared spectroscopy. Standardization of the calibration model*, *Analytica Chimica Acta*, 445 (2001) 213-220
23. Macho; Larrechi, *Near infrared spectroscopy and multivariate calibration for the quantitative determination of certain properties in the petrochemical industry*, *Trends in Analytical Chemistry*, 21 (2002) 799-806
24. MacLeod, *Moisture determination using Karl Fischer titrations*, *Analytical Chemistry*, 63 (1991) 557A-566A
25. Mark, et al., *Validation of a near-infrared transmission spectroscopic procedure*, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 28 (2002) 251-260
26. Mark; Workman, *Linearity in calibration: the importance of non-linearity*, *Spectroscopy*, 20 (2005) 56-59
27. Massart et al., *Handbook of chemometrics and qualimetrics*, parte A, Elsevier science, Holanda, 1997, pp. 171-230, 351-354
28. Massart; Vandegiste, *Chemometrics: a textbook*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
29. Martens, Harald; Næs, Tormod, *Multivariate calibration*, John Wiley & Sons, Gran Bretaña, 1989, 419 pp.
30. Método E1655-00, *Standard practices for infrared multivariate quantitative analysis*, *Annual Book of ASTM Standards v. 3.06*, EUA, 2003

31. Miller, *Estadística y quimiometría para química analítica*, 4ª, Prentice Hall, España, 2002, pp. 43-52
32. *OPUS Quant Manual*, Bruker Optik GmbH, 2003
33. Osborne et al., *Practical NIR spectroscopy with applications in food and beverage analysis*, 2ª, Longman Scientific & Technical, Inglaterra, 1993, 227 pp.
34. Pasquini, *Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications*, J. Braz. Chem. Soc., 14 (2003) 198-219
35. Pou Saboya, *Development and validation of a near infrared method for the analytical control of a pharmaceutical preparation in three steps of the manufacturing process*, Fresenius J. Anal. Chem., 368 (2000) 534-539
36. Romero, *Desarrollo de nuevas metodologías analíticas en el control de calidad de la industria farmacéutica*, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Barcelona, España, 2001
37. Siesler et al. (comp.) *Near Infrared Spectroscopy*, Wiley VCH, Alemania, 2002, 348 pp.
38. Smith, *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*, CRC Press, EUA, 1996, pp. 1-53
39. Vega Vilca, *Generalizaciones de mínimos cuadrados parciales con aplicación en clasificación supervisada*, Tesis doctoral, Universidad de Puerto Rico, 2004, 105 pp.
40. Van der Voet, *Comparing the predictive accuracy of models using a simple randomization test*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 25 (1994) 313-323
41. Wittcoff, Reuben, *Productos químicos orgánicos industriales*, v.2, Limusa, México, 1999, pp. 207-236
42. Wold, Svante, *Chemometrics; what do we mean with it, and what do we want from it?* Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 30 (1995) 109-115

## APÉNDICE A

Preparación y estandarización de las disoluciones empleadas en los métodos de referencia.

### ❖ Ácido clorhídrico

#### Reactivos

Ácido clorhídrico R.A, carbonato de sodio R.A, indicador acuoso de anaranjado de metilo al 0.1%, agua destilada

#### Procedimiento

1. En un matraz aforado de 1 L adicionar aproximadamente 400 mL de agua destilada
2. Adicionar la cantidad de ácido clorhídrico concentrado de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$V = \frac{36.46 \times N}{\rho \times P}$$

Donde:

V= Mililitros de ácido clorhídrico concentrado requeridos para un litro de disolución

36.46= Peso equivalente del ácido clorhídrico

N= Normalidad deseada

$\rho$ = Gravedad específica del ácido clorhídrico R.A.

P= Pureza del reactivo, en p/p (marcada en etiqueta)

3. Aforar a 1 L con agua destilada

Titulación:

- A. Pesar la cantidad de carbonato de sodio anhidro (previamente secado durante 3 horas a 100-110 C) de acuerdo a la tabla siguiente:

Disolución	g de $\text{Na}_2\text{CO}_3$
HCl 2 N	3-4
HCl 0.5 N	0.75-1.25

Disolución	g de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
HCl 0.2 N	0.30-0.50
HCl 0.1 N	0.15-0.25

B. Disolver el carbonato en 25-50 mL de agua destilada.

C. Agregar 3 gotas de anaranjado de metilo y titular bajo agitación con la disolución de HCl cuya normalidad se desea conocer. Realizar 2 repeticiones.

VIRE: De amarillo a canela

Cálculos

$$N = \frac{W \times P}{V \times 0.053}$$

Donde:

N= Normalidad de la disolución valorada

W= Peso del Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, en g

P= Pureza del Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> R.A., en p/p

V= Volumen gastado de la disolución de HCl, en mL

0.053= Peso miliequivalente del Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

D. Con los valores obtenidos calcular un promedio, la desviación estándar y la desviación estándar relativa. Ésta no debe ser mayor al 1%, de lo contrario repetir el procedimiento.

#### ❖ Ácido perclórico 0.1 N en dioxano

Reactivos

Ácido perclórico R.A, dioxano R.A, biftalato de potasio R.A, ácido acético R.A.

Disoluciones amortiguadoras de pH 4, 7 y 10

Procedimiento

1. En un matraz aforado de 1 L colocar aproximadamente 500 mL de dioxano
2. Adicionar 9 mL de ácido perclórico R.A.
3. Agitar suavemente la disolución y aforar con dioxano

### Titulación:

A. Pesar en tres vasos de precipitados 0.8 g de biftalato de potasio R.A. previamente secado durante 3 horas a 110 C.

B. Adicionar a cada vaso 80 mL de ácido acético R.A. y disolver calentando ligeramente si es necesario.

C. Titular en titulador automático (previamente calibrado con disoluciones amortiguadoras) con la disolución de ácido perclórico ~0.1 N hasta el primer punto de equivalencia. La programación del titulador automático es:

-Velocidad de titulación: 2.0 mL/min

-Alto en punto de equivalencia: 1

### Cálculos

$$N = \frac{W \times P}{V \times 0.20423}$$

Donde:

N= Normalidad de la disolución valorada

W= Peso del  $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$ , en g

P= Pureza del  $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$  R.A., en p/p

V= Volumen gastado de la disolución de  $\text{HClO}_4$ , en mL

0.20423= Peso miliequivalente del  $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$

D. Con los tres valores obtenidos calcular un promedio, la desviación estándar y la desviación estándar relativa. Ésta no debe ser mayor al 2%, de lo contrario repetir el procedimiento.

### ❖ Hidróxido de sodio

#### Reactivos

Hidróxido de sodio R.A, biftalato de potasio R.A, indicador acuoso de fenolftaleína al 0.5% en etanol-agua 1:1, agua destilada

## Procedimiento

1. En un vaso de precipitados pesar la cantidad de hidróxido de sodio R.A de acuerdo a la siguiente tabla:

Disolución	g de NaOH R.A.	g de biftalato potásico
NaOH 1 N	40.00	4-5
NaOH 0.5 N	20.00	1.5-2.00
NaOH 0.1 N	4.00	0.35-0.45

2. Disolver en agua destilada y traspasar a un matraz aforado de 1 L. Aforar.

Titulación:

A. En un matraz Erlenmeyer pesar la cantidad de biftalato potásico (previamente secado durante 3 horas a 100-110 C) señalada en la tabla anterior.

B. Disolver en 25-50 mL de agua destilada.

C. Agregar 3 gotas de fenolftaleína y titular bajo agitación con la disolución de NaOH cuya normalidad se desea conocer. Realizar 2 repeticiones.

VIRE: De incoloro a rosa

Cálculos

$$N = \frac{W \times P}{V \times 0.20423}$$

Donde:

N= Normalidad de la disolución valorada

W= Peso del  $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$  R.A., en g

P= Pureza del  $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$  R.A., en p/p

V= Volumen gastado de la disolución de NaOH, en mL

0.20423= Peso miliequivalente del  $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$

D. Con los valores obtenidos calcular un promedio, la desviación estándar y la desviación estándar relativa. Ésta no debe ser mayor al 1%, de lo contrario repetir el procedimiento.

## ❖ Nitrato de plata 0.1 N

### Reactivos

Nitrato de plata R.A, cloruro de sodio R.A, disolución acuosa de cromato de potasio al 10%, disolución acuosa de ácido nítrico al 3%, disolución acuosa de hidróxido de amonio al 3%, agua destilada

### Procedimiento

1. Pesar 17 g de nitrato de plata R.A.
2. Disolver en 500 mL de agua destilada y aforar a 1 L. Almacenar la disolución en frasco ámbar.

### Titulación:

- A. Pesar 0.1 a 0.2 g de cloruro de sodio previamente secado durante una hora a 100-110 C en un vaso de precipitados de 250 mL.
- B. Disolver en 50 mL de agua destilada y añadir 3 mL de cromato de potasio al 10%.
- C. Ajustar el pH entre 6.5 y 7 con hidróxido de amonio o ácido nítrico diluidos, según sea necesario, usando un pHmetro.
- D. Titular bajo agitación con la disolución de nitrato de plata cuya normalidad se desea conocer. Realizar 2 repeticiones.

VIRE: De amarillo a anaranjado (por precipitación del cromato de plata)

### Cálculos

$$N = \frac{W \times P}{V \times 0.0585}$$

Donde:

N= Normalidad de la disolución valorada

W= Peso del NaCl R.A., en g

P= Pureza del NaCl R.A., en p/p

V= Volumen gastado de la disolución de AgNO<sub>3</sub>, en mL

0.0585= Peso miliequivalente del NaCl

D. Con los valores obtenidos calcular un promedio, la desviación estándar y la desviación estándar relativa. Ésta no debe ser mayor al 1%, de lo contrario repetir el procedimiento.

#### ❖ Tiosulfato de sodio

##### Reactivos

Tiosulfato de sodio R.A, carbonato de sodio anhidro R.A, dicromato de potasio R.A, ácido clorhídrico R.A, yoduro de potasio al 10%, almidón al 1% en agua, agua destilada

##### Procedimiento

1. Pesar en un vaso de precipitados de 500 mL la cantidad de tiosulfato sódico indicada en la tabla siguiente y disolver en 400 mL de agua destilada.

Disolución	g de tiosulfato R.A.
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 N	25
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.01 N	2.5

2. Agregar 0.11 g de carbonato de sodio anhidro, traspasar a un matraz volumétrico y aforar a 1 L con agua destilada.

3. Dejar reposar la disolución 24 h antes de valorarla.

##### Titulación:

A. Pulverizar aproximadamente 5 g de dicromato de potasio R.A. y secarlos en una estufa a 120 C sobre un pesafiltros por 3 h y enfriar en desecador.

B. Pesar en un matraz Erlenmeyer de 250 mL, 0.2 g de dicromato potásico seco para valorar la disolución 0.1 N y 0.02 g para la disolución 0.01 N.

C. Disolver en 50 mL de agua destilada.

D. Agregar 10 mL de ácido clorhídrico concentrado y dejar reposar 5 minutos.

E. Agregar 10 mL de disolución de yoduro de potasio al 10%.

C. Titular bajo agitación con la disolución de tiosulfato de sodio hasta la aparición de un color amarillo, luego agregar 1 mL de disolución acuosa de almidón como indicador y continuar la titulación hasta la aparición de una coloración verde. Realizar 2 repeticiones.

VIRE: De azul oscuro a verde

NOTA: El punto final de la titulación está indicado por la decoloración del almidón, pero se presenta la interferencia del color verde característico de las sales de cromo, por lo que se debe tener cuidado de llegar sólo al primer tono verde que aparezca al decolorarse el almidón.

Cálculos

$$N = \frac{W \times P}{V \times 0.049}$$

Donde:

N= Normalidad de la disolución valorada

W= Peso del  $K_2Cr_2O_7$  R.A., en g

P= Pureza del  $K_2Cr_2O_7$  R.A., en p/p

V= Volumen gastado de la disolución de  $Na_2S_2O_3$ , en mL

0.049= Peso miliequivalente del  $K_2Cr_2O_7$

D. Con los valores obtenidos calcular un promedio, la desviación estándar y la desviación estándar relativa. Ésta no debe ser mayor al 1%, de lo contrario repetir el procedimiento.

❖ **Acetato-cloruro de plomo 0.025 N, Factor= 1**

Reactivos

Cloruro de plomo R.A, acetato de plomo trihidrato R.A, sulfato de potasio R.A, acetona R.A, disolución de ditizona en acetona al 0.1%, disolución acuosa de ácido clorhídrico al 3%, agua destilada

## Procedimiento

### Preparación del acetato-cloruro de plomo

1. Pesar exactamente 8.06 g de cloruro de plomo R.A. y transferirlos a un vaso de precipitados de 1 L y adicionar 700 mL de agua destilada caliente, agitar hasta disolución completa.
2. Pesar 7.88 g de acetato de plomo trihidrato R.A. y disolver en 200 mL de agua destilada, agregar 2 mL de ácido acético R.A.
3. En un matraz aforado de 2 L mezclar las dos disoluciones y aforar con agua destilada.

### Preparación del valorante (sulfato de potasio 0.025 N)

1. Pesar de 10 g de sulfato de potasio R.A. durante 3 h a 110 C y enfriar en desecador.
2. Pesar exactamente 4.356 g de sulfato de potasio seco, transferirlos a un matraz aforado de 1 L y aforar con agua destilada.

### Valoración del acetato-cloruro de plomo

- A. Pipetear 10 mL de la disolución de sulfato de potasio 0.025 N en un vaso de precipitados de 250 mL.
- B. Agregar 15 mL de agua destilada y 70 mL de acetona R.A.
- C. Agregar de 7 a 9 gotas de ditizona al 0.1% en acetona. La disolución resultante debe presentar una coloración anaranjada.
- D. Ajustar el pH de la disolución a 2.7 usando el ácido clorhídrico diluido y un pHmetro previamente calibrado. La disolución adquirirá un color verde azulado.
- E. Titular con la disolución de acetato-cloruro de plomo cuyo factor se desea conocer.

VIRE: De verde azulado a gris con tonalidad rojiza

### Cálculos

El factor se calcula de la siguiente forma:

$$\text{Factor} = \frac{\text{Volumen de disolución de sulfato de potasio 0.025 N, mL}}{\text{Volumen de disolución acetato-cloruro de plomo, mL}}$$

- F. Con los valores obtenidos calcular un promedio, la desviación estándar y la desviación estándar relativa. Ésta no debe ser mayor al 2%, de lo contrario repetir el procedimiento.

## ❖ Cloruro de benzalconio 0.004 M

La disolución se emplea en la determinación del porcentaje de laurilsulfato de sodio. El cloruro de benzalconio es una sustancia catiónica que actúa como secuestrante del azul de metileno en las titulaciones en que se utiliza. Su fórmula molecular es  $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2RCl$ , donde el grupo R puede ser desde  $C_8H_{17}$  hasta  $C_{18}H_{37}$ , y tiene un peso molecular promedio de 365 g/mol. En su estandarización se utiliza un sulfato de alcohol graso (*Fatty alcohol sulfate*, FAS por su acrónimo en inglés) y un equipo especial que permite la agitación y la adición de titulante en el transcurso de la valoración a la vez que permite distinguir las dos fases que se forman y su coloración correspondiente al usar azul de metileno.

### Reactivos

Cloruro de benzalconio R.A, cloroformo R.A, laurilsulfato de sodio R.A, agua destilada. Indicador azul de metileno: en un matraz aforado de 1 L agregar 250 mL de agua destilada y 15 mL de ácido sulfúrico R.A, enfriar y adicionar 50 g de sulfato de sodio anhidro y 0.03 g de azul de metileno; disolver con agitación y aforar con agua destilada.

### Procedimiento

#### 1. Disolución de cloruro de benzalconio 0.004 M

1.1. Pesar lo más exacto posible 1.45 g de cloruro de benzalconio R.A. en un matraz volumétrico de 1 L.

1.2. Agregar 500 mL de agua destilada y disolver con agitación. Aforar .

#### 2. Disolución de laurilsulfato de sodio 0.004 M

2.1. Pesar en un vaso de precipitados la cantidad equivalente a 1.1535 g de laurilsulfato de sodio corregida por la pureza del reactivo.

2.2. Disolver el reactivo en agua destilada y transferirlo a un matraz aforado de 1 L, aforar.

3. Adicionar 35 mL de la disolución de azul de metileno y 25 mL de cloroformo en un aparato de vidrio especial para FAS.

4. Adicionar con pipeta volumétrica 10 mL de disolución de laurilsulfato de sodio.

5. Titular con la disolución de cloruro de benzalconio, agitando durante 30 s después de cada adición.

6. Dejar que las fases se separen y observar el color azul. Al principio sólo la fase orgánica es azul, pero al ir agregando cloruro de benzalconio ambas fases se tornan visualmente idénticas en coloración, lo que indica que se ha llegado al punto final de la valoración.

7. Realizar 3 repeticiones de los pasos 3-6 y obtener el promedio del volumen gastado, mismo que no deberá variar por más de 0.04 mL en cada titulación, de lo contrario repetir el procedimiento.

#### Cálculos

El factor de la disolución de cloruro de benzalconio, que se utiliza en cálculos subsecuentes de las valoraciones con este surfactante, es la relación de molaridades entre el cloruro de benzalconio y el laurilsulfato de sodio:

$$\text{Factor} = \frac{[0.004\text{M}(10\text{mL})]/V}{0.004\text{M}} = \frac{10}{V}$$

Donde:

0.004= Molaridad del laurilsulfato de sodio

10 mL= Alícuota de la disolución de laurilsulfato de sodio

V= Volumen gastado de la disolución de cloruro de benzalconio

## APÉNDICE B

Cálculos de linealidad.

Material A.

### Índice de hidroxilo

Predicción	Residual	Signo	(Residual) <sup>2</sup>	(Residual <sub>i</sub> -Residual <sub>i-1</sub> ) <sup>2</sup>
34.389573	-0.039573	-	0.001566	---
34.748154	0.021846	+	0.000477	0.003772
35.266104	0.093896	+	0.008816	0.005191
35.365710	-0.045710	-	0.002089	0.019490
35.365710	-0.005710	-	3.26E-05	0.001600
35.425474	0.004526	+	2.05E-05	0.000105
35.445395	0.124605	+	0.015526	0.014419
35.574882	-0.184882	-	0.034181	0.095783
35.943424	0.096576	+	0.009327	0.079219
36.192439	-0.052439	-	0.002750	0.022205
36.361769	-0.131769	-	0.017363	0.006293
36.371729	0.078271	+	0.006126	0.044117
36.381690	0.008310	+	6.91E-05	0.004894
36.690468	0.099532	+	0.009907	0.008321
36.770153	-0.020153	-	0.000406	0.014324
36.800034	-0.140034	-	0.019610	0.014372
37.029128	-0.019128	-	0.000366	0.014618
37.118773	0.061227	+	0.003749	0.006457
37.387709	0.022291	+	0.000497	0.001516
37.397670	0.032330	+	0.001045	0.000101
37.686527	0.013473	+	0.000182	0.000356
38.284162	0.015838	+	0.000251	5.59E-06
38.672625	-0.022625	-	0.000512	0.001479
38.742349	-0.012349	-	0.000152	0.000106
39.499353	0.140647	+	0.019782	0.023408
39.588998	-0.138998	-	0.019321	0.078201
Rachas = 13 n <sub>1</sub> = 12(-) n <sub>2</sub> = 14(+)			Σ 0.174123	0.460353
				d = 2.64

### Índice de yodo

Predicción	Residual	Signo	(Residual) <sup>2</sup>	(Residual <sub>i</sub> -Residual <sub>i-1</sub> ) <sup>2</sup>
8.005144	-0.008144	-	6.63E-05	---
8.015018	0.008982	+	8.07E-05	0.000293
8.034766	-0.007766	-	6.03E-05	0.000280
8.123630	0.024370	+	0.000594	0.001033

Predicción	Residual	Signo	(Residual) <sup>2</sup>	(Residual-Residual <sub>i-1</sub> ) <sup>2</sup>
8.143378	-0.059378	-	0.003526	0.007014
8.182873	-0.001873	-	3.51E-06	0.003307
8.202620	0.013380	+	0.000179	0.000233
8.261863	0.031137	+	0.000969	0.000315
8.271737	0.066263	+	0.004391	0.001234
8.271737	0.014263	+	0.000203	0.002704
8.281611	0.018389	+	0.000338	0.000017
8.340854	-0.012854	-	0.000165	0.000976
8.370475	0.003525	+	1.24E-05	0.000268
8.400097	-0.052097	-	0.002714	0.003094
8.439592	-0.030592	-	0.000936	0.000462
8.488961	0.004039	+	1.63E-05	0.001199
8.508709	-0.043709	-	0.001910	0.002280
8.577825	-0.024825	-	0.000616	0.000357
8.637068	-0.018068	-	0.000326	0.000045
8.646942	0.011058	+	0.000122	0.000848
8.676564	0.012436	+	0.000155	1.9E-06
8.686437	-0.007437	-	5.53E-05	0.000395
8.686437	0.004563	+	2.08E-05	0.000144
8.696311	0.040689	+	0.001656	0.001305
8.745680	0.020320	+	0.000413	0.000415
8.824671	-0.006671	-	4.45E-05	0.000728
			Σ	0.019574
Rachas=15    n <sub>1</sub> = 12(-)    n <sub>2</sub> = 14(+)				0.028949
				d= 1.47

## Material B

### Porcentaje de betaína

Predicción	Residual	Signo	(Residual) <sup>2</sup>	(Residual-Residual <sub>i-1</sub> ) <sup>2</sup>
28.562174	0.077826	+	0.006057	---
28.929259	0.000741	+	5.48E-07	0.005942
29.286424	0.053576	+	0.002870	0.002792
29.603903	-0.043903	-	0.001927	0.009502
29.683273	-0.193273	-	0.037354	0.022311
29.703115	0.076885	+	0.005911	0.072985
29.792406	0.127594	+	0.016280	0.002571
30.139649	-0.019649	-	0.000386	0.021680
30.139649	0.310351	+	0.096318	0.108900
30.338074	-0.008074	-	6.52E-05	0.101394
30.675395	0.064605	+	0.004174	0.005282
30.834135	-0.044135	-	0.001948	0.011824
31.012717	-0.332717	-	0.110701	0.083280
31.082166	-0.092166	-	0.008495	0.057865

Predicción	Residual	Signo	(Residual) <sup>2</sup>	(Residual <sub>i</sub> -Residual <sub>i-1</sub> ) <sup>2</sup>
31.250827	-0.310827	-	0.096613	0.047813
31.379803	0.000197	+	3.9E-08	0.096736
31.389724	0.120276	+	0.014466	0.014419
31.617912	0.202088	+	0.040840	0.006693
31.975076	0.094924	+	0.009011	0.011484
32.044525	-0.144525	-	0.020887	0.057336
32.094131	0.025869	+	0.000669	0.029034
32.828302	0.031698	+	0.001005	3.4E-05
33.205308	0.094692	+	0.008966	0.003968
33.423575	-0.253575	-	0.064300	0.121290
34.881996	-0.051996	-	0.002704	0.040634
35.576482	0.213518	+	0.045590	0.070498
			Σ 1.006268	1.006268
Rachas=13    n <sub>1</sub> = 11(-)    n <sub>2</sub> = 15(+)			d = 1.68	

Porcentaje de sólidos

Predicción	Residual	Signo	(Residual) <sup>2</sup>	(Residual <sub>i</sub> -Residual <sub>i-1</sub> ) <sup>2</sup>
35.929475	0.130525	+	0.017037	---
36.056921	0.173079	+	0.029957	0.001811
36.187251	0.162749	+	0.026487	0.000107
36.477062	-0.247062	-	0.06104	0.167945
36.524618	-0.174618	-	0.030491	0.005248
36.930731	-0.270731	-	0.073295	0.009238
36.968239	-0.008239	-	6.79E-05	0.068902
36.974805	-0.014805	-	0.000219	4.31E-05
37.026141	-0.116141	-	0.013489	0.010269
37.092600	0.077400	+	0.005991	0.037458
37.131599	0.198401	+	0.039363	0.014641
37.363508	-0.103508	-	0.010714	0.091149
37.539504	-0.059504	-	0.003541	0.001936
37.570942	-0.070942	-	0.005033	0.000131
37.765244	0.204756	+	0.041925	0.07601
37.920745	-0.160745	-	0.025839	0.133591
38.157827	0.062173	+	0.003865	0.049692
38.178322	0.071678	+	0.005138	9.04E-05
38.214237	0.055763	+	0.00311	0.000253
38.307657	-0.037657	-	0.001418	0.008727
38.539367	0.060633	+	0.003676	0.009661
38.964284	-0.034284	-	0.001175	0.009009
39.760194	0.079806	+	0.006369	0.013016
40.088508	0.081492	+	0.006641	2.85E-06
40.377025	0.032975	+	0.001087	0.002354

Predicción	Residual	Signo	(Residual) <sup>2</sup>	(Residual <sub>i</sub> -Residual <sub>i-1</sub> ) <sup>2</sup>
40.784930	-0.044930	-	0.002019	0.006069
44.028267	-0.048267	-	0.00233	1.11E-05
			Σ 0.421316	0.717366
Rachas= 12 n <sub>1</sub> =13 (+) n <sub>2</sub> =14 (-)				d = 1.70

Porcentaje de glicerol

Predicción	Residual	Signo	(Residual) <sup>2</sup>	(Residual <sub>i</sub> -Residual <sub>i-1</sub> ) <sup>2</sup>
2.484311	0.030689	+	0.000942	---
2.513725	0.026275	+	0.000690	1.95E-05
2.533334	-0.002334	-	5.45E-06	0.000818
2.543139	-0.022139	-	0.000490	0.000392
2.552944	-0.014944	-	0.000223	5.18E-05
2.562748	0.029252	+	0.000856	0.001953
2.562748	-0.016748	-	0.000281	0.002116
2.572553	0.007447	+	5.55E-05	0.000585
2.572553	-0.021553	-	0.000465	0.000841
2.582358	-0.023358	-	0.000546	3.26E-06
2.592162	0.042838	+	0.001835	0.004382
2.592162	-0.018162	-	0.000330	0.003721
2.611772	-0.054772	-	0.003000	0.001340
2.641186	0.037814	+	0.001430	0.008572
2.650991	0.009009	+	8.12E-05	0.000830
2.650991	-0.029991	-	0.000899	0.001521
2.709819	-0.010819	-	0.000117	0.000368
2.719623	-0.010623	-	0.000113	3.81E-08
2.729428	0.027572	+	0.000760	0.001459
2.749037	-0.003037	-	9.23E-06	0.000937
2.758842	-0.035842	-	0.001285	0.001076
2.778451	0.028549	+	0.000815	0.004146
2.798061	0.029939	+	0.000896	1.93E-06
2.827475	0.012525	+	0.000157	0.000303
2.984350	-0.028350	-	0.000804	0.001671
3.013764	-0.025764	-	0.000664	6.69E-06
3.052982	0.037018	+	0.001370	0.003941
3.278490	-0.000490	-	2.4E-07	0.001407
			Σ 0.019118	0.042463
Rachas= 16 n <sub>1</sub> = 12(+) n <sub>2</sub> = 16 (-)				d = 2.22

Porcentaje de NaCl

Predicción	Residual	Signo	(Residual) <sup>2</sup>	(Residual <sub>i</sub> -Residual <sub>i-1</sub> ) <sup>2</sup>
4.930840	-0.005840	-	3.41E-05	---
5.279018	-0.017018	-	0.000290	0.000125

Predicción	Residual	Signo	(Residual) <sup>2</sup>	(Residual <sub>i</sub> -Residual <sub>i-1</sub> ) <sup>2</sup>
5.099955	-0.014955	-	0.000224	4.26E-06
5.279018	0.005982	+	3.58E-05	0.000438
5.428237	0.048763	+	0.002378	0.001830
6.035062	0.009938	+	9.88E-05	0.001507
4.861205	0.013795	+	0.000190	1.49E-05
5.020372	-0.027372	-	0.000749	0.001695
4.831361	0.035639	+	0.001270	0.003970
5.040268	0.029732	+	0.000884	3.49E-05
5.169591	-0.017591	-	0.000309	0.002239
4.950736	0.003264	+	1.07E-05	0.000435
5.119851	-0.025851	-	0.000668	0.000848
5.209383	-0.022383	-	0.000501	1.2E-05
5.020372	0.004628	+	2.14E-05	0.000730
5.010424	0.016576	+	0.000275	0.000143
5.786363	0.001637	+	2.68E-06	0.000223
4.801517	0.030483	+	0.000929	0.000832
5.060163	0.006837	+	4.67E-05	0.000559
4.891048	-0.004048	-	1.64E-05	0.000118
4.980580	0.016420	+	0.000270	0.000419
5.060163	-0.014163	-	0.000201	0.000935
4.940788	-0.008788	-	7.72E-05	2.89E-05
5.030320	-0.019320	-	0.000373	0.000111
4.731881	0.007119	+	5.07E-05	0.000699
5.249174	-0.030174	-	0.000910	0.001391
4.950736	-0.014736	-	0.000217	0.000238
4.731881	-0.015881	-	0.000252	1.31E-06
5.000476	-0.003476	-	1.21E-05	0.000154
5.050216	0.010784	+	0.000116	0.000203
Rachas=14 n <sub>1</sub> =15(+) n <sub>2</sub> =15(-)			Σ 0.011414	0.019940
				d = 1.74

### Índice de amuna

Predicción	Residual	Signo	(Residual) <sup>2</sup>	(Residual <sub>i</sub> -Residual <sub>i-1</sub> ) <sup>2</sup>
1.881969	0.066031	+	0.004360	---
2.386877	-0.096877	-	0.009385	0.026539
2.446278	-0.009278	-	8.61E-05	0.007674
2.901685	0.078315	+	0.006133	0.007672
2.961086	-0.084086	-	0.007070	0.026374
3.109589	0.146411	+	0.021436	0.053129
3.267991	0.027009	+	0.000729	0.014257
3.287791	0.039209	+	0.001537	0.000149
3.634297	-0.154297	-	0.023808	0.037444

Predicción	Residual	Signo	(Residual) <sup>2</sup>	(Residual <sub>i</sub> -Residual <sub>i-1</sub> ) <sup>2</sup>
3.802600	0.171400	+	0.029378	0.106079
3.862001	0.004999	+	2.5E-05	0.027689
3.911501	-0.126501	-	0.016003	0.017292
4.069904	-0.075904	-	0.005761	0.002560
4.208506	0.027494	+	0.000756	0.010691
4.208506	-0.158506	-	0.025124	0.034596
4.406509	-0.037509	-	0.001407	0.014640
4.495611	0.146389	+	0.021430	0.033819
4.693614	-0.102614	-	0.010530	0.062003
4.881717	-0.081717	-	0.006678	0.000437
4.931218	-0.066218	-	0.004385	0.000240
4.960918	0.099082	+	0.009817	0.027324
4.970818	0.113182	+	0.012810	0.000199
5.139121	0.141879	+	0.020130	0.000824
5.188622	-0.119622	-	0.014309	0.068383
5.317324	0.020676	+	0.000428	0.019684
5.347024	0.090976	+	0.008277	0.004942
5.356924	-0.059924	-	0.003591	0.022771
			Σ	0.265383
Rachas=16 n <sub>1</sub> =13(-) n <sub>2</sub> =14(+)				d = 2.36

## Material C

### Porcentaje de laurilsulfato de sodio

Predicción	Residual	Signo	(Residual) <sup>2</sup>	(Residual <sub>i</sub> -Residual <sub>i-1</sub> ) <sup>2</sup>
26.564817	-0.034817	-	0.001212	---
27.760479	-0.130479	-	0.017025	0.009151
27.928785	0.161215	+	0.025990	0.085086
28.047588	0.072412	+	0.005243	0.007886
28.671309	-0.021309	-	0.000454	0.008783
29.224043	0.175957	+	0.030961	0.038914
29.278594	0.011406	+	0.000130	0.027077
29.516994	-0.056994	-	0.003248	0.004679
29.531943	-0.081943	-	0.006715	0.000622
29.567783	-0.057783	-	0.003339	0.000584
29.695101	0.074899	+	0.005610	0.017604
29.705991	-0.035991	-	0.001295	0.012297
29.771036	-0.071036	-	0.005046	0.001228
29.821429	0.098571	+	0.009716	0.028767
29.854199	-0.224199	-	0.050265	0.104181
29.860238	0.169762	+	0.028819	0.155205

Predicción	Residual	Signo	(Residual) <sup>2</sup>	(Residual-Residual <sub>i-1</sub> ) <sup>2</sup>
29.865287	0.094713	+	0.008971	0.005632
29.868950	0.091050	+	0.008290	1.34E-05
30.033989	-0.073989	-	0.005474	0.027238
30.040424	-0.010424	-	0.000109	0.004040
30.091905	0.088095	+	0.007761	0.009706
30.101707	-0.011707	-	0.000137	0.009960
30.195958	-0.085958	-	0.007389	0.005513
30.273081	-0.163081	-	0.026596	0.005948
30.330206	0.159794	+	0.025534	0.104248
30.341493	0.068507	+	0.004693	0.008333
30.484354	-0.154354	-	0.023825	0.049667
30.625830	-0.115830	-	0.013417	0.001484
30.628899	-0.068899	-	0.004747	0.002203
30.654046	-0.054046	-	0.002921	0.000221
30.674143	-0.014143	-	0.000200	0.001592
31.631504	0.188496	+	0.035531	0.041063
32.277896	0.012104	+	0.000147	0.031114
			Σ 0.370809	0.810040
Rachas= 16 n <sub>1</sub> = 14 (+) n <sub>2</sub> = 19 (-)				d = 2.18

Porcentaje de alcohol laurílico

Predicción	Residual	Signo	(Residual) <sup>2</sup>	(Residual-Residual <sub>i-1</sub> ) <sup>2</sup>
0.223545	-0.013245	-	0.000175	---
0.229503	-0.001303	-	1.7E-06	0.000143
0.260288	-0.004388	-	1.93E-05	9.52E-06
0.290080	0.005020	+	2.52E-05	8.85E-05
0.309942	0.016058	+	0.000258	0.000122
0.322851	0.020749	+	0.000431	2.2E-05
0.327817	0.013083	+	0.000171	5.88E-05
0.363567	0.001133	+	1.28E-06	0.000143
0.377470	0.005530	+	3.06E-05	1.93E-05
0.383429	-0.011129	-	0.000124	0.000278
0.407262	-0.010662	-	0.000114	2.18E-07
0.407262	0.008938	+	7.99E-05	0.000384
0.425137	-0.027937	-	0.000780	0.001360
0.430103	0.003497	+	1.22E-05	0.000988
0.436061	-0.016261	-	0.000264	0.000390
0.467839	0.004361	+	1.9E-05	0.000425
0.475784	0.003616	+	1.31E-05	5.54E-07
0.494652	-0.002252	-	5.07E-06	3.44E-05
0.520472	0.002728	+	7.44E-06	2.48E-05
0.535368	0.005832	+	3.4E-05	9.63E-06

Predicción	Residual	Sigr.o	(Residual) <sup>2</sup>	(Residual-Residual <sub>i-1</sub> ) <sup>2</sup>
0.537354	-0.007954	-	6.33E-05	0.000190
0.542319	0.006281	+	3.94E-05	0.000203
0.578070	-0.002870	-	8.24E-06	8.37E-05
0.599917	-0.004517	-	2.04E-05	2.71E-06
0.655529	-0.018929	-	0.000358	0.000208
0.676383	0.011717	+	0.000137	0.000939
0.731995	0.012905	+	0.000167	1.41E-06
Rachas= 14 n <sub>1</sub> = 12(-) n <sub>2</sub> = 15 (+)			Σ 0.00336	0.006128
				d = 1.82

Porcentaje de NaCl

Predicción	Residual	Signo	(Residual) <sup>2</sup>	(Residual-Residual <sub>i-1</sub> ) <sup>2</sup>
0.154138	0.000662	+	4.38E-07	---
0.165111	-0.001511	-	2.28E-06	4.72E-06
0.176085	-0.002385	-	5.69E-06	7.62E-07
0.179077	0.001423	+	2.02E-06	1.45E-05
0.180075	0.003025	+	9.15E-06	2.57E-06
0.180075	0.001225	+	1.5E-06	3.24E-06
0.180075	-0.000875	-	7.65E-07	4.41E-06
0.181072	-0.002572	-	6.62E-06	2.88E-06
0.192046	0.000254	+	6.47E-08	7.99E-06
0.196036	-0.000136	-	1.85E-08	1.52E-07
0.196036	0.001064	+	1.13E-06	1.44E-06
0.197033	-0.000333	-	1.11E-07	1.95E-06
0.200026	-0.000826	-	6.83E-07	2.43E-07
0.203019	0.001081	+	1.17E-06	3.64E-06
0.205014	-0.000314	-	9.86E-08	1.95E-06
0.214990	0.001410	+	1.99E-06	2.97E-06
0.218980	0.001420	+	2.02E-06	9.49E-11
0.222970	0.000430	+	1.85E-07	9.81E-07
0.229953	-0.002653	-	7.04E-06	9.5E-06
0.235938	0.001362	+	1.85E-06	1.61E-05
0.239929	0.000871	+	7.59E-07	2.4E-07
0.241924	0.001076	+	1.16E-06	4.2E-08
0.246912	-0.002712	-	7.35E-06	1.43E-05
0.249904	0.000096	+	9.14E-09	7.88E-06
0.254892	-0.001392	-	1.94E-06	2.21E-06
0.267861	-0.002961	-	8.76E-06	2.46E-06
0.280829	0.003271	+	1.07E-05	3.88E-05
Rachas= 17 n <sub>1</sub> =12 (-) n <sub>2</sub> = 15 (+)			7.55E-05	0.000146
				d = 1.93

Porcentaje de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Predicción	Residual	Signo	(Residual) <sup>2</sup>	(Residual <sub>i</sub> -Residual <sub>i-1</sub> ) <sup>2</sup>
0.315207	0.000893	+	7.98E-07	---
0.438111	-0.020111	-	0.000404	0.000441
0.451988	0.004112	+	1.69E-05	0.000587
0.453970	0.004530	+	2.05E-05	1.74E-07
0.478749	0.002451	+	6.01E-06	4.32E-06
0.479741	-0.008641	-	7.47E-05	0.000123
0.483705	-0.002305	-	5.31E-06	4.01E-05
0.490643	0.008957	+	8.02E-05	0.000127
0.496590	0.000010	+	9.07E-11	8E-05
0.510467	0.015133	+	0.000229	0.000229
0.517405	-0.012805	-	0.000164	0.000781
0.523352	0.012048	+	0.000145	0.000618
0.527317	-0.002217	-	4.91E-06	0.000203
0.534255	0.004345	+	1.89E-05	4.31E-05
0.581831	0.004969	+	2.47E-05	3.89E-07
0.584805	-0.000305	-	9.27E-08	2.78E-05
0.602646	0.001054	+	1.11E-06	1.85E-06
0.607601	-0.013701	-	0.000188	0.000218
0.619495	0.011005	+	0.000121	0.000610
0.650222	-0.010922	-	0.000119	0.000481
0.663107	-0.016807	-	0.000282	3.46E-05
0.666080	0.001020	+	1.04E-06	0.000318
0.675992	0.013708	+	0.000188	0.000161
0.708701	-0.001401	-	1.96E-06	0.000228
0.708701	0.012599	+	0.000159	0.000196
0.714648	0.006852	+	4.7E-05	3.3E-05
0.734471	-0.014471	-	0.000209	0.000455
		Σ	0.002513	0.006040
Rachas= 18 n <sub>1</sub> = 11 (-) n <sub>2</sub> = 16 (+)				d= 2.40

Material D

Porcentaje de sólidos

Predicción	Residual	Signo	(Residual) <sup>2</sup>	(Residual <sub>i</sub> -Residual <sub>i-1</sub> ) <sup>2</sup>
69.356528	-0.056528	-	0.003195	---
70.644069	0.045931	+	0.002110	0.010498
70.739589	0.070411	+	0.004958	0.000599
70.845060	0.104940	+	0.011012	0.001192
71.041077	-0.021077	-	0.000444	0.015880
71.118688	-0.068688	-	0.004718	0.002267

Predicción	Residual	Signo	(Residual) <sup>2</sup>	(Residual <sub>i</sub> -Residual <sub>j</sub> ) <sup>2</sup>
71.192318	0.027682	+	0.000766	0.009287
71.203263	-0.003263	-	1.06E-05	0.000958
71.341569	0.008431	+	7.11E-05	0.000137
71.502761	0.047239	+	0.002232	0.001506
71.574401	-0.004401	-	1.94E-05	0.002667
71.577386	-0.077386	-	0.005989	0.005327
71.599276	-0.089276	-	0.007970	0.000141
71.601266	-0.001266	-	1.6E-06	0.007746
71.721662	0.038338	+	0.001470	0.001568
71.758478	0.011522	+	0.000133	0.000719
71.830118	-0.030118	-	0.000907	0.001734
71.912704	-0.062704	-	0.003932	0.001062
71.961459	-0.061459	-	0.003777	1.55E-06
72.001260	0.028740	+	0.000826	0.008136
72.018175	0.081825	+	0.006695	0.002818
72.097775	-0.057775	-	0.003338	0.019488
72.349512	0.040488	+	0.001639	0.009656
72.371403	0.028597	+	0.000818	0.000141
72.810201	-0.000201	-	4.05E-08	0.000829
			Σ	0.067032
Rachas= 13 n <sub>1</sub> = 12 (+) n <sub>2</sub> = 13 (-)				D = 1.55

Material E

Porcentaje de dietanolamina

Predicción	Residual	Signo	(Residual) <sup>2</sup>	(Residual <sub>i</sub> -Residual <sub>j</sub> ) <sup>2</sup>
2.948786	-0.007786	-	6.06E-05	---
3.147633	-0.026633	-	0.000709	0.000355
3.174612	0.022388	+	0.000501	0.002403
3.309509	0.010491	+	0.00011	0.000142
3.346481	0.029519	+	0.000871	0.000362
3.556319	-0.011319	-	0.000128	0.001668
3.557319	0.011681	+	0.000136	0.000529
3.560316	-0.004316	-	1.86E-05	0.000256
3.796135	-0.009135	-	8.35E-05	2.32E-05
4.009971	-0.024971	-	0.000624	0.000251
4.091908	0.011092	+	0.000123	0.001301
4.118888	-0.005888	-	3.47E-05	0.000288
4.367697	-0.006697	-	4.48E-05	6.55E-07
4.438642	-0.018642	-	0.000348	0.000143
4.561548	0.000452	+	2.04E-07	0.000365
4.652478	-0.000478	-	2.29E-07	8.65E-07

Predicción	Residual	Signo	(Residual) <sup>2</sup>	(Residual <sub>i</sub> -Residual <sub>i-1</sub> ) <sup>2</sup>
4.656475	0.018525	+	0.000343	0.000361
4.669465	-0.014465	-	0.000209	0.001088
4.726421	0.036579	+	0.001338	0.002605
4.760395	-0.010395	-	0.000108	0.002207
Rachas= 13 n <sub>1</sub> = 8 (+) n <sub>2</sub> = 12 (-)			Σ 0.005792	0.014348
				d = 2.47

Porcentaje de éster

Predicción	Residual	Signo	(Residual) <sup>2</sup>	(Residual <sub>i</sub> -Residual <sub>i-1</sub> ) <sup>2</sup>
0.491462	0.025738	+	0.000662	---
0.491462	-0.015362	-	0.000236	0.001689
0.880579	-0.009879	-	9.76E-05	3.01E-05
0.890556	-0.008456	-	7.15E-05	2.02E-06
0.970375	0.004125	+	1.7E-05	0.000158
0.980352	-0.006652	-	4.42E-05	0.000116
1.040216	0.016784	+	0.000282	0.000549
1.070148	-0.013148	-	0.000173	0.000896
1.080125	0.010875	+	0.000118	0.000577
1.090103	0.006897	+	4.76E-05	1.58E-05
1.219808	0.028192	+	0.000795	0.000453
1.249740	-0.000740	-	5.48E-07	0.000837
1.289649	-0.027649	-	0.000764	0.000724
1.319581	-0.021581	-	0.000466	3.68E-05
1.439310	0.017690	+	0.000313	0.001542
1.459264	-0.015264	-	0.000233	0.001086
1.529106	-0.002106	-	4.43E-06	0.000173
1.559038	-0.009038	-	8.17E-05	4.81E-05
1.828426	0.019574	+	0.000383	0.000819
Rachas= 11 n <sub>1</sub> = 8(+) n <sub>2</sub> = 11(-)			0.00479	0.009753
				d = 2.03

## APÉNDICE C

Parámetros de la región de evaluación conjunta de la pendiente y la ordenada al origen.

Ecuación de la elipse:  $(B_0 - b_0)^2 + 2\bar{X}(B_0 - b_0)(B_1 - b_1) + (\sum X_i^2 / m)(B_1 - b_1)^2 = 2F_{\alpha, 2, m} s^2 / m$

### Material A

Índice de hidroxilo	Índice de yodo
$b_0 = 0.1451$	$b_0 = 0.1061$
$b_1 = 0.9961$	$b_1 = 0.9874$
$\bar{X} = 36.71$	$\bar{X} = 8.40$
$\sum x_i^2 / m = 1349.62$	$\sum x_i^2 / m = 70.69$
$F = 3.4$	$F = 3.4$
$m = 26$	$m = 26$
$s^2 = 0.007255$	$s^2 = 0.000830$

### Material B

Porcentaje de betaína	Porcentaje de sólidos	Porcentaje de glicerol
$b_0 = 0.247$	$b_0 = 0.1935$	$b_0 = 0.0527$
$b_1 = 0.9921$	$b_1 = 0.9949$	$b_1 = 0.9805$
$\bar{X} = 31.208$	$\bar{X} = 38.0328$	$\bar{X} = 2.7$
$\sum x_i^2 / m = 976.89$	$\sum x_i^2 / m = 1449.52$	$\sum x_i^2 / m = 7.33$
$F = 3.4$	$F = 3.39$	$F = 3.37$
$m = 26$	$m = 27$	$m = 28$
$s^2 = 0.024899$	$s^2 = 0.01686$	$s^2 = 7.35E-06$

Porcentaje de NaCl	Índice de amina
$b_0 = 0.0265$	$b_0 = 0.0405$
$b_1 = 0.9948$	$b_1 = 0.99$
$\bar{X} = 5.085$	$\bar{X} = 4.06$
$\sum x_i^2 / m = 25.93$	$\sum x_i^2 / m = 17.48$
$F = 3.34$	$F = 3.39$
$m = 30$	$m = 27$
$s^2 = 0.0004076$	$s^2 = 0.010633$

## Material C

Porcentaje de laurilsulfato de sodio

$$b_0=0.297$$

$$b_1=0.99$$

$$\bar{X} = 29.7854$$

$$\sum x_i^2/m = 888.32$$

$$F=3.3$$

$$m=33$$

$$s^2=0.01196$$

Porcentaje de alcohol laurílico

$$b_0=0.0031$$

$$b_1=0.9931$$

$$\bar{X} = 0.4448$$

$$\sum x_i^2/m = 0.215765$$

$$F=3.39$$

$$m=27$$

$$s^2=0.0001344$$

Porcentaje de NaCl

$$b_0=0.0005$$

$$b_1=0.9976$$

$$\bar{X} = 0.21074$$

$$\sum x_i^2/m =$$

$$0.045469$$

$$F=3.39$$

$$m=27$$

$$s^2= 3.02E-06$$

Porcentaje de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

$$b_0=0.005$$

$$b_1=0.9912$$

$$\bar{X} = 0.5637$$

$$\sum x_i^2/m = 0.3284$$

$$F=3.39$$

$$m=27$$

$$s^2= 0.00010053$$

## Material D

Porcentaje de sólidos

$$b_0=0.3577$$

$$b_1=0.995$$

$$\bar{X} = 71.52616$$

$$\sum x_i^2/m = 5116.46$$

$$F=3.42$$

$$m=25$$

$$s^2=0.0029144$$

## Material E

Porcentaje de dietanolamina

$$b_0=0.003$$

$$b_1=0.9992$$

$$\bar{X} = 3.97255$$

$$\sum x_i^2/m = 16.14$$

$$F=3.55$$

$$m=20$$

$$s^2=0.000321767$$

Porcentaje de éster

$$b_0=0.0026$$

$$b_1=0.9977$$

$$\bar{X} = 1.15$$

$$\sum x_i^2/m = 1.438$$

$$F=3.59$$

$$m=19$$

$$s^2= 0.00028176$$