

**VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS RUTINARIOS DE ANÁLISIS PARA LA
CUANTIFICACIÓN DE HIDRÓXIDO DE SODIO Y CARBONATO DE SODIO POR
TITULOMETRÍA Y LA DETERMINACIÓN DE PÉRDIDAS DE HUMEDAD Y
CALCINACIÓN EN CAOLÍN HIDRATADO Y CALCINADO POR GRAVIMETRÍA,
UTILIZADOS EN EL LABORATORIO DE CONTROL Y CALIDAD DE FERRO
COLOMBIA**

Trabajo de grado- modalidad práctica profesional
para optar al título de químico

Paola Andrea Monsalve P

ASESORES

Julián Zapata

Gloria Emilse Echeverri

Ferro Colombia S.A.S

Instituto de Química

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Universidad de Antioquia

2019

AGRADECIMIENTOS

- A Dios todo poderoso por haberme permitido terminar el presente trabajo con éxito y así poder culminar mi carrera.
- A mi familia por su comprensión, su cariño e incondicionalidad, además por haberme enseñado que todo en la vida requiere esfuerzos y dedicación.
- A Julián Zapata por el tiempo dedicado, por sus conocimientos compartidos y apoyo permanente.
- A Ferro Colombia, por permitirme desarrollar mi proyecto de grado, en especial a Gloria Echeverri por su confianza.
- A todos mis amigos y compañeros por su apoyo, colaboración y amistad brindada

Contenido

CONTENIDO DE TABLAS	6
CONTENIDO DE GRÁFICOS	8
CONTENIDO DE ANEXOS	10
1. RESUMEN.....	11
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	12
3. MARCO TEÓRICO.....	13
3.1 Introducción	13
3.2 Obtención de pigmentos de óxidos de hierro.....	15
3.3 Obtención de pigmentos de colores de cromo.....	17
3.4 Proceso de calcinación del caolín.....	20
3.5 Ventajas.....	22
3.6 Aseguramiento de la calidad.....	22
4. OBJETIVOS	23
4.1 General.....	23
4.2 Específicos	23
5. METODOLOGÍA.....	23
5.1 Documentación	23
5.1 Especificaciones de compra	24
5.1 Certificados de análisis.....	24
5.2 Calificación de equipos.....	24
5.3 Matrices.....	24
6. VALIDACIONES.....	25
6.1 VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE CUANTIFICACIÓN DE HIDRÓXIDO DE SODIO (NaOH) Y CARBONATO DE SODIO (Na ₂ CO ₃) POR TITULOMETRÍA ÁCIDO-BASE.....	25
6.1.1 Objetivo	25
6.1.2 Propósito	25

6.1.3 Alcance	25
6.1.4 Introducción	26
6.1.5 Definiciones	26
6.1.6 Expresión para el cálculo de cuantificación de hidróxido de sodio	29
6.1.7 Expresión para el cálculo de cuantificación de carbonato de sodio	29
6.1.8 Especificaciones de concentración.....	30
6.1.9 Reacciones involucradas.....	30
6.1.10 Precauciones.....	30
6.1.11 Descripción del método.....	33
6.1.12 Equipos	33
6.1.13 Insumos.....	34
6.1.14 Reactivos	34
6.1.15 Método analítico de cuantificación.....	34
6.1.16 Personal involucrado.....	34
6.1.17 Software usado	34
6.1.18 Parámetros de validación.....	35
6.1.19 Control calidad	49
6.1.20 Resumen de resultados de la validación	61
6.1.21 Declaración de idoneidad del método.....	63
6.2 VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE CUANTIFICACIÓN DE PORCENTAJE DE HUMEDAD Y CALCINACIÓN EN CAOLÍN HIDRATADO Y CALCINADO POR GRAVIMETRÍA	64
6.2.1 Objetivo	64
6.2.2 Propósito	64
6.2.3 Alcance	64
6.2.4 Expresión para el cálculo de cuantificación de porcentaje de humedad	64
6.2.5 Expresión para el cálculo de cuantificación de porcentaje de calcinación	65
6.2.6 Especificaciones de porcentaje de humedad y calcinación.....	65
6.2.7 Precauciones.....	65
6.2.8 Descripción del método	66
6.2.9 Equipos.....	66
6.2.10 Insumos.....	66
6.2.11 Reactivos	67
6.2.12 Método analítico de cuantificación.....	67
6.2.13 Personal involucrado.....	67

6.2.14 Software usado	67
6.2.15 Parámetros de validación.....	67
6.2.15 Control calidad	80
6.2.16 Resumen de resultados de la validación.....	87
6.2.17 Declaración de idoneidad del método.....	89
7. CONCLUSIONES	89
8.0 REFERENCIAS.....	90
9.0 Anexos	92

CONTENIDO DE TABLAS

Tabla 1. Composición química de los cromatos de plomo [6].....	19
Tabla 2. Especificaciones de concentraciones de hidróxido de sodio y carbonato de sodio	30
Tabla 3. Repetibilidad método (solución de hidróxido de sodio grado analítico al 48% (p/v)	35
Tabla 4. Repetibilidad método (hidróxido de sodio de los proveedores).....	36
Tabla 5. Test de Grubbs para la solución de hidróxido de sodio grado analítico – Repetibilidad.....	36
Tabla 6. Test de Grubbs para el hidróxido de sodio del proveedor Brenntag –repetibilidad	37
Tabla 7. Test de Grubbs para el hidróxido de sodio del proveedor Monómeros – repetibilidad	38
Tabla 8. Test de Grubbs para el hidróxido de sodio del proveedor Trichem –repetibilidad.....	38
Tabla 9. Precisión intermedia-hidróxido de sodio del proveedor Brenntag.....	39
Tabla 10. Precisión intermedia-hidróxido de sodio del proveedor Monómeros.....	41
Tabla 11. Precisión intermedia-hidróxido de sodio del proveedor Trichem	42
Tabla 12. Reproducibilidad hidróxido de sodio del proveedor Brenntag	44
Tabla 13. Porcentaje de diferencia relativa (%RPD) para el duplicado de cada Laboratorio	45
Tabla 14. Reproducibilidad hidróxido de sodio del proveedor Monómeros	45
Tabla 15. Porcentaje de diferencia relativa (%RPD) para el duplicado de cada Laboratorio	46
Tabla 16. Reproducibilidad hidróxido de sodio del proveedor Trichem.....	46
Tabla 17. Porcentaje de diferencia relativa (%RPD) para el duplicado de cada laboratorio	47
Tabla 18. Porcentajes de error bajo condiciones de repetibilidad	47
Tabla 19. Porcentajes de error bajo condiciones de reproducibilidad	48
Tabla 20. Resumen resultados de la validación para la concentración de NaOH (%p/v) ..	61
Tabla 21. Resumen resultados de la validación para la concentración de Na ₂ CO ₃ (%p/v) ..	62
Tabla 22. Especificaciones de porcentaje de humedad y calcinación de caolín hidratado y calcinado	65
Tabla 23. Repetibilidad método (caolín hidratado y calcinado de Ferro España como patrón)	68
Tabla 24. Repetibilidad método (caolín hidratado del proveedor Minerales Industriales y calcinado de la Planta de producción Ferro Colombia).....	69
Tabla 25. Test de Grubbs para el caolín hidratado de Ferro España como patrón – Repetibilidad.....	69
Tabla 26. Test de Grubbs para el caolín calcinado de Ferro España como patrón – Repetibilidad.....	70
Tabla 27. Test de Grubbs para el caolín hidratado de Minerales Industriales – Repetibilidad.....	70
Tabla 28. Test de Grubbs para el caolín calcinado de la Planta de Ferro Colombia – Repetibilidad.....	71
Tabla 29. Precisión intermedia-caolín hidratado del proveedor Minerales Industriales.....	72
Tabla 30. Precisión intermedia -caolín calcinado de la planta de Ferro Colombia	74
Tabla 31. Reproducibilidad caolín hidratado del proveedor Minerales Industriales	76

Tabla 32. Porcentaje de diferencia relativa (%RPD) para el duplicado de cada Laboratorio	76
Tabla 33. Reproducibilidad caolín calcinado de la Planta Ferro Colombia.....	76
Tabla 34. Porcentaje de diferencia relativa (%RPD) para el duplicado de cada Laboratorio	77
Tabla 35. Porcentajes de error bajo condiciones de repetibilidad	78
Tabla 36. Porcentajes de error bajo condiciones de reproducibilidad	78
Tabla 37. Resumen resultados de la validación para el porcentaje de humedad y calcinación en caolín hidratado	87
Tabla 38. Resumen resultados de la validación para el porcentaje de humedad y calcinación en caolín calcinado.....	88

CONTENIDO DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Efecto del pH sobre la concentración de especies de Cr presentes en la disolución [6]	19
Gráfico 2. Efecto del pH sobre la concentración de especies (VI) de Cr (VI) presentes en la disolución [6].....	19
Gráfico 3. Malla cristalina de un azul ultramar o jaula de sodalita.....	21
Gráfico 4. Estabilidad de la concentración de hidróxido de sodio en el tiempo	48
Gráfico 5. Estabilidad de la concentración de carbonato de sodio en el tiempo.....	49
Gráfico 6. Carta de Control X para el hidróxido de sodio de Brenntag.....	50
Gráfico 7. Carta de Control X para el carbonato sodio de Brenntag.....	51
Gráfico 8. Carta de Control X para el hidróxido de sodio de Monómeros.....	51
Gráfico 9. Carta de Control X para el carbonato sodio de Monómeros.....	52
Gráfico 10. Carta de Control X para el hidróxido de sodio de Trichem	52
Gráfico 11. Carta de Control X para el carbonato de sodio de Trichem.....	53
Gráfico 12. Carta de Control X para el hidróxido de sodio almacenado en el tanque rojo en la planta de producción de Ferro Colombia	53
Gráfico 13. Carta de Control X para el carbonato de sodio almacenado en el tanque rojo en la planta de producción de Ferro Colombia.....	54
Gráfico 14. Carta de Control X para el hidróxido de sodio almacenado en el tanque azul en la planta de producción de Ferro Colombia.....	54
Gráfico 15. Carta de Control X para el carbonato de sodio almacenado en el tanque azul en la planta de producción de Ferro Colombia.....	55
Gráfico 16. Carta de Control R para el hidróxido de sodio de Brenntag	56
Gráfico 17. Carta de Control R para el carbonato de sodio de Brenntag.....	56
Gráfico 18. Carta de Control R para el hidróxido de sodio de Monómeros	57
Gráfico 19. Carta de Control R para el carbonato de sodio de Monómeros.....	57
Gráfico 20. Carta de Control R para el hidróxido de sodio de Trichem	58
Gráfico 21. Carta de Control R para el carbonato de sodio de Trichem.....	58
Gráfico 22. Carta de Control R para el hidróxido de sodio almacenado en el tanque rojo en la planta de producción de Ferro Colombia	59
Gráfico 23. Carta de Control R para el carbonato de sodio almacenado en el tanque rojo en la planta de producción de Ferro Colombia.....	59
Gráfico 24. Carta de Control R para el hidróxido de sodio almacenado en el tanque azul en la planta de producción de Ferro Colombia.....	60
Gráfico 25. Carta de Control R para el carbonato de sodio almacenado en el tanque azul en la planta de producción de Ferro Colombia.....	60
Gráfico 26. Estabilidad del porcentaje de humedad en caolín hidratado en el tiempo	79
Gráfico 27. Estabilidad del porcentaje de calcinación en caolín hidratado en el tiempo	79
Gráfico 28. Carta de Control X para el porcentaje de humedad del caolín hidratado de Minerales Industriales.....	81
Gráfico 29. Carta de Control X para el porcentaje de calcinación del caolín hidratado de Minerales Industriales.....	81
Gráfico 30. Carta de Control X para el porcentaje de humedad del caolín hidratado almacenado en bodega.....	82
Gráfico 31. Carta de Control X para el porcentaje de calcinación del caolín almacenado en bodega	82

Gráfico 32. Carta de Control X para el porcentaje de humedad del caolín calcinado en Planta	83
Gráfico 33. Carta de Control X para el porcentaje de calcinación del caolín calcinado en Planta	83
Gráfico 34. Carta de Control R para el porcentaje de humedad del caolín hidratado de Minerales Industriales.....	84
Gráfico 35. Carta de Control R el porcentaje de calcinación del caolín hidratado de Minerales Industriales.....	85
Gráfico 36. Carta de Control R para el porcentaje de humedad del caolín almacenado en bodega	85
Gráfico 37. Carta de Control R para el porcentaje de calcinación del caolín almacenado en bodega	86
Gráfico 38. Carta de Control R para el para el porcentaje de humedad del caolín calcinado en Planta.....	86
Gráfico 39. Carta de Control R para el porcentaje de calcinación del caolín calcinado en Planta	87

CONTENIDO DE ANEXOS

Anexo A. Procedimiento para la determinación cuantitativa de hidróxido de sodio y carbonato de sodio por titulometría	92
Anexo B. Procedimiento para la determinación del porcentaje de humedad y de calcinación por gravimetría	95
Anexo C. Especificación de compra hidróxido de sodio	99
Anexo D. Especificación de compra caolín hidratado	102
Anexo E. Especificación de compra caolín calcinado	105
Anexo F. Certificados de análisis ácido clorhídrico 0.1N	108
Anexo G. Certificados de análisis hidróxido de sodio de Brenntag.....	110
Anexo H. Certificados de análisis hidróxido de sodio de Monómeros	115
Anexo I. Certificados de análisis hidróxido de sodio de Trichem	120
Anexo J. Certificados de análisis caolín hidratado	125
Anexo K. Certificados de verificación balanzas analíticas.....	128
Anexo L. Certificados de verificación de estufas.....	132
Anexo M. Certificados de verificación muflas	142

1. RESUMEN

Ferro Colombia cuenta con un sistema de gestión de la calidad que le permite demostrar que opera con un proceso de calidad viable, es por ello, que el Laboratorio de Control Calidad tiene como iniciativa el desarrollo de la validación de los métodos rutinarios de análisis para demostrar que es técnicamente competente, y el cual es capaz de generar resultados técnicamente válidos.

A fin de garantizar resultados validos en el laboratorio, el área de control calidad aplica la validación a la cuantificación de hidróxido de sodio (NaOH) y carbonato de sodio (Na₂CO₃) por titulometría ácido-base usada como materia prima en los procesos de producción de pigmentos rojo, amarillo, negro y naranja y la cuantificación de porcentaje de humedad y calcinación en caolín hidratado y calcinado por gravimetría usado como materia prima en el proceso de producción del pigmento azul ultramar, para demostrar su competencia en el desarrollo, adaptación y validación de metodologías analíticas.

Las actividades realizadas en el presente trabajo se desarrollaron bajo los lineamientos de la NTC/ISO/IEC 17025:2005 que cumplen con las exigencias de un Sistema de Gestión de la Calidad. Cubriendo las exigencias de la normal se validaron las metodologías analíticas con trazabilidad asociada al Sistema Internacional.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los métodos analíticos pueden ser comprendidos como los recursos elementales usados en un Laboratorio, con los cuales se busca determinar la presencia o la cantidad esperada de un analito de interés particular sobre una matriz específica en condiciones establecidas previamente. Para los métodos analíticos de titulación directa y gravimetría empleados en el Laboratorio de Control Calidad de Ferro Colombia surge el siguiente interrogante ¿Los métodos de análisis y la capacidad técnica del Laboratorio para la cuantificación de Hidróxido de Sodio y Carbonato de Sodio por titulometría y la determinación del porcentaje de humedad y calcinación en Caolín por gravimetría son idóneos y proporcionan datos analíticos confiables?

Para la resolución de dicho interrogante se desarrolla la validación de los métodos mencionados, estando acorde a que la validación de los diversos métodos analíticos, en concordancia con lo expresado en la ISO N.T.C 17025 (*Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración, 2005-10-26*) [1] consiste en confirmar, a través del examen y el aporte de evidencias objetivas, que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto. Tal confirmación requiere el empleo de las estadísticas como una herramienta que aporta evidencia concreta de las tendencias en los resultados que se obtienen para que así el analista esté en capacidad de conseguir datos confiables con técnicas de análisis validadas afrontando preguntas como: ¿el método es exacto?, ¿el método es preciso?, ¿el método es robusto?, ¿el método es reproducible?, ¿existen datos anómalos? entre otras.

Con base en los anteriores interrogantes es posible que el analista emita juicios reales, dejando a un lado el sesgo personal, y tome decisiones de las modificaciones o mejoras que requiera el método en particular según las exigencias establecidas por la normativa y por los clientes externos y/o internos del Laboratorio.

La validación de las metodologías, junto a otras actividades englobadas en el Control del Aseguramiento de la Calidad, permite demostrar a los Laboratorios que sus métodos analíticos proporcionan resultados fiables. De acuerdo a lo anterior, es importante contar con una clara comprensión de los parámetros o indicadores de calidad así como de su relación con el sistema de aseguramiento de la calidad y buenas prácticas de Laboratorio, debidamente documentado con el cual se respalda la confiabilidad de los resultados. Así mismo la incertidumbre, asociada a las mediciones realizadas en los Laboratorios de ensayo, debe estar definida para los diferentes tipos de determinaciones con el objeto de poder estimar en forma más exacta la proximidad del valor obtenido con el valor esperado y con el valor teórico o real del analito.

Es por ello que antes de empezar a determinar la incertidumbre de una técnica, de un equipo o de un instrumento se requiere contar con un método de ensayo que se encuentre validado y verificado, o sea, que se debe conocer cuál es el

comportamiento de los datos obtenidos en términos de: exactitud y precisión, para poder garantizar que los resultados obtenidos por el método aplicado son absolutamente confiables.

En este orden de ideas, se establece el montaje de un programa modelo de mejoramiento continuo para los métodos de análisis por titulación directa y gravimetría proporcionando: el procedimiento del método, el protocolo de validación, la validación, el informe y el Aseguramiento de la Calidad para el Laboratorio de Control de la Calidad de Ferro Colombia, con el objeto de brindar información confiable y valedera al resto de la compañía, demostrando que los resultados emitidos a las áreas de producción que consumen hidróxido de sodio y caolín como materia prima sean técnicamente válidos, por lo cual las áreas de producción que soportan la toma de las decisiones en la información emitida por las personas encargadas del Control y el Aseguramiento de la Calidad tengan plena confianza de los datos suministrados.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 Introducción

Las compañías desarrollan un esfuerzo importante, no solo por entender los conceptos fundamentales de la Calidad Total, sino buscando realizaciones concretas que las lleven a la visualización de resultados tangibles como un apoyo definitivo a la gestión administrativa que les permitirá mejorar sus posiciones de mercadeo, dada la alta competitividad que existe en todos los sectores económicos. Es por ello, que las organizaciones para dar garantía de que sus productos, procesos y/o servicios estén conformes a los requisitos establecidos se certifican en distintas normas de acuerdo a sus necesidades, entre las que se encuentran las normas ISO por medio de las cuales las empresas demuestran que tienen implementadas buenas prácticas empresariales a través de una política de calidad con objetivos medibles, que cumplen determinados requisitos de satisfacción al cliente, y proporcionan la capacitación necesaria para que los empleados alcancen las competencias requeridas, entre otras actividades. Dentro de este margen, aquellas organizaciones que tienen como uno de sus procesos un Laboratorio de Control Calidad, el cual da emisión de la conformidad o no del producto que sale a la venta, así como también de la aprobación o rechazo de las materias primas que van a ser usadas en las distintas áreas de producción, es conveniente que el Laboratorio demuestre que sus métodos analíticos proporcionan resultados fiables y adecuados para su finalidad y propósito perseguido, ya que muchas de las decisiones que se toman están basados en la información que estos datos proporcionan. Para tal fin, la validación de las metodologías, junto a otras actividades englobadas en el control del aseguramiento de la calidad, permite demostrar al laboratorio que sus métodos analíticos proporcionan resultados fiables.

Millones de pruebas, mediciones y exámenes se hacen cada día en miles de laboratorios de todo el mundo. Hay innumerables razones que las sustentan, por ejemplo para valorar bienes con fines comerciales; apoyar la asistencia sanitaria;

controlar la calidad de agua potable, alimentos y piensos; analizar la composición elemental de una aleación para confirmar su idoneidad para su uso en la construcción de aviones; el análisis forense de los fluidos corporales en las investigaciones criminales. Prácticamente todos los aspectos de la sociedad se apoyan, de alguna manera, en el trabajo analítico [2].

El costo de llevar a cabo estas mediciones es alto y pueden surgir costos adicionales con base a las decisiones tomadas a partir de los resultados. Por ejemplo, los ensayos que demuestren que los alimentos son no aptos para el consumo pueden derivar en indemnizaciones por reclamación; los ensayos que confirman la presencia de sustancias prohibidas pueden generar sanciones económicas, encarcelamiento o incluso, en algunos países, la ejecución. Está claro que es importante hacer una correcta medición y ser capaz de demostrar que el resultado es correcto. Si el resultado de un análisis no genera confianza, entonces tiene poco valor y el análisis puede mejor no llevarse a cabo. Cuando los clientes solicitan trabajos analíticos a un Laboratorio, se supone que el Laboratorio tiene un grado de conocimiento técnico que los clientes no tienen. El cliente espera confiar en los resultados recibidos y, por lo general, solo los cuestiona cuando surge una controversia. Así, el Laboratorio y su personal tienen la responsabilidad de brindar confianza al cliente, proporcionando una respuesta correcta a la parte analítica del problema, en otras palabras, demostrar la “adecuación al uso”. Implícitamente los ensayos llevados a cabo son apropiados para responder a la parte analítica del problema que el cliente desea resolver, y el informe final presenta los datos analíticos de tal manera que el cliente pueda comprender fácilmente y sacar las conclusiones pertinentes. La validación (confirmación a través del examen y el aporte de evidencias objetivas, de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto) del método permite a los químicos demostrar que un método es “adecuado para el uso previsto”. Para que un resultado analítico sea apto para su uso, implica que este debe ser lo suficientemente fiable para que cualquier decisión basada en él, pueda ser tomada con confianza. Debe validarse el desempeño de un método y estimar la incertidumbre del resultado, para un determinado nivel de confianza. La incertidumbre se debe evaluar y citar de tal manera que sea ampliamente reconocida, internamente consistente y fácil de interpretar. La mayor parte de la información requerida para evaluar la incertidumbre puede ser obtenida durante la validación del método [3].

El Laboratorio de Control Calidad de Ferro Colombia tiene como uno de sus objetivos proporcionar resultados confiables a sus clientes, siendo estos las distintas áreas de producción, el área de compras y el almacén; dado a que de acuerdo a sus resultados emitidos un producto y/o materia prima puede ser aprobado o rechazado, busca generar confianza y validez en sus métodos. Es así, como comienza a realizar la validación de dos métodos rutinarios de análisis: cuantificación de hidróxido de sodio y carbonato de sodio por titulometría y la determinación del porcentaje de humedad y calcinación en caolín por gravimetría. Los resultados de estos dos procesos de análisis son muy incisivos en las áreas de producción de óxidos de hierro y azul ultramar, ya que el hidróxido de sodio es empleado como una de las materias primas en la fabricación de los pigmentos

rojos, amarillos y negro; mientras que el caolín como una de las materias primas en la fabricación de azul ultramar.

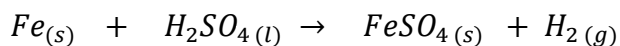
3.2 Obtención de pigmentos de óxidos de hierro

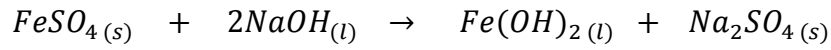
El proceso de Penniman es probablemente el método de producción más usado para óxidos de hierro amarillo. Este método reduce considerablemente la cantidad de sales neutras formadas como subproductos. Las materias primas son sulfato de hierro (II), solución de hidróxido de sodio y chatarra. Si el sulfato contiene cantidades apreciables de impurezas saladas, estas pueden ser removidas por precipitación parcial. El hierro debe estar libre de componentes aleados. Este proceso generalmente consta de dos pasos:

En el primer paso los núcleos son preparados por precipitación de sulfato (II) con álcali (NaOH) a 20-50°C con aireación. Dependiendo de las condiciones, pueden ser obtenidos núcleos amarillos, naranjas o rojos. La suspensión de núcleos es bombeada dentro de un recipiente con chatarra y diluida con agua. Aquí, el proceso es completado por el crecimiento del óxido de hierro hidróxido u óxido sobre los núcleos.

El sulfato de hierro (II) en la suspensión de núcleos es oxidado a sulfato de hierro (III) por medio de un chorro con aire a 75-90°C. El sulfato de hierro (III) es entonces hidrolizado a la forma FeOOH o α -Fe₂O₃, el ácido sulfúrico liberado reacciona con la chatarra para formar sulfato de hierro (II), el cual es también oxidado con aire. El tiempo de reacción puede variar desde cerca de 2 días hasta varias semanas, dependiendo de las condiciones elegidas y las deseadas del pigmento. Al final de la reacción, impurezas metálicas y partículas gruesas son removidas desde los sólidos con mallas o hidrociclones; sales solubles en agua son removidas por lavado. El secado es llevado a cabo en secaderos de banda o sprays y desintegradores o jet-mills son usados para la molienda. La principal ventaja de este proceso es la pequeña cantidad de álcali y sulfato de hierro (II) requerida. Las bases son solamente usadas para formar los núcleos y la relativamente pequeña cantidad de sulfato de hierro (II) inicialmente requerida es continuamente renovada por disolución de hierro por medio de la reacción con el ácido sulfúrico liberado por hidrólisis, el proceso se considera ambientalmente amigable. Los óxidos de hierro obtenidos por el proceso de Penniman son suaves, tienen buenas propiedades de humectación y una muy baja tendencia a la floculación [4].

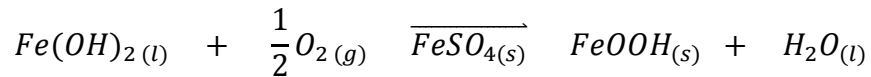
Pigmento amarillo:



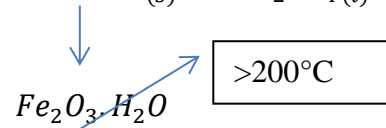
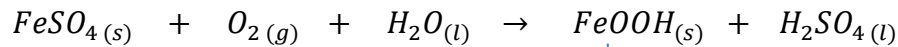


hidróxido de hierro (azul)

Semilla: nano-pigmento



Reactor de crecimiento:



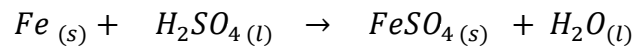
Filtración → para recuperar la pasta

└─┬─> Las aguas se recuperan → $FeSO_4(s)$ → recuperado

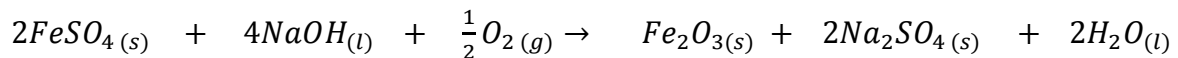
Lavar: para retirar las sales del pigmento

└─┬─> Aguas: se tratan para recuperar el hierro → **óxido de hierro negro**

Pigmento rojo:

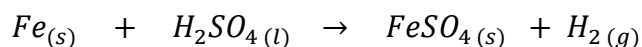
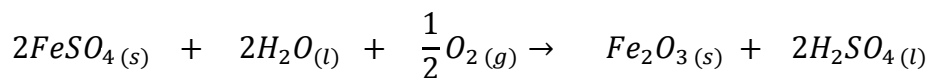


Semilla:

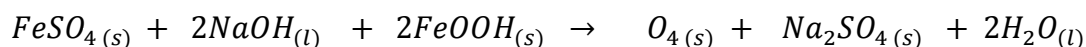


semilla

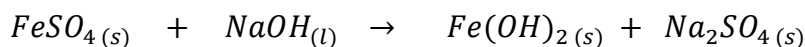
Reactor de crecimiento:



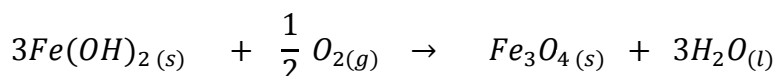
Pigmento negro: a partir de amarillo



Recuperación de las aguas de lavado: aguas ricas en $FeSO_4$



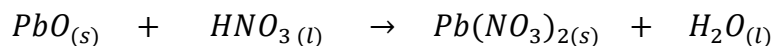
Sólido → decantar



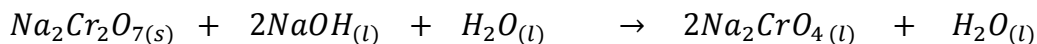
De acuerdo a lo citado anteriormente, el Hidróxido de Sodio es muy importante, debido a que interviene en la formación correcta de los cristales núcleo de los óxidos de hierro, ya que la precipitación de los cristales con sus formas y dimensiones correctas al interactuar con la luz reflejara la luz amarilla, en caso que se tengan deformaciones presentes en los cristales puede cambiar la forma de reflejar la luz, dando origen a pigmentos con subtonalidades no deseadas. Se tiene también, que a medida que disminuye la concentración de hidróxido de sodio aumenta el contenido de carbonatos (Na_2CO_3) y al darse el crecimiento en el reactor la formación de los cristales será deforme, por lo que se ve afectada la interacción de la luz con los cristales y por tanto el color.

3.3 Obtención de pigmentos de colores de cromo

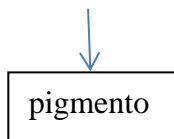
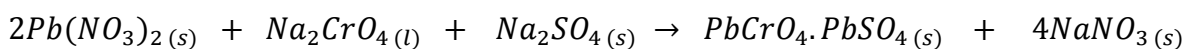
Formación de nitrato de plomo:



Formación de Cromato de Sodio:



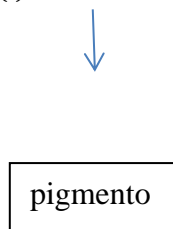
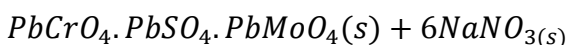
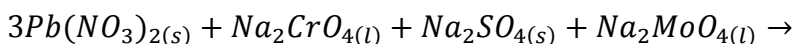
Los colores de amarillo de cromo se fabrican mezclando una solución de nitrato de plomo con una solución que lleva una mezcla de cromato sódico y sulfato sódico:



El pigmento es fácilmente separable de la solución ya que precipita, después de la precipitación se añaden toda una serie de aditivos que mejoran las propiedades innatas del pigmento, entre ellas: incremento de la solidez a la luz e intemperie, al calor, resistencia al anhídrido sulfuroso, etc. [5].

Los naranjas de cromo se fabrican por reacción del nitrato de plomo con el cromato sódico en un medio alcalino.

Los naranjas y rojos de molibdeno siguen un método de fabricación similar al de los amarillos de cromo, pero hay que señalar que la solución de cromato y de sulfato también lleva molibdato sódico:



En los cromatos de plomo la tonalidad depende de la forma de los cristales, la cual puede ser controlada durante y después de la precipitación. Los parámetros que afectan la forma de los cristales son la concentración de las soluciones empleadas, la temperatura de reacción, el pH de la precipitación, ya que dependiendo de este se tiene la presencia de las distintas especies del Cr(VI) y de este último depende el cambio en la coloración, presentándose un color amarillo intenso a valores de pH 0, 1 y 3 (HCrO_4^-); pero en aquellos de pH 7 a 13.1 el color amarillo es menos fuerte que en los primeros (CrO_4^{2-}). Quedando demostrado, que la especiación del Cr (VI) es dependiente de la acidez (Gráficos 1 y 2) y la velocidad de reacción. Adicionalmente los tratamientos posteriores a la precipitación influyen en las propiedades del pigmento.

En la siguiente Tabla se muestra la composición química de los cristales que conforman los cromatos de plomo.

Tabla 1. Composición química de los cromatos de plomo [6]

Pigmento	Fórmula	PbSO ₄ (% en la mezcla de cristales)	Estructura cristalina	Tamaño medio de partícula (μ)
amarillo de cromo medio	Pb(Cr,S)O ₄	0 - 6	monoclínica	agujas con longitud 0.1-
amarillo de cromo limón	Pb(Cr,S)O ₄	23 - 30	monoclínica	0.8 L/A 3:1
amarillo de cromo primoroso	Pb(Cr,S)O ₄	20 - 38	ortorrómbica	0.2 - 0.6
naranja de molibdeno	Pb(Cr,S,Mo)O ₄	3 - 10	tetragonal	0.15 - 0.25
rojo de molibdeno	Pb(Cr,S,Mo)O ₄	3 - 10	tetragonal	0.4 - 1.0

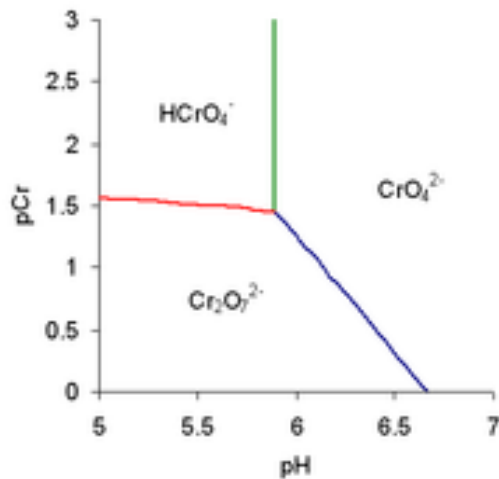


Gráfico 2. Efecto del pH sobre la concentración de especies (VI) de Cr (VI) presentes en la disolución (6)

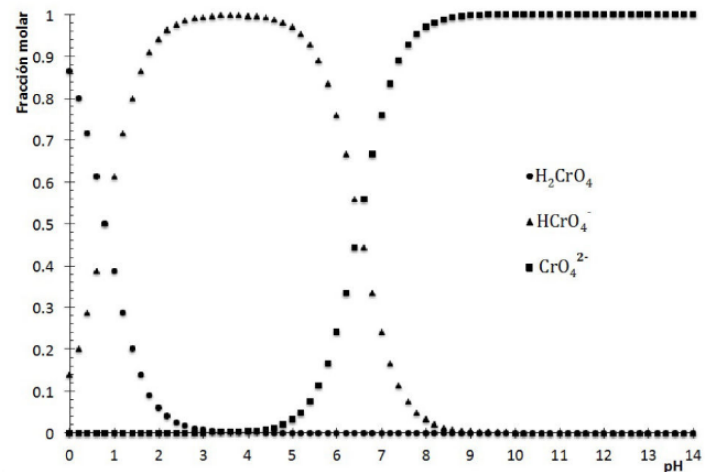


Gráfico 1. Efecto del pH sobre la concentración de especies de Cr presentes en la disolución (6)

Es de resaltar también, la importancia del hidróxido de sodio en el proceso de colores de cromo, ya que incide en la correcta formación y estabilidad de los cristales en sus hábitos, además mantiene el rango de pH deseado en el cual se da la formación del cromato [6].

En este orden de ideas, tener certeza de su concentración analítica es de alta criticidad, creándose la motivación para la realización de la validación del método de análisis titulométrico empleado en el Laboratorio de Ferro Colombia para la verificación de la concentración de la base comprada como materia prima para el ingreso a las áreas de producción de óxidos y colores de cromo.

3.4 Proceso de calcinación del caolín

La reacción para la obtención del azul de ultramar se da en distintas etapas y con procesos simultáneos en paralelo que permiten la transformación de las materias primas iniciales en lo que será el azul de ultramar. Las materias primas principales son el caolín, el azufre, el carbonato sódico y los reductores.

Uno de los procedimientos fundamentales para conseguir un buen azul ultramar consiste en partir de un caolín que previamente ha sido calcinado y activado térmicamente para desestabilizar la estructura de la Caolinita por la remoción de iones hidroxilo como agua. La calcinación del caolín implica una pérdida de peso cercana al 12%.

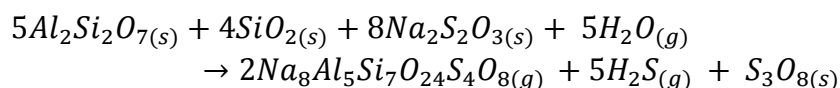
El caolín, es un aluminosilicato de estructura laminar. En la primera etapa, ésta estructura bidimensional en forma de planos se transforma a una estructura tridimensional de sodalita que es la que presenta al final el azul de ultramar.

Esto se da en dos procesos:

En la primera etapa (reacción de reducción) (entre 500 y 600°C), el Caolín se deshidrata y forma el Metacaolín:



En la segunda etapa (reacción de oxidación) (entre 750-850°C), el Metacaolín adopta ya la forma tridimensional y a la vez incorpora los radicales de azufre:



La reacción de formación del radical de Azufre (S^3), quien es el responsable del color azul del azul de ultramar, se da por transformación del azufre elemental en dicho radical en presencia de un agente reductor y del carbonato. A la vez que se produce este radical se incorpora en la estructura de sodalita que se forma al cambiar el caolín de un empaquetamiento bidimensional a uno tridimensional.

Posteriormente, en la segunda etapa se da la oxidación del producto, en esta etapa se forma la tonalidad del azul de ultramar por transformación de los radicales de azufre formados en la primera etapa. Cuando la oxidación termina, el horno se enfría y se descarga el ultramar bruto, este producto del horno debe triturarse, molerse y suspenderse en agua caliente para remover el sulfato de sodio, luego debe realizarse una molienda en húmedo para reducir el tamaño de partícula entre 0.1 y 10 micras (μ) y una flotación para retirar las impurezas. Adicionalmente, se separa por tamaños de partícula para obtener las diferentes tonalidades del azul, se filtra, lava, seca, muele y empaqueta [7].

El Gráfico 3, muestra la malla del azul ultramar, siendo una red fundamentalmente una estructura geométrica tetraédrica. La causa del color se piensa puede ser debida al sistema sodio, oxígeno y azufre atrapados al interior de la capa aluminio-silicio, aunque ni la sola interacción entre aluminio-silicio ni la de sodio, oxígeno y azufre por si solos poseen el color del ultramar.

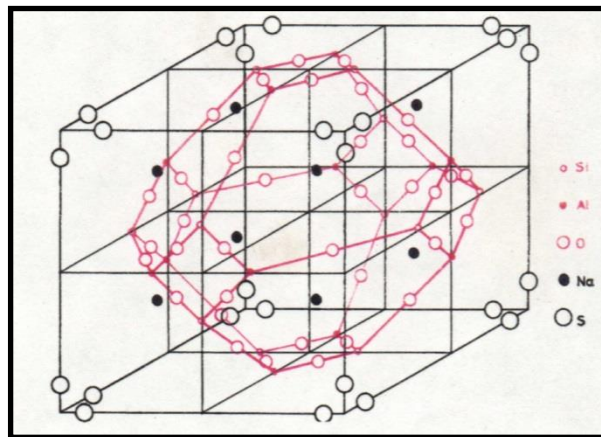


Gráfico 3. Malla cristalina de un azul ultramar o jaula de sodalita

De acuerdo a lo anterior, las relaciones Si/Al y Na/Si deben ser las adecuadas y esto se da, si el caolín está calcinado para que dichas proporciones se mantengan y se facilite así la formulación del azul ultramar, entre menos haya que manipular la formulación menos se verá afectada la calidad del producto. También, debe tenerse cuidado con una sobrecalcinación, ya que esto genera problemas morfológicos y por tanto se ve afectada la formación de la red mencionada.

Para el proceso de calcinación Ferro Colombia tiene un rango estimado de 0.5% a 1.2% de pérdidas por calcinación para el caolín, por lo cual al Laboratorio de Control Calidad son llevadas muestras de esta materia prima calcinada para verificar que las pérdidas de calcinación estén dentro del rango estipulado para ser empleado en la formulación. Lo anterior lleva a la posibilidad de la validación del método empleado para la determinación de las pérdidas por calcinación realizadas en el Laboratorio, con el fin de que los resultados emitidos al área de azul ultramar sean idóneos.

3.5 Ventajas

Las técnicas volumétrica y gravimétrica son la que se encuentran disponibles en el Laboratorio de Ferro Colombia, para la técnica volumétrica se tiene una cantidad medida de muestra (NaOH) (tomada directamente, no necesita tratamiento previo), la cual se coloca en un frasco de precipitados y una pequeña cantidad de indicador (fenolftaleína-naranja de metilo) colocado debajo de una bureta que contiene la disolución estándar (HCl). Controlando cuidadosamente la cantidad añadida, es posible detectar el punto en el que el indicador cambia de color. Si el indicador ha sido elegido correctamente, este debería ser también el punto de neutralización de los dos reactivos, leyendo en la escala de la bureta sabremos con precisión el volumen de la disolución estándar añadida. Como la concentración de la disolución estándar y el volumen añadido son conocidos, podemos calcular el número de moles de la solución estándar, luego, a partir de la ecuación química que representa el proceso que tiene lugar, podremos calcular el número de moles de la sustancia a analizar presentes en la muestra. Finalmente, dividiendo el número de moles de reactivo por su volumen, conoceremos la concentración buscada. Con relación a la gravimetría, en este método se miden los componentes de la muestra que son o pueden ser volátiles, el método es indirecto, ya que volatilizamos el analito (H_2O) y pesamos el residuo posterior a la volatilización, así pues la pérdida de peso sufrida corresponde al analito que ha sido volatilizado. De lo anteriormente mencionado, tanto la volumetría y la gravimetría son técnicas rápidas, económicas y sencillas. Existen desde hace muchos años y en la actualidad siguen siendo empleadas gracias a su sencillez, fácil aplicación y emisión de buenos resultados.

3.6 Aseguramiento de la calidad

El Aseguramiento de la Calidad nace como una evolución natural del Control de Calidad, que resultaba limitado y poco eficaz para prevenir la aparición de defectos. Para ello, se hizo necesario crear sistemas de calidad que incorporasen la prevención como forma de vida y que, en todo caso, sirvieran para anticipar los errores antes de que estos se produjeran. Un Sistema de Calidad se centra en garantizar que lo que ofrece una organización cumple con las especificaciones establecidas previamente por la empresa y el cliente, asegurando una calidad continua a lo largo del tiempo. Se enmarca como un conjunto de acciones planificadas y sistemáticas, implementadas en el Sistema de Calidad, que son necesarias para proporcionar la confianza adecuada de que un producto satisfará los requisitos dados sobre la calidad. Es por ello, que el laboratorio debe tener procedimientos de control de la calidad para realizar el seguimiento de la validez de los ensayos y las calibraciones llevados a cabo. Los datos resultantes deben ser registrados en forma tal que se puedan detectar las tendencias, y cuando sea posible, se deben aplicar técnicas estadísticas para la revisión de los resultados. Los datos de Control de la Calidad deben ser analizados y, si no satisfacen los criterios predefinidos, se deben tomar las acciones planificadas para corregir el problema y evitar consignar resultados incorrectos [12].

4. OBJETIVOS

4.1 General

Validar los métodos analíticos para la determinación cuantitativa de hidróxido de sodio y carbonato de sodio mediante el uso de titulación directa y la determinación de pérdidas de humedad y calcinación en caolín por gravimetría

4.2 Específicos

- ✓ Describir los procedimientos para realizar la determinación cuantitativa de hidróxido de sodio, carbonato de sodio, determinación de humedad y calcinación para el caolín
- ✓ Determinar los parámetros de desempeño analítico de la validación de los métodos para demostrar que los procedimientos son adecuados
- ✓ Documentar el método, el protocolo de validación e informe de este
- ✓ Asegurar la calidad de los resultados analíticos mediante la implementación de cartas de control y el uso regular de materiales de referencia en la aplicación de los métodos

5. METODOLOGÍA

El desarrollo metodológico del proyecto **Validación de los métodos rutinarios de análisis para la cuantificación de hidróxido de sodio y carbonato de sodio por titulometría y la determinación de pérdidas de humedad y calcinación en caolín hidratado y calcinado por gravimetría, utilizados en el Laboratorio de Control y Calidad de Ferro Colombia**, se llevó a cabo considerando las directrices lógicas que gobiernan un proceso de validación de métodos analíticos de laboratorios de ensayo, bajo la norma NTC/ISO IEC 17025 [1].

5.1 Documentación

La descripción de los procedimientos para la determinación cuantitativa de hidróxido de sodio y carbonato de sodio por titulometría y la determinación del porcentaje de humedad y calcinación en caolín por gravimetría, se encuentran como anexos.

5.1 Especificaciones de compra

Los acuerdos establecidos con los proveedores para las materias primas de hidróxido de sodio y caolín se encuentran como anexos.

5.1 Certificados de análisis

Los certificados de análisis tanto del reactivo usado para la titulación (HCl 0.1N) y los entregados por los proveedores para cada ingreso de materia prima, se encuentran como anexos.

5.2 Calificación de equipos

La evaluación del estado de cumplimiento técnico de los equipos: balanza, estufa y mufla se encuentran consignados en los respectivos certificados de verificación, documentos que se encuentran como anexos.

5.3 Matrices

Las matrices a trabajar son: hidróxido de sodio y caolín.

hidróxido de sodio: Al ingreso del carro tanque al área de descargue de la materia prima, el operario del almacén toma una muestra representativa y la lleva al Laboratorio de Control Calidad donde es verificada su concentración, empleando la titulación acido-base, una vez la concentración determinada por el Laboratorio concuerda con lo proporcionado por el proveedor y está bajo los parámetros establecidos por la compañía, la materia prima puede ser descargada a su respectivo tanque, para posterior uso en las áreas de óxidos y colores de cromo en la planta. Además, una vez a la semana suben muestra al Laboratorio de los dos tanques (azul y rojo) en donde se almacena el hidróxido de sodio, para realizar la verificación de la concentración y poder ser usada en planta.

caolín: Al ingreso del caolín a la bodega de materias primas, se toma una muestra representativa por el operario encargado de la bodega, la muestra es llevada al Laboratorio de Control Calidad, en donde se le realizan las pruebas de porcentaje de humedad y calcinación, tras esta verificación en concordancia con lo emitido por el proveedor y cumpliendo las especificaciones exigidas por la compañía, la materia prima ingresa al área de preparación de materias primas de azul ultramar. Cuando el caolín es almacenado en la bodega, los operarios suben muestra de caolín antes de ser calcinado, con el fin de verificar tanto el porcentaje de humedad como el de calcinación, para determinar así las condiciones de operación. Una vez realizada la calcinación del caolín en la planta, los operarios encargados toman muestras y las suben al Laboratorio de Control Calidad para realizar las pruebas de porcentaje de humedad y calcinación; de acuerdo a los resultados emitidos por el área de calidad al área de producción, ésta última debe tomar medidas de dejar las condiciones de funcionamiento del calcinador o

modificarlas para que dichos parámetros estén dentro de las especificaciones necesarias para el proceso.

6. VALIDACIONES

6.1 VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE CUANTIFICACIÓN DE HIDRÓXIDO DE SODIO (NaOH) Y CARBONATO DE SODIO (Na₂CO₃) POR TITULOMETRÍA ÁCIDO-BASE

6.1.1 Objetivo

Validar el método analítico de cuantificación de hidróxido de sodio y carbonato de sodio por titulometría, en una solución viscosa de hidróxido de sodio grado industrial con presencia de trazas de Hierro (Fe), cloruro de sodio (NaCl), sulfato de sodio (Na₂SO₄), óxido de sodio (Na₂O) y clorato de sodio (NaClO₃), cumpliendo con todos los criterios de aceptación para los parámetros de precisión, exactitud y estabilidad.

6.1.2 Propósito

El propósito de este informe de validación es proporcionar los hallazgos de la validación del método de cuantificación de hidróxido de sodio y carbonato de sodio por titulometría, siguiendo el protocolo de validación PV1119001 (se encuentra como anexo).

6.1.3 Alcance

Este informe aplica y contiene los resultados del protocolo de validación del método analítico utilizado en la cuantificación de hidróxido de sodio grado industrial con una concentración mínima de 48% y carbonato de sodio con una concentración máxima de 1.2% por titulometría (PV1119001) (se encuentra como anexo). Los resultados de este método de análisis son muy incisivos en las áreas de producción de óxidos de hierro y colores de cromo, ya que el hidróxido de sodio y el carbonato de sodio son empleados como una de las materias primas en la fabricación de los pigmentos de óxidos: rojos, amarillos y negro y pigmentos de colores de cromo: amarillo, rojo y naranja de molibdeno.

6.1.4 Introducción

La calidad es un concepto demandante para las organizaciones en la actualidad, ya que deben dar garantía de que sus productos, procesos y/o servicios estén conformes a los requisitos establecidos, es por ello que las distintas entidades se certifican en varias normas de acuerdo a sus necesidades, entre las que se encuentran las normas ISO por medio de las cuales las empresas demuestran que tienen implementadas buenas prácticas empresariales a través de una política de calidad con objetivos medibles, que cumplen determinados requisitos de satisfacción al cliente, y proporcionan la capacitación necesaria para que los empleados alcancen las competencias requeridas, entre otras actividades. Dentro de este margen, aquellas organizaciones que tienen como uno de sus procesos un Laboratorio de Control Calidad, el cual da emisión de la conformidad o no del producto que sale a la venta, así como también de la aprobación o rechazo de las materias primas que van a ser usadas en las distintas áreas de producción, es conveniente que el Laboratorio demuestre que sus métodos analíticos proporcionan resultados fiables y adecuados para su finalidad y propósito perseguido, ya que muchas de las decisiones que se toman están basadas en la información que estos datos proporcionan. Para tal fin, la validación de las metodologías, junto a otras actividades englobadas en el control del aseguramiento de la calidad, permite demostrar al Laboratorio que sus métodos analíticos proporcionan resultados fiables.

6.1.5 Definiciones

6.1.5.1 Agua desionizada

El agua desionizada es aquella a la cual se le han quitado los cationes, como los de sodio, calcio, hierro, cobre y otros, y aniones como el carbonato, fluoruro, cloruro, etc. mediante un proceso de intercambio iónico.

6.1.5.2 Analito

Sustancia (química, física o biológica) buscada o determinada en una muestra, que debe ser recuperada, detectada o cuantificada por el método.

6.1.5.3 Cartas de control X y R

Son la herramienta para analizar la variación en la mayoría de los procesos, enfocan la atención hacia las causas especiales de variación cuando estas aparecen y reflejan la magnitud de la variación debida a las causas comunes (las causas comunes o aleatorias se deben a la variación natural del proceso). Se dice que un proceso está bajo control estadístico cuando presenta causas comunes

únicamente, cuando ocurre esto tenemos un proceso estable y predecible. Cuando existen causas especiales el proceso está fuera de control estadístico; las gráficas de control detectan la existencia de estas causas en el momento en que se dan, lo cual permite que podamos tomar acciones al momento [12].

6.1.5.4 Certificado de análisis

Documento que se utiliza para verificar que la mercancía vendida se ajusta a unos parámetros, principalmente de carácter físico-químico, tales como composición, humedad, acidez, basicidad y otros, se corresponden con lo pactado en las condiciones contractuales. Este certificado puede ser emitido por una entidad de certificación (nombrada por el exportador o el importador) o por los propios laboratorios del exportador, cuando ya se ha establecido una relación de confianza entre las partes. El análisis se puede realizar en la fábrica o almacén del exportador, o en el punto de expedición de la carga. Habitualmente se hace sobre muestras que representen un determinado porcentaje del total de la mercancía.

6.1.5.5 Criterios de aceptación

Exigencias de una característica de funcionamiento o comportamiento en función de las cuales se puede determinar que un método analítico es adecuado para la finalidad perseguida y ofrece resultados confiables.

6.1.5.6 Especificación de compra

Son las características y/o requerimientos concisos de compras de los productos que entrega el proveedor en cuanto a color, calidad, tamaño, peso, porción, presentación, cantidad, etc., deseados para lograr una uniformidad para la producción; ya que mientras más específico es el requerimiento en cuanto a las características del material solicitado, mayor es la probabilidad de obtener el material con las características deseadas y necesarias.

6.1.5.7 Exactitud

Proximidad entre el valor medio obtenido de un conjunto de resultados y el valor de referencia aceptado; normalmente se expresa en términos de error. Se tendrá como referencia para la validación titulométrica una solución grado analítico de hidróxido de sodio comprado con certificado (se encuentra como anexo) y una muestra de caolín hidratado y calcinado proporcionado por el Laboratorio de Ferro España para la validación gravimétrica. La concentración de esta solución y los porcentajes de humedad y calcinación para ambas muestras están dentro del rango de aplicación del método. La exactitud expresada como el porcentaje de error, se calcula por:

$$\% \text{ Error} = \left(\frac{X_{exp} - X_{real}}{X_{real}} \right) * 100$$

6.1.5.8 Incertidumbre

Parámetro, asociado con el resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mesurando. Se calcula:

Coeficiente de variación (RSD):

$$RSD = \frac{S}{\bar{x}}$$

6.1.5.9 Precisión

Indica el grado de concordancia entre los resultados obtenidos para réplicas de una misma muestra, aplicando el mismo procedimiento experimental bajo condiciones prefijadas. Usualmente se expresa en términos de la desviación estándar (s). Otra forma de expresar la precisión es la desviación estándar relativa o coeficiente de variación (RSD), se calcula:

$$RSD = \frac{S * 100}{\bar{x}}$$

6.1.5.10 Reactivo grado analítico

Este reactivo está destinado a aplicaciones analíticas. Es aquel cuyo contenido de impurezas no rebasa el número mínimo de sustancias determinables durante el estudio; pues, de superarlo, los resultados podrían tener interferencias y perderían confiabilidad. Estos son los más usados en la química analítica clásica, tanto cualitativa como cuantitativa.

6.1.5.11 Reactivo grado industrial

El uso de este reactivo está estrictamente limitado a los procesos técnicos de distintas industrias. Estas sustancias pueden tener ciertas impurezas dentro de los límites permisibles; es decir, las suficientes como para no afectar los resultados analíticos o de reacción requeridos en el proceso. Tienen un límite de impurezas

más flexible porque están destinados a usarse en grandes procesos de producción y síntesis en rubros como la minería, metalurgia, química inorgánica, agricultura industrial, industrias energéticas y otras dedicadas a la manufactura de productos no destinados al consumo humano.

6.1.5.12 Repetibilidad

Grado de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas de un analito, efectuado bajo las mismas condiciones de ensayo: Mismo protocolo, mismo analista, mismo equipo, mismas instalaciones, mismo día.

6.1.5.13 Reproducibilidad

Se refieren a la precisión evaluada sobre la misma muestra, utilizando el mismo método, en el mismo laboratorio, cambiando (una o más) de las siguientes condiciones: Diferentes analistas, diferentes equipos, diferentes tiempos.

6.1.5.14 Validación

Es la confirmación mediante el suministro de evidencia objetiva de que se han cumplido los requisitos para una utilización o aplicación específica prevista.

6.1.6 Expresión para el cálculo de cuantificación de hidróxido de sodio

$$\% NaOH = \left(39.99 * \frac{(V_1 - V_2)}{W} \right) * N$$

Donde:

V₁: Volumen de HCl 0.1N gastado en la titulación con fenolftaleína (mL)

V₂: Volumen de HCl 0.1 N gastado en la titulación con naranja de metilo (mL).

W: Peso de muestra (g)

N: Normalidad del HCl (0.1N)

6.1.7 Expresión para el cálculo de cuantificación de carbonato de sodio

$$\% Na_2CO_3 = \left(105.99 * \frac{(V_2)}{W} \right) * N$$

Donde:

V₂: Volumen de HCl 0.1 N gastado en la titulación con naranja de metilo (mL).

W: Peso de muestra (g)

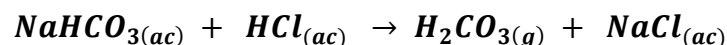
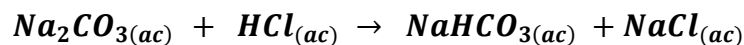
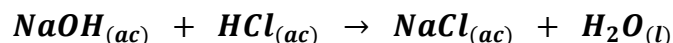
N: Normalidad del HCl (0.1N)

6.1.8 Especificaciones de concentración

Tabla 2. Especificaciones de concentraciones de hidróxido de sodio y carbonato de sodio

Concentración de hidróxido de sodio (NaOH) (%p/v)	Concentración de carbonato de sodio (Na ₂ CO ₃) (%p/v)
48.00 - 51.00	0.05 - 1.20

6.1.9 Reacciones involucradas



6.1.10 Precauciones

El hidróxido de sodio es muy corrosivo y puede causar quemaduras serias a los ojos y la piel. El contacto con los ojos de sólo unos pocos segundos puede causar daño permanente, aún la ceguera. Incluso un contacto de corta duración con la piel puede causar intensa irritación o quemaduras de tipo químico.

Debido a los riesgos del manejo del hidróxido de sodio, es importante que todas las personas que lo manejen, bien sea directa o indirectamente, conozcan y cumplan en forma estricta los procedimientos de seguridad.

6.1.10.1 Reactividad y estabilidad

El producto absorbe agua y dióxido de carbono del aire. Se deben mantener los recipientes cerrados y sellados.

Condiciones que deben evitarse: Puede reaccionar violentamente con agua, ácidos y compuestos orgánicos. Puede generar hidrógeno cuando entra en contacto con metales como estaño, aluminio, zinc y bronce. El hidrógeno es inflamable y explosivo. Incompatibilidad con otras sustancias: Agua y ácidos.

6.1.10.2 Manejo y almacenamiento

Manejo: Se debe evitar el contacto con los ojos o la piel. No respire sus polvos.

Almacenamiento: Evite almacenar el producto cerca de ácidos fuertes. El Hidróxido de sodio debe almacenarse en áreas secas y limpias. No almacene en tanques subterráneos.

6.1.10.3 Identificación de riesgos

Ojos: Puede causar irritación severa con daño a la córnea y resultar en un deterioro permanente de la visión, causando hasta la ceguera.

Piel: Breves exposiciones pueden causar severas quemaduras en la piel. Es un producto clasificado como corrosivo.

Ingestión: Puede causar irritación gastrointestinal o ulceraciones y quemaduras severas de la boca y garganta.

Inhalación: Polvos y vaporizaciones del producto pueden causar irritaciones severas en la parte superior del aparato respiratorio.

6.1.10.4 Dilución de la solución de hidróxido de sodio

a) Agregue siempre la solución de hidróxido de sodio al agua agitando en forma constante. Nunca agregue agua a la solución de hidróxido de sodio.

b) El agua debe estar tibia entre 27°C a 38°C. Nunca inicie el proceso con agua fría o caliente.

Al agregar el hidróxido de sodio al líquido se produce un aumento en la temperatura. Si el hidróxido de sodio se concentra en un área o se agrega con demasiada rapidez, o se agrega al líquido caliente o frío, el aumento rápido en la temperatura puede generar vapores peligrosos, hervores o salpicaduras, que pueden causar una erupción violenta inmediata.

6.1.10.5 Precauciones de seguridad y medidas preventivas

La solución de hidróxido de sodio es un químico industrial muy corrosivo. No parece ser peligroso, tiene la apariencia del agua, como el hidróxido de sodio es inodoro, no se advierte el peligro. Además, el hidróxido de sodio no produce dolor inmediato cuando entra en contacto con la piel, pero si causa daño inmediato. Un contacto de corta duración con la piel, puede causar irritación intensa o quemadura de tipo químico.

6.1.10.6 Primeros auxilios

En caso de contacto con hidróxido de sodio enjuáguese con agua solamente. No intente neutralizar el hidróxido de sodio con productos químicos. Continúe enjuagándose con agua durante media hora o siga las instrucciones del médico. No vaya al hospital o a un centro médico puesto que éstos no podrán suministrar otro tratamiento distinto al enjuague con agua y la pérdida de tiempo durante el transporte de la víctima puede causar un daño irreparable.

Ojos: Enjuáguese inmediatamente con agua a baja presión en la fuente lavaojos. Una vez que se haya enjuagado las manos completamente, mantenga los párpados abiertos y continúe lavándose durante media hora.

Cuerpo: Lávese inmediatamente con agua en la ducha de seguridad. Lave la zona afectada con agua durante media hora. Quítese la ropa mientras se ducha. Si los ojos no han estado expuestos, no se quite los anteojos de seguridad hasta que se haya enjuagado completamente la cabeza y el cabello, puesto que el hidróxido de sodio podría entrar a los ojos. Enjuáguese la cabeza completamente, quítese los anteojos y siga lavándose.

Ingestión: No induzca el vómito. Suministre inmediatamente grandes cantidades de leche o agua y llame al médico.

Manos: enjuáguese con agua hasta que la sensación resbaladiza desaparezca.

Ropas: Lave la ropa contaminada para eliminar el hidróxido de sodio, antes de volver a ponérsela. Los zapatos contaminados y los artículos de cuero deben ser desechados.

6.1.10.7 Medidas a tomar en caso de emisiones accidentales

Evacue y ventile el área del derrame. Utilice equipo de protección personal completo durante la limpieza. Solamente el personal entrenado y protegido adecuadamente puede involucrarse en las operaciones de limpieza de derrame.

6.1.11 Descripción del método

Los métodos por titulación comprenden un grupo grande y poderoso de procedimientos cuantitativos que se basan en la medición de la cantidad de un reactivo de concentración conocida que se consume por el analito. En la titulación volumétrica se mide el volumen de una solución de concentración conocida que se necesita para reaccionar por completo con el analito. Los métodos por titulación se utilizan en muchos análisis de rutina porque son rápidos, convenientes, precisos y se pueden automatizar fácilmente, las titulaciones de neutralización encuentran gran aplicación en la determinación de ácidos y bases naturales y sintéticas; además de especies moleculares que pueden transformarse en ácidos o bases mediante reacciones químicas. En este orden de ideas, es por ello, que en Laboratorio de Control Calidad de Ferro Colombia, las titulaciones son aplicadas para la verificación de la concentración de las materias primas ácidas y básicas que van a ingresar a la planta de producción, ya que además de ser procedimientos rápidos son económicos, aspecto altamente considerado, ya que en la industria Colombiana el presupuesto para la inversión en la investigación y equipos de alta tecnología es bastante reducida.

Durante la titulación el ácido y la base reaccionan cuantitativamente entre sí donde el producto son agua y sales y una reacción de neutralización. Por lo tanto, es posible determinar la concentración de exceso de hidróxido de sodio y carbonato de sodio en solución acuosa con alta precisión; el punto de equivalencia (valor teórico que no puede ser determinado experimentalmente, sólo se puede estimar su posición observando algún cambio físico asociado a la condición de equivalencia, cambio llamado, punto final de la titulación) se alcanza cuando la cantidad de titulante añadido es químicamente equivalente a la cantidad de analito en la muestra.

En este proceso es muy común añadir un indicador a la solución del analito para obtener un cambio físico apreciable (punto final) en o cerca del punto de equivalencia, los cambios más grandes en la concentración relativa del analito o del titulante se dan, precisamente, en la zona del punto de equivalencia. Estos cambios de concentración son los que hacen que cambie la forma del indicador, siendo los más típicos la aparición o desaparición de un color, el cambio de color, o la aparición o desaparición de turbiedad.

6.1.12 Equipos

Balanza analítica Mettler AB204
Agitador magnético IKA C-MAG HS 7

6.1.13 Insumos

Balones volumétricos de 50 mL
Pipetas volumétricas de 5 mL
Pipetas Pasteur
Erlenmeyers de 250mL
Bureta volumétrica de 50mL
Frasco lavador
Recipientes para descartar material contaminado
Magnetos

6.1.14 Reactivos

Agua desionizada
Solución de ácido clorhídrico grado analítico al 0.1N (HCl)
Solución de fenolftaleína al 1% (Indicador)
Solución de naranja de metilo al 1% (Indicador)
Solución grado analítico de hidróxido de sodio (NaOH) al 48% p/V

6.1.15 Método analítico de cuantificación

Pesar entre (1.0 – 1.1) g de muestra en un balón volumétrico de 50 mL, aforar con agua desionizada y mezclar con agitador magnético durante 5 minutos (se debe garantizar que durante la mezcla se vea el vórtice en la parte superior del balón). Tomar una alícuota de 5 mL y llevarla al Erlenmeyer, titular con HCl (0.1N) utilizando como indicador fenolftaleína, hasta la desaparición del color rosa. Registrar este volumen (V_1). Adicionar 2 o 3 gotas de naranja de metilo y continuar la valoración con HCl (0.1N) hasta la aparición de un color rojo – naranja, en este punto se da la valoración por terminada, registrar este último volumen gastado de HCl como (V_2).

6.1.16 Personal involucrado

Para la realización de la validación del método participaron dos analistas (un Técnico de Laboratorio y una Tecnóloga Química) en el Laboratorio de Control Calidad de Ferro Colombia. Para el ensayo interlaboratorio participó un analista en el Laboratorio de Ferro España y una Tecnóloga de Alimentos en el Laboratorio externo.

6.1.17 Software usado

Microsoft Office Excel 2010.

6.1.18 Parámetros de validación

6.1.18.1 Precisión

Para determinar la precisión del método se verificó que las pruebas de repetibilidad, precisión intermedia y reproducibilidad cumplan con los criterios de aceptación establecidos en el PV1119001 **Protocolo de validación del método de cuantificación de hidróxido de sodio (NaOH) y carbonato de sodio (Na₂CO₃) por titulometría ácido-base usada como materia prima en los procesos de producción de pigmentos rojo, amarillo, negro y naranja en Ferro Colombia** (se encuentra como anexo).

6.1.18.2 Repetibilidad del método

Para la determinación de la repetibilidad se llevó a cabo el procedimiento descrito en el numeral 9.1.1 del PV1119001 **Protocolo de validación del método de cuantificación de hidróxido de sodio (NaOH) y carbonato de sodio (Na₂CO₃) por titulometría ácido-base usada como materia prima en los procesos de producción de pigmentos rojo, amarillo, negro y naranja en ferro Colombia** (se encuentra como anexo). Las tablas 3, 4, 5, 6, 7 y 8, muestran el análisis estadístico realizado de repetibilidad del método.

Tabla 3. Repetibilidad método (solución de hidróxido de sodio grado analítico al 48% (p/v))

REPETIBILIDAD DEL MÉTODO		
Solución hidróxido de sodio grado analítico al 48% (p/v)		
Número de análisis	Concentración NaOH (% p/v)	Concentración Na ₂ CO ₃ (% p/v)
1	48.50	1.03
2	48.70	1.04
3	48.70	1.05
4	48.41	0.99
5	48.68	1.04
6	48.59	0.97
7	48.59	1.03
8	48.46	0.97
9	48.33	1.04
10	48.57	0.98
11	48.78	1.05
12	48.59	1.03

Concentración promedio	48.58	1.02
RDS (%)	0.13	0.03
Criterio de aceptación (%)	< 1.3	< 2.8

Tabla 4. Repetibilidad método (hidróxido de sodio de los proveedores)

Brenntag			Monómeros			Trichem		
Número de análisis	Concentración NaOH (% p/v)	Concentración Na ₂ CO ₃ (% p/v)	Número de análisis	Concentración NaOH (% p/v)	Concentración Na ₂ CO ₃ (% p/v)	Número de análisis	Concentración NaOH (% p/v)	Concentración Na ₂ CO ₃ (% p/v)
1	49.72	1.01	1	49.97	1.03	1	49.48	0.98
2	49.69	1.04	2	49.31	1.02	2	49.47	1.01
3	49.70	1.01	3	49.24	0.97	3	48.99	1.05
4	49.20	0.97	4	49.43	1.02	4	49.27	0.99
5	49.21	0.97	5	48.76	0.99	5	49.37	1.01
6	50.04	1.03	6	49.37	0.99	6	49.81	1.06
7	49.86	1.01	7	49.50	1.06	7	49.06	0.99
8	49.72	1.05	8	49.52	0.99	8	49.49	1.06
9	49.89	1.05	9	49.44	0.99	9	49.71	0.98
10	49.81	1.06	10	49.73	1.01	10	49.56	1.06
11	49.52	1.04	11	49.47	0.98	11	49.81	1.04
12	49.56	1.01	12	49.34	0.97	12	49.93	1.06
Concentración promedio	49.66	1.02	Concentración promedio	49.42	1.00	Concentración promedio	49.50	1.02
RDS (%)	0.25	0.03	RDS (%)	0.29	0.03	RDS (%)	0.29	0.03
Criterio de aceptación (%)	< 1.3	< 2.8	Criterio de aceptación (%)	< 1.3	< 2.8	Criterio de aceptación (%)	< 1.3	< 2.8

Tabla 5. Test de Grubbs para la solución de hidróxido de sodio grado analítico –Repetibilidad

Solución grado analítico al 48% (p/v)						Solución grado analítico al 48% (p/v)					
Número de análisis	Concentración NaOH (% p/v)	T experimental	T teórico	Dato		Concentración Na ₂ CO ₃ (% p/v)	T experimental	T teórico	Dato		
				Aceptado	Rechazado				Aceptado	Rechazado	
1	48.50	0.56	2,29	x		1.03	0.31	2,29	x		
2	48.70	0.98	2,29	x		1.04	0.71	2,29	x		
3	48.70	0.94	2,29	x		1.05	0.97	2,29	x		
4	48.41	1.25	2,29	x		0.99	0.76	2,29	x		
5	48.68	0.80	2,29	x		1.04	0.69	2,29	x		
6	48.59	0.14	2,29	x		0.97	1.58	2,29	x		

7	48.59	0.12	2,29	x	1.03	0.37	2,29	x
8	48.46	0.90	2,29	x	0.97	1.67	2,29	x
9	48.33	1.86	2,29	x	1.04	0.72	2,29	x
10	48.57	0.05	2,29	x	0.98	1.13	2,29	x
11	48.78	1.52	2,29	x	1.05	1.02	2,29	x
12	48.59	0.12	2,29	x	1.03	0.37	2,29	x
Concentración promedio	48.58				Concentración promedio	1.02		
RDS (%)	0.13				RDS (%)	0.03		
%ERROR	1.20				%ERROR	1.85		

Tabla 6. Test de Grubbs para el hidróxido de sodio del proveedor Brenntag – repetibilidad

Hidróxido de sodio de Brenntag (p/v)					Hidróxido de sodio de Brenntag (p/v)					
Número de análisis	Concentración NaOH (% p/v)	T experimental	T teórico	Dato		Concentración Na ₂ CO ₃ (% p/v)	T experimental	T teórico	Dato	
				Aceptado	Rechazado				Aceptado	Rechazado
1	49.72	0.24	2,29	x		1.01	0.50	2,29	x	
2	49.69	0.10	2,29	x		1.04	0.80	2,29	x	
3	49.70	0.16	2,29	x		1.01	0.26	2,29	x	
4	49.20	1.82	2,29	x		0.97	1.82	2,29	x	
5	49.21	1.77	2,29	x		0.97	1.58	2,29	x	
6	50.04	1.48	2,29	x		1.03	0.23	2,29	x	
7	49.86	0.78	2,29	x		1.01	0.41	2,29	x	
8	49.72	0.25	2,29	x		1.05	1.10	2,29	x	
9	49.89	0.92	2,29	x		1.05	0.94	2,29	x	
10	49.81	0.58	2,29	x		1.06	1.16	2,29	x	
11	49.52	0.53	2,29	x		1.04	0.68	2,29	x	
12	49.56	0.40	2,29	x		1.01	0.35	2,29	x	
Concentración promedio	49.66					Concentración promedio	1.02			
RDS (%)	0.25					RDS (%)	0.03			
%ERROR	3.46					%ERROR	2.09			

Tabla 7. Test de Grubbs para el hidróxido de sodio del proveedor Monómeros – repetibilidad

Hidróxido de sodio de Monómeros (p/v)					Hidróxido de sodio de Monómeros (p/v)					
Número de análisis	Concentración NaOH (% p/v)	T experimental	T teórico	Dato		Concentración Na ₂ CO ₃ (% p/v)	T experimental	T teórico	Dato	
				Aceptado	Rechazado				Aceptado	Rechazado
1	49.97	1.89	2,29	x		1.03	1.00	2,29	x	
2	49.31	0.40	2,29	x		1.02	0.79	2,29	x	
3	49.24	0.64	2,29	x		0.97	1.24	2,29	x	
4	49.43	0.03	2,29	x		1.02	0.59	2,29	x	
5	48.76	2.29	2,29	x		0.99	0.22	2,29	x	
6	49.37	0.20	2,29	x		0.99	0.33	2,29	x	
7	49.50	0.28	2,29	x		1.06	2.18	2,29	x	
8	49.52	0.33	2,29	x		0.99	0.49	2,29	x	
9	49.44	0.07	2,29	x		0.99	0.55	2,29	x	
10	49.73	1.07	2,29	x		1.01	0.23	2,29	x	
11	49.47	0.18	2,29	x		0.98	0.80	2,29	x	
12	49.34	0.29	2,29	x		0.97	1.17	2,29	x	
Concentración promedio	49.42					Concentración promedio	1.00			
RDS (%)	0.29					RDS (%)	0.03			
%ERROR	2.96					%ERROR	0.03			

Tabla 8. Test de Grubbs para el hidróxido de sodio del proveedor Trichem – repetibilidad

Hidróxido de sodio de Trichem (p/v)					Hidróxido de sodio de Trichem (p/v)					
Número de análisis	Concentración NaOH (% p/v)	T experimental	T teórico	Dato		Concentración Na ₂ CO ₃ (% p/v)	T experimental	T teórico	Dato	
				Aceptado	Rechazado				Aceptado	Rechazado
1	49.48	0.04	2,29	x		0.98	1.33	2,29	x	
2	49.47	0.08	2,29	x		1.01	0.44	2,29	x	
3	48.99	1.74	2,29	x		1.05	0.72	2,29	x	
4	49.27	0.76	2,29	x		0.99	1.01	2,29	x	
5	49.37	0.43	2,29	x		1.01	0.26	2,29	x	
6	49.81	1.06	2,29	x		1.06	0.99	2,29	x	
7	49.06	1.48	2,29	x		0.99	0.91	2,29	x	
8	49.49	0.01	2,29	x		1.06	0.89	2,29	x	
9	49.71	0.73	2,29	x		0.98	1.42	2,29	x	
10	49.56	0.21	2,29	x		1.06	1.08	2,29	x	
11	49.81	1.07	2,29	x		1.04	0.49	2,29	x	
12	49.93	1.47	2,29	x		1.06	1.06	2,29	x	

Concentración promedio	49.50
RDS (%)	0.29
%ERROR	3.12

Concentración promedio	1.02
RDS (%)	0.03
%ERROR	2.30

De acuerdo a los valores de % RSD y a los resultados del test de Grubbs (Tablas 3, 4, 5, 6, 7 y 8) se concluye que las pruebas de repetibilidad se ajustan a los criterios de aceptación estipulados en el **Protocolo de validación del método de cuantificación de hidróxido de sodio (NaOH) y carbonato de sodio (Na₂CO₃) por titulometría ácido-base usada como materia prima en los procesos de producción de pigmentos rojo, amarillo, negro y naranja en ferro Colombia** (se encuentra como anexo), el cual indica que se debe obtener un % RSD inferior al 1.3% en la concentración de hidróxido de sodio y de 2.8% en la concentración de carbonato de sodio para el hidróxido de sodio grado analítico y el usado como materia prima comprado a los tres proveedores.

6.1.18.3 Precisión intermedia

Para cada uno de los tres proveedores de hidróxido de sodio (Brenntag, Monómeros y Trichem), se evaluó la precisión intermedia de acuerdo al numeral 9.1.2 del PV1119001 del **Protocolo de validación del método de cuantificación de hidróxido de sodio (NaOH) y carbonato de sodio (Na₂CO₃) por titulometría ácido-base usada como materia prima en los procesos de producción de pigmentos rojo, amarillo, negro y naranja en ferro Colombia** (se encuentra como anexo). Los resultados del estudio de precisión intermedia se muestran en las tablas 9, 10 y 11, el día de análisis y el analista son la fuente de variación analizada.

De acuerdo con los valores de % RSD y a los resultados del test de Grubbs (los resultados del test de Grubbs para la aceptación o rechazo de datos, se encuentran consignados en la hoja auxiliar de cálculo: “Estadística Validación de hidróxido de sodio” donde todos los resultados fueron aceptados), se concluye que las pruebas de precisión intermedia se ajustan a los criterios de aceptación estipulados, por lo tanto, las variaciones en el análisis no influyen en la precisión del método analítico.

Tabla 9. Precisión intermedia-hidróxido de sodio del proveedor Brenntag

Hidróxido de sodio del proveedor Brenntag												
	Número de análisis	Concentración NaOH (% p/v)	Concentración Na ₂ CO ₃ (% p/v)		Concentración NaOH (% p/v)	Concentración Na ₂ CO ₃ (% p/v)		Concentración NaOH (% p/v)	Concentración Na ₂ CO ₃ (% p/v)		Concentración NaOH (% p/v)	Concentración Na ₂ CO ₃ (% p/v)
A/Laboratorio	1	50.19	1.03	B/Laboratorio	49.50	1.03	A/Laboratorio	49.80	1.05	B/Laboratorio	49.72	1.01
	2	50.09	1.03		49.53	1.03		49.74	1.02		49.69	1.04
	3	49.88	1.03		49.38	1.03		49.63	1.04		49.70	1.01
	4	49.66	1.01		49.67	1.05		49.95	1.02		49.20	0.97

	5	49.60	1.03		49.96	1.05		49.65	1.00		49.21	0.97
	6	49.79	1.04		49.68	1.05		49.74	1.03		50.04	1.03
	7	49.72	1.04		49.58	0.98		49.80	1.02		49.86	1.01
	8	49.75	1.04		50.09	1.03		49.69	1.05		49.72	1.05
	9	50.04	1.04		49.75	1.00		50.04	1.04		49.89	1.05
	10	49.58	0.98		49.64	1.00		49.96	0.97		49.81	1.06
	11	49.93	0.97		49.47	1.03		49.85	0.98		49.52	1.04
	12	49.68	1.04		50.03	1.03		49.90	1.03		49.56	1.01
	Concentraci3n promedio	49.82	1.02		49.69	1.03		49.81	1.02		49.66	1.02
	RDS (%)	0.20	0.02		0.23	0.02		0.13	0.03		0.25	0.03
	Criterio de aceptaci3n (%)	< 1.3	< 2.8		< 1.3	< 2.8		< 1.3	< 2.8		< 1.3	< 2.8
	N3mero de an3lisis	Concentraci3n NaOH (% p/v)	Concentraci3n Na2CO3 (% p/v)		Concentraci3n NaOH (% p/v)	Concentraci3n Na2CO3 (% p/v)		Concentraci3n NaOH (% p/v)	Concentraci3n Na2CO3 (% p/v)		Concentraci3n NaOH (% p/v)	Concentraci3n Na2CO3 (% p/v)
Analista A/Laboratorio 1/Dia 3	1	49.25	1.00	Analista B/Laboratorio 1/Dia 3	49.98	1.05	Analista A/Laboratorio 1/Dia 4	49.23	1.04	Analista B/Laboratorio 1/Dia 4	49.34	1.04
	2	49.29	1.05		49.52	1.01		49.13	1.03		49.35	1.05
	3	49.34	1.05		49.57	1.03		49.28	1.03		49.12	1.05
	4	49.64	1.04		49.70	1.05		49.58	1.05		49.73	1.05
	5	49.45	1.04		49.44	1.02		49.93	1.05		49.31	1.05
	6	49.62	1.01		49.38	1.01		49.60	1.06		49.12	0.99
	7	49.68	1.03		49.56	1.01		49.61	1.02		49.19	1.03
	8	49.24	1.00		49.74	0.98		49.14	0.97		48.80	1.00
	9	49.01	1.05		49.33	1.01		49.24	1.03		49.29	1.04
	10	49.91	1.02		49.25	1.00		50.07	1.01		49.59	1.06
	11	49.59	1.04		49.29	1.05		49.28	1.02		49.64	1.02
	12	49.81	1.04		49.34	1.05		49.00	1.04		49.28	1.04
	Concentraci3n promedio	49.49	1.03		49.51	1.02		49.42	1.03		49.31	1.03
	RDS (%)	0.27	0.02		0.22	0.02		0.33	0.02		0.25	0.02
	Criterio de aceptaci3n (%)	< 1.3	< 2.8		< 1.3	< 2.8		< 1.3	< 2.8		< 1.3	< 2.8
	N3mero de an3lisis	Concentraci3n NaOH (% p/v)	Concentraci3n Na2CO3 (% p/v)		Concentraci3n NaOH (% p/v)	Concentraci3n Na2CO3 (% p/v)		Concentraci3n NaOH (% p/v)	Concentraci3n Na2CO3 (% p/v)		Concentraci3n NaOH (% p/v)	Concentraci3n Na2CO3 (% p/v)
Analista A/Laboratorio 1/Dia 5	1	49.98	1.05	Analista B/Laboratorio 1/Dia 5	48.74	1.04	Analista A/Laboratorio 1/Dia 6	49.49	1.06	Analista B/Laboratorio 1/Dia 6	49.34	1.00
	2	49.52	1.01		49.04	1.02		49.66	1.04		48.98	1.01
	3	49.57	1.03		49.46	0.99		49.51	1.02		49.35	1.04
	4	49.70	1.05		49.27	1.01		48.97	0.98		49.24	1.04
	5	49.44	1.02		49.33	1.01		49.52	1.00		49.25	1.02
	6	49.38	1.01		49.44	1.00		49.39	1.04		49.13	1.06
	7	49.56	1.01		49.16	1.00		49.50	1.00		49.52	0.99

8	49.74	0.98	49.05	1.02	48.68	1.02	49.29	1.02
9	49.33	1.01	49.49	1.02	48.89	1.03	49.38	1.05
10	49.25	1.00	49.31	1.02	49.43	1.05	49.74	1.05
11	49.29	1.05	49.35	0.99	49.19	1.01	49.10	1.01
12	49.34	1.05	49.44	1.01	49.38	1.01	49.53	0.99
Concentraci3n promedio	49.51	1.02	49.26	1.01	49.30	1.02	49.32	1.02
RDS (%)	0.22	0.02	0.22	0.01	0.30	0.02	0.21	0.02
Criterio de aceptaci3n (%)	< 1.3	< 2.8	< 1.3	< 2.8	< 1.3	< 2.8	< 1.3	< 2.8

Tabla 10. Precisi3n intermedia-hidr3xido de sodio del proveedor Mon3meros

Hidr3xido de sodio del proveedor Mon3meros												
	N3mero de an3lisis	Concentraci3n NaOH (% p/v)	Concentraci3n Na2CO3 (% p/v)	Concentraci3n NaOH (% p/v)	Concentraci3n Na2CO3 (% p/v)	Concentraci3n NaOH (% p/v)	Concentraci3n Na2CO3 (% p/v)	Concentraci3n NaOH (% p/v)	Concentraci3n Na2CO3 (% p/v)			
Analista A/Laboratorio 1/Dia 1	1	49.61	1.00	Analista B/Laboratorio 1/Dia 1	49.84	1.01	Analista A/Laboratorio 1/Dia 2	49.84	0.97	Analista B/Laboratorio 1/Dia 2	49.99	1.03
	2	49.47	0.99		49.26	1.00		50.29	1.03		49.12	1.02
	3	49.44	1.00		50.54	1.03		49.79	1.01		49.67	0.99
	4	49.46	0.99		49.13	0.99		49.60	1.01		49.68	1.03
	5	50.11	1.01		50.78	1.03		50.45	1.04		49.06	1.01
	6	50.77	1.04		50.31	1.03		49.31	0.98		50.13	0.99
	7	50.85	1.04		50.03	1.02		49.95	1.05		49.70	1.04
	8	50.78	1.04		49.40	0.99		49.63	1.04		49.29	0.98
	9	50.64	1.06		49.57	0.97		49.76	1.05		49.36	1.01
	10	49.38	0.99		49.20	0.98		50.09	1.01		49.72	1.04
	11	49.09	0.99		50.40	1.04		50.41	1.04		49.45	1.02
	12	49.56	1.00		49.92	1.01		49.50	1.02		49.58	1.00
	Concentraci3n promedio	49.93	1.01		49.87	1.01		49.88	1.02		49.56	1.01
	RDS (%)	0.66	0.03		0.56	0.02		0.37	0.03		0.32	0.02
	Criterio de aceptaci3n (%)	< 1.3	< 2.8		< 1.3	< 2.8		< 1.3	< 2.8		< 1.3	< 2.8
	N3mero de an3lisis	Concentraci3n NaOH (% p/v)	Concentraci3n Na2CO3 (% p/v)	Concentraci3n NaOH (% p/v)	Concentraci3n Na2CO3 (% p/v)	Concentraci3n NaOH (% p/v)	Concentraci3n Na2CO3 (% p/v)	Concentraci3n NaOH (% p/v)	Concentraci3n Na2CO3 (% p/v)			
A/Laboratorio	1	49.97	1.03	B/Laboratorio	49.69	0.98	A/Laboratorio	49.79	0.98	B/Laboratorio	49.73	1.04
	2	49.31	1.02		49.93	1.03		49.45	1.02		49.64	1.04
	3	49.24	0.97		49.37	1.04		49.37	0.97		50.80	1.03
	4	49.43	1.02		49.61	1.01		50.01	1.05		49.25	1.01

	5	48.76	0.99		49.88	1.01		49.58	1.03		48.96	1.02
	6	49.37	0.99		49.08	1.06		49.85	1.05		49.32	1.01
	7	49.50	1.06		49.06	1.05		49.90	1.01		49.68	1.02
	8	49.52	0.99		49.78	1.03		49.32	0.98		49.48	1.02
	9	49.44	0.99		49.70	1.05		49.60	1.04		49.15	1.03
	10	49.73	1.01		49.44	1.02		49.69	1.01		49.70	1.03
	11	49.47	0.98		49.54	1.05		49.48	1.06		49.57	1.02
	12	49.34	0.97		49.44	1.03		49.84	0.97		49.48	1.03
	Concentració n promedio	49.42	1.00		49.54	1.03		49.66	1.01		49.56	1.03
	RDS (%)	0.29	0.03		0.28	0.02		0.22	0.03		0.46	0.01
	Criterio de aceptación (%)	< 1.3	< 2.8		< 1.3	< 2.8		< 1.3	< 2.8		< 1.3	< 2.8
	Número de análisis	Concentració n NaOH (% p/v)	Concentració n Na2CO3 (% p/v)		Concentració n NaOH (% p/v)	Concentració n Na2CO3 (% p/v)		Concentració n NaOH (% p/v)	Concentració n Na2CO3 (% p/v)		Concentració n NaOH (% p/v)	Concentració n Na2CO3 (% p/v)
Analista A/Laboratorio 1/Día 5	1	49.71	1.03	Analista B/Laboratorio 1/Día 5	49.62	1.04	Analista A/Laboratorio 1/Día 6	49.24	1.01	Analista B/Laboratorio 1/Día 6	49.03	1.06
	2	50.15	1.02		49.52	1.02		50.01	1.02		49.37	1.00
	3	49.56	1.00		49.51	1.01		49.33	1.05		49.19	1.00
	4	49.16	1.03		49.38	1.04		49.05	1.05		49.50	1.06
	5	49.57	1.05		49.15	1.05		48.37	1.03		49.54	1.03
	6	49.24	1.00		48.85	1.04		49.94	1.02		49.48	1.01
	7	49.14	1.03		48.96	1.05		49.31	0.98		49.04	1.05
	8	49.44	1.06		49.49	1.03		49.34	1.05		48.87	1.02
	9	49.77	1.06		49.07	1.01		49.71	1.01		48.94	1.05
	10	49.74	1.05		49.24	1.04		49.93	1.05		49.02	1.02
	11	49.21	0.98		49.47	1.02		49.00	1.01		49.14	1.01
	12	49.61	1.04		49.10	1.01		48.91	1.03		48.93	1.05
	Concentració n promedio	49.52	1.03		49.28	1.03		49.35	1.03		49.17	1.03
	RDS (%)	0.30	0.02		0.25	0.02		0.49	0.02		0.24	0.02
	Criterio de aceptación (%)	< 1.3	< 2.8		< 1.3	< 2.8		< 1.3	< 2.8		< 1.3	< 2.8

Tabla 11. Precisión intermedia-hidróxido de sodio del proveedor Trichem

Hidróxido de sodio del proveedor Trichem												
	Número de análisis	Concentració n NaOH (% p/v)	Concentració n Na2CO3 (% p/v)		Concentració n NaOH (% p/v)	Concentració n Na2CO3 (% p/v)		Concentració n NaOH (% p/v)	Concentració n Na2CO3 (% p/v)		Concentració n NaOH (% p/v)	Concentració n Na2CO3 (% p/v)
A/Laboratori	1	49.80	1.03	B/Laboratori	49.41	0.98	A/Laboratori	49.78	0.98	B/Laboratori	49.11	1.02
	2	49.70	1.03		49.94	1.00		49.72	1.01		49.47	1.04
	3	49.88	1.03		49.76	1.03		49.75	1.04		49.42	0.99

4	49.66	1.01	49.87	0.99	49.60	1.03	49.23	1.01	
5	49.99	1.03	49.85	1.02	49.94	1.01	49.38	0.99	
6	49.79	1.04	49.99	1.04	49.75	0.98	49.35	1.01	
7	49.33	1.04	49.69	1.04	49.76	1.01	49.77	1.03	
8	49.36	1.04	49.92	0.99	49.96	1.05	49.39	1.00	
9	49.68	1.04	49.91	1.03	49.86	1.03	49.72	1.05	
10	49.94	0.98	49.66	1.05	49.97	1.01	49.16	1.02	
11	49.53	1.06	49.61	1.05	49.85	0.99	49.31	0.98	
12	49.65	1.00	49.49	0.98	49.79	1.05	49.28	0.97	
Concentració n promedio	49.69	1.03	49.76	1.02	49.81	1.02	49.38	1.01	
RDS (%)	0.21	0.02	0.19	0.03	0.11	0.02	0.20	0.02	
Criterio de aceptación (%)	< 1.3	< 2.8	< 1.3	< 2.8	< 1.3	< 2.8	< 1.3	< 2.8	
Número de análisis	Concentració n NaOH (% p/v)	Concentració n Na ₂ CO ₃ (% p/v)	Concentració n NaOH (% p/v)	Concentració n Na ₂ CO ₃ (% p/v)	Concentració n NaOH (% p/v)	Concentració n Na ₂ CO ₃ (% p/v)	Concentració n NaOH (% p/v)	Concentració n Na ₂ CO ₃ (% p/v)	
Analista A/Laboratorio 1/Día 3	1	49.50	1.02	49.67	1.01	49.48	0.98	49.30	1.02
	2	49.85	1.04	49.58	1.04	49.47	1.01	49.24	1.04
	3	49.22	1.02	49.62	1.01	48.99	1.05	49.47	1.02
	4	49.55	1.01	49.30	1.05	49.27	0.99	49.63	0.97
	5	49.05	1.01	49.58	1.03	49.37	1.01	49.40	1.04
	6	49.33	1.05	49.46	0.99	49.81	1.06	49.38	1.05
	7	49.58	1.00	49.47	0.99	49.06	0.99	49.44	0.99
	8	49.79	1.00	49.25	1.01	49.49	1.06	49.75	1.02
	9	49.52	1.06	49.77	1.04	49.71	0.98	49.89	1.00
	10	49.63	1.04	49.55	1.01	49.56	1.06	49.64	1.01
	11	49.56	1.05	49.70	1.00	49.81	1.04	49.87	0.98
	12	49.44	1.06	49.80	0.98	49.93	1.06	49.71	0.98
Concentració n promedio	49.50	1.03	49.56	1.01	49.50	1.02	49.56	1.01	
RDS (%)	0.22	0.02	0.17	0.02	0.29	0.03	0.22	0.03	
Criterio de aceptación (%)	< 1.3	< 2.8	< 1.3	< 2.8	< 1.3	< 2.8	< 1.3	< 2.8	
Número de análisis	Concentració n NaOH (% p/v)	Concentració n Na ₂ CO ₃ (% p/v)	Concentració n NaOH (% p/v)	Concentració n Na ₂ CO ₃ (% p/v)	Concentració n NaOH (% p/v)	Concentració n Na ₂ CO ₃ (% p/v)	Concentració n NaOH (% p/v)	Concentració n Na ₂ CO ₃ (% p/v)	
Analista B/Laboratorio 1/Día 4	1	49.79	1.06	49.57	0.98	49.64	1.04	49.65	1.00
	2	49.94	1.05	49.54	1.06	49.63	1.02	49.54	1.02
	3	49.70	1.03	49.84	1.02	49.45	0.98	49.99	0.99
	4	49.63	1.05	49.51	0.99	49.64	1.01	49.83	0.99
	5	49.74	0.98	49.50	1.06	49.51	1.06	49.74	0.98
	6	50.01	0.97	49.62	1.03	49.78	1.01	49.78	1.01

7	49.86	1.02	49.51	1.06	49.78	0.97	49.72	0.97
8	49.48	1.06	49.67	1.04	49.81	0.98	49.74	1.01
9	49.60	1.05	49.77	1.01	49.80	0.98	49.80	1.02
10	49.92	1.05	49.79	1.06	49.54	1.03	49.77	1.05
11	49.74	1.00	49.84	1.06	49.71	1.05	49.50	1.02
12	49.50	0.98	49.70	1.00	49.84	0.97	49.73	1.00
Concentración promedio	49.74	1.02	49.65	1.03	49.68	1.01	49.73	1.01
RDS (%)	0.17	0.03	0.13	0.03	0.13	0.03	0.13	0.02
Criterio de aceptación (%)	< 1.3	< 2.8	< 1.3	< 2.8	< 1.3	< 2.8	< 1.3	< 2.8

6.1.18.4 Reproducibilidad

Para cada uno de los tres proveedores de hidróxido de sodio (Brenntag, Monómeros y Trichem), se evaluó la reproducibilidad del método, llevando a cabo el procedimiento establecido en el numeral 9.1.3 del PV1119001 **Protocolo de validación del método de cuantificación de hidróxido de sodio (NaOH) y carbonato de sodio (Na₂CO₃) por titulometría ácido-base usada como materia prima en los procesos de producción de pigmentos rojo, amarillo, negro y naranja en ferro Colombia** (se encuentra como anexo). Los resultados del estudio de reproducibilidad se muestran en las Tablas 12, 13, 14, 15, 16 y 17. La desviación estándar relativa obtenida a partir de las mediciones realizadas fue inferior a la desviación estándar establecida por la AOAC, siendo esta inferior a 1.3% para la concentración estimada del analito; de lo que puede concluirse que el método no presenta variaciones para el análisis (los resultados del test de Grubbs para la aceptación o rechazo de datos, se encuentran consignados en la hoja auxiliar de cálculo: “estadística validación de hidróxido de sodio” donde todos los resultados fueron aceptados).

Tabla 12. Reproducibilidad hidróxido de sodio del proveedor Brenntag

Hidróxido de sodio del proveedor Brenntag			
Laboratorio	Número de análisis	NaOH (% p/v)	Na ₂ CO ₃ (% p/v)
A	1	49.71	1.04
	2	49.79	1.01
B	1	49.71	1.06
	2	49.70	1.05
C	1	49.53	1.12
	2	49.88	1.16

Concentración promedio	49.72	1.07
RDS (%)	0.12	0.06
%ERROR	3.58	7.39
Criterio de aceptación (%)	< 1.3	< 2.8

Tabla 13. Porcentaje de diferencia relativa (%RPD) para el duplicado de cada Laboratorio

Laboratorio	%RPD NaOH (% p/v)	%RPD Na ₂ CO ₃ (% p/v)
A	0.11	1.44
B	0.02	0.43
C	0.47	2.27
Criterio de aceptación (%)	< 1.3	< 2.8

Tabla 14. Reproducibilidad hidróxido de sodio del proveedor Monómeros

Hidróxido de sodio del proveedor Monómeros			
Laboratorio	Número de análisis	NaOH (% p/v)	Na ₂ CO ₃ (% p/v)
A	1	49.80	0.97
	2	50.17	1.02
B	1	49.81	1.06
	2	49.85	1.05
C	1	50.45	1.17
	2	50.61	1.14
Concentración promedio		50.11	1.07
RDS (%)		0.35	0.07
%ERROR		4.40	6.81
Criterio de aceptación (%)		< 1.3	< 2.8

Tabla 15. Porcentaje de diferencia relativa (%RPD) para el duplicado de cada Laboratorio

Laboratorio	%RPD NaOH (% p/v)	%RPD Na ₂ CO ₃ (% p/v)
A	0.48	3.52
B	0.05	0.38
C	0.21	1.29
Criterio de aceptación (%)	< 1.3	< 2.8

Tabla 16. Reproducibilidad hidróxido de sodio del proveedor Trichem

Hidróxido de sodio del proveedor Trichem			
Laboratorio	Número de análisis	NaOH (% p/v)	Na ₂ CO ₃ (% p/v)
A	1	49.80	1.02
	2	49.65	1.01
B	1	49.06	1.05
	2	49.10	1.02
C	1	50.44	1.18
	2	50.66	1.15
	Concentración promedio	49.79	1.07
	RDS (%)	0.66	0.07
	%ERROR	3.72	7.30
	Criterio de aceptación (%)	< 1.3	< 2.8

Tabla 17. Porcentaje de diferencia relativa (%RPD) para el duplicado de cada laboratorio

Laboratorio	%RPD NaOH (% p/v)	%RPD Na ₂ CO ₃ (% p/v)
A	0.20	0.71
B	0.05	2.19
C	0.30	1.74
Criterio de aceptación (%)	< 1.3	< 2.8

Se concluye que las pruebas de reproducibilidad se ajustan a los criterios de aceptación estipulados en el PV1119001 **Protocolo de validación del método de cuantificación de hidróxido de sodio (NaOH) y carbonato de sodio (Na₂CO₃) por titulometría ácido-base usada como materia prima en los procesos de producción de pigmentos rojo, amarillo, negro y naranja en ferro Colombia** (se encuentra como anexo), el cual indica que se debe obtener un % RSD y un %RPD inferior al 1.3% para la determinación de la concentración de hidróxido de sodio y del 2.8% para la determinación de carbonato de sodio.

6.1.18.5 Exactitud

El cálculo de la exactitud como porcentaje de error se efectuó a partir de los datos obtenidos tanto en condiciones de repetibilidad como en condiciones de reproducibilidad. Los resultados del estudio de exactitud se muestran en las Tablas 18 y 19.

Tabla 18. Porcentajes de error bajo condiciones de repetibilidad

Proveedor	% Error NaOH (%p/v)	% Error Na ₂ CO ₃ (% p/v)	Criterio de aceptación
Brenntag	3.46	2.09	< 10.0
Monómeros	2.96	0.03	< 10.0
Trichem	3.12	2.30	< 10.0

Tabla 19. Porcentajes de error bajo condiciones de reproducibilidad

Proveedor	% Error NaOH (%p/v)	% Error Na ₂ CO ₃ (% p/v)	Criterio de aceptación
Brenntag	3.58	7.39	< 10.0
Monómeros	4.40	6.81	< 10.0
Trichem	3.72	7.30	< 10.0

De las pruebas de exactitud realizadas se concluye que el método es exacto, ya que los porcentajes de error obtenidos están por debajo del 10% conforme con criterio de aceptación establecidos en el PV1119001 **Protocolo de validación del método de cuantificación de hidróxido de sodio (NaOH) y carbonato de sodio (Na₂CO₃) por titulometría ácido-base usada como materia prima en los procesos de producción de pigmentos rojo, amarillo, negro y naranja en ferro Colombia** (se encuentra como anexo).

6.1.18.6 Estabilidad de la muestra

La evaluación de la estabilidad se realizó durante cinco días, tanto a la solución grado analítico de hidróxido de sodio como a las muestras independientes de cada uno de los tres proveedores y a una de las muestras suministradas por la planta de producción almacenada en los tanques rojo y azul. Los resultados son mostrados en los gráficos 4 y 5.

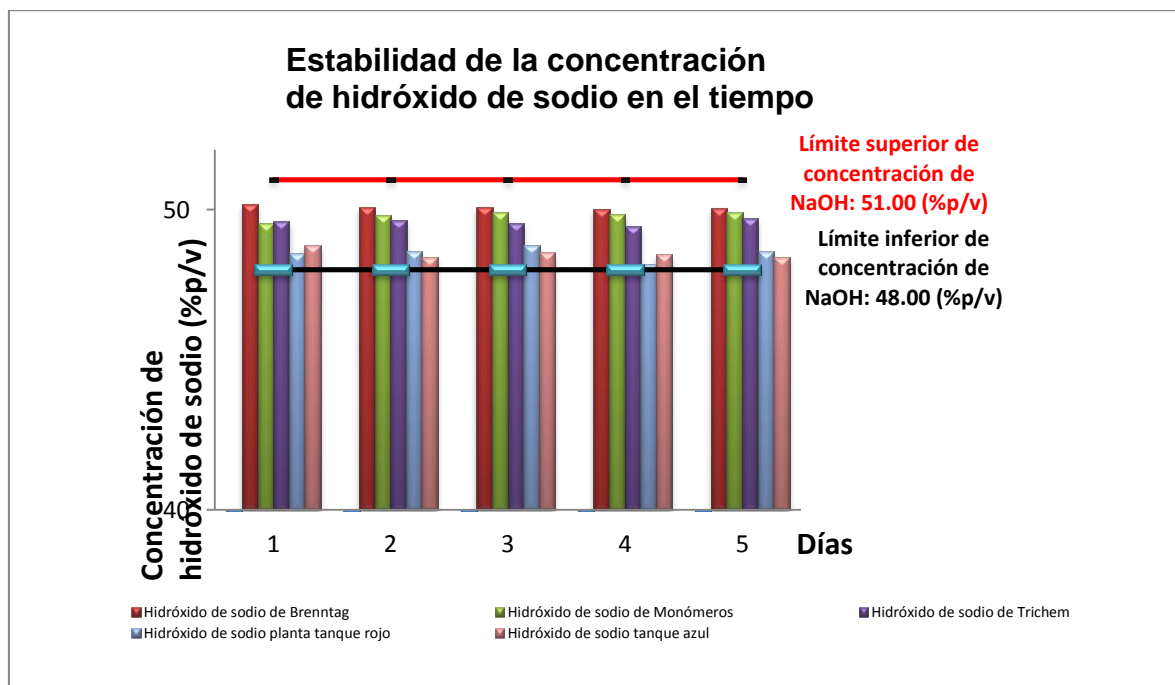


Gráfico 4. Estabilidad de la concentración de hidróxido de sodio en el tiempo

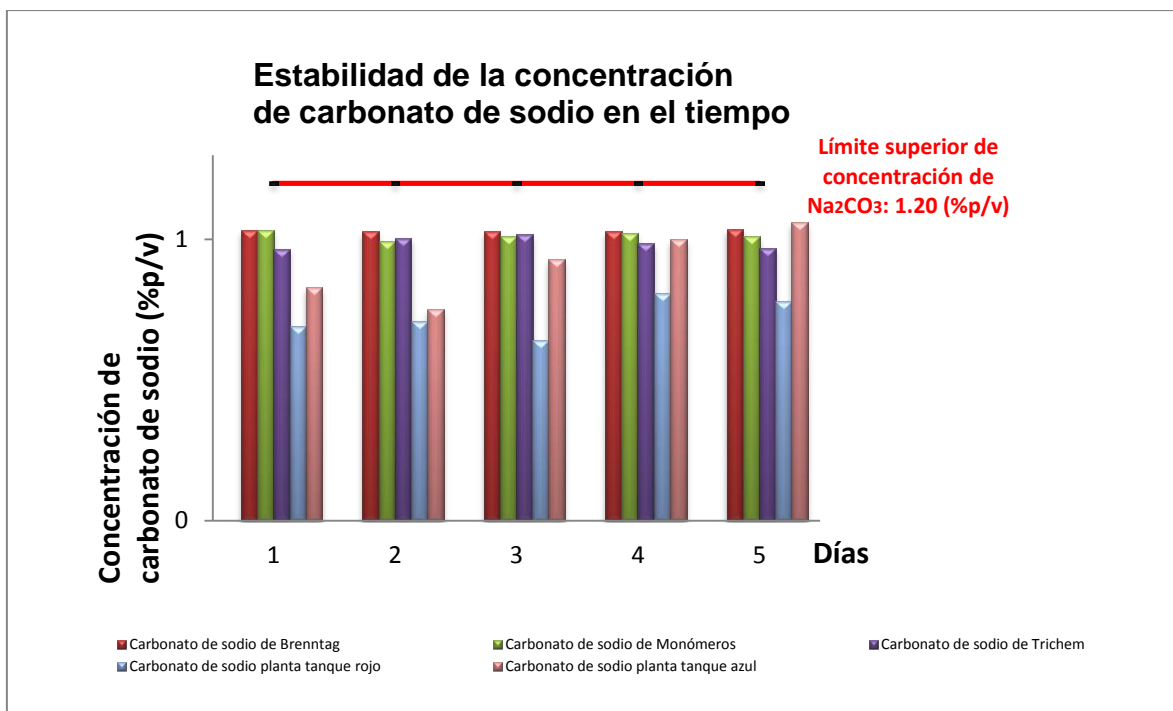


Gráfico 5. Estabilidad de la concentración de carbonato de sodio en el tiempo

6.1.19 Control calidad

6.1.19.1 Cartas de control X

Para mantener el control de calidad de los distintos ingresos de la materia prima de hidróxido de sodio comprada a los tres proveedores, así como el hidróxido de sodio almacenado en los dos tanques de producción, se crean las tablas de control X, en las cuales para cada uno de los tres proveedores, se evalúan por duplicado la muestra suministrada por inspección en cada uno de los descargues por parte del área del almacén de Ferro Colombia; de igual manera se evalúan las muestras suministradas por la planta de producción de hidróxido de sodio almacenado en dos tanques que va a ser utilizado en las formulaciones, evaluación hecha una vez a la semana.

En la carta X la línea central representa el valor promedio aritmético de la solución grado analítico analizado por duplicado a través de análisis repetidos durante un tiempo, se calcula la media aritmética (\bar{X}) y la desviación estándar (s) de los promedios de cada duplicado. El criterio establecido para la operación en planta es que la concentración de hidróxido de sodio no sea inferior a 48% (p/v) y que la concentración de carbonato de sodio no sea superior a 1.2% (p/v) por lo tanto, se calcula los límites inferior de control e inferior de alerta para la concentración de hidróxido de sodio y los límites superior de control y superior de alerta para la concentración de carbonato de sodio, aplicando las siguientes ecuaciones:

Límite inferior de control: $\bar{X} - 3S$
 Límite inferior de alerta: $\bar{X} - 2S$
 Límite superior de control: $\bar{X} + 3S$
 Límite superior de alerta: $\bar{X} + 2S$

Se registran cada uno de los resultados de la concentración determinada en el Laboratorio para los ingresos de la materia prima de hidróxido de sodio y de carbonato de sodio del proveedor que ingrese y se llevan a la respectiva tabla a modo de seguimiento; así como también son registrados en las tablas, los resultados de la evaluación de la concentración de hidróxido de sodio y carbonato de sodio, almacenada en los tanques de la planta. Los resultados son mostrados en los gráficos 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 y 15.

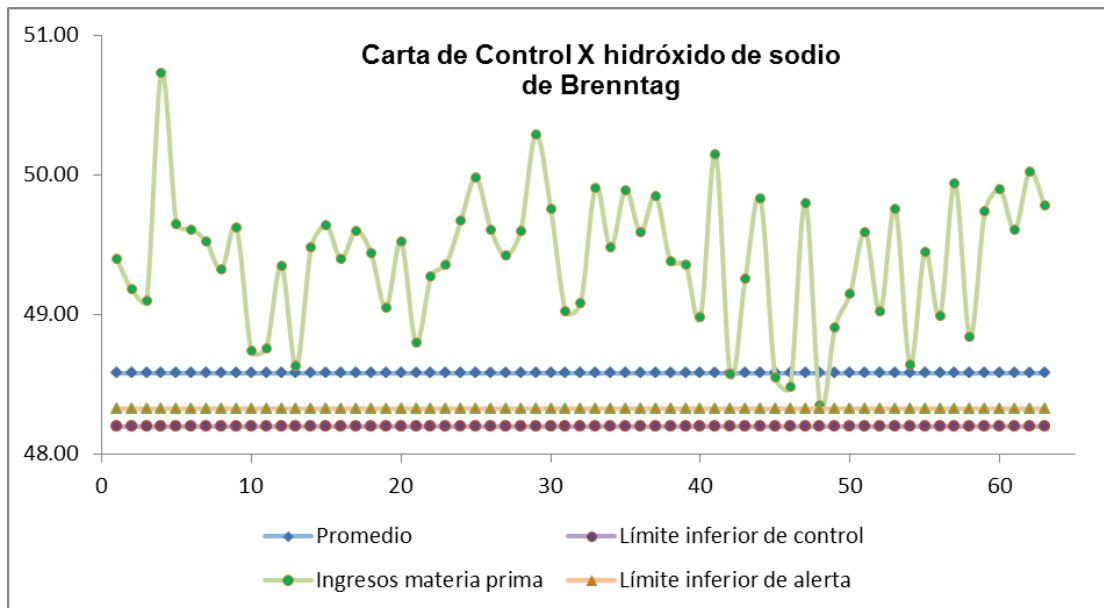


Gráfico 6. Carta de Control X para el hidróxido de sodio de Brenntag

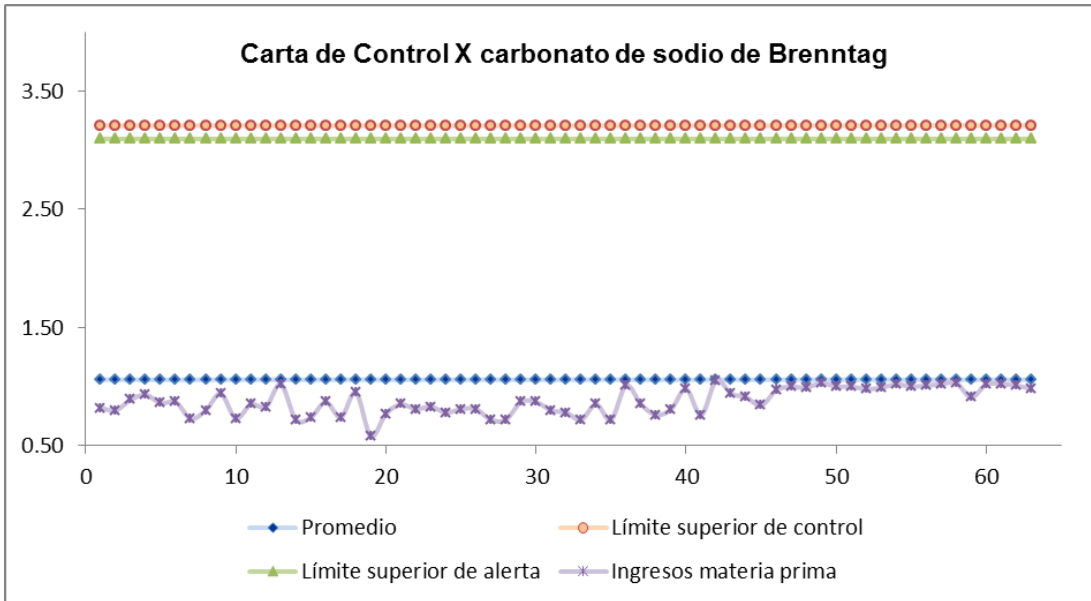


Gráfico 7. Carta de Control X para el carbonato sodio de Brenntag

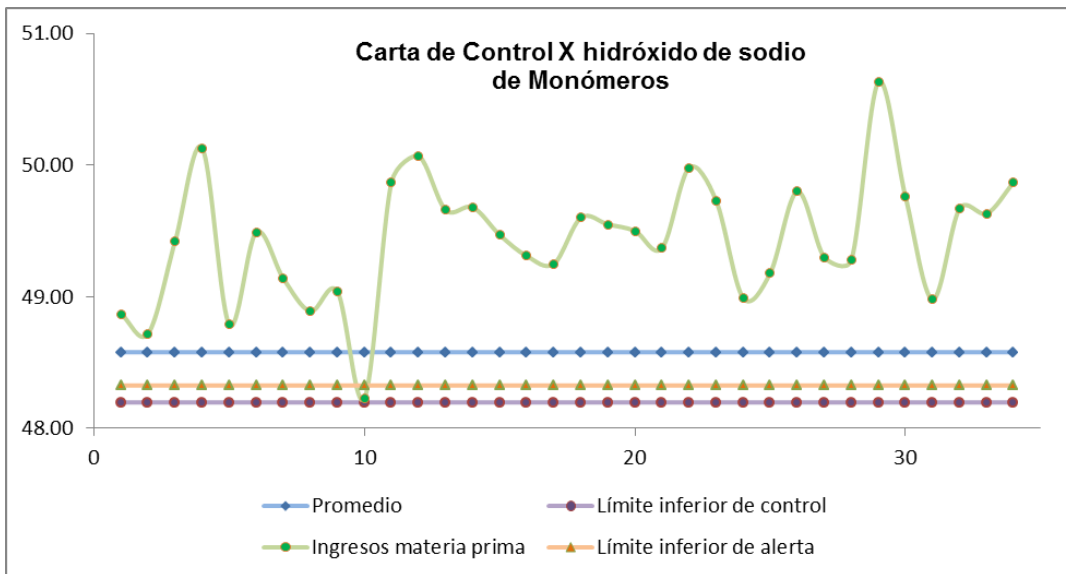


Gráfico 8. Carta de Control X para el hidróxido de sodio de Monómeros

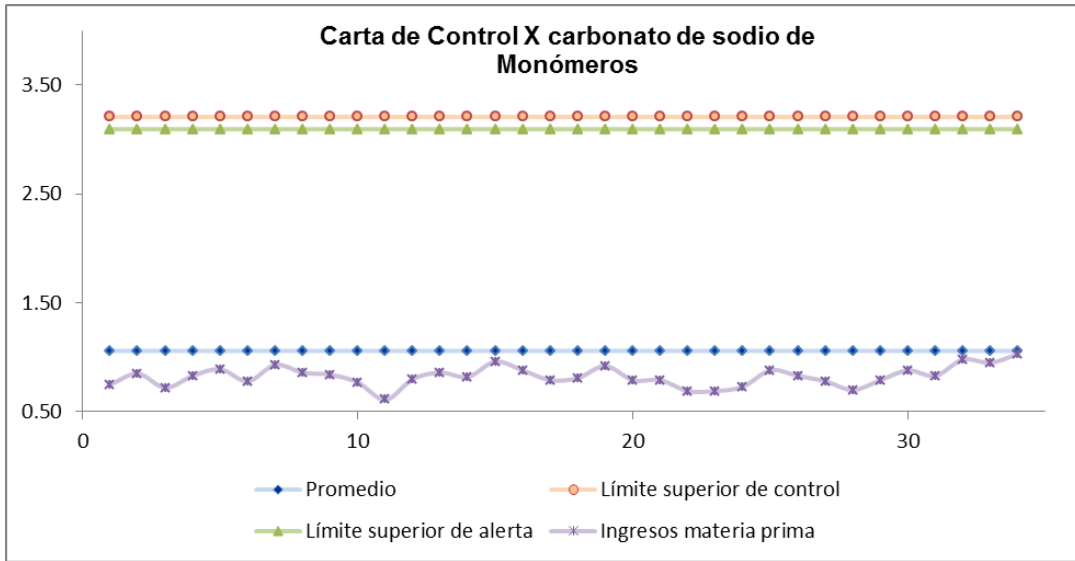


Gráfico 9. Carta de Control X para el carbonato sodio de Monómeros

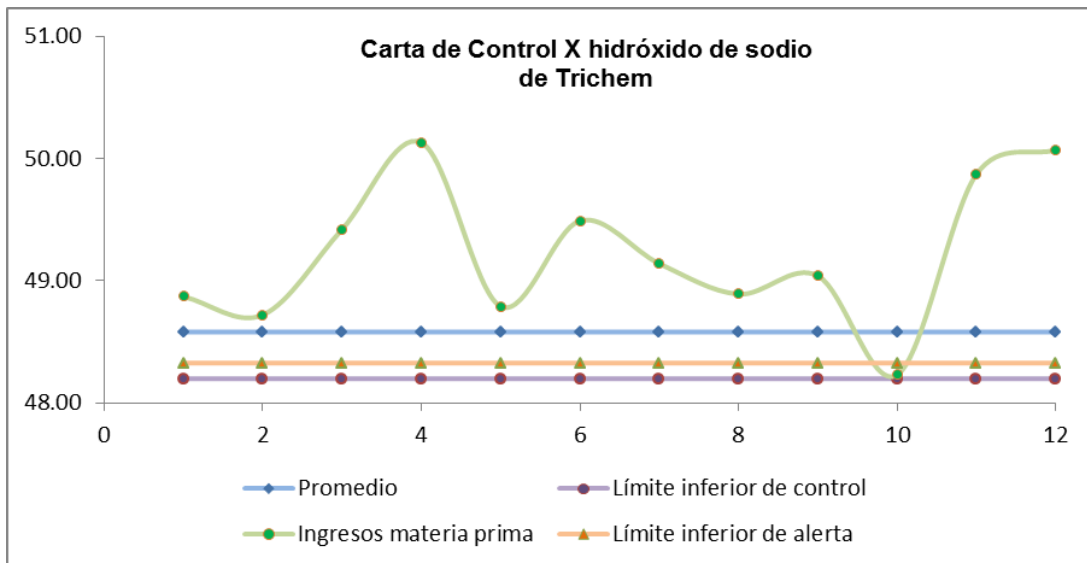


Gráfico 10. Carta de Control X para el hidróxido de sodio de Trichem

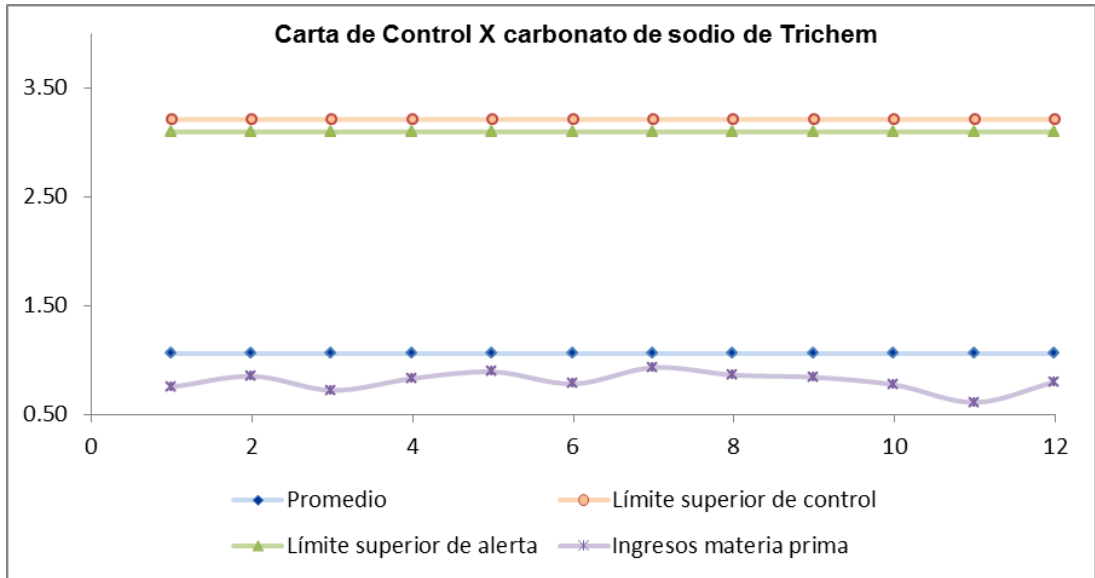


Gráfico 11. Carta de Control X para el carbonato de sodio de Trichem

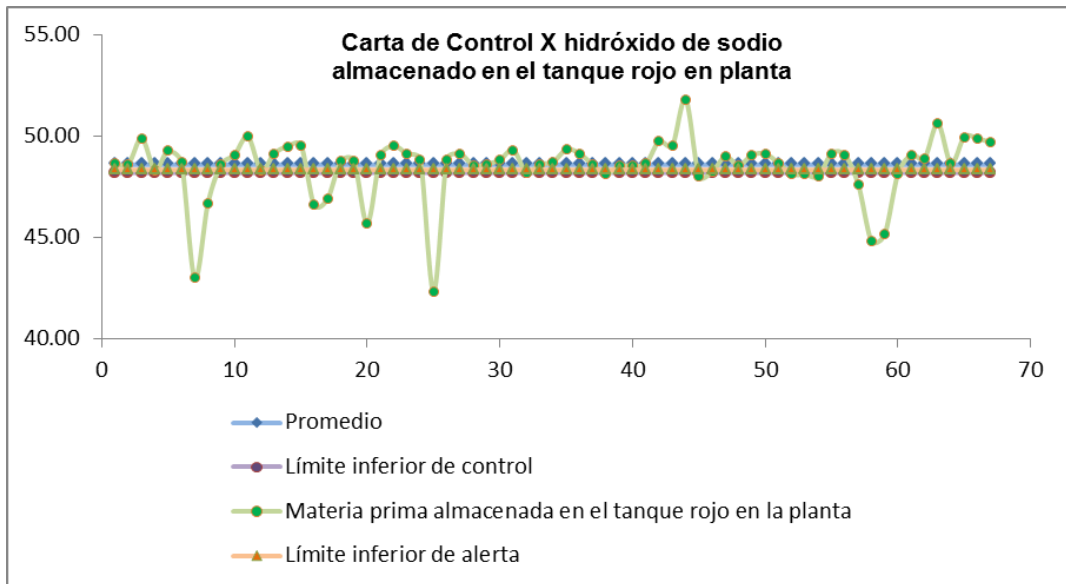


Gráfico 12. Carta de Control X para el hidróxido de sodio almacenado en el tanque rojo en la planta de producción de Ferro Colombia

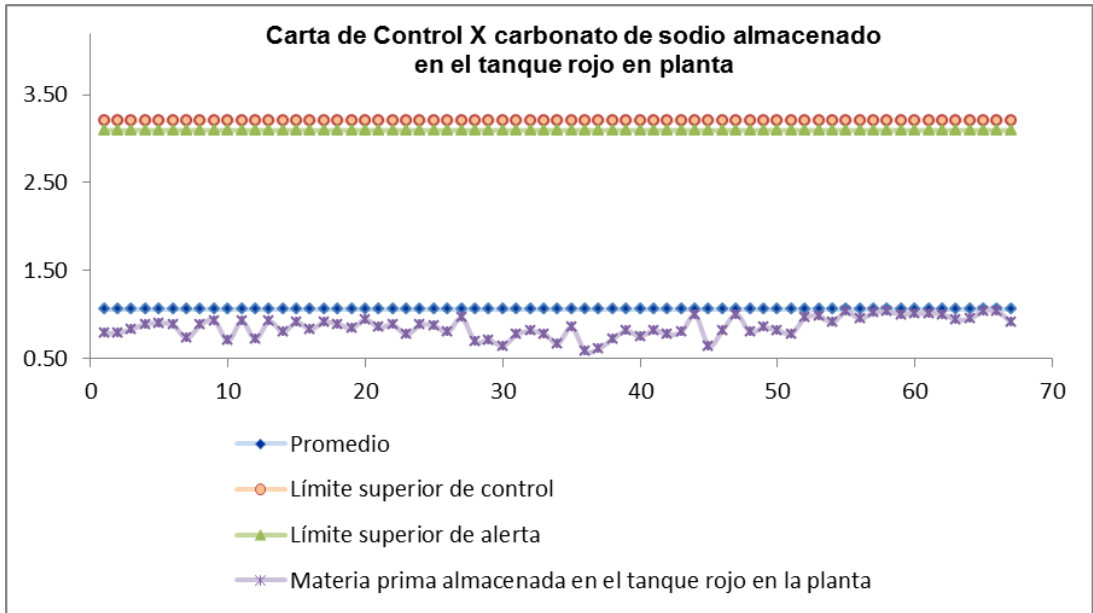


Gráfico 13. Carta de Control X para el carbonato de sodio almacenado en el tanque rojo en la planta de producción de Ferro Colombia

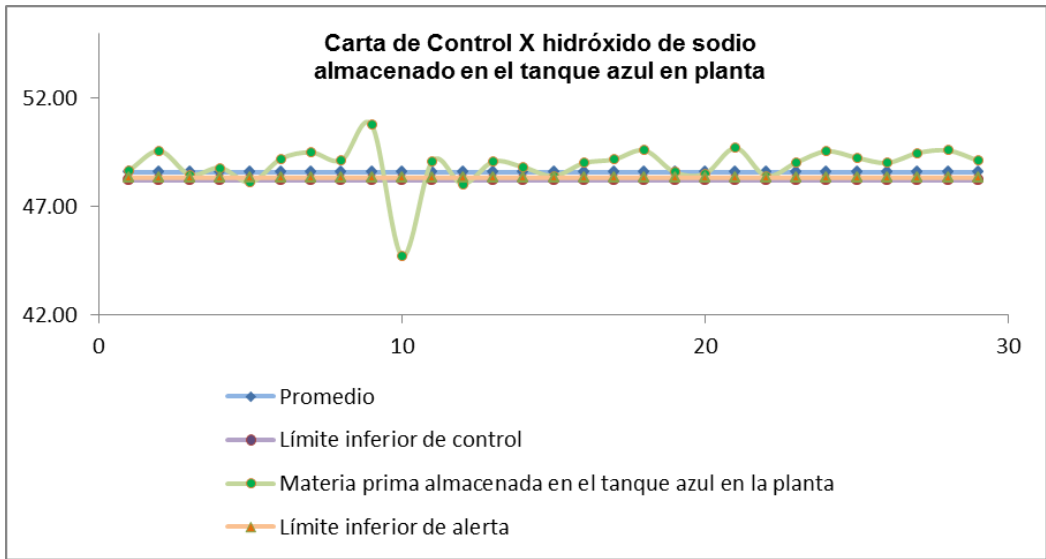


Gráfico 14. Carta de Control X para el hidróxido de sodio almacenado en el tanque azul en la planta de producción de Ferro Colombia

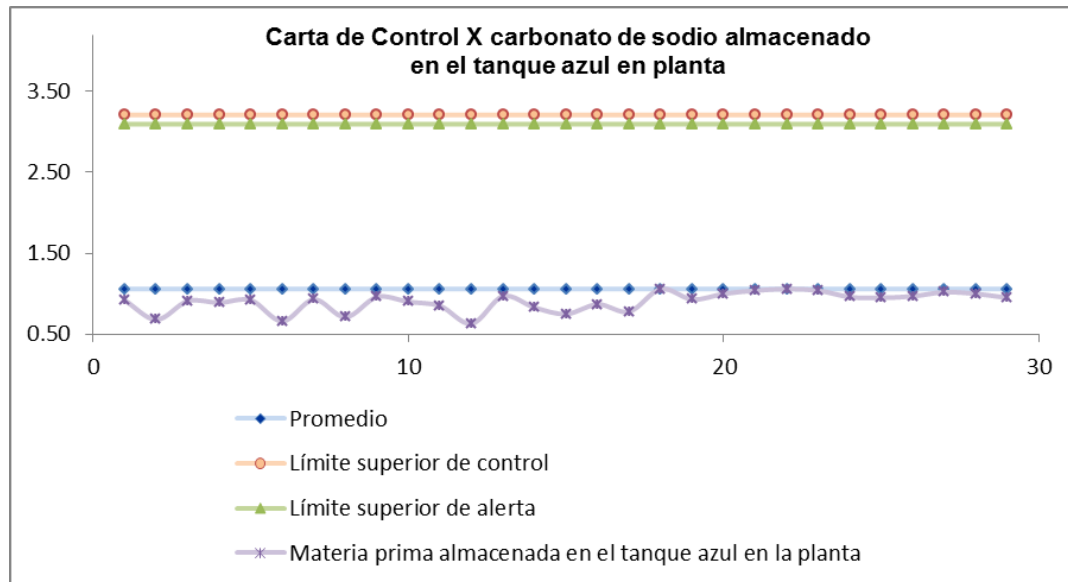


Gráfico 15. Carta de Control X para el carbonato de sodio almacenado en el tanque azul en la planta de producción de Ferro Colombia

6.1.19.2 Cartas de control R

Para complementar el control estadístico tanto para los ingresos de la materia prima como la que se encuentra almacenada en planta de producción para su uso en proceso de hidróxido de sodio, con el fin de reducir la variabilidad, se establecen las cartas de control R para cada uno de los tres proveedores, evaluándose por duplicado la muestra suministrada por inspección en cada uno de los descargues por parte del área del almacén de Ferro Colombia; de igual manera se evalúan las muestras suministradas por la planta de producción de hidróxido de sodio almacenado en dos tanques que va a ser utilizado en las formulaciones, evaluación hecha una vez a la semana.

En la carta R se establece el límite superior de control, representando el valor promedio aritmético de la diferencia entre cada uno de los duplicados de la evaluación de la concentración de hidróxido de sodio y carbonato de sodio, se calcula la media aritmética (\bar{X}) y la desviación estándar (s) de los promedios de cada diferencia, aplicando la siguiente ecuación:

$$\text{Límite superior de control: } 3.27 * R_{promedio}$$

Los resultados son mostrados en los gráficos 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 y 25.

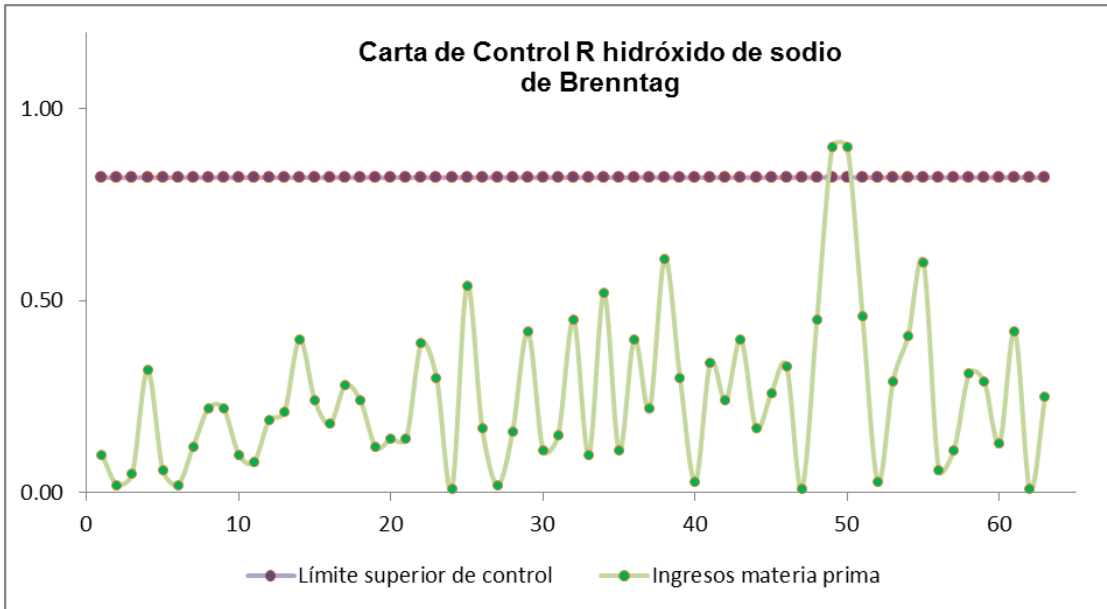


Gráfico 16. Carta de Control R para el hidróxido de sodio de Brenntag

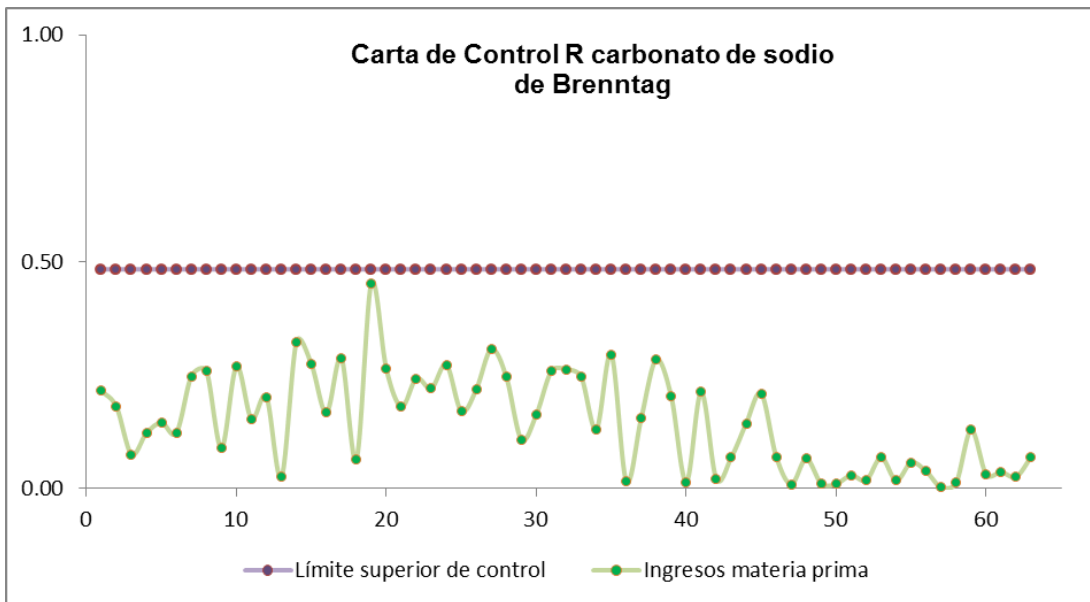


Gráfico 17. Carta de Control R para el carbonato de sodio de Brenntag

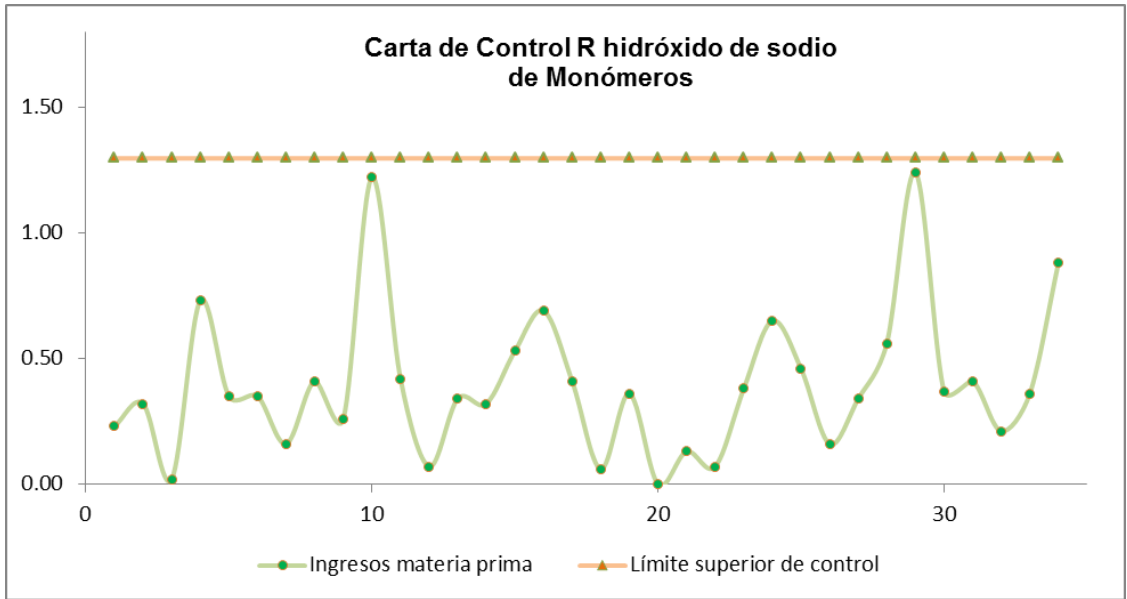


Gráfico 18. Carta de Control R para el hidróxido de sodio de Monómeros

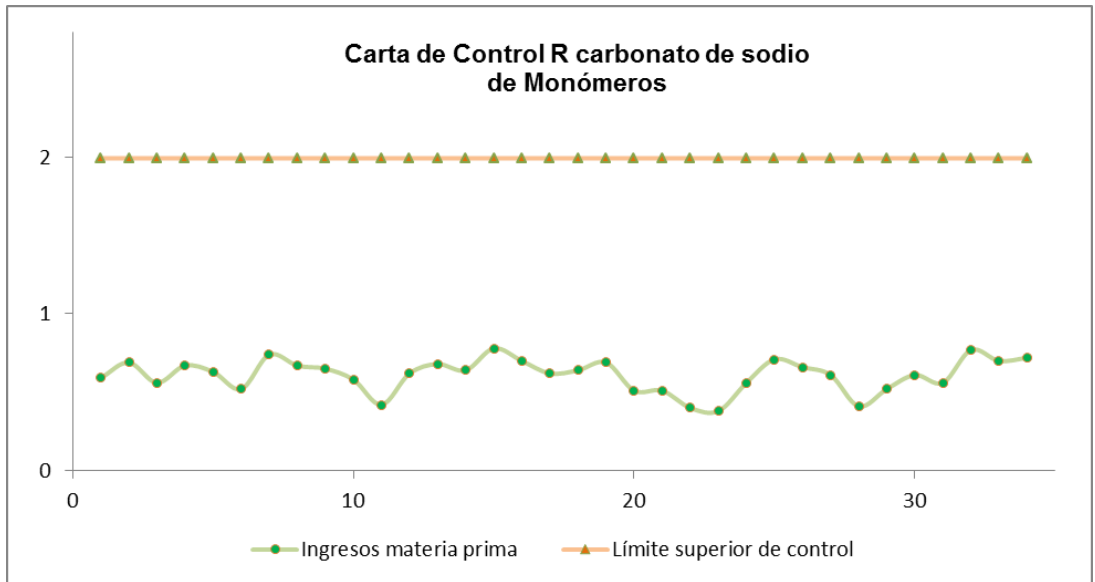


Gráfico 19. Carta de Control R para el carbonato de sodio de Monómeros

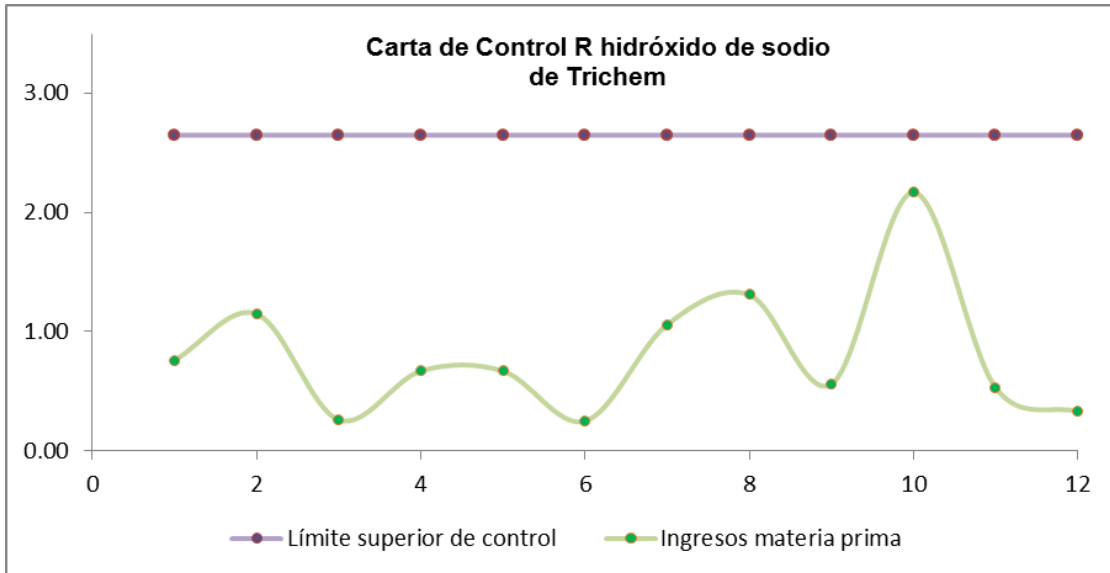


Gráfico 20. Carta de Control R para el hidróxido de sodio de Trichem

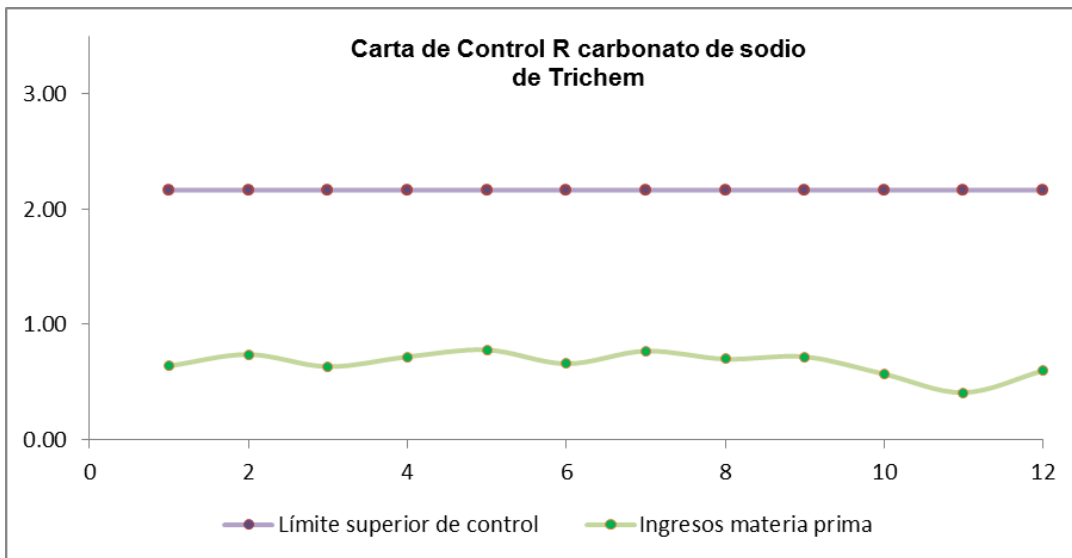


Gráfico 21. Carta de Control R para el carbonato de sodio de Trichem

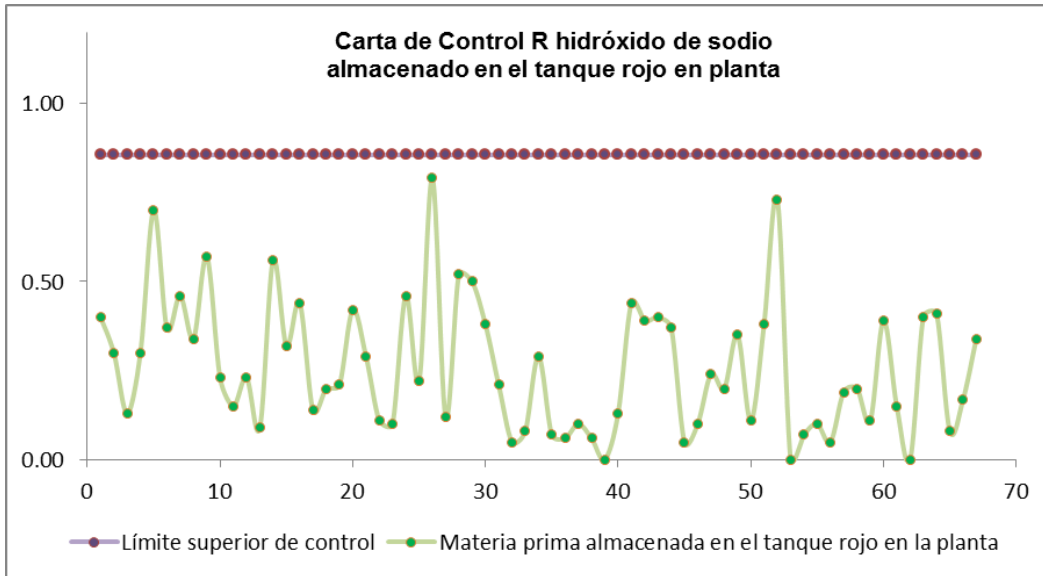


Gráfico 22. Carta de Control R para el hidróxido de sodio almacenado en el tanque rojo en la planta de producción de Ferro Colombia

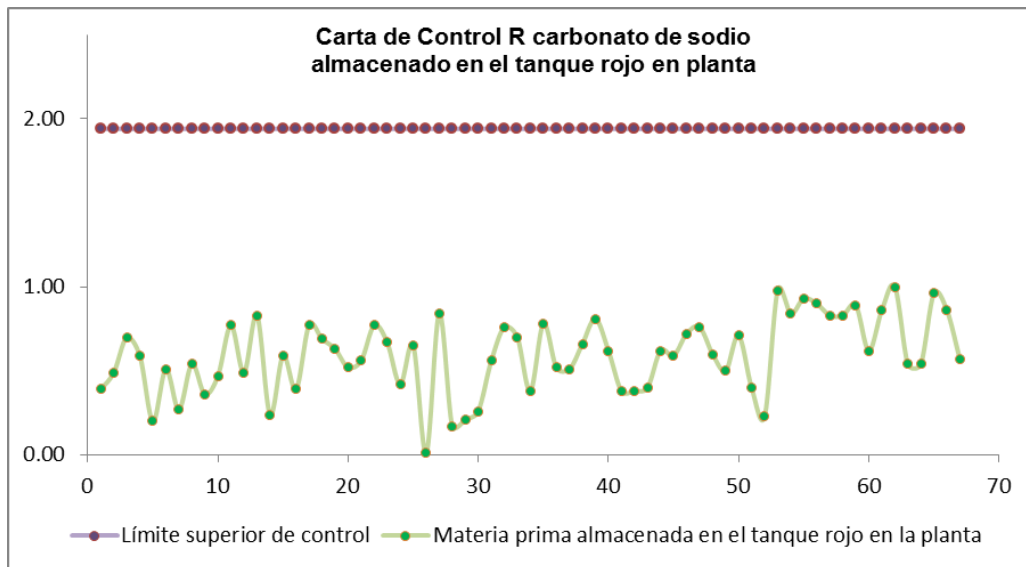


Gráfico 23. Carta de Control R para el carbonato de sodio almacenado en el tanque rojo en la planta de producción de Ferro Colombia

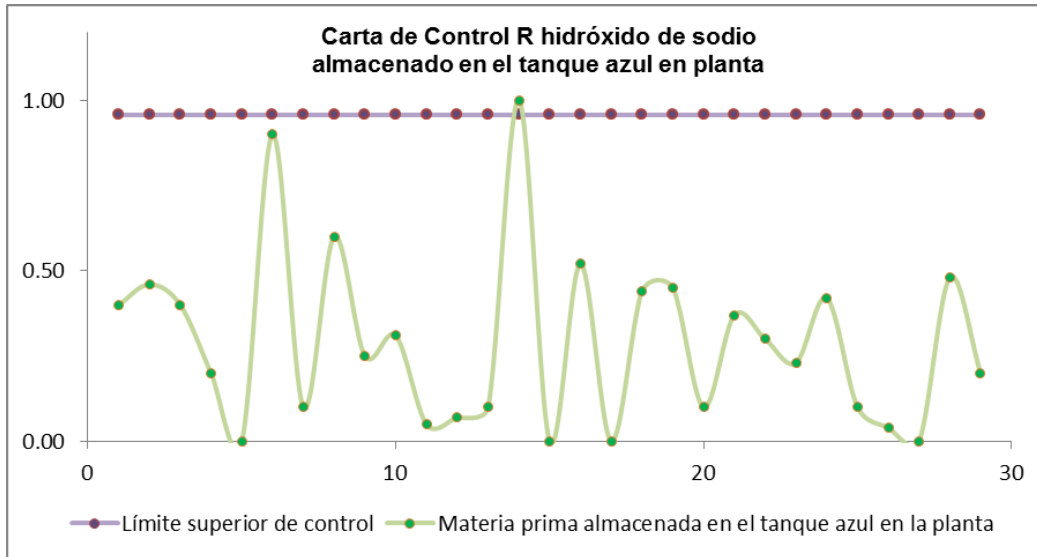


Gráfico 24. Carta de Control R para el hidróxido de sodio almacenado en el tanque azul en la planta de producción de Ferro Colombia

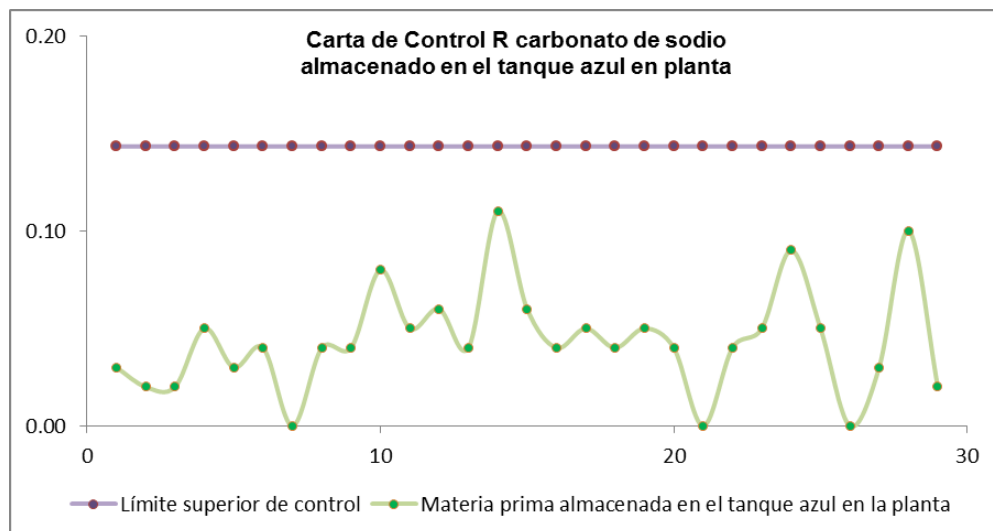


Gráfico 25. Carta de Control R para el carbonato de sodio almacenado en el tanque azul en la planta de producción de Ferro Colombia

Cuando se presentan resultados por fuera de los límites de control, caso que se da en la materia prima que se almacena en los dos tanques de producción para su uso, se informa inmediatamente al área de producción sobre el resultado, posterior a ello, producción realiza un nuevo muestreo y se procede nuevamente a la cuantificación de la nueva muestra en el Laboratorio de Control Calidad; dependiendo del resultado del re-análisis se toman medidas correctivas para la reformulación.

6.1.20 Resumen de resultados de la validación

Los resultados de los parámetros evaluados en la **validación del método de cuantificación de hidróxido de sodio (NaOH) y carbonato de sodio (Na₂CO₃) por titulometría ácido-base usada como materia prima en los procesos de producción de pigmentos rojo, amarillo, negro y naranja en ferro Colombia** (se encuentra como anexo), son recopilados a modo de resumen en las tablas 20 y 21.

Tabla 20. Resumen resultados de la validación para la concentración de NaOH (%p/v)

Concentración NaOH (% p/v)		
Parámetro	Resultado	Criterio de aceptación
Repetibilidad del método hidróxido de sodio grado analítico	Desviación estándar relativa máxima de 0.13%	< 1.3%
Repetibilidad del método hidróxido de sodio Brenntag	Desviación estándar relativa máxima de 0.25%	
Repetibilidad del método hidróxido de sodio Monómeros	Desviación estándar relativa máxima de 0.29%	
Repetibilidad del método hidróxido de sodio Trichem	Desviación estándar relativa máxima de 0.29%	
Precisión intermedia -Proveedor Brenntag	Desviación estándar relativa máxima de 0.05%	
Precisión intermedia -Proveedor Monómeros	Desviación estándar relativa máxima de 0.14%	
Precisión intermedia -Proveedor Trichem	Desviación estándar relativa máxima de 0.05%	
Reproducibilidad-Proveedor Brenntag	Desviación estándar relativa máxima de 0.12%	
Reproducibilidad-Proveedor Monómeros	Desviación estándar relativa máxima de 0.35%	
Reproducibilidad-Proveedor Trichem	Desviación estándar relativa máxima de 0.66%	
Exactitud-Prueba de repetibilidad. Proveedor Brenntag	Porcentaje de error de 3.46%	< 10.0%
Exactitud-Prueba de repetibilidad. Proveedor Monómeros	Porcentaje de error de 2.96%	
Exactitud-Prueba de repetibilidad. Proveedor Trichem	Porcentaje de error de 3.12%	
Exactitud-Prueba de reproducibilidad. Proveedor Brenntag	Porcentaje de error de 3.58%	
Exactitud-Prueba de reproducibilidad. Proveedor Monómeros	Porcentaje de error de 4.40%	

Exactitud-Prueba de reproducibilidad. Proveedor Trichem	Porcentaje de error de 3.72%	
Estabilidad en el tiempo-Proveedor Brenntag	Desviación estándar relativa máxima de 0.06%	< 1.3%
Estabilidad en el tiempo-Proveedor Monómeros	Desviación estándar relativa máxima de 0.16%	
Estabilidad en el tiempo-Proveedor Trichem	Desviación estándar relativa máxima de 0.11%	
Estabilidad en el tiempo-Tanque de almacenamiento rojo en planta de producción	Desviación estándar relativa máxima de 0.22%	
Estabilidad en el tiempo-Tanque de almacenamiento azul en planta de producción	Desviación estándar relativa máxima de 0.17%	

Tabla 21. Resumen resultados de la validación para la concentración de Na₂CO₃ (%p/v)

Concentración Na₂CO₃ (% p/v)		
Parámetro	Resultado	Criterio de aceptación
Repetibilidad del método hidróxido de sodio grado analítico	Desviación estándar relativa máxima de 0.03%	< 1.3%
Repetibilidad del método hidróxido de sodio Brenntag	Desviación estándar relativa máxima de 0.03%	
Repetibilidad del método hidróxido de sodio Monómeros	Desviación estándar relativa máxima de 0.03%	
Repetibilidad del método hidróxido de sodio Trichem	Desviación estándar relativa máxima de 0.03%	
Precisión intermedia -Proveedor Brenntag	Desviación estándar relativa máxima de 0.004%	
Precisión intermedia -Proveedor Monómeros	Desviación estándar relativa máxima de 0.006%	
Precisión intermedia -Proveedor Trichem	Desviación estándar relativa máxima de 0.005%	
Reproducibilidad-Proveedor Brenntag	Desviación estándar relativa máxima de 0.06%	
Reproducibilidad-Proveedor Monómeros	Desviación estándar relativa máxima de 0.07%	
Reproducibilidad-Proveedor Trichem	Desviación estándar relativa máxima de 0.07%	
Exactitud-Prueba de repetibilidad. Proveedor Brenntag	Porcentaje de error de 2.09 %	
Exactitud-Prueba de repetibilidad. Proveedor Monómeros	Porcentaje de error de 0.03 %	

Exactitud-Prueba de repetibilidad. Proveedor Trichem	Porcentaje de error de 2.30%	< 10.0%
Exactitud-Prueba de reproducibilidad. Proveedor Brenntag	Porcentaje de error de 7.39 %	
Exactitud-Prueba de reproducibilidad. Proveedor Monómeros	Porcentaje de error de 6.81 %	
Exactitud-Prueba de reproducibilidad. Proveedor Trichem	Porcentaje de error de 7.30%	
Estabilidad en el tiempo- Proveedor Brenntag	Desviación estándar relativa máxima de 0.003%	< 1.3%
Estabilidad en el tiempo- Proveedor Monómeros	Desviación estándar relativa máxima de 0.02%	
Estabilidad en el tiempo- Proveedor Trichem	Desviación estándar relativa máxima de 0.02%	
Estabilidad en el tiempo-Tanque de almacenamiento rojo en planta de producción	Desviación estándar relativa máxima de 0.07%	
Estabilidad en el tiempo-Tanque de almacenamiento azul en planta de producción	Desviación estándar relativa máxima de 0.13%	

6.1.21 Declaración de idoneidad del método

Luego de evaluar los resultados obtenidos en la validación del método **cuantificación de hidróxido de sodio (NaOH) y carbonato de sodio (Na₂CO₃) por titulometría ácido-base usada como materia prima en los procesos de producción de pigmentos rojo, amarillo, negro y naranja en ferro Colombia** (se encuentra como anexo), cuya referencia es tomada del Standard test methods for chemical analysis of caustic soda and caustic potash (sodium hydroxide and potassium hydroxide). E291 – 09. 2017; se da el criterio de confianza para uso de este método en el Laboratorio de Control Calidad de Ferro Colombia, en muestras de hidróxido de sodio y carbonato de sodio comprada como materia prima en una concentración de 48.0% (p/V) para el hidróxido de sodio y del 1.2% (p/V) para el carbonato de sodio, con lo cual el área de producción pueda hacer sus reformulaciones en caso de que se requieran con la plena seguridad de que los resultados de concentración están dentro de conformidad.

6.2 VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE CUANTIFICACIÓN DE PORCENTAJE DE HUMEDAD Y CALCINACIÓN EN CAOLÍN HIDRATADO Y CALCINADO POR GRAVIMETRÍA

6.2.1 Objetivo

Validar el método analítico de cuantificación de porcentaje de humedad y calcinación en caolín hidratado y calcinado, material sólido en forma de chips compuesto por dióxido de silicio (SiO_2), óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido de hierro (Fe_2O_3) por gravimetría, cumpliendo con todos los criterios de aceptación para los parámetros de precisión, exactitud y estabilidad.

6.2.2 Propósito

El propósito de este informe de validación es proporcionar los hallazgos de la validación del método de cuantificación de porcentaje de humedad y calcinación en caolín hidratado y calcinado por gravimetría, siguiendo el protocolo de validación PV1119001 (se encuentra como anexo).

6.2.3 Alcance

Este informe aplica y contiene los resultados del protocolo de validación del método analítico utilizado en la cuantificación de porcentaje de humedad y calcinación en caolín hidratado y calcinado con un porcentaje de humedad entre 8.0-12.0% para el caolín hidratado y de 0.0-1.0% para el caolín calcinado y de porcentaje de calcinación de 13.6-14.2% para el caolín hidratado y de 0.5-1.2% para el caolín calcinado por gravimetría (PV1119001) (se encuentra como anexo). Los resultados de este método de análisis son muy incisivos en el área de producción de azul ultramar, ya que el caolín calcinado es empleado como una de las materias primas en la fabricación del pigmento de azul ultramar.

6.2.4 Expresión para el cálculo de cuantificación de porcentaje de humedad

$$\% H = \left(\frac{W_m - (W_s - W_c)}{W_m} \right) * 100\%$$

Donde:

w_c : Peso crisol: Peso Crisol limpio y seco

W_m : Peso muestra húmeda

W_s : Peso Final: Peso Crisol + producto seco.

6.2.5 Expresión para el cálculo de cuantificación de porcentaje de calcinación

$$\% LOI = 1 - \left(\frac{w_f - w_c}{w_s - w_c} \right) * 100\%$$

Donde:

W_c : Peso crisol: Peso crisol limpio y seco

W_s : Peso seco: Peso crisol + muestra luego de estufa 3 horas a 105°C

W_f : Peso final: Peso de crisol + muestra calcinada

6.2.6 Especificaciones de porcentaje de humedad y calcinación

Tabla 22. Especificaciones de porcentaje de humedad y calcinación de caolín hidratado y calcinado

Caolín	Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)
Hidratado	8.0 – 12.0	0.0 – 1.0
Calcinado	13.6 – 14.2	0.5 – 1.2

6.2.7 Precauciones

No es una sustancia o mezcla peligrosa

6.2.7.1 Almacenamiento

Almacenar en lugares secos

6.2.7.2 Primeros auxilios

Inhalación: Llevar a aire fresco.

Contacto con la piel: Quitar inmediatamente todas las prendas contaminadas. Aclararse la piel con agua/ ducharse.

Ojos: Aclarar con abundante agua. Retirar las lentes.

Ingestión: hacer beber agua (máximo 2 vasos), en caso de malestar consultar al médico.

6.2.7.3 Consejos de prudencia

No respirar el polvo

6.2.8 Descripción del método

El análisis gravimétrico es una clase de técnica de laboratorio utilizada para determinar la masa o la concentración de una sustancia midiendo un cambio en la masa. Los métodos por análisis gravimétrico se basan en la medida del peso de una sustancia de composición conocida y químicamente relacionada con el analito. Uno de los métodos usados es la volatilización, en donde se separan los componentes de una mezcla por medio de calor o de descomposición química de la muestra al calentar o al descomponer la muestra químicamente, el analito o sus productos de descomposición se volatilizan a una temperatura adecuada. Luego se hace la pesada del producto o bien se determina el peso del residuo. Estos análisis implican cambiar la fase del analito, para separarlo del resto de la mezcla, lo que resulta en un cambio en la masa, haciendo que se separe cualquier compuesto volátil, lo que resulta en un cambio de masa que podemos medir.

Los métodos por gravimetría se utilizan en muchos análisis de rutina porque son convenientes, precisos y se pueden automatizar fácilmente. En este orden de ideas, es por ello, que en el Laboratorio de Control Calidad de Ferro Colombia, los análisis gravimétricos son aplicados para la verificación del porcentaje de humedad y calcinación de las materias primas sólidas que van a ingresar a la planta de producción, ya que son procedimientos económicos, aspecto altamente considerado, ya que en la industria Colombiana el presupuesto para la inversión en la investigación y equipos de alta tecnología es bastante reducida.

6.2.9 Equipos

Balanza analítica Mettler AB204
Estufa Binder ED 53- UL, serie 08-47473
Mufla terrígeno modelo D8 Serie 2555
Desecador

6.2.10 Insumos

Crisoles de porcelana de 25 mL
Pesa muestras

Bandeja de transporte
Recipientes para descartar material contaminado

6.2.11 Reactivos

Caolín

6.2.12 Método analítico de cuantificación

6.2.12.1 Determinación del porcentaje de humedad

Pesar entre (20.0 ± 1.0) g de muestra en un crisol de porcelana tarado (es imprescindible que esté limpio y bien seco), se coloca en la estufa durante 3 h a 105°C y tras enfriar en un desecador, se pesa.

6.2.12.2 Determinación del porcentaje de calcinación

Se toma la muestra seca (del procedimiento de humedad) y se lleva a la mufla, la cual debe estar a temperatura ambiente. Se alcanza una temperatura de 900°C durante 90min y se sostiene la temperatura durante 1 hora.

Sacar los crisoles con la muestra de la mufla cuando la temperatura $<100^{\circ}\text{C}$. Llevar al desecador hasta temperatura ambiente y pesar.

6.2.13 Personal involucrado

Para la realización de la validación del método participaron dos analistas (un Técnico de Laboratorio y una Tecnóloga Química) en el Laboratorio de Control Calidad de Ferro Colombia. Para el ensayo interlaboratorio participó un analista en el Laboratorio de Ferro España.

6.2.14 Software usado

Microsoft Office Excel 2010.

6.2.15 Parámetros de validación

6.2.14.1 Precisión

Para determinar la precisión del método se verificó que las pruebas de repetibilidad, precisión intermedia y reproducibilidad cumplan con los criterios de aceptación establecidos en el PV1119001 **Protocolo de validación del método**

de cuantificación de porcentaje de humedad y calcinación en caolín hidratado y calcinado por gravimetría usado como materia prima en el proceso de producción del pigmento azul ultramar en Ferro Colombia (se encuentra como anexo).

6.2.14.2 Repetibilidad del método

Para la determinación de la repetibilidad se llevó a cabo el procedimiento descrito en el numeral 9.1.1 del PV1119001 **Protocolo de validación del método de cuantificación de porcentaje de humedad y calcinación en caolín hidratado y calcinado por gravimetría usado como materia prima en el proceso de producción del pigmento azul ultramar en ferro Colombia** (se encuentra como anexo). Las tablas 23, 24, 25, 26, 27 y 28, muestran el análisis estadístico realizado de repetibilidad del método.

Tabla 23. Repetibilidad método (caolín hidratado y calcinado de Ferro España como patrón)

REPETIBILIDAD DEL MÉTODO					
Caolín hidratado-Ferro España			Caolín calcinado-Ferro España		
Número de análisis	Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)	Número de análisis	Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)
1	10.81	13.84	1	0.13	0.61
2	10.96	13.86	2	0.12	0.67
3	10.80	13.85	3	0.15	0.59
4	10.37	13.85	4	0.15	0.63
5	11.19	13.86	5	0.15	0.77
6	11.09	13.86	6	0.14	0.78
7	11.07	13.83	7	0.18	0.68
8	11.14	13.88	8	0.19	0.76
9	10.24	13.86	9	0.13	0.78
10	10.23	13.88	10	0.15	0.80
Porcentaje promedio	10.79	13.86	Porcentaje promedio	0.15	0.71
RDS (%)	0.38	0.02	RDS (%)	0.02	0.08
Criterio de aceptación (%)	< 1.3	< 1.3	Criterio de aceptación (%)	< 3.7	< 2.7

Tabla 24. Repetibilidad método (caolín hidratado del proveedor Minerales Industriales y calcinado de la Planta de producción Ferro Colombia)

REPETIBILIDAD DEL MÉTODO					
Caolín hidratado-Minerales Industriales			Caolín calcinado-Planta Ferro Colombia		
Número de análisis	Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)	Número de análisis	Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)
1	9.49	13.77	1	0.11	0.57
2	10.48	13.72	2	0.04	0.66
3	11.30	13.75	3	0.07	0.61
4	10.94	13.81	4	0.08	0.68
5	11.61	13.70	5	0.16	0.72
6	10.96	13.76	6	0.09	0.71
7	9.80	13.95	7	0.08	0.53
8	11.66	13.85	8	0.08	0.60
9	11.66	13.85	9	0.16	0.90
10	11.85	14.06	10	0.05	0.90
Porcentaje promedio	10.98	13.82	Porcentaje promedio	0.09	0.69
RDS (%)	0.82	0.11	RDS (%)	0.04	0.13
Criterio de aceptación (%)	< 1.3	< 1.3	Criterio de aceptación (%)	< 3.7	< 2.7

Tabla 25. Test de Grubbs para el caolín hidratado de Ferro España como patrón –Repetibilidad

Caolín hidratado-Ferro España					Caolín hidratado-Ferro España					
Número de análisis	Porcentaje de humedad (%)	T experimental	T teórico	Dato		Porcentaje de calcinación (%)	T experimental	T teórico	Dato	
				Aceptado	Rechazado				Aceptado	Rechazado
1	10.81	0.06	2,18	x		13.84	1.11	2,18	x	
2	10.96	0.45	2,18	x		13.86	0.08	2,18	x	
3	10.80	0.02	2,18	x		13.85	0.26	2,18	x	
4	10.37	1.13	2,18	x		13.85	0.54	2,18	x	
5	11.19	1.06	2,18	x		13.86	0.33	2,18	x	
6	11.09	0.81	2,18	x		13.86	0.33	2,18	x	
7	11.07	0.74	2,18	x		13.83	1.60	2,18	x	
8	11.14	0.94	2,18	x		13.88	1.57	2,18	x	
9	10.24	1.46	2,18	x		13.86	0.09	2,18	x	
10	10.23	1.48	2,18	x		13.88	1.46	2,18	x	
Porcentaje promedio	10.79					13.86				

RDS (%)	0.38
%ERROR	7.91

RDS (%)	0.02
%ERROR	0.31

Tabla 26. Test de Grubbs para el caolín calcinado de Ferro España como patrón –Repetibilidad

Caolín calcinado-Ferro España					Caolín calcinado-Ferro España					
Número de análisis	Porcentaje de humedad (%)	T experimental	T teórico	Dato		Porcentaje de calcinación (%)	T experimental	T teórico	Dato	
				Aceptado	Rechazado				Aceptado	Rechazado
1	0.13	0.90	2,18	x		0.61	1.23	2,18	x	
2	0.12	1.27	2,18	x		0.67	0.49	2,18	x	
3	0.15	0.08	2,18	x		0.59	1.49	2,18	x	
4	0.15	0.01	2,18	x		0.63	0.92	2,18	x	
5	0.15	0.17	2,18	x		0.77	0.81	2,18	x	
6	0.14	0.22	2,18	x		0.78	0.94	2,18	x	
7	0.18	1.52	2,18	x		0.68	0.32	2,18	x	
8	0.19	1.84	2,18	x		0.76	0.69	2,18	x	
9	0.13	0.88	2,18	x		0.78	0.83	2,18	x	
10	0.15	0.17	2,18	x		0.80	1.17	2,18	x	
Porcentaje promedio	0.15					Porcentaje promedio	0.71			
RDS (%)	0.02					RDS (%)	0.08			
%ERROR	6.80					%ERROR	1.24			

Tabla 27. Test de Grubbs para el caolín hidratado de Minerales Industriales – Repetibilidad

Caolín hidratado-Minerales Industriales					Caolín hidratado-Minerales Industriales					
Número de análisis	Porcentaje de humedad (%)	T experimental	T teórico	Dato		Porcentaje de calcinación (%)	T experimental	T teórico	Dato	
				Aceptado	Rechazado				Aceptado	Rechazado
1	9.49	1.81	2,18	x		13.77	0.47	2,18	x	
2	10.48	0.60	2,18	x		13.72	0.92	2,18	x	
3	11.30	0.40	2,18	x		13.75	0.65	2,18	x	
4	10.94	0.04	2,18	x		13.81	0.11	2,18	x	
5	11.61	0.77	2,18	x		13.70	1.09	2,18	x	
6	10.96	0.02	2,18	x		13.76	0.56	2,18	x	
7	9.80	1.43	2,18	x		13.95	1.15	2,18	x	
8	11.66	0.84	2,18	x		13.85	0.25	2,18	x	
9	11.66	0.84	2,18	x		13.85	0.25	2,18	x	
10	11.85	1.07	2,18	x		14.06	2.14	2,18	x	

Porcentaje promedio	10.98
RDS (%)	0.82
%ERROR	9.75

Porcentaje promedio	13.82
RDS (%)	0.11
%ERROR	0.56

Tabla 28. Test de Grubbs para el caolín calcinado de la Planta de Ferro Colombia –Repetibilidad

Caolín calcinado-Planta Ferro Colombia					Caolín calcinado-Planta Ferro Colombia					
Número de análisis	Porcentaje de humedad (%)	T experimental	T teórico	Dato		Porcentaje de calcinación (%)	T experimental	T teórico	Dato	
				Aceptado	Rechazado				Aceptado	Rechazado
1	0.11	0.51	2,18	x		0.57	0.90	2,18	x	
2	0.04	1.10	2,18	x		0.66	0.22	2,18	x	
3	0.07	0.47	2,18	x		0.61	0.60	2,18	x	
4	0.08	1.08	2,18	x		0.68	0.07	2,18	x	
5	0.16	1.71	2,18	x		0.72	0.23	2,18	x	
6	0.09	0.00	2,18	x		0.71	0.19	2,18	x	
7	0.08	0.22	2,18	x		0.53	1.28	2,18	x	
8	0.08	0.17	2,18	x		0.60	0.69	2,18	x	
9	0.16	1.59	2,18	x		0.90	1.68	2,18	x	
10	0.05	0.78	2,18	x		0.90	1.66	2,18	x	
Porcentaje promedio	0.09					Porcentaje promedio	0.69			
RDS (%)	0.04					RDS (%)	0.13			
%ERROR	8.33					%ERROR	1.89			

De acuerdo a los valores de % RSD y a los resultados del test de Grubbs (Tablas 23, 24, 25, 26, 27 y 28) se concluye que las pruebas de repetibilidad se ajustan a los criterios de aceptación estipulados en el **Protocolo de validación del método de cuantificación de porcentaje de humedad y calcinación en caolín hidratado y calcinado por gravimetría usado como materia prima en el proceso de producción del pigmento azul ultramar en ferro Colombia** (se encuentra como anexo), el cual indica que se debe obtener un % RSD inferior al 1.3% en el porcentaje de humedad y calcinación para el caolín hidratado y de 3.7% en el porcentaje de humedad en el caolín calcinado y de 2.7% en el porcentaje de calcinación para el caolín calcinado.

6.2.14.3 Precisión intermedia

Para el proveedor de caolín hidratado (Minerales Industriales) y para el caolín calcinado de la planta de producción de Ferro Colombia, se evaluó la precisión intermedia de acuerdo al numeral 9.1.2 del PV1119001 del **Protocolo de validación del método de cuantificación de porcentaje de humedad y calcinación en caolín hidratado y calcinado por gravimetría usado como materia prima en el proceso de producción del pigmento azul ultramar en ferro Colombia** (se encuentra como anexo). Los resultados del estudio de precisión intermedia se muestran en las tablas 29 y 30, el día de análisis y el analista son la fuente de variación analizada.

De acuerdo con los valores de % RSD y a los resultados del test de Grubbs (los resultados del test de Grubbs para la aceptación o rechazo de datos, se encuentran consignados en la hoja auxiliar de cálculo: “Estadística Validación de caolín” donde todos los resultados fueron aceptados), se concluye que las pruebas de precisión intermedia se ajustan a los criterios de aceptación estipulados, por lo tanto, las variaciones en el análisis no influyen en la precisión del método analítico.

Tabla 29. Precisión intermedia-caolín hidratado del proveedor Minerales Industriales

Caolín hidratado-Minerales Industriales												
	Número de análisis	Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)		Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)		Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)		Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)
Analista A/Laboratorio 1/Día 1	1	11.44	13.80	Analista B/Laboratorio 1/Día 1	11.68	13.80	Analista A/Laboratorio 1/Día 2	11.14	13.90	Analista B/Laboratorio 1/Día 2	10.77	13.99
	2	11.98	13.78		11.90	13.76		11.51	13.96		11.40	13.98
	3	11.71	13.81		11.53	13.75		11.32	13.91		10.93	13.94
	4	11.36	13.81		11.22	13.79		10.51	13.90		10.90	14.02
	5	12.15	13.84		11.27	13.76		10.71	13.99		10.62	13.92
	6	11.57	13.84		11.68	13.81		10.79	13.99		11.77	13.96
	7	11.79	13.83		11.60	13.77		10.46	13.95		10.45	13.95
	8	11.63	13.82		11.22	13.79		11.02	13.96		10.99	13.88
	9	11.69	13.76		11.87	13.16		11.55	14.02		11.03	13.86
	10	11.94	13.79		11.45	13.77		11.20	13.97		11.56	13.91
	Porcentaje promedio	11.73	13.81		11.54	13.72		11.02	13.96		11.04	13.94
	RDS (%)	0.24	0.03		0.25	0.20		0.39	0.04		0.42	0.05
	%ERROR	2.29	0.67		3.82	1.32		8.16	0.40		7.98	0.30
	Criterio de aceptación (%)	< 1.3	< 1.3		< 1.3	< 1.3		< 1.3	< 1.3		< 1.3	< 1.3

	Número de análisis	Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)		Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)		Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)		Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)
Analista A/Laboratorio 1/Día 3	1	11.19	13.62	Analista B/Laboratorio 1/Día 3	10.52	13.57	Analista A/Laboratorio 1/Día 4	10.65	13.88	Analista B/Laboratorio 1/Día 4	11.06	13.92
	2	11.59	13.59		11.07	13.68		11.03	13.86		11.20	13.94
	3	11.44	13.60		11.15	13.58		10.86	13.86		10.97	13.93
	4	10.95	13.65		10.92	13.66		11.35	13.86		11.33	13.91
	5	10.82	13.55		11.45	13.55		11.05	13.91		11.31	13.93
	6	10.75	13.63		11.14	13.60		11.36	13.89		10.91	13.95
	7	11.22	13.62		10.63	13.50		11.02	13.90		10.99	13.89
	8	10.60	13.67		10.85	13.51		10.77	13.96		11.11	13.88
	9	11.19	13.62		10.50	13.51		11.29	13.93		11.36	13.89
	10	11.67	13.59		11.55	13.50		11.20	13.90		11.52	13.90
	Porcentaje promedio	11.14	13.61		10.98	13.57		11.06	13.90		11.17	13.91
	RDS (%)	0.36	0.03		0.36	0.06		0.25	0.03		0.20	0.02
	%ERROR	7.15	2.05		8.52	2.39		7.85	0.04		6.88	0.11
	Criterio de aceptación (%)	< 1.3	< 1.3		< 1.3	< 1.3		< 1.3	< 1.3		< 1.3	< 1.3
	Número de análisis	Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)		Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)		Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)		Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)
Analista A/Laboratorio 1/Día 5	1	11.28	13.76	Analista B/Laboratorio 1/Día 5	11.34	13.49	Analista A/Laboratorio 1/Día 6	11.30	13.74	Analista B/Laboratorio 1/Día 6	10.89	13.68
	2	11.31	13.77		10.98	13.52		11.17	13.68		11.38	13.67
	3	10.55	13.73		11.20	13.52		10.67	13.55		10.63	13.69
	4	11.16	13.77		11.02	13.49		11.11	13.87		10.67	13.64
	5	11.42	13.41		11.09	13.53		10.61	13.48		11.65	13.74
	6	10.90	13.95		11.19	13.56		11.54	13.62		10.94	13.73
	7	11.00	13.76		11.32	13.57		11.26	13.89		10.81	13.67
	8	10.71	13.78		11.00	13.57		10.82	13.86		11.04	13.70
	9	11.19	13.34		11.13	13.47		11.37	13.69		10.95	13.70
	10	10.83	13.70		11.01	13.49		11.31	13.76		11.16	13.76
	Porcentaje promedio	11.03	13.70		11.13	13.52		11.12	13.71		11.01	13.70
	RDS (%)	0.28	0.18		0.13	0.04		0.31	0.14		0.31	0.04
	%ERROR	8.05	1.45		7.27	2.72		7.37	1.34		8.23	1.46
	Criterio de aceptación (%)	< 1.3	< 1.3		< 1.3	< 1.3		< 1.3	< 1.3		< 1.3	< 1.3

Tabla 30. Precisión intermedia -caolín calcinado de la planta de Ferro Colombia

Caolín calcinado-Planta Ferro Colombia												
	Número de análisis	Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)		Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)		Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)		Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)
Analista A/Laboratorio 1/Día 1	1	0.08	0.54	Analista B/Laboratorio 1/Día 1	0.11	0.52	Analista A/Laboratorio 1/Día 2	0.08	0.57	Analista B/Laboratorio 1/Día 2	0.09	0.40
	2	0.08	0.58		0.11	0.51		0.07	0.50		0.08	0.50
	3	0.09	0.75		0.09	0.57		0.10	0.58		0.08	0.73
	4	0.08	0.75		0.09	0.45		0.13	0.52		0.12	0.65
	5	0.11	0.35		0.10	0.54		0.12	0.59		0.07	0.53
	6	0.11	0.39		0.11	0.49		0.08	0.48		0.13	0.54
	7	0.09	0.67		0.11	0.53		0.08	0.58		0.08	0.40
	8	0.09	0.50		0.13	0.58		0.08	0.52		0.07	0.71
	9	0.09	0.31		0.09	0.64		0.08	0.52		0.11	0.51
	10	0.10	0.78		0.10	0.67		0.09	0.55		0.08	0.63
	Porcentaje promedio	0.09	0.56		0.10	0.55		0.09	0.54		0.09	0.56
	RDS (%)	0.01	0.17		0.01	0.07		0.02	0.04		0.02	0.12
	%ERROR	9.02	6.41		2.68	8.64		8.31	9.90		8.58	6.57
	Criterio de aceptación (%)	< 3.7	< 2.7		< 3.7	< 2.7		< 3.7	< 2.7		< 3.7	< 2.7
	Número de análisis	Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)		Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)		Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)		Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)
Analista A/Laboratorio 1/Día 3	1	0.08	0.46	Analista B/Laboratorio 1/Día 3	0.11	0.68	Analista A/Laboratorio 1/Día 4	0.09	1.00	Analista B/Laboratorio 1/Día 4	0.12	0.82
	2	0.09	0.54		0.10	0.54		0.09	0.78		0.12	0.81
	3	0.09	0.67		0.11	0.69		0.10	0.75		0.10	0.54
	4	0.08	0.53		0.11	0.67		0.09	0.88		0.08	0.84
	5	0.11	0.59		0.07	0.59		0.11	0.97		0.13	0.73
	6	0.12	0.55		0.08	0.66		0.10	0.76		0.13	0.67
	7	0.12	0.53		0.08	0.56		0.12	0.87		0.10	0.74
	8	0.08	0.69		0.06	0.63		0.13	0.87		0.09	0.69
	9	0.09	0.56		0.10	0.57		0.13	0.74		0.10	0.73
	10	0.10	0.59		0.09	0.56		0.12	0.77		0.10	0.66
	Porcentaje promedio	0.10	0.57		0.09	0.61		0.11	0.84		0.11	0.72
	RDS (%)	0.02	0.07		0.02	0.06		0.02	0.09		0.02	0.09
	%ERROR	4.19	4.97		9.84	2.43		8.10	6.93		7.46	9.84
	Criterio de aceptación (%)	< 3.7	< 2.7		< 3.7	< 2.7		< 3.7	< 2.7		< 3.7	< 2.7

	Número de análisis	Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)		Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)		Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)		Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)
Analista A/Laboratorio 1/Día 5	1	0.09	0.99	Analista B/Laboratorio 1/Día 5	0.09	0.70	Analista A/Laboratorio 1/Día 6	0.11	0.55	Analista B/Laboratorio 1/Día 6	0.13	0.63
	2	0.10	0.89		0.09	0.62		0.09	0.54		0.11	0.62
	3	0.12	0.57		0.08	0.84		0.10	0.43		0.14	0.52
	4	0.12	0.58		0.08	0.86		0.10	0.62		0.08	0.58
	5	0.10	1.03		0.09	0.71		0.08	0.70		0.08	0.61
	6	0.10	0.91		0.08	0.79		0.11	0.59		0.07	0.57
	7	0.10	0.89		0.09	0.70		0.06	0.68		0.09	0.51
	8	0.10	0.75		0.08	0.71		0.07	0.70		0.09	0.51
	9	0.07	0.84		0.10	0.68		0.07	0.71		0.08	0.66
	10	0.10	0.92		0.10	0.87		0.08	0.67		0.09	0.62
	Porcentaje promedio	0.10	0.84		0.09	0.75		0.09	0.62		0.10	0.58
	RDS (%)	0.02	0.16		0.01	0.09		0.01	0.09		0.02	0.05
	%ERROR	0.85	4.56		10.62	6.92		12.87	3.02		4.33	2.98
	Criterio de aceptación (%)	< 3.7	< 2.7		< 3.7	< 2.7		< 3.7	< 2.7		< 3.7	< 2.7

6.2.14.4 Reproducibilidad

Para el proveedor de caolín hidratado (Minerales Industriales) y el caolín calcinado (Planta Ferro Colombia), se evaluó la reproducibilidad del método, llevando a cabo el procedimiento establecido en el numeral 9.1.3 del PV1119001 **Protocolo de validación del método de cuantificación de porcentaje de humedad y calcinación en caolín hidratado y calcinado por gravimetría usado como materia prima en el proceso de producción del pigmento azul ultramar en ferro Colombia** (se encuentra como anexo). Los resultados del estudio de reproducibilidad se muestran en las Tablas 31, 32, 33 y 34. La desviación estándar relativa obtenida a partir de las mediciones realizadas fue inferior a la desviación estándar establecida por la AOAC, siendo esta inferior a 1.3% para el porcentaje de humedad y calcinación en el caolín hidratado y de 3.7% para el porcentaje de humedad en el caolín calcinado y de 2.7% para el porcentaje de calcinación en el caolín calcinado; de lo que puede concluirse que el método no presenta variaciones para el análisis (los resultados del test de Grubbs para la aceptación o rechazo de datos, se encuentran consignados en la hoja auxiliar de cálculo: “estadística validación de caolín” donde todos los resultados fueron aceptados).

Tabla 31. Reproducibilidad caolín hidratado del proveedor Minerales Industriales

Caolín hidratado-Minerales Industriales			
Laboratorio	Número de análisis	Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)
A	1	11.74	13.71
	2	11.53	13.71
B	1	11.66	13.85
	2	11.66	13.85
Porcentaje promedio		11.65	13.78
RDS (%)		0.09	0.08
%ERROR		5.89	0.86
Criterio de aceptación (%)		< 1.3	< 1.3

Tabla 32. Porcentaje de diferencia relativa (%RPD) para el duplicado de cada Laboratorio

Laboratorio	%RPD Porcentaje de humedad (%)	%RPD Porcentaje de calcinación (%)
A	1.20	0.00
B	0.00	0.00
Criterio de aceptación (%)	< 1.3	< 1.3

Tabla 33. Reproducibilidad caolín calcinado de la Planta Ferro Colombia

Caolín calcinado-Planta Ferro Colombia			
Laboratorio	Número de análisis	Porcentaje de humedad (%)	Porcentaje de calcinación (%)
A	1	0.09	0.71
	2	0.09	0.73
B	1	0.10	0.72
	2	0.10	0.71
Porcentaje promedio		0.10	0.72
RDS (%)		0.01	0.01
%ERROR		4.78	2.36

Criterio de aceptación (%)	< 3.7	< 2.7
----------------------------	-------	-------

Tabla 34. Porcentaje de diferencia relativa (%RPD) para el duplicado de cada Laboratorio

Laboratorio	%RPD Porcentaje de humedad (%)	%RPD Porcentaje de calcificación (%)
A	0.00	1.86
B	2.34	0.50
Criterio de aceptación (%)	< 3.7	< 2.7

Se concluye que las pruebas de reproducibilidad se ajustan a los criterios de aceptación estipulados en el PV1119001 **Protocolo de validación del método de cuantificación de porcentaje de humedad y calcinación en caolín hidratado y calcinado por gravimetría usado como materia prima en el proceso de producción del pigmento azul ultramar en ferro Colombia** (se encuentra como anexo), el cual indica que se debe obtener un % RSD y un %RPD inferior al 1.3% para la determinación del porcentaje de humedad y calcinación en el caolín hidratado y de 3.7% para el porcentaje de humedad del caolín calcinado y del 2.7% para la determinación de calcinación en el caolín calcinado.

6.2.14.5 Exactitud

El cálculo de la exactitud como porcentaje de error se efectuó a partir de los datos obtenidos tanto en condiciones de repetibilidad como en condiciones de reproducibilidad. Los resultados del estudio de exactitud se muestran en las Tablas 35 y 36.

Tabla 35. Porcentajes de error bajo condiciones de repetibilidad

Repetibilidad			
	% Error-Porcentaje de humedad	% Error-Porcentaje de calcinación	Criterio de aceptación
Minerales Industriales	9.75	0.56	< 10.0
Planta Ferro Colombia	8.33	1.89	< 10.0

Tabla 36. Porcentajes de error bajo condiciones de reproducibilidad

Reproducibilidad			
	% Error-Porcentaje de humedad	% Error-Porcentaje de calcinación	Criterio de aceptación
Minerales Industriales	5.89	0.86	< 10.0
Planta Ferro Colombia	4.78	2.36	< 10.0

De las pruebas de exactitud realizadas se concluye que el método es exacto, ya que los porcentajes de error obtenidos están por debajo del 10% conforme con criterio de aceptación establecidos en el PV1119001 **Protocolo de validación del método de cuantificación de porcentaje de humedad y calcinación en caolín hidratado y calcinado por gravimetría usado como materia prima en el proceso de producción del pigmento azul ultramar en ferro Colombia** (se encuentra como anexo).

6.2.14.6 Estabilidad de la muestra

La evaluación de la estabilidad se realizó durante cinco días, tanto al caolín hidratado de Ferro España como al caolín hidratado comprado a Minerales Industriales. Los resultados son mostrados en los gráficos 26 y 27.

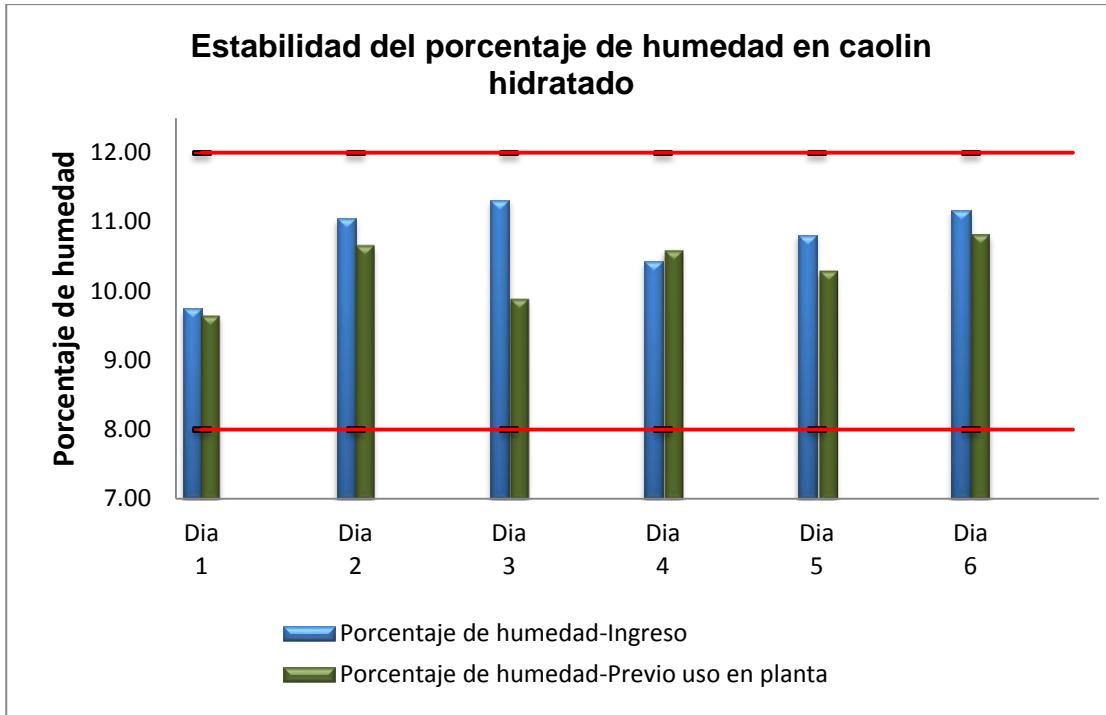


Gráfico 26. Estabilidad del porcentaje de humedad en caolín hidratado en el tiempo

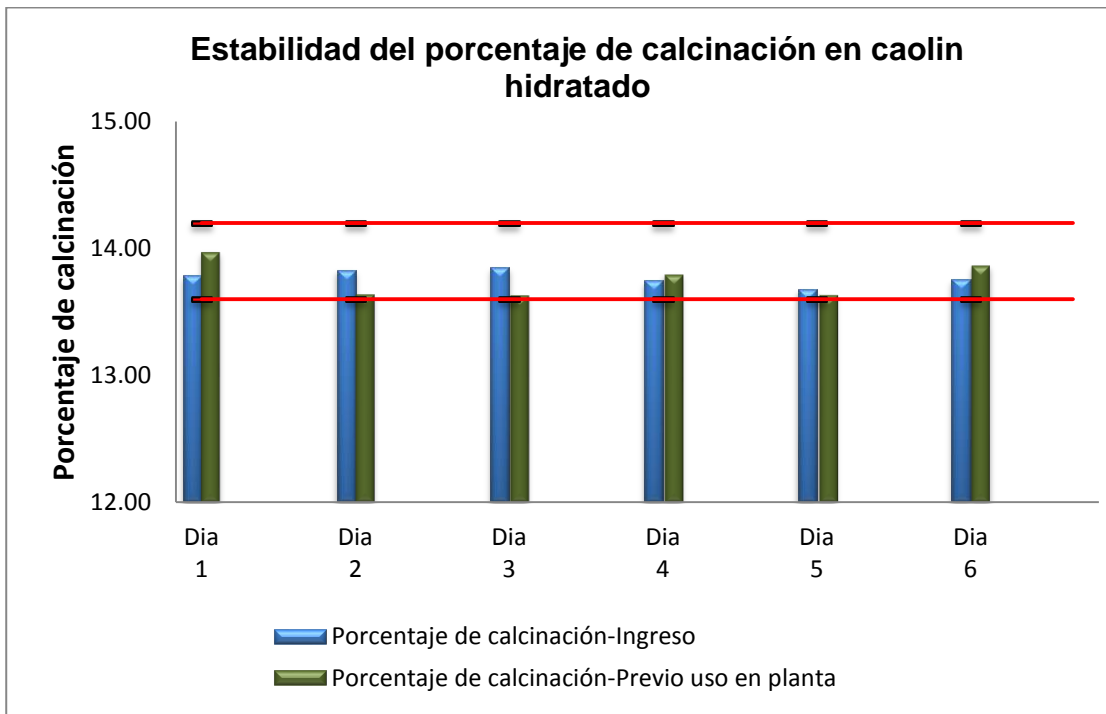


Gráfico 27. Estabilidad del porcentaje de calcinación en caolín hidratado en el tiempo

6.2.15 Control calidad

6.2.15.1 Cartas de control X

Para mantener el control de calidad de los distintos ingresos de la materia prima de caolín hidratado comprada al proveedor, así como el caolín hidratado almacenado previo a la calcinación y el caolín calcinado en planta de producción, se crean las tablas de control X, en las cuales para el proveedor, se evalúan por duplicado la muestra suministrada por inspección en cada uno de los descargues por parte del área del almacén de Ferro Colombia; de igual manera se evalúan las muestras suministradas por la planta de producción de caolín hidratado almacenado y caolín calcinado que va a ser utilizado en las formulaciones, evaluación hecha una vez a la semana para el caolín hidratado y diario para el caolín calcinado.

En la carta X la línea central representa el valor promedio aritmético del caolín de Ferro España tomado como patrón analizado por duplicado a través de análisis repetidos durante un tiempo, se calcula la media aritmética (\bar{X}) y la desviación estándar (s) de los promedios de cada duplicado. El criterio establecido para la operación en planta es que el porcentaje de humedad este entre 8.0 – 12.0% y de calcinación este entre 13.6 – 14.2% para el caolín hidratado y el porcentaje de humedad este entre 0.0 – 1.0% y el de calcinación este entre 0.5 – 1.2% para el caolín calcinado, por tanto, se calcula los límites inferior de control e inferior de alerta para el caolín y los límites superior de control y superior de alerta para el caolín, aplicando las siguientes ecuaciones:

$$\text{Límite inferior de control: } \bar{X} - 3S$$

$$\text{Límite inferior de alerta: } \bar{X} - 2S$$

$$\text{Límite superior de control: } \bar{X} + 3S$$

$$\text{Límite superior de alerta: } \bar{X} + 2S$$

Se registran cada uno de los resultados del porcentaje de humedad y calcinación determinados en el Laboratorio para los ingresos de la materia prima de caolín hidratado del proveedor y se llevan a la respectiva tabla a modo de seguimiento; así como también son registrados en las tablas, los resultados de la evaluación del porcentaje de humedad y calcinación del caolín hidratado almacenado en bodega y el calcinado en la planta de producción. Los resultados son mostrados en los gráficos 28, 29, 30, 31, 32 y 33.

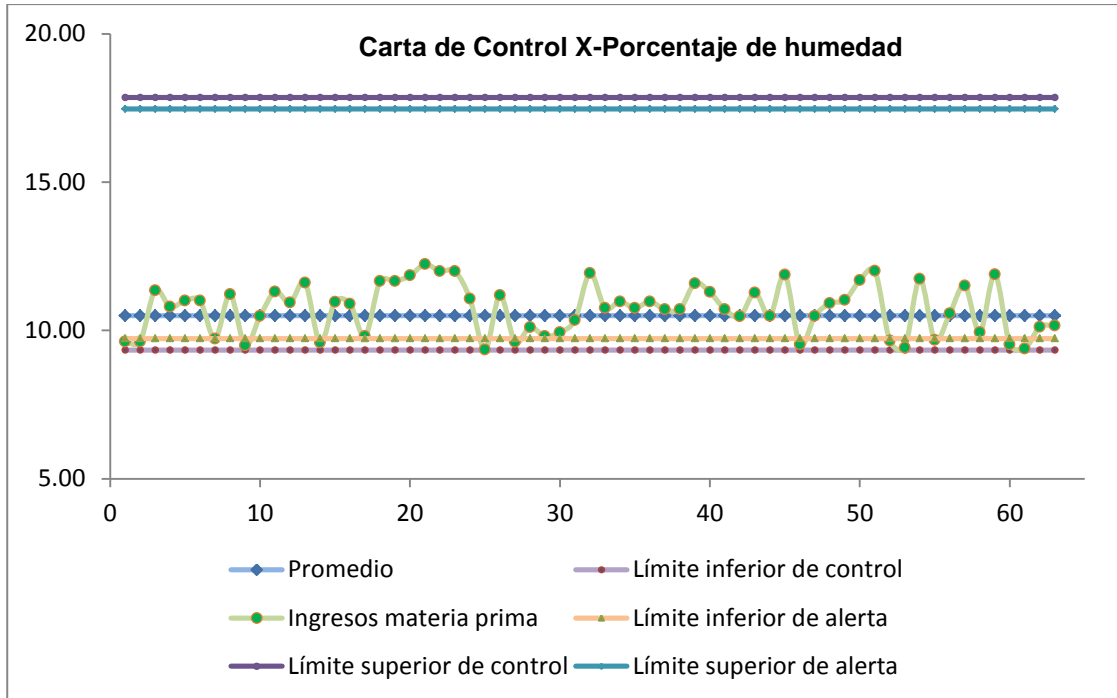


Gráfico 28. Carta de Control X para el porcentaje de humedad del caolín hidratado de Minerales Industriales

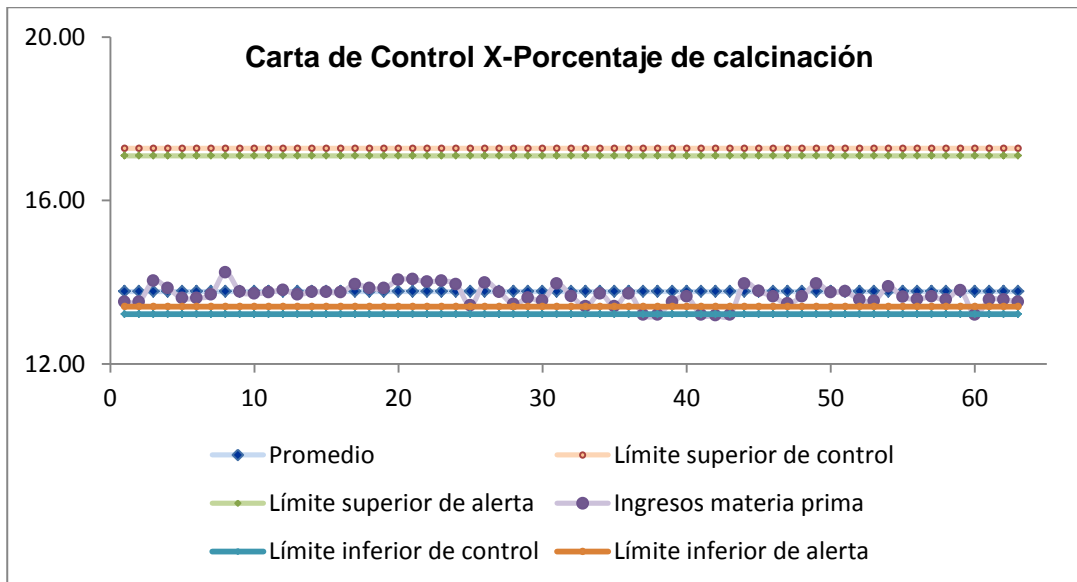


Gráfico 29. Carta de Control X para el porcentaje de calcinación del caolín hidratado de Minerales Industriales

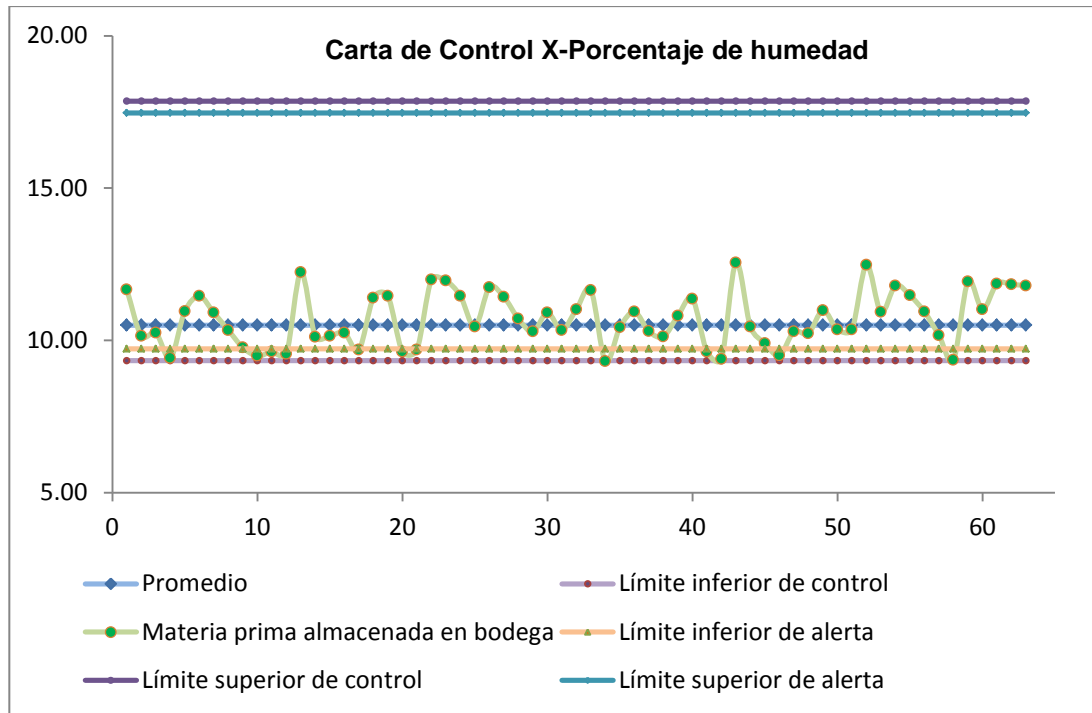


Gráfico 30. Carta de Control X para el porcentaje de humedad del caolín hidratado almacenado en bodega

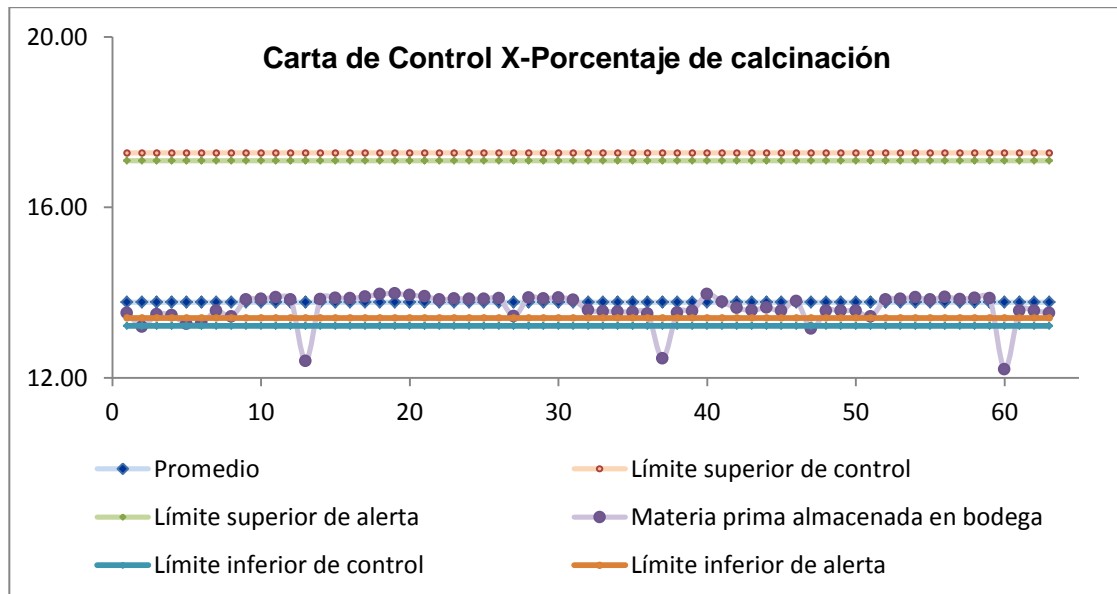


Gráfico 31. Carta de Control X para el porcentaje de calcinación del caolín almacenado en bodega

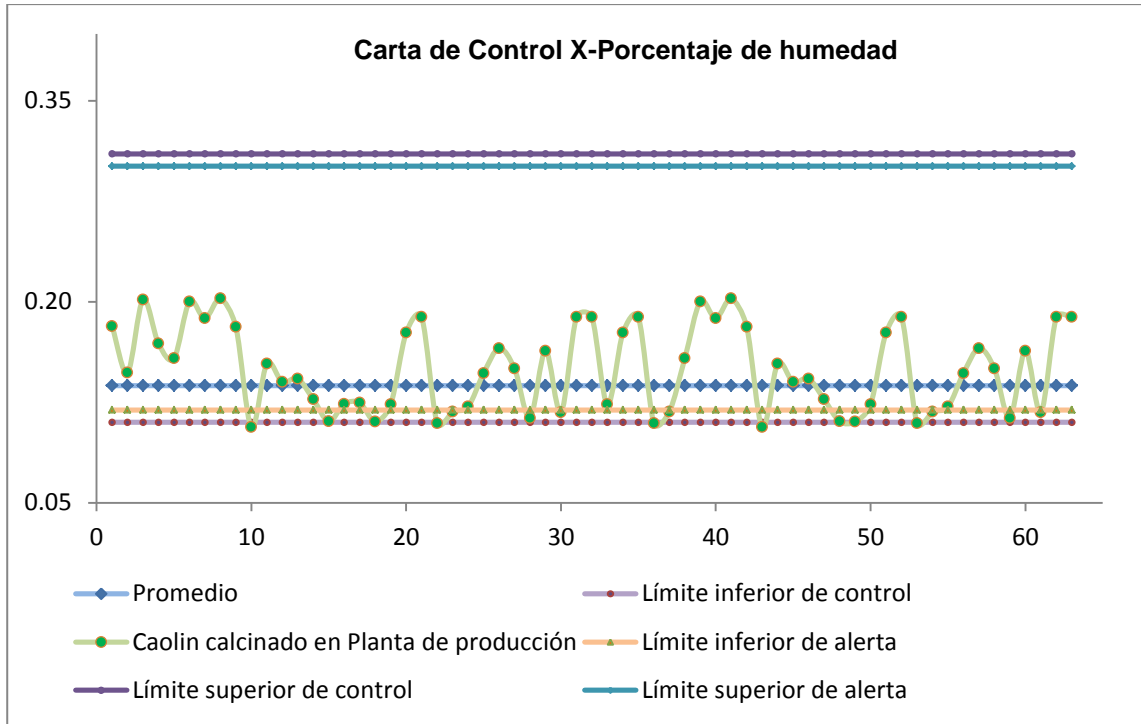


Gráfico 32. Carta de Control X para el porcentaje de humedad del caolín calcinado en Planta

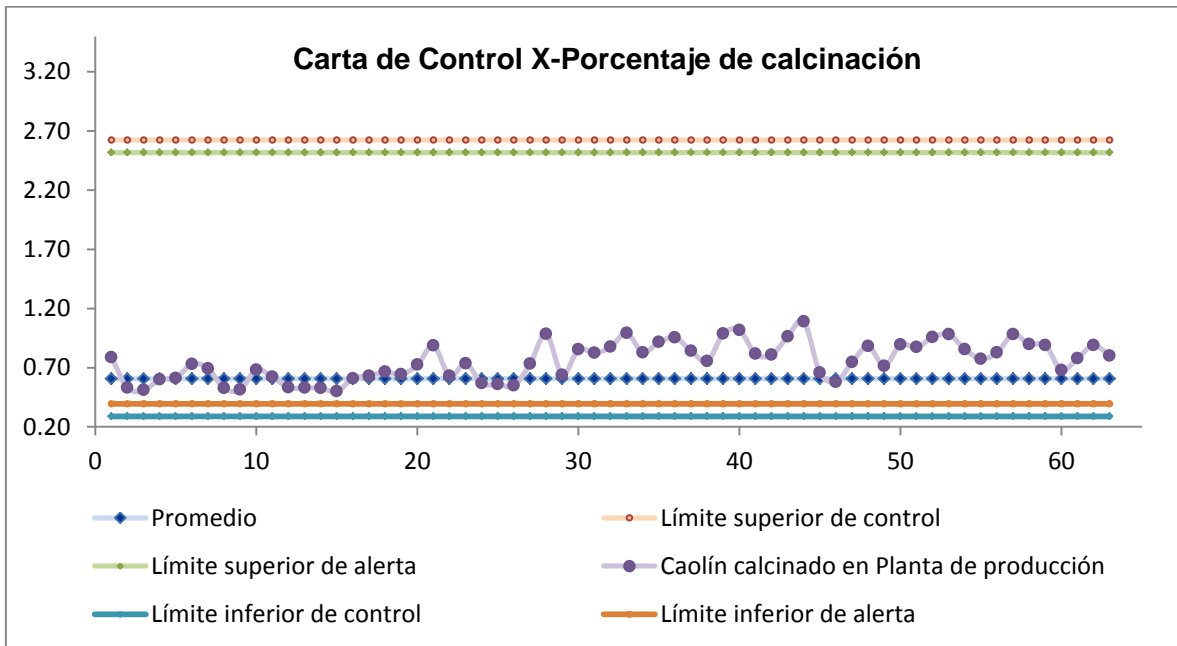


Gráfico 33. Carta de Control X para el porcentaje de calcinación del caolín calcinado en Planta

6.2.15.2 Cartas de control R

Para complementar el control estadístico tanto para los ingresos de la materia prima como la almacenada y la que se calcina en la planta de producción de caolín, con el fin de reducir la variabilidad, se establecen las cartas de control R para el proveedor, evaluándose por duplicado la muestra suministrada por inspección en cada uno de los descargues por parte del área del almacén de Ferro Colombia; de igual manera se evalúan las muestras suministradas por la planta de producción de caolín hidratado previo a la calcinación y el calcinado en la planta que va a ser utilizado en las formulaciones, evaluación hecha una vez a la semana para el hidratado y diariamente para el calcinado.

En la carta R se establece el límite superior de control, representando el valor promedio aritmético de la diferencia entre cada uno de los duplicados de la evaluación del porcentaje de humedad y calcinación, se calcula la media aritmética (\bar{X}) y la desviación estándar (s) de los promedios de cada diferencia, aplicando la siguiente ecuación:

$$\text{Límite superior de control: } 3.27 * R_{\text{promedio}}$$

Los resultados son mostrados en los gráficos 34, 35, 36, 37, 38 y 39.

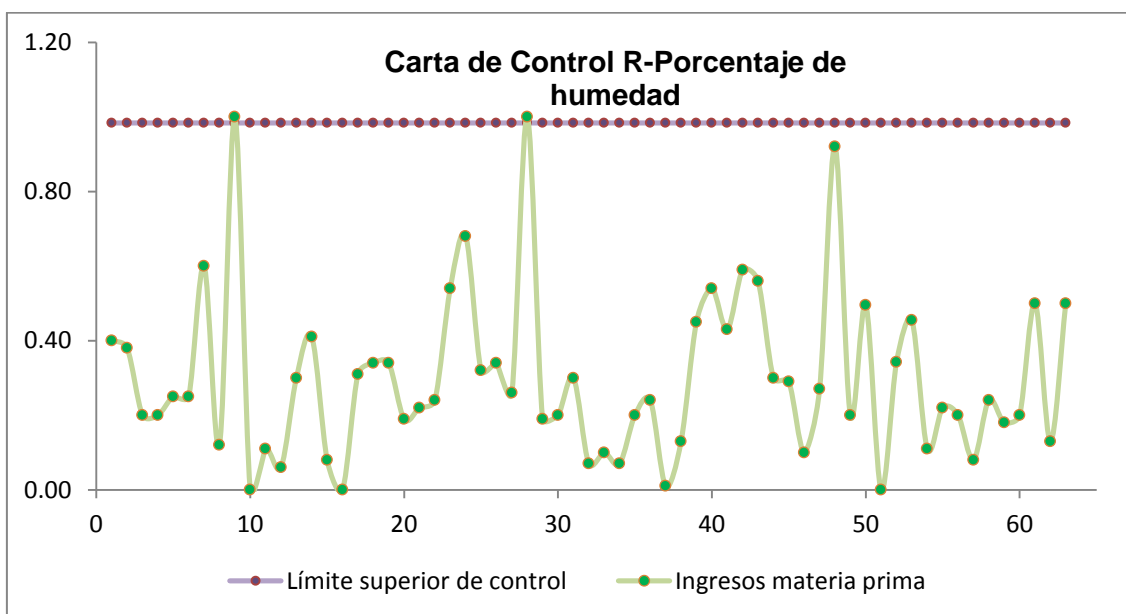


Gráfico 34. Carta de Control R para el porcentaje de humedad del caolín hidratado de Minerales Industriales

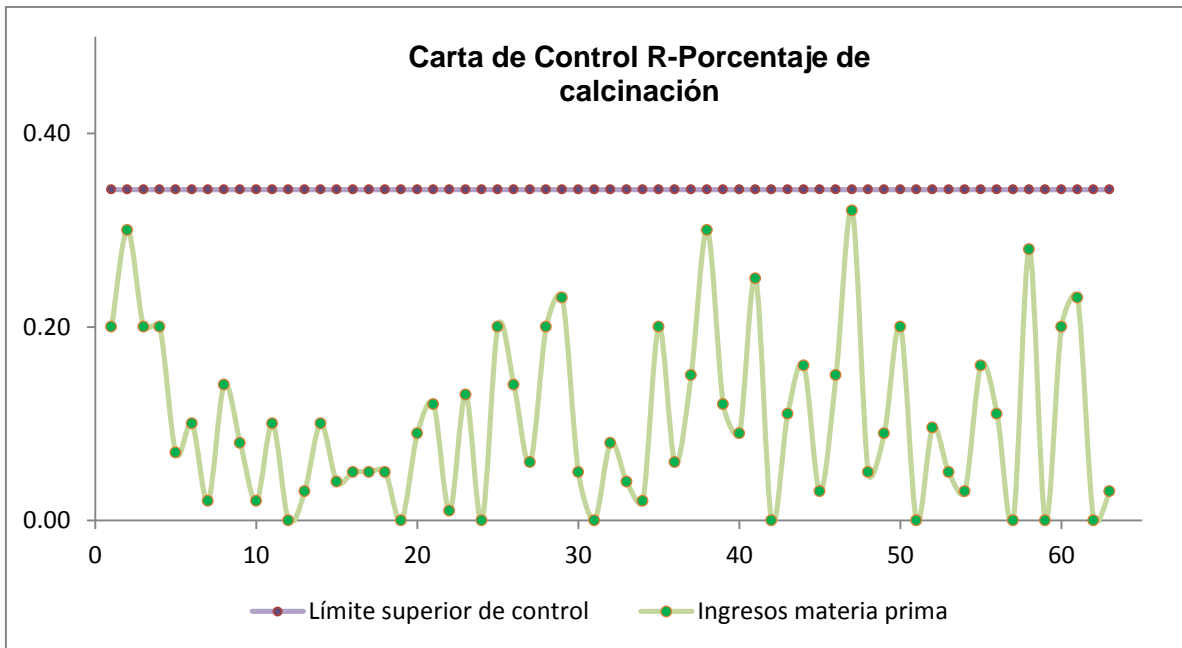


Gráfico 35. Carta de Control R el porcentaje de calcinación del caolín hidratado de Minerales Industriales

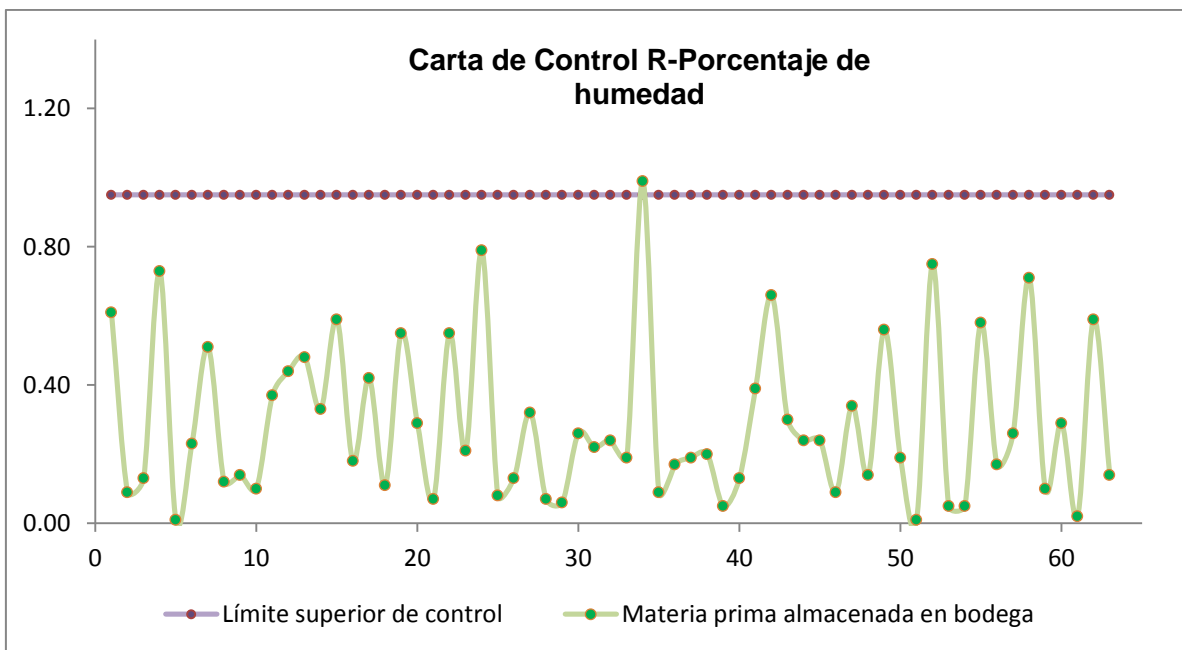


Gráfico 36. Carta de Control R para el porcentaje de humedad del caolín almacenado en bodega

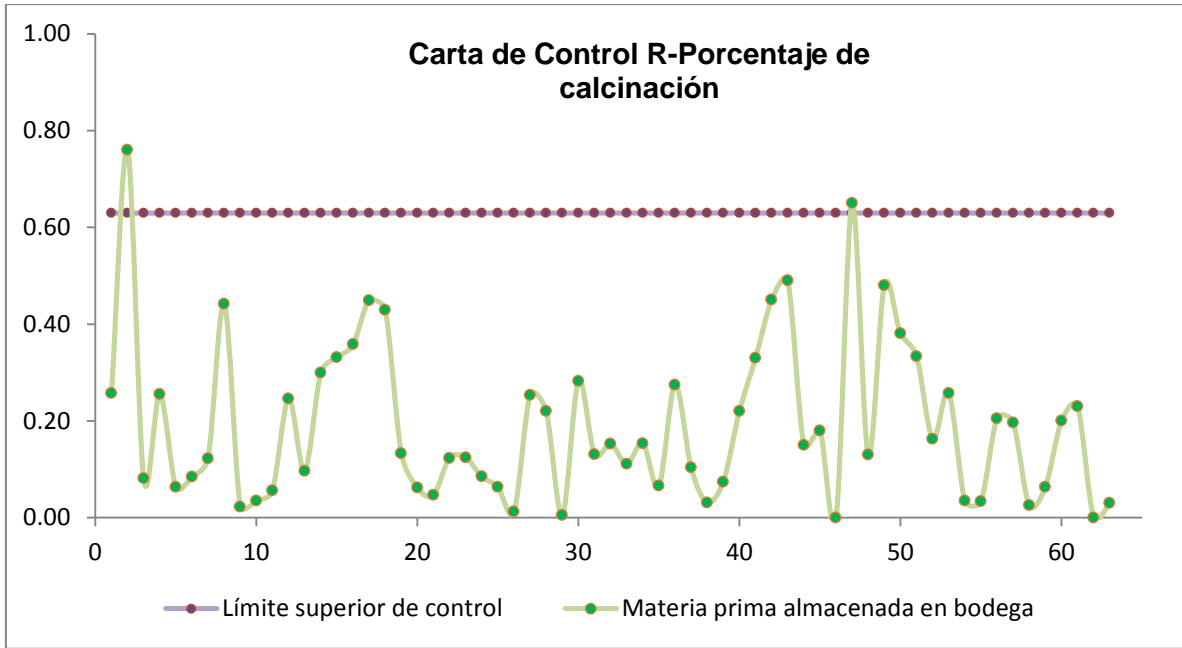


Gráfico 37. Carta de Control R para el porcentaje de calcinación del caolín almacenado en bodega

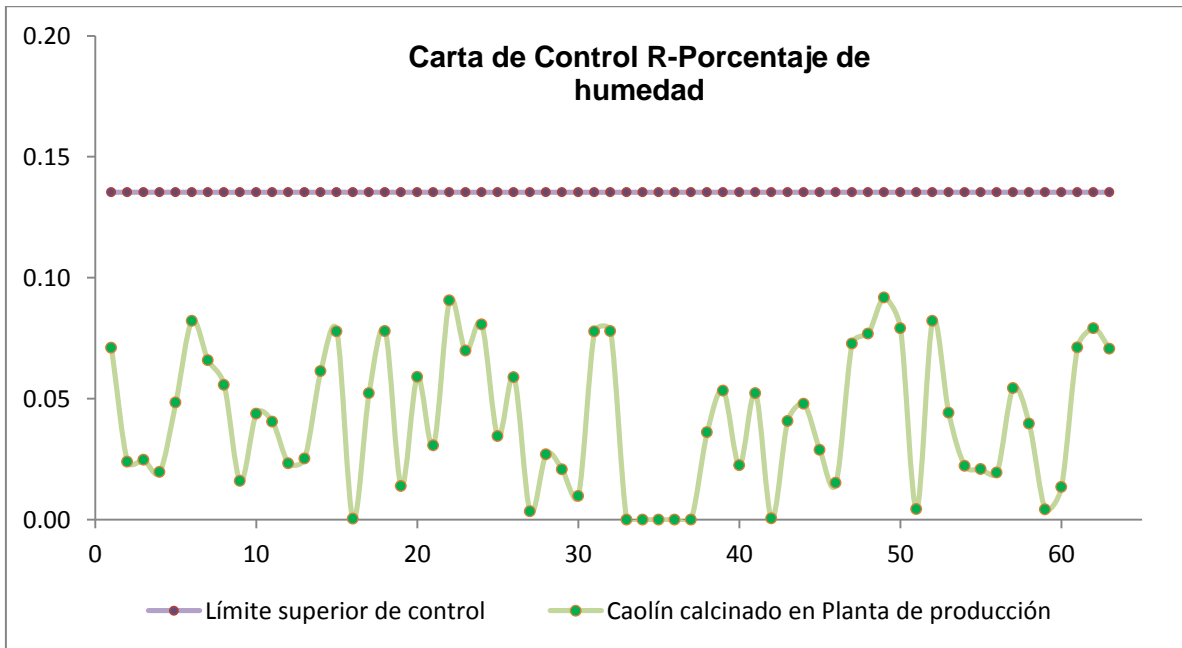


Gráfico 38. Carta de Control R para el para el porcentaje de humedad del caolín calcinado en Planta

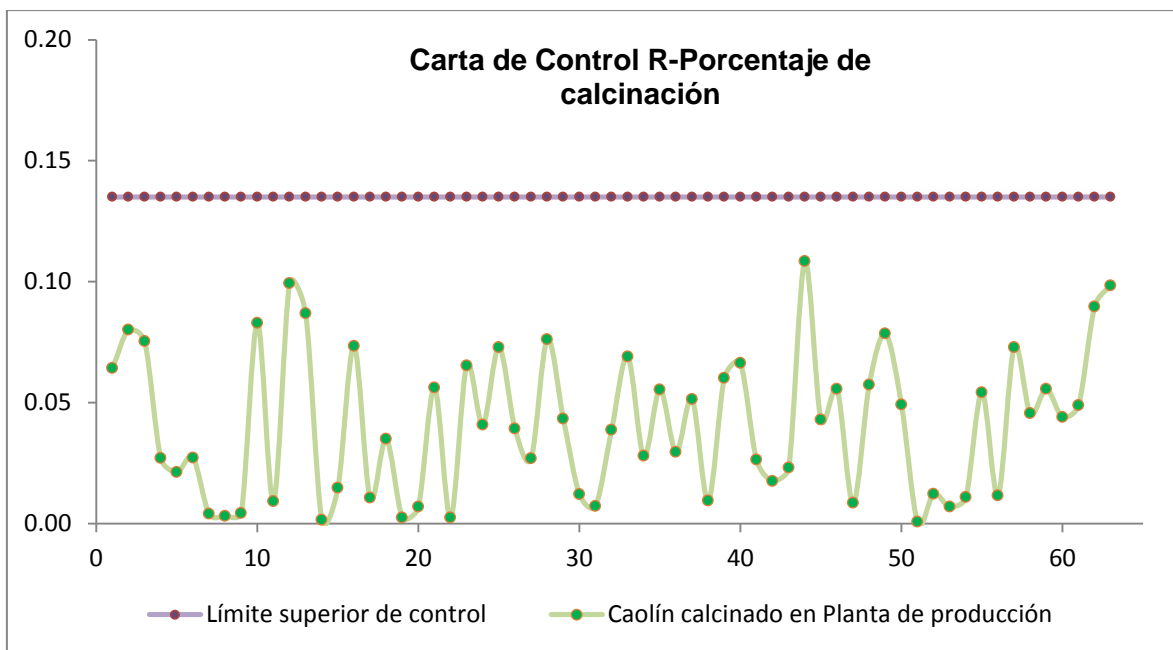


Gráfico 39. Carta de Control R para el porcentaje de calcinación del caolín calcinado en Planta

Cuando se presentan resultados por fuera de los límites de control, caso que se da en la materia prima que se almacena en la bodega para su uso, se informa inmediatamente al área de producción sobre el resultado, posterior a ello, producción realiza un nuevo muestreo y se procede nuevamente a la cuantificación de la nueva muestra en el Laboratorio de Control Calidad; dependiendo del resultado del re-análisis se toman medidas correctivas para la reformulación.

6.2.16 Resumen de resultados de la validación

los resultados de los parámetros evaluados en la **Validación del método de cuantificación de porcentaje de humedad y calcinación en caolín hidratado y calcinado por gravimetría usado como materia prima en el proceso de producción del pigmento azul ultramar en Ferro Colombia** (se encuentra como anexo), son recopilados a modo de resumen en las tablas 37 y 38.

Tabla 37. Resumen resultados de la validación para el porcentaje de humedad y calcinación en caolín hidratado

Caolín hidratado		
Parámetro	Resultado	Criterio de aceptación
Repetibilidad del método- Humedad	Desviación estándar relativa máxima de 0.38%	
Repetibilidad del método- calcinación	Desviación estándar relativa máxima de 0.02%	

Precisión intermedia -Humedad	Desviación estándar relativa máxima de 0.083%	< 1.3%
Precisión intermedia - Calcinación	Desviación estándar relativa máxima de 0.063%	
Reproducibilidad-Humedad	Desviación estándar relativa máxima de 0.09%	
Reproducibilidad-Calcinación	Desviación estándar relativa máxima de 0.08%	
Exactitud-Humedad	Porcentaje de recuperación de 101.71%	
Exactitud-Calcinación	Porcentaje de recuperación de 99.75%	
Estabilidad en el tiempo-Humedad	Desviación estándar relativa máxima de 0.58%	
Estabilidad en el tiempo-Calcinación	Desviación estándar relativa máxima de 0.062%	

Tabla 38. Resumen resultados de la validación para el porcentaje de humedad y calcinación en caolín calcinado

Caolín calcinado		
Parámetro	Resultado	Criterio de aceptación
Repetibilidad del método-Humedad	Desviación estándar relativa máxima de 0.02%	< 3.7%
Repetibilidad del método-calcinación	Desviación estándar relativa máxima de 0.08%	< 2.7%
Precisión intermedia -Humedad	Desviación estándar relativa máxima de 0.004%	< 3.7%
Precisión intermedia - Calcinación	Desviación estándar relativa máxima de 0.041%	< 2.7%
Reproducibilidad-Humedad	Desviación estándar relativa máxima de 0.01%	< 3.7%
Reproducibilidad-Calcinación	Desviación estándar relativa máxima de 0.01%	< 2.7%
Exactitud-Humedad	Porcentaje de recuperación de 64.16%	< 3.7%
Exactitud-Calcinación	Porcentaje de recuperación de 84.12%	< 2.7%
Estabilidad en el tiempo-Humedad	Desviación estándar relativa máxima de 0.462%	< 3.7%
Estabilidad en el tiempo-Calcinación	Desviación estándar relativa máxima de 0.145%	< 2.7%

6.2.17 Declaración de idoneidad del método

Luego de evaluar los resultados obtenidos en la validación del método **cuantificación de porcentaje de humedad y calcinación en caolín hidratado y calcinado por gravimetría usado como materia prima en el proceso de producción del pigmento azul ultramar en Ferro Colombia** (se encuentra como anexo), cuya referencia es tomada del Standard Test Methods for Chemical Analysis of Limestone, Quicklime, and Hydrated Lime¹. C25 – 19. 2017; se da el criterio de confianza para uso de este método en el Laboratorio de Control Calidad de Ferro Colombia, en muestras de caolín hidratado comprado como materia prima con porcentajes de humedad entre 8.0 – 12.0% y de calcinación entre 13.6 – 14.2% y para el caolín calcinado en planta, cuyos porcentajes de humedad están entre 0.0 – 1.0% y de calcinación entre 0.5 – 1.2%, con lo cual el área de producción pueda hacer sus reformulaciones en caso de que se requieran con la plena seguridad de que los resultados de porcentajes están dentro de conformidad.

Fecha: Noviembre de 2019

Analista titular: Paola Andrea Monsalve P

Analista Suplente: Wilfer Andrés Muñoz

7. CONCLUSIONES

- Se demostró mediante el trabajo experimental y con la evaluación estadística de los resultados y teniendo como base los criterios de aceptación establecidos, que el método analítico es exacto y preciso a la concentración requerida de hidróxido de sodio y carbonato de sodio, así como también para los porcentajes de humedad y calcinación requeridos en el caolín
- Mediante el estudio realizado, se establece que las características de desempeño analítico cumplen con los requisitos para la cuantificación de hidróxido de sodio y carbonato de sodio, así como para los porcentajes de humedad y calcinación requeridos en el caolín, siendo confiables y repetibles para ser utilizados en la comprobación de las especificaciones de calidad.
- Se demostró que la metodología analítica desarrollada en el presente trabajo proporciona resultados de concentración de hidróxido de sodio, carbonato de sodio, porcentajes de humedad y calcinación fiables y adecuados para ser usadas en las formulaciones en la planta de producción, ya que muchas de las decisiones que se toman están basadas en la información que proporciona el Laboratorio de Control Calidad, tal

fiabilidad de los resultados se demostró verificando la trazabilidad de la metodología analítica con incertidumbre asociada a las mediciones.

- Se asegura la calidad de los datos obtenidos durante el proceso de validación y la competencia técnica del Laboratorio, por lo cual se puede concluir que los criterios de aceptación establecidos para el método de cuantificación de hidróxido de sodio (NaOH) y carbonato de sodio (Na₂CO₃) por titulometría ácido-base, así como el método de cuantificación de porcentaje de humedad y calcinación por gravimetría; proporcionan seguridad y confianza a los clientes internos de la compañía.
- El proceso se encuentra bajo control estadístico, debido a que la mayoría de los valores de las muestras se encuentran dentro de los límites de control, en caso de identificar un valor por fuera de los límites se realiza un re análisis con muestra diferente para analizar las causas que afectaron la uniformidad en el proceso.

8.0 REFERENCIAS

[1] Icontec. Norma Técnica Colombiana NTC-ISO / IEC 17025 (2005).

[2] ISHIKAWA, K. Origen, evolución y filosofía de la calidad total (2010).

[3] Inti-qu, C. (n.d.). Requerimientos sobre validación de métodos en el marco de la acreditación de laboratorios según la norma ISO 17025 (2005).

[4] Carter, P. <https://www.google.com/patents/US5032180>. Processes for treating iron-containing waste streams (Agosto 2003). Pagina visitada en Noviembre 18 de 2017 a las 21:00

[5] <https://es.wikipedia.org>. Nitrato de plomo(II). Edición de la pagina ultima vez (Septiembre 2017). Pagina visitada en Noviembre 18 de 2017 a las 21:00

[6] Chávez, R. La formación de precipitados bajo el efecto de la acidez en el método de Mohr. *Educación Química*, 25(4), 440–445. (2014).

[7] Baena, J. Pigmento azul ultramar: caracterización del proceso y producto (2002).

[8] Skoog, D. A. Química Analítica. 7- edición. McGraw-Hill. México. (2001).

[9] Ariza, C. A. Estandarización y verificación de los métodos analíticos alternativos usados en calidad en la Compañía productos Alimenticios Doria S.A. (2015).

[10] Martínez, A. E. F. Método de mínimos cuadrados, 1–6 (2008)

[11] Menéndez, F. Residuos y valores DFFIT (2002)

[12] Hernández, H. Cartas de control (2005)

9.0 Anexos

Anexo A. Procedimiento para la determinación cuantitativa de hidróxido de sodio y carbonato de sodio por titulometría

Generalidades

Para la soda cáustica, se establecen controles estrictos de análisis, seguimiento y manejo, debido a la importancia de la precisión que se requiere de este material en los distintos procesos de producción. Su análisis se basa en la titulación ácido – base utilizando como titulante Ácido Clorhídrico y Fenolftaleína y naranja de metilo como indicadores.

Control de recepción

A la Soda Cáustica se le determina la riqueza y contenido de Carbonatos. Se informa inmediatamente al personal del almacén correspondiente la aceptación o rechazo del producto. El análisis de riqueza se hace a la muestra tomada del carro tanque. La contra muestra del proveedor se evalúa solo en caso de incongruencias importantes respecto al certificado de análisis.

Equipos

- Balanza analítica
- Erlenmeyer de 250 mL.
- Bureta de 50 mL.
- Pipeta Volumétrica de 5 mL
- Balón Volumétrico de 50 mL

Reactivos

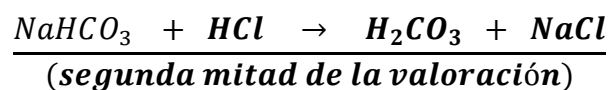
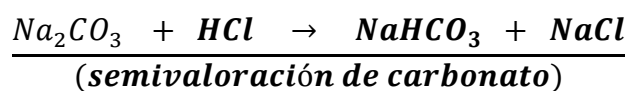
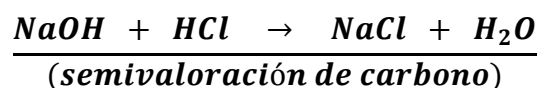
- Ácido Clorhídrico (HCl 0.1 N)
- Fenolftaleína (Indicador) al 1%
- Naranja de Metilo (Indicador) al 1%

Procedimiento

- Pesar de 1.0 a 1,1 g de muestra en un balón Volumétrico de 50 mL
- Aforar con agua desionizada y mezclar con agitador magnético durante 5 minutos, se debe garantizar que durante la mezcla se vea el vórtice en la parte superior del balón.

- Tomar una alícuota de 5 mL y llevarla al Erlenmeyer
- Titular con HCl (0.1N) utilizando como indicador Fenolftaleína, hasta la desaparición del color rosa. Registrar este volumen (V_1)
- Adicionar 2 ó 3 gotas de Naranja de Metilo y continuar la valoración con HCl (0.1N) hasta la aparición de un color rojo - naranja, en este punto se da la valoración por terminada. Se anota el volumen gastado de HCl total como (V_2).

Reacciones:



Cálculos:

$$\% NaOH = \left(39.99 * \frac{(V_1 - V_2)}{W} \right) * N$$

Donde:

V_1 : Volumen de HCl 0.1N gastado en la titulación con fenolftaleína (mL)

V_2 : Volumen de HCl 0.1 N gastado en la titulación con naranja de metilo (mL).

W: Peso de muestra (g)

N: Normalidad del HCl

$$\% Na_2CO_3 = \left(105.99 * \frac{(V_2)}{W} \right) * N$$

Donde:

V_2 : Volumen de HCl 0.1 N gastado en la titulación con naranja de metilo (mL)

W: Peso de muestra (g)

N: Normalidad del HCl

Consignar en el 006DPMP REGISTRO CONSUMO SUSTANCIAS CONTROLADAS EN LABORATORIO los mL de HCl (0.1N) gastados en la titulación, incluyendo purgas y replicas.

Anexo B. Procedimiento para la determinación del porcentaje de humedad y de calcinación por gravimetría

Generalidades

Toma de muestras para el análisis

-La muestra tomada de la pila, se cuartea, desechando 2 de las porciones y volviendo a mezclar las otras 2.

- Se hacen sucesivos cuarteos hasta llegar a obtener la cantidad que se juzga necesaria para las determinaciones a efectuar. En general bastan unos 40 ó 50 gramos.

Reactivos

- Ácido Clorhídrico concentrado
- Mezclar equimoléculas de Carbonato Sódico y Carbonato de Potasio
- Indicador Fenolftaleína
- Hidróxido de Amonio ($\text{NH}_4(\text{OH})$)

Equipos

- Crisol de platino y Crisoles de porcelana
- Beaker de 250 mL
- Matraz volumétrico de 250 mL
- Embudos
- Pipeta de 25 mL
- Mufla eléctrica
- Plato de calentamiento
- Papel filtro banda azul
- Agitador
- Vidrios de reloj
- Desecador

Procedimiento

Determinación de la humedad

Sobre un pesafiltros o un crisol tarado (es imprescindible que esté limpio y bien seco) se pesan 20 g de la muestra, se colocan en la estufa durante 3 h a 105°C y tras enfriar en un desecador, se pesa.

$$\% H = \left(\frac{W_m - (W_s - W_c)}{W_m} \right) * 100\%$$

Donde:

w_c : Peso crisol: Peso Crisol limpio y seco

W_m : Peso muestra húmeda

W_s : Peso Final: Peso Crisol + producto seco.

Determinación de la pérdida por calcinación

Se toma la muestra seca y se lleva a la mufla, la cual debe estar a temperatura ambiente. Se lleva a una temperatura de 900°C durante 90min y se sostiene la temperatura durante 1 hora.

Sacar los crisoles con la muestra de la mufla cuando la temperatura <100°C. Llevar al desecador hasta temperatura ambiente y pesar. Realizar el cálculo de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\% LOI = 1 - \left(\frac{w_f - w_c}{w_s - w_c} \right) * 100\%$$

Donde:

W_c : Peso crisol: Peso crisol limpio y seco

W_s : Peso seco: Peso crisol + muestra luego de estufa 3 horas a 105°C

W_f : Peso final: Peso de crisol + muestra calcinada

Determinación de SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃

Se tara el crisol de platino y se colocan en su interior (pesando conjuntamente) (0,5-0,6) g de la muestra. Una vez pesado se adiciona el contenido del crisol hasta cubrir el material existente, una mezcla equimolecular de CO₃Na₂ y CO₃K₂ (Aprox.7.0 g)

Provisto el crisol de su tapa se coloca la mezcla a fundir en la mufla a 900°C. por 1 hora.

- Se deja enfriar el crisol y se introduce en un vaso de 250 mL, donde se adicionan unos 90 mL de agua destilada y 20 mL de HCL concentrado, hirviendo unos minutos. Luego con una varilla de vidrio se eleva el crisol, cogiéndolo después con unas pinzas (o cuidadosamente con los dedos). Se saca fuera el crisol y con unas gotas de HCL concentrado se despega su contenido y se vierte el vaso lavando con el frasco lavador hasta asegurarse que no queda nada en su interior.

- Del vaso se pasa a una cápsula de porcelana, calentada al baño maría para llevar el líquido a sequedad. Al llegar a sequedad adicionar 20 mL de HCL y un chorro de agua destilada para reunir al fondo lo que queda adherido a las paredes. Se lleva de nuevo a sequedad, repitiendo la adición de HCL concentrado. En total debe llegar 3 veces a sequedad, después de lo cual se pasa a un vaso de 250 mL con la ayuda de H₂O destilada caliente y 20 mL de HCL concentrado. Debe procurarse que el volumen no sobrepase los 200 mL

- Se deja en reposo durante una hora, tapando el vaso con un vidrio de reloj

y provisto de una varilla de vidrio y se procede a filtrar sobre un filtro Banda azul No. 238 a un matraz aforado de 500 mL.

SiO₂

El residuo insoluble en el papel de filtro se coloca en un crisol de porcelana, previamente tapado. Se seca a fuego lento, sobre un mechero hasta la desaparición de la mayor parte de agua y luego se calcina en la mufla eléctrica durante 1 h. como mínimo a 800°C- 900°C. Después se deja enfriar en el desecador y se pesa tomando el peso como SiO₂.

Cálculos:

$$\text{SiO}_2 = \left(\frac{Wf}{Wm} \right) * 100\%$$

Donde:

Wf = *Peso final*

Wm = *Peso muestra*

Fe₂O₃: Ver método

Al₂O₃

Se pipetea 200 mL del matraz aforado de 500 mL vertiéndolos en un vaso de 600 mL adicionando además 100 ó 150 mL de H₂O destilada y unas gotas de fenoftaleína.

Con amoníaco se procede a la precipitación de Al(OH)₃ y Fe(OH)₃, finalizando la adición de NH₄(OH) cuando aparezca el color Rosado de la fenoftaleína, se calienta a ebullición y se deja en reposo media hora, filtrando luego sobre un papel filtro Banda Azul No. 238, lavando el turtó con H₂O destilada y asegurándose que en el vaso que contenía el precipitado no queda absolutamente ningún residuo sólido.

Se calcina de idéntica forma que la indicada para el SiO₂.

Cálculos:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \left(\frac{Wf}{Wm} \right) * 250\%$$

Donde:


Wf = *Peso final*

Wm = *Peso muestra*

Restando el % Fe_2O_3 , que se ha determinado

$$\% (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) - \% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \% \text{Al}_2\text{O}_3$$

Anexo C. Especificación de compra hidróxido de sodio

	ESPECIFICACIONES DE COMPRAS		033-DG-1	
			EC-1091006-2	
PRODUCTO :	SODA CAUSTICA			
VENDEDOR:				
FORMULA :	NaOH			
Nº CAS :	1310-73-2			
CARACTERISTICAS	MINIMO	MAXIMO	UNIDAD	CERTIFICADA
HIDROXIDO DE SODIO (NaOH)	48.00		%	X
DENSIDAD A 20°C	1.50		g/mL	X
HIERRO (Fe)		0.01	%	X
CARBONATO SODICO (Na₂CO₃)		0.60	%	
CLORURO SODICO (NaCl)		0.10	%	
CONTENIDO EN SULFATO SODICO (Na₂SO₄)		0.05	%	
ALCALINIDAD TOTAL	37.8		%	
DOCUMENTACION A PRESENTAR CON LA MERCANCIA:				
REMISIÓN				
CERTIFICADO DE ANALISIS				
EMBALAJE:				
PRODUCTO A GRANEL				
PLAZO DE ENTREGA:				
OBSERVACIONES :				

**NO DEBE PRESENTAR PARTICULAS EN SUSPENSIÓN, TURBIDEZ O COLORACIÓN OSCURA.
LIQUIDO INCOLORO ALTAMENTE CORROSIVO E IRRITANTE**

LEYENDA: las características que en la columna "CERTIFICADA" LLEVEN UNA CRUZ, HABRÁN DE REFLEJARSE EN UN CERTIFICADO DE ANÁLISIS

Distribuido a: Dirección de compras	SUBCONTRATISTA: APROBADO SUBCONTRATISTA (FIRMA Y SELLO) :		
Dirección de calidad	POR (NOMBRE)		CARGO:

EDITADO : G. Corrales	FECHA: 30/06/1992	REVISADO: M. Ruiz	REVISION N° 2
APROBADO : M. ruiz	FECHA: 30/06/1992	FECHA: 19/03/1998	


	PURCHASING SPECIFICATION	033-DG-1
		EC-1091006-2


PRODUCT :	CAUSTIC SODA
VENDOR:	
FORMULA :	NaOH
N° CAS :	1310-73-2

CHARACTERISTICS (TYPICAL VALUES)	MINIMUM	MAXIMUM	UNIT	CERTIFIED
NaOH CONTENT	48.00		%	X
DENSITY AT 20°C	1.50		g/mL	X
IRON (Fe)		0.01	%	X
Na ₂ CO ₃ CONTENT		0.60	%	
NaCl CONTENT		0.10	%	
Na ₂ SO ₄ CONTENT		0.05	%	
TOTAL ALKALINITY	37.8		%	

DOCUMENTATION TO BE ENCLOSED WITH THE MERCHANDISE :				
DELIVERY NOTE AND ANALYSIS CERTIFICATE				
PACKAGING :				
BULK PRODUCT				
DELIVERY TERMS :				
COMMENTS :				
YOU MUST NOT PRESENT PARTICLES IN SUSPENSION, TURBIDITY OR DARK COLORATION				
COLORLESS LIQUID HIGHLY CORROSIVE AND IRRITANT				
The features indicated with a "X" in the "Certified" column, will be reflected in the Certificate of Analysis.				
Distributed to: PURCHASING QUALITY CONTROL		VENDOR APPROVAL (Signature and Stamp) :		
		BY (Name)		POSITION:
EDITED BY : G. Corrales	DATE: 30/06/1992	REVIEWED: M. Ruiz	REVISION N°: 2	
APPROVED BY : M. ruiz	DATE: 30/06/1992	DATE : 19/03/1998		

Anexo D. Especificación de compra caolín hidratado

	ESPECIFICACIONES DE COMPRAS		033-DG-1	
			EC-1014033-3	
PRODUCTO :	CAOMIN HIDRATADO			
VENDEDOR:	MINERALES INDUSTRIALES			
FORMULA :	2SiO ₂ .Al ₂ O ₃ .2H ₂ O			
Nº CAS :	1332-58-7			
CARACTERISTICAS	MINIMO	MAXIMO	UNIDAD	CERTIFICADA
CONTENIDO EN SiO₂	44.5	46.5	%	X
CONTENIDO EN Al₂O₃	37.0	39.0	%	X
HIERRO COMO Fe₂O₃		1.2	%	X
HUMEDAD	8.0	12.0	%	X
PÉRDIDAS POR CALCINACIÓN	13.6	14.2	%	X
RETENIDO EN MALLA 325	0.0	3.5	%	
DOCUMENTACION A PRESENTAR CON LA MERCANCIA:				
REMISIÓN				
CERTIFICADO DE ANALISIS				
EMBALAJE:				
PRODUCTO EN BIG-BAG X 1000 Kg BIEN IDENTIFICADO				
PLAZO DE ENTREGA:				
OBSERVACIONES :				
LA APARIENCIA DEL PRODUCTO DEBE SER AGLOMERADOS CILINDRICOS O CHIPS				
FERRO MONITOREA INTERNAMENTE EL CONTENIDO DE METALES, LOS CUALES PARA SU PROCESO DEBE SER: Pb <40ppm, Ba <650ppm, As <10ppm, Hg < 1ppm				
LEYENDA: las características que en la columna "CERTIFICADA" LLEVEN UNA CRUZ, HABRÁN DE REFLEJARSE EN UN CERTIFICADO DE ANÁLISIS				
Distribuido a: Dirección de		SUBCONTRATISTA:		

compras de calidad	Dirección	APROBADO SUBCONTRATISTA (FIRMA Y SELLO) :		
		POR (NOMBRE)		CARGO:
EDITADO : M. Saldarriaga	FECHA: 18/07/2010	REVISADO: G. Echeverri	REVISION N° 3	
APROBADO : G. Echeverri	FECHA: 18/07/2010	FECHA: 20/02/2012		
	PURCHASING SPECIFICATION		033-DG-1	
			EC-1014033-3	
PRODUCT :	HYDRATED KAOMIN			
VENDOR:	MINERALES INDUSTRIALES			
FORMULA :	2SiO ₂ .Al ₂ O ₃ .2H ₂ O			
N° CAS :	1332-58-7			
CHARACTERISTICS (TYPICAL VALUES)				
	MINIMUM	MAXIMUM	UNIT	CERTIFIED
SiO ₂ CONTENT	44.5	46.5	%	X
Al ₂ O ₃ CONTENT	37.0	39.0	%	X
IRON AS Fe ₂ O ₃		1.2	%	X
MOISTURE	8.0	12.0	%	X
CALCINATION LOSS	13.6	14.2	%	X
SIEVE RESIDUE 325µ	0.0	3.5	%	X
DOCUMENTATION TO BE ENCLOSED WITH THE MERCHANDISE :				
DELIVERY NOTE AND ANALYSIS CERTIFICATE				
PACKAGING :				
PRODUCT IN BIG-BAG X 1000 Kg WELL IDENTIFIED				
DELIVERY TERMS :				
COMMENTS :				
THE APPEARANCE OF THE PRODUCT MUST BE CYLINDRICAL AGGLOMERATES OR CHIPS FERRO MONITORED INTERNALLY THE CONTENT OF METALS, WHICH FOR THEIR PROCESS SHOULD BE: Pb <40ppm, Ba <650ppm, As <10ppm, Hg < 1ppm				

The features indicated with a "X" in the "Certified" column, will be reflected in the Certificate of Analysis.

Distributed to:
**PURCHASING
QUALITY CONTROL**

VENDOR APPROVAL (Signature and Stamp) :

BY (Name)

POSITION:

EDITED BY : M. Saldarriaga

DATE:
18/07/2010

REVIEWED:
G. Echeverri


REVISION N°: 3

APPROVED BY : G.
Echeverri

DATE:
18/07/2010

DATE :
20/02/2012

Anexo E. Especificación de compra caolín calcinado

	ESPECIFICACIONES DE COMPRAS		033-DG-1	
			EC-10110217-1	
PRODUCTO :	CAOLIN CALCINADO			
VENDEDOR:				
FORMULA :	N/A			
N° CAS :	N/A			
CARACTERISTICAS				
	MINIMO	MAXIMO	UNIDAD	CERTIFICADA
CONTENIDO EN SiO₂	53.0	55.0	%	X
CONTENIDO EN Al₂O₃	41.0	45.0	%	X
HIERRO COMO Fe₂O₃	0.0	1.2	%	X
METALES PESADOS	0.0	40.0	ppm	X
HUMEDAD	0.0	1.0	%	X
PÉRDIDAS POR CALCINACIÓN	0.5	1.2	%	X
DOCUMENTACION A PRESENTAR CON LA MERCANCIA:				
REMISIÓN				
CERTIFICADO DE ANALISIS				
EMBALAJE:				
PRODUCTO EN BIG-BAG X 1000 Kg BIEN IDENTIFICADO				
PLAZO DE ENTREGA:				
OBSERVACIONES :				
LA APARIENCIA DEL PRODUCTO DEBE SER AGLOMERADOS CILINDRICOS O CHIPS				
MINERAL NATURAL A BASE DE SILICE Y ALÚMINA, CUYO COMPONENTE PRINCIPAL ES LA CAOLINITA.				

LEYENDA: las características que en la columna "CERTIFICADA" LLEVEN UNA CRUZ, HABRÁN DE REFLEJARSE EN UN CERTIFICADO DE ANÁLISIS

Distribuido a: Dirección de compras Dirección de calidad		SUBCONTRATISTA: APROBADO SUBCONTRATISTA (FIRMA Y SELLO) :	
		POR (NOMBRE)	CARGO:
EDITADO : M. Saldarriaga	FECHA: 18/08/2010	REVISADO: G. Echeverri	REVISION Nº 1
APROBADO : G. Echeverri	FECHA: 18/08/2010	FECHA: 16/02/2012	

	PURCHASING SPECIFICATION	033-DG-1
		EC-1011027-1

PRODUCT :	CALCINED KAOLIN
VENDOR:	
FORMULA :	N/A
Nº CAS :	N/A

CHARACTERISTICS (TIPICAL VALUES)	MINIMUM	MAXIMUM	UNIT	CERTIFIED
SiO ₂ CONTENT	53.0	55.0	%	X
Al ₂ O ₃ CONTENT	41.0	45.0	%	X
IRON AS Fe ₂ O ₃	0.0	1.2	%	X
HEAVY METALS	0.0	40.0	ppm	X
MOISTURE	0.0	1.0	%	X
CALCINATION LOSS	0.5	1.2	%	X

DOCUMENTATION TO BE ENCLOSED WITH THE MERCHANDISE :


DELIVERY NOTE AND ANALYSIS CERTIFICATE

PACKAGING :

PRODUCT IN BIG-BAG X 1000 Kg WELL IDENTIFIED			
DELIVERY TERMS :			
COMMENTS :			
THE APPEARANCE OF THE PRODUCT MUST BE CYLINDRICAL AGGLOMERATES OR CHIPS			
NATURAL MINERAL BASED ON SILICE AND ALUMINUM, WHOSE MAIN COMPONENT IS CAOLINITE.			
The features indicated with a "X" in the "Certified" column, will be reflected in the Certificate of Analysis.			
Distributed to: PURCHASING QUALITY CONTROL		VENDOR APPROVAL (Signature and Stamp) :	
		BY (Name)	POSITION:
EDITED BY : M. Saldarriaga	DATE: 18/08/2010	REVIEWED: G. Echeverri	REVISION N°: 1
APPROVED BY : G. Echeverri	DATE: 18/08/2010	DATE : 16/02/2012	

Anexo F. Certificados de análisis ácido clorhídrico 0.1N

reactivos laboratorio



Certificate of Analysis

1.09060.1000 Hydrochloric acid $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/l}$ (0.1 N) Titripur® Reag. Ph Eur,
Reag. USP
Batch HC86381660

Volumetric solution in accordance to the chapter reagents of the Pharmacopoeia (Ph Eur, USP).

	Spec. Values		Batch Values	
Form	liquid		liquid	
Amount-of-substance concentration	0.0995-0.1005	mol/l	0.1000	mol/l
Measurement uncertainty	+/- 0.0003	mol/l	+/- 0.0003	mol/l
Traceability	NIST SRM		723E	

The concentration is determined by volumetric titration and refers to 20°C.
The certified value is traceable to a primary standard from the National Institute of Standards and Technology USA (NIST SRM 723 Trishydroxymethylaminomethane) by means of volumetric standard Trishydroxymethylaminomethane (Art. 1.02408), certified by the accredited calibration laboratory of Merck KGaA, Darmstadt, Germany according to DIN EN ISO 17025.
The uncertainty is expressed as expanded measurement uncertainty with a coverage factor $k=2$ covering a confidence level of 95%.
All measurements are carried out in the laboratory of Merck KGaA, Darmstadt, Germany.

Note: The titer is a correction factor to correct for variations of the volumetric solution, the titration equipment, the temperature and other laboratory conditions. For correct titration results it is recommended to determine a titer with the laboratory specific equipment and under laboratory specific conditions directly after opening a new bottle and at regular time intervals.

Date of release (DD.MM.YYYY) 02.08.2018
Minimum shelf life (DD.MM.YYYY) 31.07.2021

Ayfer Yildirim
Responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature.



Certificate of Analysis

1.09060.1000 Hydrochloric acid $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/l}$ (0.1 N) Titripur® Reag. Ph Eur,
Reag. USP
Batch HC85524460

Volumetric solution in accordance to the chapter reagents of the Pharmacopoeia (Ph Eur, USP).

	Spec. Values		Batch Values	
Form	liquid		liquid	
Amount of substance concentration	0.0995	0.1005 mol/l	0.1000	mol/l
Measurement uncertainty	± 0.0003 mol/l		± 0.0003 mol/l	
Traceability	NIST SRM		723E	

The concentration is determined by volumetric titration and refers to 20°C.
The certified value is traceable to a primary standard from the National Institute of Standards and Technology USA (NIST SRM 723 Trishydroxymethylaminomethane) by means of volumetric standard Trishydroxymethylaminomethane (Art. 1.02408), certified by the accredited calibration laboratory of Merck KGaA, Darmstadt, Germany according to DIN EN ISO 17025.
The uncertainty is expressed as expanded measurement uncertainty with a coverage factor $k=2$ covering a confidence level of 95%.
All measurements are carried out in the laboratory of Merck KGaA, Darmstadt, Germany.

Note: The titer is a correction factor to correct for variations of the volumetric solution, the titration equipment, the temperature and other laboratory conditions. For correct titration results it is recommended to determine a titer with the laboratory specific equipment and under laboratory specific conditions directly after opening a new bottle and at regular time intervals.

Date of release (DD.MM.YYYY) 13.03.2018
Minimum shelf life (DD.MM.YYYY) 31.03.2021

Ayfer Yildirim
Responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature.

Anexo G. Certificados de análisis hidróxido de sodio de Brenntag

16/11/18
P: 86322

BRENNTAG COLOMBIA S.A. **BRENNTAG**

Certificado de Análisis

Código 2A52A0.P00000r **Lote** 16041184

Producto SODA CAUSTICA LIQUIDA GRANUL

Fecha de Vencimiento 28-JUL-2023 **Fecha de Emisión** 16-NOV-2018

Análisis	Unidad	Resultados	Mínimo	Máximo	Especificación
Alcalinidad total como (Na ₂ O)	%	38.8	37		
Densidad	g/mL	1.5284	1.51		
Olor		Cumple			Característico
Aspecto		Cumple			Líquido transparente y gris, exento de partíc en suspensión.
Cloruro de sodio	%	.001		.03	
Hidróxido de sodio (como NaOH)	%	50.07	48.5	51	
Clorato de sodio (NaClO ₃)	ppm	10		50	
Carbonato de sodio	%	.11		.2	
Contenido de hierro	mg/kg	1.29		5	
Concentración de Na ₂ SO ₄		.0017		.01	
Fecha de Manufactura		28.07.2018			

Observaciones:
Los anteriores resultados están basados en la información suministrada por nuestro proveedor, algunos han sido verificados en nuestro laboratorio

Rosaura Zambrano
Jefe NaI, Control Calidad

Jenny Carolina Dueñas M
Analista Control Calidad

BRENNTAG COLOMBIA S.A.

26/12/18
Pie 86823

BRENNTAG

Certificado de Análisis

Código 2A52A0.P00000

Lote 40841284

Producto SODA CAUSTICA LIQUIDA GRANEL

Fecha de Vencimiento 28-AGO-2023

Fecha de Emisión 17-DIC-2018

Análisis	Unidad	Resultados	Mínimo	Máximo	Especificación
Alcalinidad total como (Na ₂ O)	%	36.48	37		
Densidad	g/mL	1.5272	1.51		
Olor		Cumple			
Aspecto		Cumple			Característico Líquido transparente a gris, exento de partículas en suspensión.
Cloruro de sodio	%	.001		.03	
Hidróxido de sodio (como NaOH)	%	49.66	48.5	51	
Clorato de sodio (NaClO ₃)	ppm	11		50	
Carbonato de sodio	%	.11		.2	
Contenido de hierro	mg/kg	1.29		5	
Concentración de Na ₂ SO ₄		.0017		.01	
Fecha de Manufactura		28-08-2018			

Observaciones:

Los mejores resultados están basados en la información suministrada por nuestro proveedor, algunos han sido verificados en nuestro laboratorio.

Rosaura Zambrano
Jefe Nal. Control Calidad

Jenny Carolina Dueñas M
Analista Control Calidad

BRENTAG COLOMBIA S.A.

20/12/18
A-8604
BRENTAG

Certificado de Análisis

Código 2A52A0.P00000

Lote 41271284

Producto SODA CAUSTICA LIQUIDA GRANEL

Fecha de Vencimiento 28-AGO-2023

Fecha de Emisión 12-DIC-2018

Análisis	Unidad	Resultados	Mínimo	Máximo	Especificación
Alcalinidad total como (Na ₂ O)	%	38.59	37		
Densidad	g/mL	1.5287	1.51		
Olor		Cumple			Característico
Aspecto		Cumple			Líquido transparente a gris, exento de partículas en suspensión.
Cloruro de sodio	%	001		03	
Hidróxido de sodio (como NaOH)	%	49.81	48.5	51	
Clorato de sodio (NaClO ₃)	ppm	11		50	
Carbonato de sodio	%	11		2	
Contenido de hierro	mg/kg	1.29		5	
Concentración de Na ₂ SO ₄		0017		01	
Fecha de Manufactura		28-08-2018			

Observaciones:

Los anteriores resultados están basados en la información suministrada por nuestro proveedor, algunos han sido verificados en nuestro laboratorio.

Rosaura Zambrano
Jefe Nal, Control Calidad

Jenny Carolina Dueñas M
Analista Control Calidad

BRENTAG COLOMBIA S.A.



Certificado de Análisis

Código 2A52A0.P00000

Lote 91811184T

Producto SODA CAUSTICA LIQUIDA GRANEL

Fecha de Vencimiento 28-JUL-2023

Fecha de Emisión 13-NOV-2018

Análisis	Unidad	Resultados	Mínimo	Máximo	Especificación
Alcalinidad total como (Na ₂ O)	%	38.73	37		
Densidad	g/mL	1.5235	1.51		
Olor		Cumple			Característico
Aspecto		Cumple			Líquido transparente a gris, exento de partícula en suspensión.
Cloruro de sodio	%	.001		.03	
Hidróxido de sodio (como NaOH)	%	48.99	48.5	51	
Clorato de sodio (NaClO ₃)	ppm	10		50	
Carbonato de sodio	%	.11		.2	
Contenido de hierro	mg/kg	1.29		5	
Concentración de Na ₂ SO ₄		.0017		.01	
Fecha de Manufactura		28-07-2018			

Observaciones:

Los anteriores resultados están basados en la información suministrada por nuestro proveedor, algunos han sido verificados en nuestro laboratorio.

Rosaura Zambrano
Jefe Nat. Control Calidad

Jenny Carolina Dueñas M
Analista Control Calidad

BRENNTAG COLOMBIA S.A.

28/12/18
P: 86813
26827

BRENNTAG

Certificado de Análisis

Código 2A52A0.P00000

Lote 40841284

Producto SODA CAUSTICA LIQUIDA GRANUL

Fecha de Vencimiento 28-AGO-2023

Fecha de Emisión 20-DIC-2018

Análisis	Unidad	Resultados	Mínimo	Máximo	Especificación
Alcalinidad total como (Na ₂ O)	%	36.48	37		
Densidad	g/ml	1.5272	1.51		
Olor		Cumple			Característico
Aspecto		Cumple			Líquido transparente a grs. exento de partículas en suspensión.
Cloruro de sodio	%	.001		.03	
Hidróxido de sodio (como NaOH)	%	49.66	48.5	51	
Clorato de sodio (NaClO ₃)	ppm	11		50	
Carbonato de sodio	%	.11		.2	
Contenido de hierro	mg/kg	1.29		5	
Concentración de Na ₂ SO ₄		.0017		.01	
Fecha de Manufactura		28-08-2018			

Observaciones:

Los mejores resultados están basados en la información suministrada por nuestro proveedor, algunos han sido verificados en nuestro laboratorio.

Rosaura Zambrano
Jefe Nal. Control Calidad

Jenny Carolina Dueñas M
Analista Control Calidad

Anexo H. Certificados de análisis hidróxido de sodio de Monómeros

rolulix
P. 86873

monómeros
Filiol de  Pequiven

CERTIFICADO DE CALIDAD

MATERIAL	: SODA CÁUSTICA
CLIENTE	: FERRO COLOMBIA SAS
CENTRO	: MBOO
LOTE LOGÍSTICO	: 470042822A
LOTE DE INSPECCIÓN	: 90000001368
PEDIDO	: 368609
NÚMERO PEDIDO DEL CLIENTE	: ALD0086873
ENTREGA	: 80552704
CANTIDAD	: 34.410 TM
FECHA DE EXPEDICIÓN	: 15.12.2018

Características	Valor	Limite Inferior	Limite Superior
Concentración, % NaOH	49.39	48.00	-
Carbonato, % Na ₂ CO ₃	0.27	-	0.30
Cloruro, %NaCl	0.0039	-	-
Cloratos, % NaClO ₃	0.0000	-	0.0050
Calcio, mg/kg Ca	0	-	20
Magnesio, mg/kg Mg	0	-	10
Hierro, mg/kg Fe	5.00	-	18
Sulfatos, mg/Kg SO ₄	0	-	250
Silice, mg/Kg SiO ₂	0	-	50
Apariencia en Líquidos Incolor	Cumple	-	-

07/09/18
 P. 85292

CERTIFICADO DE CALIDAD

MATERIAL : SODA CÁUSTICA
 CLIENTE : FERRO COLOMBIA SAS
 CENTRO : MBQ0
 LOTE LOGÍSTICO : 470042822A
 LOTE DE INSPECCIÓN : 80000009291
 PEDIDO : 362618
 NÚMERO PEDIDO DEL CLIENTE : AL00085292
 ENTREGA : 80540027
 CANTIDAD : 32.850 TM
 FECHA DE EXPEDICIÓN : 04.09.2018

Características	Valor	Limite Inferior	Limite Superior
Concentración, % NaOH	50.05	48.00	-
Carbonato, % Na ₂ CO ₃	0.29	-	0.60
Cloruro, % NaCl	0.0039	-	-
Cloratos, % NaClO ₃	0.0000	-	0.0100
Calcio, mg/kg Ca	0	-	60
Magnesio, mg/kg Mg	0	-	60
Hierro, mg/kg Fe	8.00	-	18
Sulfatos, mg/Kg SO ₄	0	-	500
Silice, mg/Kg SiO ₂	0	-	100
Apariencia en Líquidos Incolor	Cumple	-	-

monómeros

Filial de Pequiven

06/10/18
P. 9321

CERTIFICADO DE CALIDAD

MATERIAL : SOA CAUSTICA
CLIENTE : FERRO COLOMBIA SAS
CENTRO : MBDO
LOTE LOGISTICO : 470042822A
LOTE DE INSPECCIÓN : 9000001355
PEDIDO : 364300
NÚMERO PEDIDO DEL CLIENTE : A00095827
ENTREGA : 80643407
CANTIDAD : 33.860 TM
FECHA DE EXPEDICIÓN : 04.10.2018

Características	Valor	Limite Inferior	Limite Superior
Concentración, % NaOH	49.64	48.00	-
Carbonato, % Na ₂ CO ₃	0.17	-	0.30
Cloruro, % NaCl	0.0078	-	-
Cloratos, % NaClO ₃	0.0000	-	0.0050
Calcio, mg/kg Ca	0	-	20
Magnesio, mg/kg Mg	0	-	10
Hierro, mg/kg Fe	4.00	-	18
Sulfatos, mg/Kg SO ₄	0	-	250
Silice, mg/Kg SiO ₂	0	-	50

Handwritten notes: = 48.99, = 0.25, and a signature.

P: 86306



CERTIFICADO DE CALIDAD

MATERIAL : SODA CÁUSTICA
CLIENTE : FERRO COLOMBIA SAS
CENTRO : MBOO
LOTE LOGÍSTICO : 470042822A
LOTE DE INSPECCIÓN : 90000001359
PEDIDO : 366338
NÚMERO PEDIDO DEL CLIENTE : ALD0086306
ENTREGA : 80550146
CANTIDAD : 33.820 TM
FECHA DE EXPEDICIÓN : 22.11.2018

Características	Valor	Limite Inferior	Limite Superior
Concentracion, % NaOH	49.84	48.00	-
Carbonato, % Na ₂ CO ₃	0.29	-	0.30
Cloruro, %NaCl	0.0029	-	-
Cloratos, % NaClO ₃	0.0000	-	0.0050
Calcio, mg/kg Ca	0	-	20
Magnesio, mg/kg Mg	0	-	10
Hierro, mg/kg Fe	6.00	-	18
Sulfatos, mg/Kg SO ₄	0	-	250
Silice, mg/Kg SiO ₂	0	-	50
Apariencia en Líquidos Incolor	Cumple	-	-

29/12/18
 P: 86593

CERTIFICADO DE CALIDAD

MATERIAL : SODA CÁUSTICA
 CLIENTE : FERRO COLOMBIA SAS
 CENTRO : M800
 LOTE LOGÍSTICO : 470042822A
 LOTE DE INSPECCIÓN : 90000001368
 PEDIDO : 368612
 NÚMERO PEDIDO DEL CLIENTE : AL00086673
 ENTREGA : 80563980
 CANTIDAD : 33.760 TM
 FECHA DE EXPEDICIÓN : 27.12.2018

Características	Valor	Límite Inferior	Límite Superior
Concentración, % NaOH	49.39	48.00	-
Carbonato, % Na ₂ CO ₃	0.27	-	0.30
Cloruro, % NaCl	0.0039	-	-
Cloratos, % NaClO ₃	0.0000	-	0.0050
Calcio, mg/kg Ca	0	-	20
Magnesio, mg/kg Mg	0	-	10
Hierro, mg/kg Fe	5.00	-	18
Sulfatos, mg/Kg SO ₄	0	-	250
Sílice, mg/Kg SiO ₂	0	-	50
Apariencia en Líquidos Incolor	Cumple	-	-

Anexo I. Certificados de análisis hidróxido de sodio de Trichem

21/11/17
P: 81062

TRICHEM

COA CERTIFICADO DE ANALISIS Versión 1 Fecha 30/11/2016

Nombre del producto: SODA CAUSTICA LIQUIDA
Número de lote : 18354 A

Parámetro	Valor de referencia	Resultado
Alcalinidad Total (NaOH) en %	48.50 - 52.00	49.87 <i>49.87</i>
Carbonato de Sodio (Na ₂ CO ₃) en %	Máx. 0.20	0.11
Densidad en g/cm ³ a 20°C	1.511 - 1.556	1.5239
Cloruro de Sodio (NaCl) en ppm	Máx. 11000	68.35
Hierro (Fe) en ppm	Máx. 11	2.84
Plomo (Pb) en ppm	< 0.1	Cumple
Sulfato de Sodio (Na ₂ SO ₄) en ppm	Max. 100	11.6
Apariencia	Líquido viscoso, translúcido a ligeramente turbio	Cumple

Observaciones:
Motonave Selasse

Fecha de Fabricación: 30 de Diciembre de 2017
Fecha de Vencimiento: 30 de Diciembre de 2018

Trichem de Colombia S.A.S garantiza que este certificado de análisis es fiel copia del emitido por el proveedor.

Nombre del producto: SODA CAUSTICA LIQUIDA

Número de lote : 18598 A

Parámetro	Valor de referencia	Resultado
Alcalinidad Total (NaOH) en %	48.50 - 52.00	49.68
Carbonato de Sodio (Na ₂ CO ₃) en %	Máx. 0.20	0.085
Densidad en g/cm ³ a 20°C	1.511 - 1.556	1.5224
Cloruro de Sodio (NaCl) en ppm	Máx. 11000	71.11
Hierro (Fe) en ppm	Máx. 13	1.34
Sulfato de Sodio (Na ₂ SO ₄) en ppm	Max. 100	23.4
Piomo (Pb) en ppm	< 0.1	Cumple
Apariencia	Líquido viscoso, translucido a ligeramente turbio	Cumple

Observaciones:

Motonave Anhout Swan

Fecha de Fabricación: 10 de Marzo de 2018

Fecha de Vencimiento: 10 de Marzo de 2019

Trichem de Colombia S.A.S garantiza que este certificado de análisis es fiel copia del emitido por el proveedor.

06/04/18
P: 04743

Nombre del producto: SODA CAUSTICA LIQUIDA

Número de lote : 18857 A

Parámetro	Valor de referencia	Resultado
Alcalinidad Total (NaOH) en %	48.50 - 52.00	49.46
Carbonato de Sodio (Na ₂ CO ₃) en %	Máx. 0.20	0.11
Densidad en g/cm ³ a 20°C	1.511 - 1.556	1.5205
Cloruro de Sodio (NaCl) en ppm	Máx. 11000	84.03
Hierro (Fe) en ppm	Máx. 13	1.71
Plomo (Pb) en ppm	< 0.1	Cumple
Apariencia	Líquido viscoso, translúcido a ligeramente turbio	Cumple

Observaciones:

Motonave Shamrock Jupiter

Fecha de fabricación: 6 de Junio de 2018**Fecha de vencimiento:** 6 de Junio de 2019

Trichem de Colombia S.A.S garantiza que este certificado de análisis es fiel copia del emitido por el proveedor.

Nombre del producto: SODÁ CAUSTICA LIQUIDA

Número de lote : 19078 A

Parámetro	Valor de referencia	Resultado
Alcalinidad Total (NaOH) en %	48.50 - 52.00	49.24
Carbonato de Sodio (Na ₂ CO ₃) en %	Máx. 0.20	0.12
Densidad en g/cm ³ a 20°C	1.511 - 1.556	1.5184
Alcalinidad Total (Na ₂ O) en %	38.00 - 39.63	38.11
Cloruro de Sodio (NaCl) en ppm	Máx. 13000	126.6
Hierro (Fe) en ppm	Máx. 13	2.39
Plomo (Pb) en ppm	< 0.1	Cumple
Apariencia	Líquido viscoso, translucido a ligeramente turbio	Cumple

Observaciones:

Motonave Celsius Manila

Fecha de Fabricación: 3 de Agosto de 2018

Fecha de Vencimiento: 3 de Agosto de 2019

Trichem de Colombia S.A.S garantiza que este certificado de análisis es fiel copia del emitido por el proveedor de certificación de calidad.

Nombre del producto: SODÁ CAUSTICA LIQUIDA

Número de lote : 19189

Parámetro	Valor de referencia	Resultado
Alcalinidad Total (NaOH) en %	48.50 - 52.00	50.20
Carbonato de Sodio (Na ₂ CO ₃) en %	Máx. 0.20	0.16
Densidad en g/cm ³ a 20°C	1.511 - 1.556	1.5270
Cloruro de Sodio (NaCl) en ppm	Máx. 11000	70.62
Hierro (Fe) en ppm	Máx. 13	2.1
Plomo (Pb) en ppm	< 0.1	Cumple
Sulfato de Sodio (Na ₂ SO ₄) en ppm	Max. 100	10
Apariencia	Líquido viscoso, translucido a ligeramente turbio	Cumple

Observaciones:

Motonave Beatrice

Fecha de Fabricación: 11 de Septiembre de 2018

Fecha de Vencimiento: 11 de Septiembre de 2019

Trichem de Colombia S.A.S garantiza que este certificado de análisis es fiel copia del emitido por el proveedor.

Anexo J. Certificados de análisis caolin hidratado



CERTIFICADO DE CALIDAD CAOMIN C08 CALCINADO

CLIENTE: **Ferro Colombia S.A.S.**

Nº certificado	0291
FECHA	30-mar-19
CANTIDAD TON	10,15

CARACTERÍSTICAS	ESPECIFICACION	VALOR
LOTE		0222
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS		
		Chips
% Humedad	1.0 Máx.	0,4
PROPIEDADES QUÍMICAS		
% SiO ₂	POR DEFINIR	52,3
% Al ₂ O ₃	POR DEFINIR	43,2
% Fe ₂ O ₃	POR DEFINIR	1,33
% PPI a 900°C	POR DEFINIR	1,00

NOTA: Los métodos de análisis están disponibles para quien los requiere.

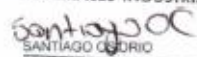
SANTIAGO OSORIO
Auxiliar de Calidad

**CERTIFICADO DE CALIDAD
CAOMIN C08**
CLIENTE: Ferro Colombia S.A.S.

N° certificado	0193
FECHA	11-mar-19
CANTIDAD TON	33

CARACTERÍSTICAS	ESPECIFICACION	VALOR
LOTE		0222
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS		
% Humedad	10.0 +/- 2.0	10.5
PROPIEDADES QUÍMICAS		
% SiO ₂	45.5 +/- 1.0	45.8
% Al ₂ O ₃	38.0 +/- 1.0	37.6
% Fe ₂ O ₃	1.2 Máx	1.2
% PPI @ 1000°C	13.9 +/- 0.3*	14.0

NOTA: Los métodos de análisis están disponibles para quien los requiera.

MINERALES INDUSTRIALES S.A.

 SANTIAGO CORDERO
 Auxiliar de Transferencia
AUXILIAR DE CALIDAD

**CERTIFICADO DE CALIDAD
CAOMIN C08**

CLIENTE: Ferro Colombia S.A.S.

N° certificado	0193
FECHA	11-mar-19
CANTIDAD TON	33




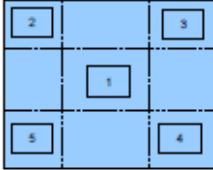

CARACTERISTICAS	ESPECIFICACION	VALOR
LOTE		0222
CARACTERISTICAS FISICAS		
% Humedad	10.0 +/- 2.0	10.5
PROPIEDADES QUIMICAS		
% SiO ₂	45.5 +/- 1.0	45.8
% Al ₂ O ₃	38.0 +/- 1.0	37.6
% Fe ₂ O ₃	1.2 Mx.	1.2
% PPI a 1000°C	13.9 +/- 0.5	14.0

NOTA: Los métodos de análisis están disponibles para quien los requiera

MINERALES INDUSTRIALES S.A.

 SANTIAGO CEDENO
 Auxiliar de Calidad
AUXILIAR DE CALIDAD

Anexo K. Certificados de verificación balanzas analíticas

	 NIT 900195167 - 2	COD: F-C8-06 VER: 02 FECHA: 2015-05-05																																																																																																
PROTOCOLO DE CALIBRACION EQUIPO DE PESAJE																																																																																																		
FERRO																																																																																																		
CODIGO EQUIPO: BA-6003 UBICACION: LABORATORIO GENERAL FECHA CAL.: 2018-04-19 2018-10-19	MARCA: METTLER T MODELO: AB204 N. SERIE: 11154021B3 RESOLUCION: 0.0001	UNIDAD DE MEDIDA: g CARGA MAXIMA: 210 CARGA MINIMA: 0.01 N° ADHESIVO: 3501																																																																																																
Los resultados del presente informe se refieren al momento y condiciones en que se realizaron las mediciones. El laboratorio de metrología GAMALAB LTDA. no se responsabiliza de los perjuicios que pueda ocasionar el uso inadecuado del instrumento calibrado. Las mediciones realizadas son trazables a patrones internacionales. Este certificado no podrá ser reproducido parcial o totalmente salvo autorización escrita de GAMALAB LTDA. El usuario es responsable de programar la próxima calibración de sus instrumentos a intervalos adecuados según su necesidad.																																																																																																		
PROCEDIMIENTO DE CALIBRACIÓN: La calibración se efectúa por comparación bajo la norma de la OJIVA SIM, siguiendo los pasos descritos en la guía interna para la calibración de instrumentos de pesaje y masa de prueba.																																																																																																		
INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN: En este informe se reporta una incertidumbre expandida (Ue), resultante de la multiplicación de la incertidumbre combinada (Uc) por un factor de cobertura k=2 para un nivel de confianza de aproximadamente 95.45%. La base de este procedimiento es guía interna la guía interna para cálculo de incertidumbre.																																																																																																		
CERTIFICADOS DE PATRONES: Masas F1 de 1mg a 500g, con certificados de calibración CNP238 Emitidos por Metrología.																																																																																																		
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th colspan="4">ERRORES DE INDICACION</th> </tr> <tr> <th>N°</th> <th>CARGA</th> <th>INDICACION</th> <th>ERROR</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>0</td><td>0.0000</td><td>0.0000</td></tr> <tr><td>2</td><td>0.01</td><td>0.0100</td><td>0.0000</td></tr> <tr><td>3</td><td>10</td><td>10.0002</td><td>0.0002</td></tr> <tr><td>4</td><td>30</td><td>30.0002</td><td>0.0002</td></tr> <tr><td>5</td><td>50</td><td>50.0002</td><td>0.0002</td></tr> <tr><td>6</td><td>70</td><td>70.0002</td><td>0.0002</td></tr> <tr><td>7</td><td>100</td><td>100.0003</td><td>0.0003</td></tr> <tr><td>8</td><td>120</td><td>120.0003</td><td>0.0003</td></tr> <tr><td>9</td><td>150</td><td>150.0003</td><td>0.0003</td></tr> <tr><td>10</td><td>200</td><td>200.0004</td><td>0.0004</td></tr> <tr><td>11</td><td>202</td><td>202.0004</td><td>0.0004</td></tr> <tr><td>12</td><td>204</td><td>204.0004</td><td>0.0004</td></tr> <tr><td>13</td><td>206</td><td>206.0004</td><td>0.0004</td></tr> <tr><td>14</td><td>208</td><td>208.0004</td><td>0.0004</td></tr> <tr><td>15</td><td>210</td><td>210.0005</td><td>0.0005</td></tr> </tbody> </table>	ERRORES DE INDICACION				N°	CARGA	INDICACION	ERROR	1	0	0.0000	0.0000	2	0.01	0.0100	0.0000	3	10	10.0002	0.0002	4	30	30.0002	0.0002	5	50	50.0002	0.0002	6	70	70.0002	0.0002	7	100	100.0003	0.0003	8	120	120.0003	0.0003	9	150	150.0003	0.0003	10	200	200.0004	0.0004	11	202	202.0004	0.0004	12	204	204.0004	0.0004	13	206	206.0004	0.0004	14	208	208.0004	0.0004	15	210	210.0005	0.0005	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th colspan="3">PRUEBA DE REPETIBILIDAD</th> </tr> <tr> <th>N°</th> <th>CARGA</th> <th>ERROR</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>200.0004</td><td>0.0004</td></tr> <tr><td>2</td><td>200.0004</td><td>0.0004</td></tr> <tr><td>3</td><td>200.0004</td><td>0.0004</td></tr> <tr><td>4</td><td>200.0003</td><td>0.0003</td></tr> <tr><td>5</td><td>200.0003</td><td>0.0003</td></tr> <tr><td colspan="3">DESVIACION ESTANDAR 0.0000</td></tr> </tbody> </table> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td>TEMPERATURA</td><td>28.9°C</td></tr> <tr><td>PRE SION</td><td>845hPa</td></tr> </table>	PRUEBA DE REPETIBILIDAD			N°	CARGA	ERROR	1	200.0004	0.0004	2	200.0004	0.0004	3	200.0004	0.0004	4	200.0003	0.0003	5	200.0003	0.0003	DESVIACION ESTANDAR 0.0000			TEMPERATURA	28.9°C	PRE SION	845hPa	<div style="text-align: center;"> GRAFICO DE ERRORES </div> 
ERRORES DE INDICACION																																																																																																		
N°	CARGA	INDICACION	ERROR																																																																																															
1	0	0.0000	0.0000																																																																																															
2	0.01	0.0100	0.0000																																																																																															
3	10	10.0002	0.0002																																																																																															
4	30	30.0002	0.0002																																																																																															
5	50	50.0002	0.0002																																																																																															
6	70	70.0002	0.0002																																																																																															
7	100	100.0003	0.0003																																																																																															
8	120	120.0003	0.0003																																																																																															
9	150	150.0003	0.0003																																																																																															
10	200	200.0004	0.0004																																																																																															
11	202	202.0004	0.0004																																																																																															
12	204	204.0004	0.0004																																																																																															
13	206	206.0004	0.0004																																																																																															
14	208	208.0004	0.0004																																																																																															
15	210	210.0005	0.0005																																																																																															
PRUEBA DE REPETIBILIDAD																																																																																																		
N°	CARGA	ERROR																																																																																																
1	200.0004	0.0004																																																																																																
2	200.0004	0.0004																																																																																																
3	200.0004	0.0004																																																																																																
4	200.0003	0.0003																																																																																																
5	200.0003	0.0003																																																																																																
DESVIACION ESTANDAR 0.0000																																																																																																		
TEMPERATURA	28.9°C																																																																																																	
PRE SION	845hPa																																																																																																	
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th colspan="3">EXCENTRICIDAD DE CARGA</th> </tr> <tr> <th>N°</th> <th>INDICACION</th> <th>ERROR</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>70.0003</td><td>0.0003</td></tr> <tr><td>2</td><td>70.0003</td><td>0.0003</td></tr> <tr><td>3</td><td>70.0003</td><td>0.0003</td></tr> <tr><td>4</td><td>70.0002</td><td>0.0002</td></tr> <tr><td>5</td><td>70.0005</td><td>0.0005</td></tr> <tr><td>1</td><td>70.0003</td><td>0.0003</td></tr> <tr><td colspan="3">CARGA: 70 g</td></tr> </tbody> </table>	EXCENTRICIDAD DE CARGA			N°	INDICACION	ERROR	1	70.0003	0.0003	2	70.0003	0.0003	3	70.0003	0.0003	4	70.0002	0.0002	5	70.0005	0.0005	1	70.0003	0.0003	CARGA: 70 g				<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td>INCERTIDUMBRE. U_e</td></tr> <tr><td>0.00003 g</td></tr> </table> OBSERVACIONES <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/>	INCERTIDUMBRE. U _e	0.00003 g																																																																			
EXCENTRICIDAD DE CARGA																																																																																																		
N°	INDICACION	ERROR																																																																																																
1	70.0003	0.0003																																																																																																
2	70.0003	0.0003																																																																																																
3	70.0003	0.0003																																																																																																
4	70.0002	0.0002																																																																																																
5	70.0005	0.0005																																																																																																
1	70.0003	0.0003																																																																																																
CARGA: 70 g																																																																																																		
INCERTIDUMBRE. U _e																																																																																																		
0.00003 g																																																																																																		
 TECNICO: JULIO MEJIA																																																																																																		



PROTOCOLO DE CALIBRACION EQUIPO DE PESAJE

CODIGO EQUIPO:	BA-6003	MARCA:	METTLER T	UNIDAD DE MEDIDA:	g	N° ADHESIVO: 3526
UBICACION:	LABORATORIO GENERAL	MODELO:	AB204	CARGA MAXIMA:	210	
FECHA CAL.:	2019-01-15	N. SERIE:	1115402183	CARGA MINIMA:	0.01	
	2019-07-15	RESOLUCION:	0.0001			

Los resultados del presente informe se refieren al momento y condiciones en que se realizaron las mediciones. El laboratorio de metrología GAMALAB LTDA. no se responsabiliza de los perjuicios que pueda ocasionar el uso inadecuado del instrumento calibrado. Las mediciones realizadas son trazables a patrones internacionales. Este certificado no podrá ser reproducido parcial o totalmente salvo autorización escrita de GAMALAB LTDA. El usuario es responsable de programar la próxima calibración de sus instrumentos a intervalos adecuados según su necesidad.

PROCEDIMIENTO DE CALIBRACIÓN: La calibración se efectúa por comparación bajo la norma de la GUIA SIM, siguiendo los pasos descritos en la guía interna para la calibración de instrumentos de pesaje y masa de prueba.

INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN: En este informe se reporta una incertidumbre expandida (Ue), resultante de la multiplicación de la incertidumbre combinada (Uc) por un factor de cobertura K=2 para un nivel de confianza de aproximadamente 95,45%. La base de este procedimiento es guía interna la guía interna para cálculo de incertidumbre.

CERTIFICADOS DE PATRONES: Masas F1 de 1mg a 500g, certificados de calibración M-3552 Emitido por UNIÓN METROLOGICA.

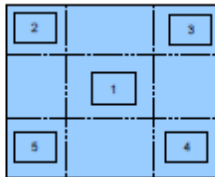
N°	CARGA	INDICACION	ERROR
1	0	0.0000	0.0000
2	0.01	0.0100	0.0000
3	10	10.0000	0.0000
4	30	30.0000	0.0000
5	50	50.0002	0.0002
6	70	70.0002	0.0002
7	100	100.0002	0.0002
8	120	120.0002	0.0002
9	150	150.0001	0.0001
10	200	200.0001	0.0001
11	202	202.0002	0.0002
12	204	204.0002	0.0002
13	206	206.0002	0.0002
14	208	208.0003	0.0003
15	210	210.0003	0.0003

CARGA: 70		
N°	INDICACION	ERROR
1	70.0002	0.0002
2	70.0002	0.0002
3	70.0002	0.0002
4	70.0002	0.0002
5	70.0002	0.0002
DESVIACION ESTANDAR		0.0000

TEMPERATURA	25,1°C
PRESION	845hPa



N°	INDICACION	ERROR
UNIDAD		
1	70.0003	0.0003
2	70.0001	0.0001
3	70.0000	0.0000
4	70.0002	0.0002
5	70.0003	0.0003
1	70.0003	0.0003
CARGA:	70	



INCERTIDUMBRE, U _e	
	0.00003 g

OBSERVACIONES

TECNICO: J. M. M. M. M.



PROTOCOLO DE CALIBRACION EQUIPO DE PESAJE

FERRO COLOMBIA S.A.S

CODIGO EQUIPO: BA 6003 MARCA: METTLER T UNIDAD DE MEDIDA: g
 UBICACION: LABORATORIO MODELO: AB204 CARGA MAXIMA: 210
 FECHA CAL.: 2017-03-02 N. SERIE: 11154021B3 CARGA MINIMA: 0.01
 RESOLUCION: 0.0001

N° ADHESIVO: 2800

Los resultados del presente informe se refieren al momento y condiciones en que se realizaron las mediciones. El laboratorio de metrología GAMALAB LTDA, no se responsabiliza de los perjuicios que pueda ocasionar el uso inadecuado del instrumento calibrado. Las mediciones realizadas son trazables a patrones internacionales. Este certificado no podrá ser reproducido parcial o totalmente salvo autorización escrita de GAMALAB LTDA. El usuario es responsable de programar la próxima calibración de sus instrumentos a intervalos adecuados según su necesidad.

PROCEDIMIENTO DE CALIBRACIÓN: La calibración se efectúa por comparación bajo la norma de la OIML R110, siguiendo los pasos descritos en la guía interna para la calibración de instrumentos de pesaje y masa de prueba.

INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN: En este informe se reporta una incertidumbre expandida (Ue), resultante de la multiplicación de la incertidumbre combinada (Uc) por un factor de cobertura K=2 para un nivel de confianza de aproximadamente 95.45%. La base de este procedimiento es guía interna para cálculo de incertidumbre.

CERTIFICADOS DE PATRONES: Masas P1 de 1mg a 500g, de 1kg, de 2kg con certificados de calibración CMP0132, CMP0134, CMP0135 Emitidos por Metrología.

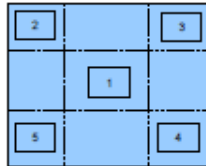
ERRORES DE INDICACION			
N°	CARGA	INDICACION	ERROR
1	0	0.0000	0.000
2	0.01	0.0100	0.000
3	10	10.0001	0.000
4	30	30.0000	0.000
5	50	49.9999	0.000
6	70	70.0001	0.000
7	100	100.0001	0.000
8	120	120.0002	0.000
9	150	150.0003	0.000
10	200	200.0002	0.000
11	202	202.0002	0.000
12	204	204.0002	0.000
13	206	206.0002	0.000
14	208	208.0002	0.000
15	210	210.0002	0.000

PRUEBA DE REPETIBILIDAD		
N°	CARGA	ERROR
1	210.0002	0.0002
2	210.0002	0.0002
3	210.0002	0.0002
4	210.0002	0.0002
5	210.0002	0.0002
DESVIACION ESTANDAR		0.0000

TEMPERATURA	27.5°C
PRESION	845hPa



EXCENTRICIDAD DE CARGA		
N°	INDICACION	ERROR
1	100.0000	0.000
2	99.9996	0.000
3	99.9996	0.000
4	100.0000	0.000
5	99.9999	0.000
1	100.0000	0.000
CARGA: 100		g



INCERTIDUMBRE. U.	g
0.00003	g

OBSERVACIONES

TECNICO: JULIO MEJIA



PROTOCOLO DE CALIBRACION EQUIPO DE PESAJE

FERRO COLOMBIA S.A.S

CODIGO EQUIPO: BA.6003 MARCA: METTLER T UNIDAD DE MEDIDA: g
UBICACION: LABORATORIO GENERAL MODELO: AB204 CARGA MAXIMA: 210
FECHA CAL.: 2017-09-04 N. SERIE: 1115402183 CARGA MINIMA: 0.01
RESOLUCION: 0.0001

N° ADHESIVO: 3290

Los resultados del presente informe se refieren al momento y condiciones en que se realizaron las mediciones. El laboratorio de metrología GAMALAB LTDA, no se responsabiliza de los perjuicios que pueda ocasionar el uso inadecuado del instrumento calibrado. Las mediciones realizadas son trazables a patrones internacionales. Este certificado no podrá ser reproducido parcial o totalmente salvo autorización escrita de GAMALAB LTDA. El usuario es responsable de programar la próxima calibración de sus instrumentos a intervalos adecuados según su necesidad.

PROCEDIMIENTO DE CALIBRACIÓN: La calibración se efectúa por comparación bajo la norma de la OIML SIM, siguiendo los pasos descritos en la guía interna para la calibración de instrumentos de pesaje y masa de prueba.

INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN: En este informe se reporta una incertidumbre expandida (Ue), resultante de la multiplicación de la incertidumbre combinada (Uc) por un factor de cobertura K=2 para un nivel de confianza de aproximadamente 95.45%. La base de este procedimiento es guía interna para cálculo de incertidumbre.

CERTIFICADOS DE PATRONES: Masas F1 de 1mg a 500g, certificados de calibración M-0552 Emisidos por UNION METROLOGICA.

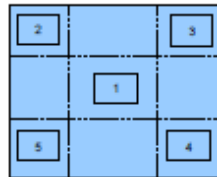
ERRORES DE INDICACION			
N°	CARGA	INDICACION	ERROR
	g	g	g
1	0	0.0000	0.0000
2	0.01	0.0100	0.0000
3	10	10.0000	0.0000
4	30	30.0001	0.0001
5	50	50.0000	0.0000
6	70	70.0001	0.0001
7	100	99.9998	-0.0002
8	120	120.0000	0.0000
9	150	150.0000	0.0000
10	200	199.9998	-0.0002
11	202	202.0001	0.0001
12	204	204.0001	0.0001
13	206	206.0001	0.0001
14	208	208.0001	0.0001
15	210	210.0001	0.0001

PRUEBA DE REPETIBILIDAD			
N°	CARGA: 100		ERROR
	INDICACION	ERROR	
	g	g	g
1	99.9999	-0.0001	
2	100.0002	0.0002	
3	100.0004	0.0004	
4	100.0004	0.0004	
5	100.0004	0.0004	
DESVIACION ESTANDAR			0.0002

TEMPERATURA	28.9°C
PRESSION	845hPa



EXCENTRICIDAD DE CARGA		
N°	INDICACION	ERROR
	g	g
1	100.0004	0.0004
2	100.0002	0.0002
3	100.0002	0.0002
4	99.9998	-0.0002
5	100.0002	0.0002
1	100.0002	0.0002
CARGA: 100		g



INCERTIDUMBRE, U _e	g
0.00003	g

OBSERVACIONES

TECNICO: Juan Mejia

Anexo L. Certificados de verificación de estufas

ANÁLISIS METROLÓGICO
INDUSTRIAL S.A.S.



CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN

1420

INFORMACIÓN DEL SOLICITANTE

Usuario Ferro Colombia SAS
Dirección Cl 7 # 23c - 10 Girardota

Fecha calibración instrumento 2018 / mar / 27
Fecha recepción instrumento 2018 / mar / 27

INFORMACIÓN DEL INSTRUMENTO DE REFERENCIA - TRAZABILIDAD

Instrumento de referencia Termómetros; bloque seco.

Fecha de calibración 2018-ene-13; 2018-ene-13; 2016-ago-13.
Próxima calibración 2020-ene-13; 2020-ene-13; 2018-ago-13.
Certificado de calibración Certificados de calibración #T-1633 - #T-1632 elaborados por Unión Metrológica y #3229M elaborados por Metrologic Colombia SAS.

Marca Control Company; Control Company; Fluke.
Modelo 37804-06; 37804-06; 9142
Serie 151978319; 160271254; B61696.

INFORMACIÓN DEL INSTRUMENTO BAJO CALIBRACIÓN

Instrumento Horno

Ubicación Laboratorio

Marca Binder
Modelo ED 53-UL
Serie 08-47473

Código Interno No reporta
Resolución 1 °C

ALCANCE DE LA CALIBRACIÓN

Magnitud a calibrar Temperatura
Unidad de medida °C
Rango de calibración (0 a 46) °C

MÉTODO DE CALIBRACIÓN

La calibración se realizó por comparación directa con los termómetros del laboratorio de acuerdo con el procedimiento interno PR-15, referenciado en el "Procedimiento TH-001 para la calibración de termómetros digitales" del Centro Español de Metrología. La temperatura medida en el instrumento bajo calibración fue comparada con el termómetro de referencia del laboratorio.

INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN

La incertidumbre de la medición fue calculada teniendo como referencia la *Norma Técnica Colombiana GTC-51 1997-11-26* y el *Procedimiento TH-001 para la calibración de termómetros digitales del Centro Español de Metrología*.

La incertidumbre expandida reportada se ha determinado multiplicando la incertidumbre combinada por el factor de cobertura *k* indicado en la tabla de resultados con el cual se logra un *nivel de confianza* de aproximadamente el 95,45%.

La incertidumbre de medición fue estimada teniendo en cuenta tanto componentes del equipo de referencia como el equipo bajo prueba.

CONDICIONES AMBIENTALES DURANTE LA PRUEBA

Temperatura: 26,6 °C ± 3 °C Humedad relativa: 57 % hr ± 10 % hr

REGISTRO DE DATOS Y RESULTADO DE LA CALIBRACIÓN

Los resultados aquí presentados sólo están relacionados con los instrumentos calibrados. A continuación se definen los símbolos utilizados en el reporte de los resultados:

Ue Incertidumbre expandida *prom. promedio* *IBP* Instrumento bajo calibración
k Factor de cobertura *IR* Instrumento referencia

PRUEBA	Temperatura			
Unidad de medida	°C			
Resultados				
<i>Temperatura prom. IR</i>	<i>Temperatura prom. IBP</i>	<i>Corrección</i>	<i>k</i>	<i>± Ue</i>
45,342	45	0,34	2,0	0,62



CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN

1421

INFORMACIÓN DEL SOLICITANTE

Usuario Ferro Colombia SAS
Dirección Cl 7 # 23c - 10 Girardota

Fecha calibración instrumento 2018 / mar / 27
Fecha recepción instrumento 2018 / mar / 27

INFORMACIÓN DEL INSTRUMENTO DE REFERENCIA - TRAZABILIDAD

Instrumento de referencia Termómetros; bloque seco.

Fecha de calibración 2018-ene-13; 2018-ene-13; 2016-ago-13.
Próxima calibración 2020-ene-13; 2020-ene-13; 2018-ago-13.

Marca Control Company; Control Company; Fluke.
Modelo 37804-06; 37804-06; 9142
Serie 151978319; 160271254; B61696.

Certificado de calibración Certificados de calibración #T-1633 - #T-1632 elaborados por Unión Metrología y #3229M elaborados por Metrologic Colombia SAS.

INFORMACIÓN DEL INSTRUMENTO BAJO CALIBRACIÓN

Instrumento Horno
Marca Binder
Modelo ED 53-UL
Serie 03-48934

Ubicación Laboratorio
Código Interno No reporta
Resolución 1 °C

ALCANCE DE LA CALIBRACIÓN

Magnitud a calibrar Temperatura
Unidad de medida °C
Rango de calibración (0 a 70) °C

CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN

1421

MÉTODO DE CALIBRACIÓN

La calibración se realizó por comparación directa con los termómetros del laboratorio de acuerdo con el procedimiento interno PR-15, referenciado en el "Procedimiento TH-001 para la calibración de termómetros digitales" del Centro Español de Metrología. La temperatura medida en el instrumento bajo calibración fue comparada con el termómetro de referencia del laboratorio.

INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN

La incertidumbre de la medición fue calculada teniendo como referencia la Norma Técnica Colombiana GTC-51 1997-11-26 y el Procedimiento TH-001 para la calibración de termómetros digitales del Centro Español de Metrología. La incertidumbre expandida reportada se ha determinado multiplicando la incertidumbre combinada por el factor de cobertura k indicado en la tabla de resultados con el cual se logra un nivel de confianza de aproximadamente el 95,45%. La incertidumbre de medición fue estimada teniendo en cuenta tanto componentes del equipo de referencia como el equipo bajo prueba.

CONDICIONES AMBIENTALES DURANTE LA PRUEBA

Temperatura: 26,3 °C ± 3 °C Humedad relativa: 55,5 % hr ± 10 % hr

REGISTRO DE DATOS Y RESULTADO DE LA CALIBRACIÓN

Los resultados aquí presentados sólo están relacionados con los instrumentos calibrados. A continuación se definen los símbolos utilizados en el reporte de los resultados:

Ue Incertidumbre expandida prom. promedio IBP Instrumento bajo calibración
k Factor de cobertura IR Instrumento referencia

PRUEBA	Temperatura			
Unidad de medida	°C			
Resultados				
<i>Temperatura prom. IR</i>	<i>Temperatura prom. IBP</i>	<i>Corrección</i>	<i>k</i>	<i>± Ue</i>
69,937	70	-0,06	2,0	0,62



CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN

1422

INFORMACIÓN DEL SOLICITANTE

Usuario Ferro Colombia SAS
Dirección Cl 7 # 23c - 10 Girardota

Fecha calibración instrumento 2018 / mar / 27
Fecha recepción instrumento 2018 / mar / 27

INFORMACIÓN DEL INSTRUMENTO DE REFERENCIA - TRAZABILIDAD

Instrumento de referencia Termómetros; bloque seco.

Fecha de calibración 2018-ene-13; 2018-ene-13; 2016-ago-13.
Próxima calibración 2020-ene-13; 2020-ene-13; 2018-ago-13.

Marca Control Company; Control Company; Fluke.
Modelo 37804-06; 37804-06; 9142
Serie 151978319; 160271254; B61696.

Certificado de calibración Certificados de calibración #T-1633 - #T-1632 elaborados por Unión Metrológica y #3229M elaborados por Metrologic Colombia SAS.

INFORMACIÓN DEL INSTRUMENTO BAJO CALIBRACIÓN

Instrumento Horno

Ubicación Laboratorio

Marca Binder
Modelo FD 53-UL E2
Serie 12-16623

Código Interno No reporta
Resolución 1 °C

ALCANCE DE LA CALIBRACIÓN

Magnitud a calibrar Temperatura
Unidad de medida °C
Rango de calibración (0 a 105) °C

CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN

1422

MÉTODO DE CALIBRACIÓN

La calibración se realizó por comparación directa con los termómetros del laboratorio de acuerdo con el procedimiento interno PR-15, referenciado en el "Procedimiento TH-001 para la calibración de termómetros digitales" del Centro Español de Metrología. La temperatura medida en el instrumento bajo calibración fue comparada con el termómetro de referencia del laboratorio.

INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN

La incertidumbre de la medición fue calculada teniendo como referencia la *Norma Técnica Colombiana GTC-51 1997-11-26* y el *Procedimiento TH-001 para la calibración de termómetros digitales del Centro Español de Metrología*. La incertidumbre expandida reportada se ha determinado multiplicando la incertidumbre combinada por el factor de cobertura *k* indicado en la tabla de resultados con el cual se logra un *nivel de confianza* de aproximadamente el 95,45%. La incertidumbre de medición fue estimada teniendo en cuenta tanto componentes del equipo de referencia como el equipo bajo prueba.

CONDICIONES AMBIENTALES DURANTE LA PRUEBA

Temperatura: 26,8 °C ± 3 °C Humedad relativa: 55 % hr ± 10 % hr

REGISTRO DE DATOS Y RESULTADO DE LA CALIBRACIÓN

Los resultados aquí presentados sólo están relacionados con los instrumentos calibrados. A continuación se definen los símbolos utilizados en el reporte de los resultados:

Ue Incertidumbre expandida *prom. promedio* *IBP* Instrumento bajo calibración
k Factor de cobertura *IR* Instrumento referencia

PRUEBA	Temperatura			
Unidad de medida	°C			
Resultados				
<i>Temperatura prom. IR</i>	<i>Temperatura prom. IBP</i>	<i>Corrección</i>	<i>k</i>	<i>± Ue</i>
106,153	105	1,15	2,0	0,62



CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN

1424

INFORMACIÓN DEL SOLICITANTE

Usuario Ferro Colombia SAS
Dirección Cl 7 # 23c - 10 Girardota

Fecha calibración instrumento 2018 / mar / 27
Fecha recepción instrumento 2018 / mar / 27

INFORMACIÓN DEL INSTRUMENTO DE REFERENCIA - TRAZABILIDAD

Instrumento de referencia Termómetros; bloque seco.

Fecha de calibración 2018-ene-13; 2018-ene-13; 2016-ago-13.
Próxima calibración 2020-ene-13; 2020-ene-13; 2018-ago-13.

Marca Control Company; Control Company; Fluke.
Modelo 37804-06; 37804-06; 9142
Serie 151978319; 160271254; B61696.

Certificado de calibración Certificados de calibración #T-1633 - #T-1632 elaborados por Unión Metroológica y #3229M elaborados por Metrologic Colombia SAS.

INFORMACIÓN DEL INSTRUMENTO BAJO CALIBRACIÓN

Instrumento Horno
Marca Binder
Modelo ED 53-UL E2
Serie 13-16175

Ubicación Laboratorio
Código Interno No reporta
Resolución 1 °C

ALCANCE DE LA CALIBRACIÓN

Magnitud a calibrar Temperatura
Unidad de medida °C
Rango de calibración (0 a 103) °C

CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN

1424

MÉTODO DE CALIBRACIÓN

La calibración se realizó por comparación directa con los termómetros del laboratorio de acuerdo con el procedimiento interno PR-15, referenciado en el "Procedimiento TH-001 para la calibración de termómetros digitales" del Centro Español de Metrología. La temperatura medida en el instrumento bajo calibración fue comparada con el termómetro de referencia del laboratorio.

INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN

La incertidumbre de la medición fue calculada teniendo como referencia la *Norma Técnica Colombiana GTC-51 1997-11-26* y el *Procedimiento TH-001 para la calibración de termómetros digitales del Centro Español de Metrología*.

La incertidumbre expandida reportada se ha determinado multiplicando la incertidumbre combinada por el factor de cobertura *k* indicado en la tabla de resultados con el cual se logra un *nivel de confianza* de aproximadamente el 95,45%.

La incertidumbre de medición fue estimada teniendo en cuenta tanto componentes del equipo de referencia como el equipo bajo prueba.

CONDICIONES AMBIENTALES DURANTE LA PRUEBA

Temperatura: 26,4 °C ± 3 °C Humedad relativa: 55,5 % hr ± 10 % hr

REGISTRO DE DATOS Y RESULTADO DE LA CALIBRACIÓN

Los resultados aquí presentados sólo están relacionados con los instrumentos calibrados. A continuación se definen los símbolos utilizados en el reporte de los resultados:

Ue Incertidumbre expandida *prom. promedio* *IBP* Instrumento bajo calibración
k Factor de cobertura *IR* Instrumento referencia

PRUEBA	Temperatura			
Unidad de medida	°C			
Resultados				
<i>Temperatura prom. IR</i>	<i>Temperatura prom. IBP</i>	<i>Corrección</i>	<i>k</i>	<i>± Ue</i>
103,143	103	0,14	2,0	0,62



CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN

1423

INFORMACIÓN DEL SOLICITANTE

Usuario Ferro Colombia SAS
Dirección Cl 7 # 23c - 10 Girardota

Fecha calibración instrumento 2018 / mar / 27
Fecha recepción instrumento 2018 / mar / 27

INFORMACIÓN DEL INSTRUMENTO DE REFERENCIA - TRAZABILIDAD

Instrumento de referencia Termómetros; bloque seco.

Fecha de calibración 2018-ene-13; 2018-ene-13; 2016-ago-13.
Próxima calibración 2020-ene-13; 2020-ene-13; 2018-ago-13.
Certificado de calibración Certificados de calibración #T-1633 - #T-1632 elaborados por Unión Metrología y #3229M elaborados por Metrología Colombia SAS.

Marca Control Company; Control Company; Fluke.
Modelo 37804-06; 37804-06; 9142
Serie 151978319; 160271254; 861696.

INFORMACIÓN DEL INSTRUMENTO BAJO CALIBRACIÓN

Instrumento Horno
Marca Binder
Modelo ED 53-UL
Serie 10-01570

Ubicación Laboratorio
Código Interno No reporta
Resolución 1 °C

ALCANCE DE LA CALIBRACIÓN

Magnitud a calibrar Temperatura
Unidad de medida °C
Rango de calibración (0 a 120) °C

CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN

1423

MÉTODO DE CALIBRACIÓN

La calibración se realizó por comparación directa con los termómetros del laboratorio de acuerdo con el procedimiento interno PR-15, referenciado en el "Procedimiento TH-001 para la calibración de termómetros digitales" del Centro Español de Metrología. La temperatura medida en el instrumento bajo calibración fue comparada con el termómetro de referencia del laboratorio.

INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN

La incertidumbre de la medición fue calculada teniendo como referencia la Norma Técnica Colombiana GTC-51 1997-11-26 y el Procedimiento TH-001 para la calibración de termómetros digitales del Centro Español de Metrología. La incertidumbre expandida reportada se ha determinado multiplicando la incertidumbre combinada por el factor de cobertura k indicado en la tabla de resultados con el cual se logra un nivel de confianza de aproximadamente el 95,45%. La incertidumbre de medición fue estimada teniendo en cuenta tanto componentes del equipo de referencia como el equipo bajo prueba.

CONDICIONES AMBIENTALES DURANTE LA PRUEBA

Temperatura: 26,8 °C ± 3 °C Humedad relativa: 56,5 % hr ± 10 % hr

REGISTRO DE DATOS Y RESULTADO DE LA CALIBRACIÓN

Los resultados aquí presentados sólo están relacionados con los instrumentos calibrados. A continuación se definen los símbolos utilizados en el reporte de los resultados:

Ue Incertidumbre expandida *prom. promedio* *IBP* Instrumento bajo calibración
k Factor de cobertura *IR* Instrumento referencia

PRUEBA	Temperatura			
Unidad de medida	°C			
Resultados				
<i>Temperatura prom. IR</i>	<i>Temperatura prom. IBP</i>	<i>Corrección</i>	<i>k</i>	<i>± Ue</i>
120,700	119	1,70	2,0	0,62

Anexo M. Certificados de verificación muflas



Hornos Eléctricos y a Gas para alta Temperatura
Carrera 51B # 12 Sur 55
PBX 448 42 09, Móvil: 300 252 6200
E-mail: ventas@terrigeno.com
www.terrigeno.com
Medellín, Antioquia – Colombia

Medellín, 08 de Mayo de 2019

Señores:
FERRO COLOMBIAS.A.S
Carrera 46 N° 52-82 P-9 Código postal: 050012
Telefono: 4444646
Edificio Cámara de Comercio (Medellín)
Colombia

Asunto: Informe de Mantenimiento de los siguientes hornos:

1. Horno Modelo D8 Serie 2555
2. Horno Modelo D8 Serie 257
3. Horno Modelo D8 Serie 2452

DESCRIPCIÓN:

- 1. Horno Modelo D8 Serie 2555**
Se realizó cambio de todos los ladrillos, resistencias, termocupla, placa de eternit, cableado eléctricas, swiche muletilla, piloto, chimena para salida de gases, pintura y mano de obra
- 2. Horno Modelo D8 Serie 257**
Se realizó cambio de todos los ladrillos, resistencias, termocupla, placa de eternit, cableado eléctricas, swiche muletilla, piloto, chimena para salida de gases, pintura y mano de obra



Homos Eléctricos y a Gas para alta Temperatura
Carrera 51B # 12 Sur 55
PBX 448 42 09, Móvil: 300 252 6200
E-mail: ventas@terrigeno.com
www.terrigeno.com
Medellín, Antioquia – Colombia

3. Horno Modelo D8 Serie 2452

Se realizó cambio de todos los ladrillos, resistencias, termocupla, placa de eternit, cableado eléctricas, swiche muletilla, piloto, chimena para salida de gases, pintura y mano de obra

Todos los equipos se entregan en óptimas condiciones para su uso y así mismo se da una garantía en mantenimientos por tres meses

Cordialmente,

William Cardona
Jefe de Producción
INDUSTRIAS TERRIGENO SA
Tel: (57) (4) 448 42 09 EXT: 105 - Medellín