



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

**REDUCCIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL TIEMPO
EMPLEADO PARA EL ANÁLISIS DEL
PORCENTAJE DE SÓLIDOS EN RESINAS
UREICAS Y/O MELAMÍNICAS EMPLEANDO
UN REFRACTÓMETRO**

Yendrieth Paola Brito Sierra

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería, Programa Ingeniería Química

Medellín, Colombia

2021



REDUCCIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL TIEMPO EMPLEADO PARA EL ANÁLISIS
DEL PORCENTAJE DE SÓLIDOS EN RESINAS UREICAS Y/O MELAMÍNICAS
EMPLEANDO UN REFRACTÓMETRO

Yendrieth Paola Brito Sierra

Informe de práctica como requisito para optar al título de:
Ingeniera Química

Asesores (a)

Ingeniero Químico David García Zapata
Ing. Edwin Alexis Alarcón Durango, PhD

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería, Programa Ingeniería Química
Medellín, Colombia
2021

Tabla de Contenidos

Resumen.....	1
Introducción.....	3
Objetivos.....	6
Objetivo General.....	6
Objetivos Específicos	6
Marco Teórico	7
Metodología.....	10
Determinación del porcentaje de sólidos empleando el método del horno	10
Determinación del porcentaje de sólidos empleando un refractómetro.....	11
Resultados y análisis.....	13
Conclusiones.....	29
Bibliografía.....	32

Lista de tablas

Tabla 1. Resultados porcentaje de sólidos e IR	13
Tabla 2. Datos empleados para el estudio de reproducibilidad y repetibilidad... ..	15
Tabla 3. Análisis de varianza de dos factores con interacción... ..	16
Tabla 4. Análisis de la regresión – modelo lineal $Y = m*x + b$ para la referencia 101 y 102	26

Lista de figuras

Figura 1. Resultados del estudio R&R del sistema de medición - componentes de variación.	18
Figura 2. Gráfica de control de rangos... ..	19
Figura 3. Gráfica Xbarra por analista... ..	20
Figura 4. Mediciones del índice de refracción por muestra.....	21
Figura 5. Mediciones del índice de refracción por operador... ..	22
Figura 6. Interacción muestra – analista... ..	23
Figura 7. Línea ajustada para la referencia 101... ..	24
Figura 8. Línea ajustada para la referencia 102... ..	25
Figura 9. Análisis de regresión. (a), (b) y (c) Referencia 101, (d), (e) y (f) Referencia 102.....	27

Resumen

La determinación del porcentaje de sólidos en las resinas ureicas y melamínicas es uno de los análisis más importantes que se realiza en el laboratorio de control de calidad de Interquim S.A, ya que permite conocer la cantidad de material disponible para la aplicación. Actualmente, para la cuantificación del porcentaje de sólidos se emplea el método de la estufa u horno, a través del cual, se da la eliminación del solvente por calentamiento durante un tiempo especificado (entre 2 y 4 horas) a cierta temperatura. Esta línea de resinas requiere tener resultados en un tiempo menor, por ello, se desarrolla una metodología que permita determinar el porcentaje de sólidos de una manera confiable y reproducible aplicando la refractometría con el fin de reducir y optimizar el tiempo empleado en este análisis. La refractometría es una técnica analítica que consiste en la medida del índice de refracción de un líquido con objeto de investigar su composición o su pureza. Esta técnica tiene una aplicación importante en pruebas de control de calidad de jarabes, jugos, aceites, vidrio, hidrocarburos aromáticos, entre otros, así como en las áreas de investigación y desarrollo de nuevos productos de las industrias alimenticia, química, petroquímica, farmacéutica, etc.

Las resinas de trabajo fueron las referencias 101 y 102. Inicialmente, se tomaron datos de porcentajes de sólidos e índices de refracción para establecer los rangos iniciales de medida y se realizó un estudio de R&R (reproducibilidad y repetibilidad) para determinar la viabilidad del método propuesto. A partir del estudio R&R, se determinó que el método propuesto es aceptable teniendo en cuenta factores como la aplicación, el costo del dispositivo de medición y el costo de la reparación. El análisis de varianza (ANOVA) arrojado por el estudio R&R permitió identificar que los factores muestra y la interacción

muestra*analista eran estadísticamente significativas al tener valores P menores a 0.05. Para el factor analista, el valor-P fue mayor a 0.05 determinando que no era estadísticamente significativo, sin embargo, el análisis de la gráfica de las mediciones del índice de refracción por operador evidenció la existencia de problemas de reproducibilidad al presentarse una variación significativa en el desempeño de los analistas.

Después de validada la viabilidad del método, se seleccionaron las correlaciones que mejor representaron la relación entre el porcentaje de sólidos e índice de refracción. Para ambas referencias, el valor-P del ANOVA, es menor que 0.05, lo cual indicó una significativa relación entre el porcentaje de sólidos e índice de refracción, con un nivel de confianza del 95%. Se obtuvieron los modelos ajustados, $Y = 414.23X - 541.16$ (referencia 101) e $Y = 413.19X - 540.28$ (referencia 102) con un coeficiente de correlación lineal igual a 0.982 y 0.999, respectivamente. El valor-P para el coeficiente de correlación es menor a 0.05 respaldando la afirmación de la existencia de una correlación lineal entre el porcentaje de sólidos e índice de refracción.

Finalmente, se concluyó que los modelos ajustados obtenidos tienen una elevada garantía para ser utilizados en la determinación alternativa del porcentaje de sólidos a partir del índice de refracción en los productos intermedios y finales del proceso, de las referencias 101 y 102.

1. Introducción

La refractometría es una técnica analítica que consiste en la medida del índice de refracción de un líquido con objeto de investigar su composición o su pureza. Para realizar esta técnica se hace uso del refractómetro. Los refractómetros son instrumentos de medición ópticos que se emplean para medir el índice de refracción y de manera análoga se determina la cantidad de sólidos solubles en una disolución líquida. El índice de refracción y el porcentaje de sólidos están relacionados de manera proporcional; a mayor índice de refracción, mayor es el porcentaje de sólidos contenidos en la solución líquida (Sonawane, Setty & Sapavatu, 2015).

Esta técnica es de gran aplicación en diferentes sectores de la industria debido a que el índice de refracción es una propiedad física que se puede relacionar con la concentración de las sustancias disueltas. En la actualidad, la refractometría tiene un campo de aplicación bastante amplio. En enología, se utiliza para analizar el contenido de azúcar y potencial grado de alcohol que varía según la maduración de las frutas. En la industria química, se emplea para controlar la calidad de detergentes, ambientadores, emulsiones y otros productos químicos y, en el sector alimentario, se analiza los zumos, lácteos, salsas y azúcar refinada.

Las resinas son sustancias orgánicas cristalinas, de consistencia pastosa que inicialmente son líquidas y tras un proceso de polimerización y posteriormente secado dan lugar a productos sólidos (Lora & Alvarez, 2010). En Interquim (Interamericana de Productos Químicos) se

producen resinas Ureicas (Urea – Formaldehído) y melamínicas (Melamina – Formaldehído) debido a su protagonismo especial por su extensa aplicabilidad en diferentes sectores de la industria. Actualmente, para determinar el porcentaje de sólidos de estas resinas se emplea el método tradicional conocido como el Método de la estufa u horno, en este método la muestra se pesa antes y después de la eliminación del solvente (material volátil) por calentamiento durante un tiempo especificado (entre 2 y 4 horas) a cierta temperatura y, es por ello, que se requiere tener resultados en un tiempo menor.

El alcance de este proyecto está orientado al desarrollo de una metodología que permita determinar el porcentaje de sólidos de manera confiable y reproducible aplicando la *refractometría* con el fin de reducir y optimizar el tiempo empleado en este análisis. Para ello, se determina la viabilidad del método propuesto y sus ventajas en el campo de aplicación.

El proyecto será válido en el periodo de tiempo que éste se realice con los datos tomados en el momento, debido a que se pueden presentar cambios en las propiedades fisicoquímicas de la resina y en la metodología empleada por los ajustes que se lleguen a requerir. Así mismo, por políticas de confidencialidad de la empresa, la revelación de los nombres reales de las resinas empleadas para el desarrollo del proyecto no serán mencionadas y, por último, la decisión de la implementación del proyecto desarrollado, queda en manos del jefe del laboratorio y la gerencia de la empresa.

En el campo de la ingeniería química, la evaluación y optimización de procesos va de la mano con la implementación de técnicas analíticas que permitan optimizar el tiempo de ejecución del análisis y los cálculos que este requiere con el fin de mejorar la producción del producto de interés. En dicho campo, la refractometría se ha utilizado para el control de calidad de jarabes, perfumes, detergentes y toda clase de emulsiones. Las ventajas de esta técnica respecto al tradicional método del horno comprenden el volumen mínimo de muestra, la rapidez, la sencillez de la medición, es económica y confiable para reconocer la pureza de una sustancia.

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Desarrollar una metodología que permita reducir y optimizar el tiempo empleado en el análisis del porcentaje de sólidos en resinas ureicas y/o melamínicas empleando un refractómetro.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar el porcentaje de sólidos en resinas ureicas y/o melamínicas empleando el método del horno y el índice de refracción empleando un refractómetro.
- Desarrollar un método de análisis que permita determinar los sólidos de una resina ureica y/o melamínica utilizando un refractómetro.
- Realizar un análisis estadístico con el fin de determinar la viabilidad en la aplicación del método propuesto.

3. Marco Teórico

- **Índice de refracción:** Se define como la relación de la velocidad de la luz en el aire y su velocidad en el medio en cuestión. Esta característica se presenta como una forma simple y exacta para determinar el grado de pureza de diversas sustancias (Herrera, Bolaños & Lutz, 2003).
- **Porcentaje de sólidos:** Se determina gravimétricamente pesando la muestra antes y después de la eliminación del solvente por calentamiento a un tiempo y temperatura determinada (Skoog & West, 2015).
- **Resinas:** Son sustancias orgánicas cristalinas, de consistencia pastosa que inicialmente son líquidas y tras un proceso de polimerización y posteriormente secado dan lugar a productos sólidos. Estas dan lugar a un sinnúmero de productos con importantes aplicaciones tanto industriales como domésticas (Lora & Alvarez, 2010).
- **Resinas Ureicas (Urea Formaldehído - UF):** Es una resina sintética clasificada en el grupo de los termoestables debido a que tiene en sus moléculas una gran cantidad de enlaces cruzados que le brindan mayor estabilidad. Se forma por policondensación entre la urea y el formaldehído en medio sulfúrico produciéndose una reacción fuertemente exotérmica que produce un sólido blanco (polímero urea-formaldehído). Los productos obtenidos de esta reacción son líquidos y en estado puro es incolora y transparente. Esta

resina se utiliza principalmente como adhesivos para el encolado de tableros de partículas, fibras y otros productos de madera estructurada (Nutsch, 2005).

- **Resinas Melamínicas (Melamina Formaldehído – MF):** Es producto de la condensación entre la melamina y el formaldehído. Dicha condensación se realiza en medio de alcohol metílico, butílico o isobutílico produciéndose de manera simultánea la condensación y esterificación del alcohol. Estas resinas líquidas están destinadas a la impregnación de papel para la industria del mueble y del suelo (Calvo, 2014).
- **Refractómetro:** Es un instrumento óptico preciso, y como su nombre lo indica, basa su funcionamiento en el estudio de la refracción de la luz que se origina en la capa límite entre el prisma y la muestra, dependiendo de las distintas concentraciones de sustancias que la compongan. El refractómetro es utilizado para medir el índice de refracción de líquidos y sólidos translucidos permitiendo identificar una sustancia, verificar su grado de pureza, analizar el porcentaje de soluto disuelto en una determinada solución entre otros análisis (Net Interlab, 2019).
- **Repetibilidad:** Estudia la variabilidad del método efectuando una serie de análisis sobre la muestra en las mismas condiciones operativas (un mismo analista, mismos aparatos y reactivos, etc.) en un mismo laboratorio y en un tiempo corto (Rodríguez, 2012).
- **Reproducibilidad:** Es la variación causada por el sistema de medición. Es la concordancia existente entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo

mesurando realizadas haciendo variar las condiciones de la medición (Fuentes & Castiñeiras, 1998).

4. Metodología

4.1 Determinación del porcentaje de sólidos empleando el método del horno.

(Álzate, 2010)

A) Equipos y materiales.

- Papel aluminio (Disco de aluminio de 85 mm para las resinas ureicas y de 70 mm de diámetro para las resinas melamínicas).
- Balanza analítica
- Estufa eléctrica de circulación forzada con rango de calentamiento entre (0 – 300) °C
- Timer – cronómetro.
- Jeringa plástica desechable de 10 ml
- Desecador

B) Procedimiento.

- Se fijó la temperatura en el horno según la resina a trabajar ($75\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ para las ureicas y $105\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ para las melamínicas).
- Se pesaron los discos de aluminio en la balanza analítica hasta obtener un valor estable. Se anotaron los valores obtenidos y seguidamente se taró la balanza.

- Se pesaron aproximadamente dos (2) gramos de muestra (adicionados con la jeringa) en el disco de aluminio. Después de pesada la muestra se distribuyó en toda la superficie del plato. Se anotaron los valores obtenidos del peso de la muestra.
- Se prepararon tres (3) determinaciones para cada resina.
- Se colocaron los discos de aluminio con muestra en la estufa a temperatura constante durante un determinado tiempo según la resina (2 horas para las ureicas y 4 horas para las melamínicas).
- Se retiró la muestra de la estufa e inmediatamente se llevó a enfriar a un desecador por un espacio de 20 minutos.
- Se pesaron los discos de aluminio y residuo tan pronto fueron retirados del desecador.
- Se calculó el contenido de sólidos en cada uno de los discos.
- Se reportó el contenido de sólidos en porcentaje en peso como el promedio de las tres determinaciones.
- Cuando se obtuvo una diferencia mayor a 0.5% entre las tres determinaciones fue necesario realizar un chequeo (cuando al menos dos de las determinaciones tengan la diferencia menor a 0.5% se toma su promedio).

4.2 Determinación del porcentaje de sólidos empleando el refractómetro.

(Hernández, Ramírez & García, 2019)

A) Equipos y materiales.

- Refractómetro
- Jeringa plástica de 5 ml

- Termómetro
- Agua destilada
- Sistema de enfriamiento o regulador de temperatura.

B) Procedimiento.

- Se calibró el equipo antes de iniciar la toma de datos.
- La resina se atemperó a una temperatura de 25 °C.
- Se adicionaron 3 gotas de la resina en el centro de la superficie del prisma.
- Se cerró cuidadosamente la lámina que impide el paso de la luz. La muestra debe extenderse sobre la superficie del prisma.
- La fuente de luz se orientó hacia el prisma (lámpara).
- En el campo visual, se observaba una transición de un campo claro a uno oscuro. El índice de refracción (IR) se leía al presionar la tecla %. El equipo arrojaba un valor con cuatro cifras decimales.
- Los valores de índice de refracción se reportaron especificando la temperatura de trabajo.
- Se realizaron las lecturas de IR por triplicado y el valor anotado era el promedio de las lecturas.
- Después de realizadas las mediciones, se levantaba el prisma secundario y se limpiaba a fondo ambos prismas, con papel suave humedecido con etanol, éter o acetona.
- Reemplazar los valores de IR leídos en la curva de ajuste y despejar la variable %sólidos.

5. Resultados y análisis

Para la toma de datos se seleccionaron las referencias 101 y 102. De cada referencia se escogieron 10 muestras cuyo tiempo de producción no fuese mayor a 15 días, respecto a la fecha de inicio de la toma de datos.

Inicialmente, se determinó el porcentaje de sólidos y el índice de refracción (IR) de las referencias seleccionadas con el fin de definir los rangos iniciales de medida. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Resultados del porcentaje de sólidos e IR.

MUESTRA	REFERENCIA 101		REFERENCIA 102	
	%SÓLIDOS	IR	%SÓLIDOS	IR
1	64.615	1.4654	65.080	1.4643
2	65.200	1.4655	64.845	1.4665
3	66.370	1.4657	64.810	1.4657
4	67.125	1.4672	64.530	1.4660
5	65.255	1.4656	64.510	1.4656
6	63.995	1.4656	65.200	1.4658
7	64.965	1.4653	64.310	1.4663
8	66.150	1.4652	65.905	1.4661
9	65.505	1.4656	65.310	1.4657
10	66.455	1.4657	64.315	1.4658

Para determinar la viabilidad del método propuesto se realizó un estudio de R&R (Repetibilidad y Reproducibilidad). El estudio R&R permite evaluar simultáneamente la repetibilidad y reproducibilidad, este estudio se realiza de modo experimental. Con el diseño de experimentos y el análisis de varianza se realiza la prueba de repetibilidad y reproducibilidad del sistema de medición, se utiliza un diseño factorial, el cual permite evaluar si el sistema de medición es repetible (hay buena precisión en las medidas cuando un operador mide varias veces la misma pieza con el mismo instrumento), y reproducible (hay buena precisión en las medidas cuando varios operadores miden varias veces la misma muestra con el mismo instrumento (Vinasco, 2012). Para la realización del estudio R&R se empleó el software Minitab.

El estudio R&R se realizó con la referencia 101 y se hizo partícipe tanto a los analistas del laboratorio como al practicante. Se realizaron tres repeticiones por analista a las cinco muestras seleccionadas aleatoriamente durante tres días. Los datos empleados para el estudio de reproducibilidad y repetibilidad se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Datos empleados para el estudio de reproducibilidad y repetibilidad.

Analista	Repetición	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5
1	1	1.4710	1.4639	1.4677	1.4708	1.4677
	2	1.4708	1.4646	1.4662	1.4712	1.4680
	3	1.4709	1.4641	1.4670	1.4709	1.4677
2	1	1.4694	1.4647	1.4670	1.4697	1.4668
	2	1.4697	1.4645	1.4670	1.4695	1.4666
	3	1.4695	1.4649	1.4668	1.4695	1.4670
3	1	1.4700	1.4643	1.4660	1.4699	1.4677
	2	1.4708	1.4642	1.4664	1.4708	1.4678
	3	1.4696	1.4644	1.4662	1.4700	1.4679

Se realizó un análisis estadístico con el fin de evaluar la viabilidad del método propuesto. El análisis estadístico empleado fue el método de análisis de varianza (ANOVA) con un nivel de significancia del 5%. Este método distribuye la variación total de los datos en la variación debida a la muestra analizada (variación entre cada una de las medidas realizadas a las muestras seleccionadas de manera aleatoria), a la repetibilidad (variación entre las medidas realizadas a la misma muestra por el mismo analista) y a la reproducibilidad (es la suma de la variación debida a los analistas y la variación debida a la interacción del analista por muestra). En la tabla 3, se muestran los resultados del análisis de varianza ANOVA.

Tabla 3. Análisis de varianza de dos factores con interacción.

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Muestras	4	0.0002216	0.0000554	74.7163	0.000
Analistas	2	0.0000034	0.0000017	2.2755	0.165
Muestras * Analistas	8	0.0000059	0.0000007	7.0232	0.000
Repetibilidad	30	0.0000032	0.0000001		
Total	44	0.0002340			

GL = Grados de libertad, SC = Suma de los cuadrados, MC = Cuadrados medios, F = Estadístico F y P = Estadístico P.

Por medio de este método se busca comprobar las siguientes hipótesis nulas (H_0) y alternativas (H_1):

1. Planteamiento de hipótesis para comparar las medidas entre las muestras.

$$H_{0,1}: \mu_{\text{muestra1}} = \mu_{\text{muestra2}} = \mu_{\text{muestra3}} = \mu_{\text{muestra4}} = \mu_{\text{muestra5}}$$

$$H_{1,1}: \text{Alguno de los } \mu_{\text{muestra},i} \text{ es diferente}$$

Donde $i = 1, 2, 3, \dots, 5$

2. Planteamiento de hipótesis para comparar las medidas entre los analistas.

$$H_{0,2}: \mu_{\text{analista1}} = \mu_{\text{analista2}} = \mu_{\text{analista3}}$$

$$H_{1,2}: \text{Alguno de los } \mu_{\text{analista},j} \text{ es diferente}$$

Donde $j = 1, 2, 3$

3. Planteamiento de hipótesis para identificar efectos de interacción entre las muestras y el analista.

$$H_{0,3}: \mu_{\text{muestra1}; \text{analista1}} = \mu_{\text{muestra1}; \text{analista2}} = \dots = \mu_{\text{muestra5}; \text{analista3}}$$

$$H_{1,3}: \text{Alguno de los } \mu_{ij} \text{ es diferente}$$

Regla de decisión: Se rechaza la hipótesis nula si el valor-P < 0.05 y se acepta si el valor-P > 0.05 .

El parámetro estadístico valor-P permite determinar si la asociación entre la respuesta (índice de refracción) y cada factor (analistas, muestras) incluido en el modelo es estadísticamente significativa. En la tabla 3, podemos observar que el valor-P para el factor muestras y muestras*analista fue igual a 0.000 siendo este un valor que está por debajo del nivel de significancia ($p < 0.05$); indicando que existe una interacción significativa entre las muestras y muestras*analista, por lo que se rechazan las hipótesis nulas asociadas a cada factor, es decir, que con un nivel de confianza del 95% existe suficiente evidencia para afirmar que, alguna de las medidas entre las muestras es diferente y que si existe efecto de interacción muestra*analista. Se concluye que estos dos factores influyen en la lectura del índice de refracción.

En cuanto al factor analista, el valor-P es fue de 0.165 siendo éste un valor por encima del nivel de significancia ($p > 0.05$), por lo tanto, se acepta la hipótesis nula. Es decir, que con un nivel de confianza del 95% existe suficiente evidencia para afirmar que las medidas de

los analistas son iguales lo que implica que el cambiar de analista no influye en el valor de la lectura del índice de refracción.

En la figura 1, se muestra de manera resumida los resultados del estudio R&R del sistema de medición.

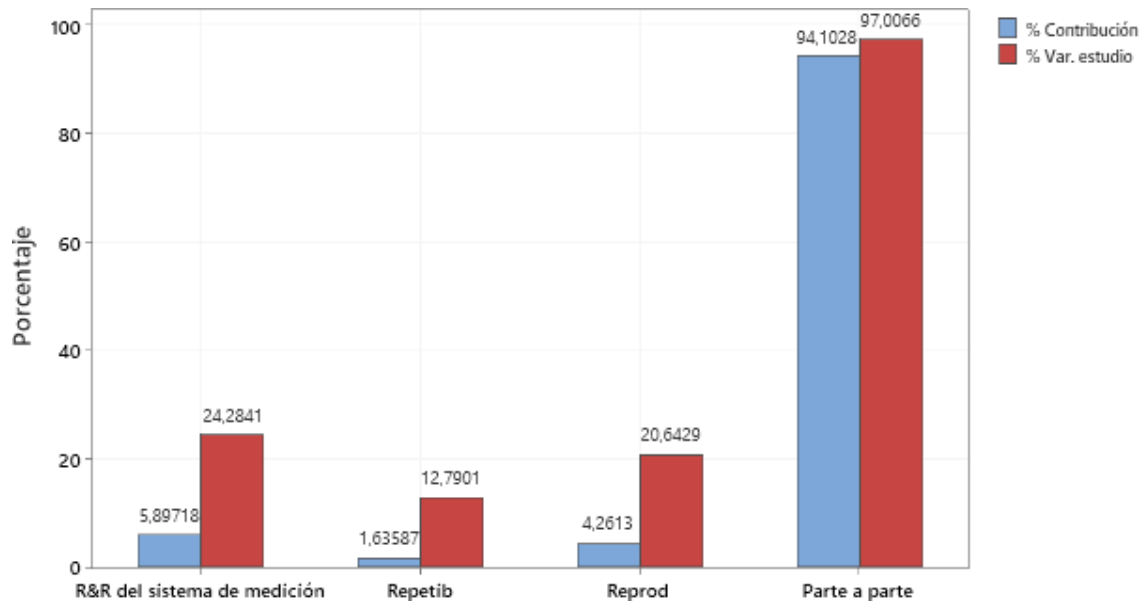


Figura 1. Resultados del estudio R&R del sistema de medición - componentes de variación.

En un sistema de medición aceptable, el porcentaje de contribución entre las partes es mayor que el del R&R total del sistema de medición. En la figura 1, se puede observar que el porcentaje de contribución entre las partes (muestras) es del 94.10% mientras que el del R&R del sistema de medición es del 5.89% indicando que gran parte de la variación se debe a las diferencias entre las muestras analizadas.

Por otro lado, la contribución del R&R del sistema de medición en el porcentaje de la variación del estudio (% Var. Estudio) es del 24.28%. Dicho porcentaje se encuentra entre el 10% y el 30% permitiéndonos concluir que el sistema de medición es aceptable dependiendo de la aplicación, el costo del dispositivo de medición y el costo de la reparación (AIAG, 2010).

Por último, al evaluar los componentes de la varianza a partir del porcentaje de contribución (%Contribución) se observó que cada uno de estos parámetros (R&R del sistema de medición, Repetibilidad y Reproducibilidad) se encuentran entre el 1% y el 9% ratificando que el sistema de medición es aceptable teniendo en cuenta las especificaciones enunciadas en el párrafo anterior.

En la figura 2, se muestra la gráfica de control de rangos que muestra la consistencia de los analistas.

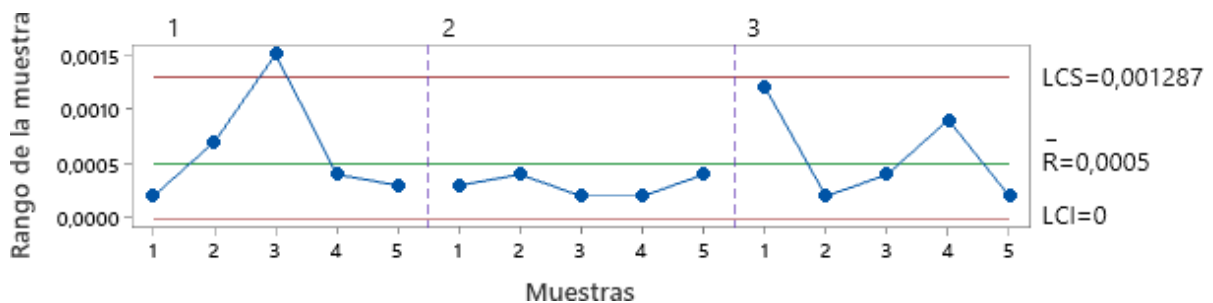


Figura 2. Gráfica de control de rangos.

Se puede observar que la medida de la muestra tres efectuada por el analista 1 se encuentra por encima del límite de control superior, indicando que el analista no midió las muestras consistentemente y que este requiere retroalimentación del método para asegurar la repetibilidad y disminuir la variación.

En la figura 3, se monitorea la media y la variación (estabilidad) de un proceso cuando se tienen datos continuos.

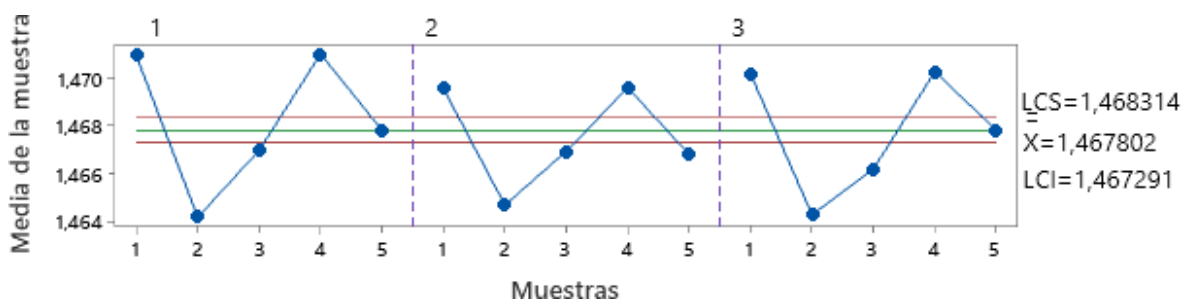


Figura 3. Gráfica Xbarra por analista.

Las tres gráficas presentaron un comportamiento similar indicando que el proceso es estable, sin embargo, la medida de las muestras 1 y 4 del analista 1 estuvieron muy por encima comparada con la medida de las mismas muestras en el caso de los analistas 2 y 3. Una vez más se visualiza que el analista 1 presenta problemas de reproducibilidad.

En la figura 4, se muestran las mediciones del índice de refracción por muestra. Los símbolos de cruz en círculos representan las medias y la línea de conexión conecta las mediciones promedio entre cada una de las muestras.

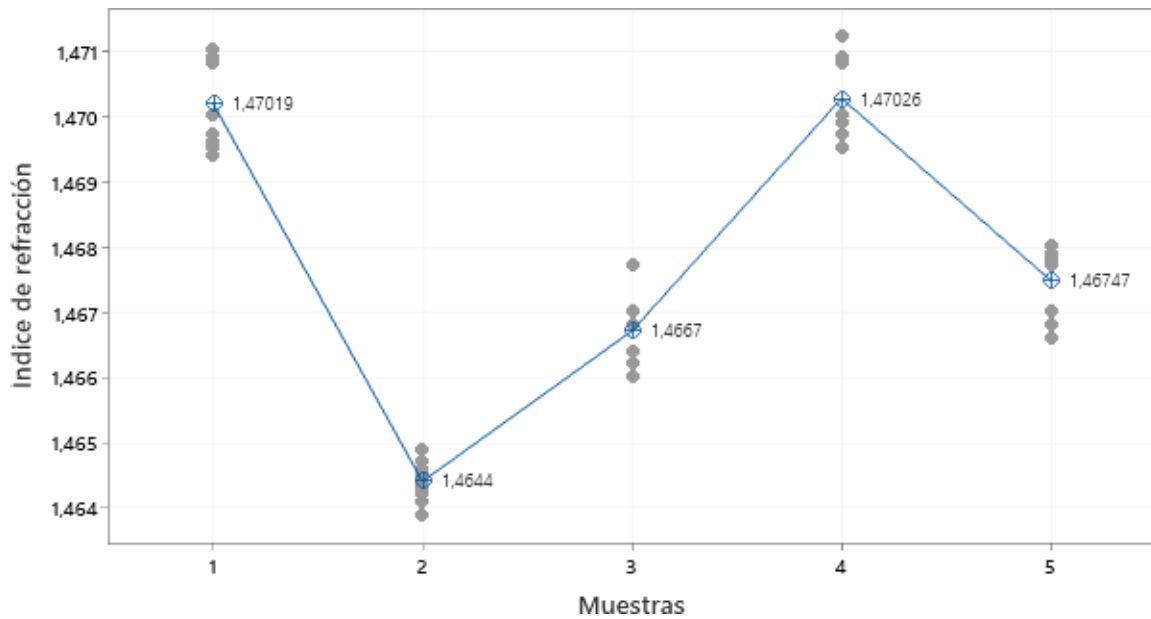


Figura 4. Mediciones del índice de refracción por muestra.

Con base a los resultados de las mediciones del índice de refracción se puede observar que las muestras 1 y 4 tienen su medida alrededor de 1.470 mientras que las muestras 2, 3 y 5 tienen sus medidas alrededor de 1.460. Estos resultados evidencian los resultados arrojados por el análisis de varianza (Tabla 3) donde se identificaron evidencias significativas entre las muestras, en este sentido se concluyó que hay una variación significativa entre los promedios de las medidas del índice de refracción de las muestras analizadas.

En la figura 5, se exponen las mediciones del índice de refracción por operador. En este gráfico se puede observar si las diferencias entre los analistas son pequeñas en comparación con las diferencias entre las muestras.

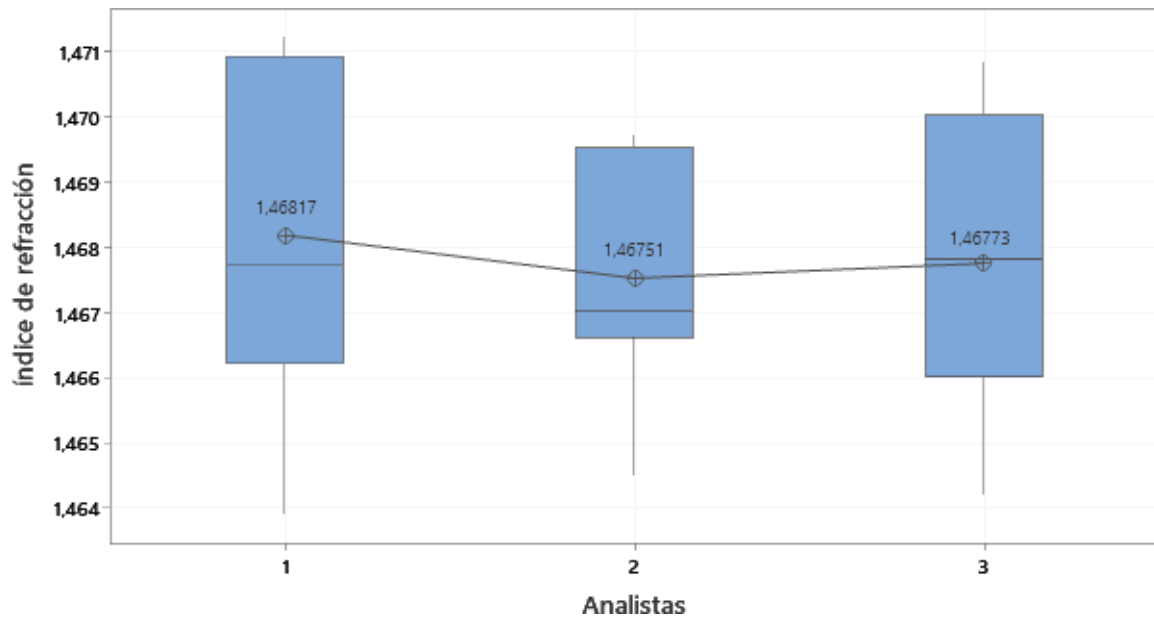


Figura 5. Mediciones del índice de refracción por operador.

Se observa que las medias de las mediciones de los analistas 2 y 3 fueron similares, mientras que la del analista 1 fue diferente. El analista 1 tiende a tomar las medidas más altas de la misma muestra con respecto a las medidas de los analistas 2 y 3, pero según los resultados del ANOVA, estas diferencias no son estadísticamente significativas. Sin embargo, los resultados arrojados en la figura 5 permitieron concluir que existen problemas de reproducibilidad al haber una variación significativa entre las medidas tomadas de la misma muestra por diferentes analistas.

En la figura 6, se muestran los resultados de las mediciones de cada uno de analistas por muestra medida.

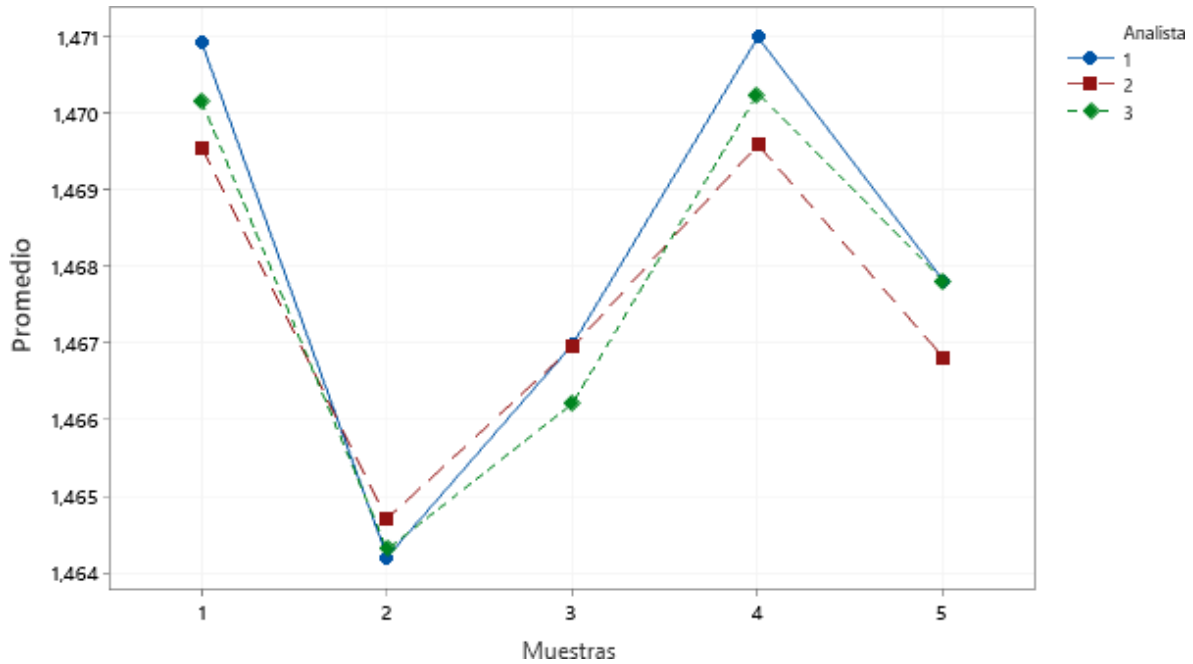


Figura 6. Interacción muestra – analista.

Según los resultados de las mediciones, se puede observar que el desempeño de los analistas es significativamente diferente según la muestra medida. El analista 1 en comparación con los otros dos analistas reporta mediciones sensiblemente más altas en las muestras 1 y 4, y más bajas en la muestra 2. En ninguna de las muestras coinciden las medidas de los tres analistas. Estos resultados evidencian los resultados del análisis de varianza donde se identificaron diferencias significativas en el efecto de la interacción entre las muestras y los analistas.

A partir del análisis de la figura 1 se concluyó que el método propuesto es viable teniendo en cuenta algunas especificaciones. Por esta razón, se determinó si hay una relación estadísticamente significativa entre el porcentaje de sólidos y el índice de refracción; en caso de existir tal relación, se buscó una ecuación que representara adecuadamente la relación entre las variables.

Se realizaron diluciones a las referencias para ampliar el rango de las muestras y se efectuaron las respectivas mediciones de índice de refracción a diferentes concentraciones de porcentaje de sólidos. Se seleccionó la curva de mejor ajuste para cada referencia teniendo en cuenta el análisis de varianza (ANOVA). En las figuras 7 y 8 se muestran las curvas de ajustes obtenidas para las referencias estudiadas.

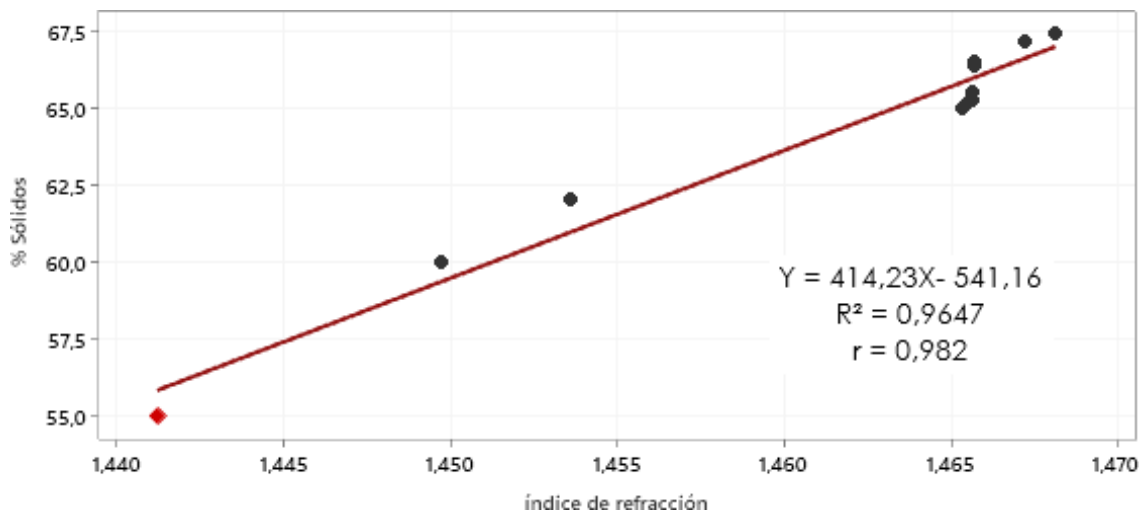


Figura 7. Línea ajustada para la referencia 101.

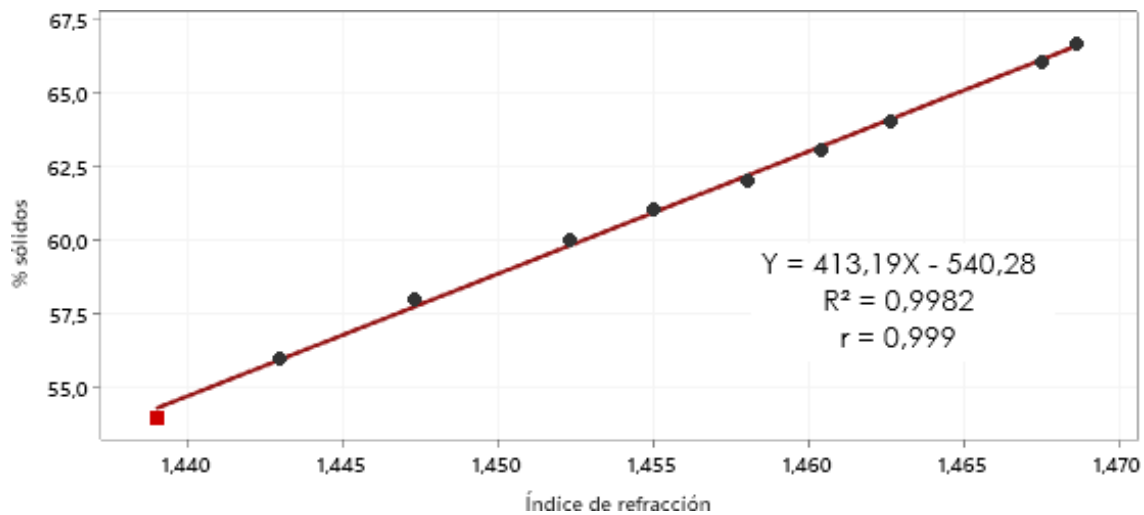


Figura 8. Línea ajustada para la referencia 102.

En ambos gráficos se observa un comportamiento lineal y que existe una correlación lineal positiva entre el índice de refracción y el porcentaje de sólidos en ambas referencias, indicando que a medida que los valores del porcentaje de sólidos aumentan, los valores correspondientes al índice de refracción también aumentan. Sin embargo, los puntos rojos en ambas gráficas correspondiente a los parados (1.4412; 55.0) para la referencia 101 y (1.4390; 54.0) para la referencia 102 no son ajustados adecuadamente por el modelo ya que pueden causar que la línea ajustada se acerque más a estos puntos y se aleje de los otros puntos afectando la ecuación de regresión, el coeficiente de determinación (R^2) y el de correlación lineal (r).

En la tabla 4 se muestra el análisis de varianza de la regresión lineal de cada referencia.

Tabla 4. Análisis de la regresión – modelo lineal $Y = m \cdot x + b$ para la referencia 101 y 102.

Fuente	REFERENCIA 101					REFERENCIA 102				
	GL	SC ajust.	MC ajust.	F	P	GL	SC ajust.	MC ajust.	F	P
Regresión	1	0,000760	0,000760	247,01	0,000	1	0,001060	0,001060	5947,02	0,000
Error	9	0,000028	0,000003			9	0,000002	0		
Total	10	0,000788				10	0,001061			

Para ambas referencias, el valor- P de la regresión fue menor que 0.05, implicando una relación significativa entre el porcentaje de sólidos y el índice de refracción con un nivel de confianza del 95%.

Otra manera de determinar si existe una relación significativa entre el porcentaje de sólidos y el índice de refracción es a partir del coeficiente de correlación lineal r o coeficiente de correlación de Pearson y el coeficiente de determinación (R^2). El coeficiente de correlación mide la fuerza de la correlación lineal entre los valores cuantitativos pareados x e y en una muestra. El valor de r siempre está entre -1 y 1, es decir, $-1 \leq r \leq 1$ (Triola, 2018), mientras que el coeficiente de determinación es una medida estadística de qué tan cerca están los datos de la línea de regresión. El R-cuadrado siempre está entre 0% y 100%; 0% indica que el modelo no explica ninguna porción de la variabilidad de los datos de respuesta en torno a su media y el 100% indica que el modelo explica toda la variabilidad de los datos de respuesta en torno a su media. En general, cuanto mayor es el R-cuadrado, mejor se ajusta el modelo a los datos (Minitab, 2019).

En la figura 9, se muestran los resultados del análisis estadístico al modelo de regresión propuesto para las referencias 101 y 102.

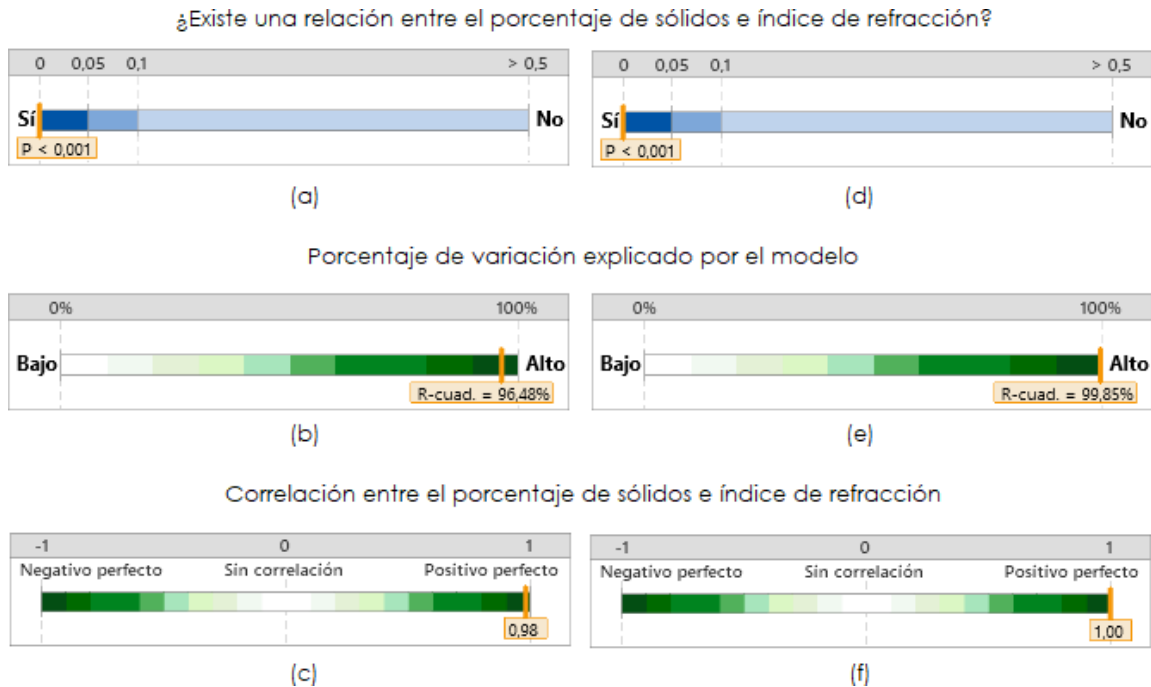


Figura 9. Análisis de regresión. (a), (b) y (c) Referencia 101, (d), (e) y (f) Referencia 102.

Para la referencia 101, el modelo de regresión pudo explicar el 96.48% de la variación en porcentaje de sólidos, mientras que para la referencia 102 esta explicación es del 99.85%. Al comparar ambos valores se concluyó que la línea de regresión se ajusta mejor a los datos de la referencia 102.

Por otro lado, la correlación de ambas referencias es positiva siendo de 0.982 para la referencia 101 y de 1.000 para la referencia 102. En ambos casos la relación es directa, indicando que cuando el índice de refracción aumenta, el porcentaje de sólidos también

tiende a aumentar, concluyéndose que la fuerza de la correlación lineal entre los valores cuantitativos pareados de índice de refracción y porcentaje de sólidos es alta. Finalmente, el valor-P para este parámetro fue menor a 0.05 respaldando la afirmación de la existencia de una correlación lineal entre el porcentaje de sólidos e índice de refracción.

6. Conclusiones

El estudio R&R permitió evaluar de manera simultánea la repetibilidad y reproducibilidad del método propuesto. Por medio del análisis de varianza (ANOVA) arrojado por el estudio R&R se pudo identificar que el factor muestra y la interacción muestras*analistas eran estadísticamente significativas al arrojar valores de P menores al nivel de significancia ($0.000 \leq 0.05$), es decir, las muestras y la interacción muestras*analistas influyen en la lectura del índice de refracción. Esto se pudo corroborar en el gráfico correspondiente a las mediciones del índice de refracción por muestra (figura 4) y en el gráfico de interacción muestras*analistas (figura 6). Para el factor analista, el ANOVA arrojó un valor-P mayor al nivel de significancia ($0.165 > 0.05$) indicando que este factor no es estadísticamente significativo, sin embargo, al analizar la gráfica de las mediciones del índice de refracción por operador (figura 5) se evidenció que existen problemas de reproducibilidad al presentarse una variación significativa entre las medidas tomadas de la misma muestra por diferentes analistas concluyéndose que el desempeño de los analistas es diferente. Estos problemas de falta de reproducibilidad se deben a que, por lo general, los operadores usan métodos distintos o carecen de entrenamiento en el uso del equipo.

A partir del gráfico que resume los resultados del estudio R&R (figura 1) se validó la viabilidad del método concluyéndose que este es aceptable siempre y cuando se tengan en cuenta factores como la aplicación, el costo del dispositivo de medición y el costo de la reparación.

Luego de comprobada la viabilidad del método se establecieron las correlaciones que representaran adecuadamente la relación entre el porcentaje de sólidos e índice de refracción. Para ambas referencias, el valor de P en el ANOVA, fue menor que 0.05, indicando una significativa relación entre el porcentaje de sólidos e índice de refracción, con un nivel de confianza del 95%.

El valor de R-cuadrado y el elevado coeficiente de correlación de la gráfica de línea ajustada para la referencia 102 (figura 8), indicaron que el modelo ajustado explica, que el 99 % de la variabilidad en el porcentaje de sólidos es explicado por el modelo ajustado. En el caso de la referencia 101, el coeficiente de correlación lineal es alto ($r = 0.982$) pero el coeficiente de determinación ($R^2 = 0.9647$) se encuentra por debajo del valor de R^2 requerido ($R^2 \geq 0.995$) que permite garantizar que los datos son confiables; esta desviación puede ser atribuida a errores presentados al momento de la toma de datos. Sin embargo, los modelos ajustados obtenidos $Y = 414.23X - 541.16$ (referencia 101) e $Y = 413.19X - 540.28$ (referencia 102) tienen una elevada garantía para ser utilizados en la determinación alternativa del porcentaje de sólidos durante el proceso, a través de la simple medición del índice de refracción.

Finalmente, por todo lo expuesto anteriormente se concluyó que las ecuaciones definidas a partir de los modelos de ajuste lineal permiten perfectamente realizar determinaciones del porcentaje de sólidos a partir del índice de refracción, en los productos intermedios y finales del proceso de las referencias 101 y 102.

Se recomienda socializar con los analistas el fundamento teórico de la técnica y el uso del equipo. Así mismo, tener en cuenta lo siguiente:

- El índice de refracción depende en gran medida de la temperatura (es necesario atemperar muy bien la muestra a la temperatura de trabajo) y de la concentración de la solución refractora, por ello, se requiere que estos parámetros se traten adecuadamente si se requiere una precisión en las medidas.
- La selección del tipo de refractómetro (manual y digital) depende mucho de la aplicación de destino.
- No es recomendable realizar la lectura del IR de la muestra para comparar con datos iniciales de la misma cuando su apariencia (color) y consistencia (viscosidad) han cambiado en el tiempo porque esto puede alterar la lectura del índice de refracción.
- Para obtener un mejor ajuste lineal se recomienda tomar muchos datos con el fin de minimizar el error al momento de descartar los datos que se alejen de la línea de ajuste.

7. Referencias Bibliográficas.

Calvo, C. J. (2014). *PINTURAS Y BARNICES. Tecnología básica*. Madrid: Diaz de Santos.

Fuentes, A. X., Castiñeiras, L. M., Queraltó, & J.M, C. (1998). *Bioquímica Clínica y Patología Molecular* (2 ed., Vol. I). Barcelona: Reverté S.A.

Álzate, R. (2010). Métodos de Análisis: Contenido de sólidos – MA 057/058. Medellín: Interquim S.A

Gibbs, H., & Pérez, G. (2014). ¿Cómo estimar la concentración de azúcar en gaseosas? Una introducción a la refractometría. *Eureka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias*, 11(2), 254 - 262. Obtenido de: <https://www.redalyc.org/pdf/920/92030461010.pdf>

Hernández, V., Ramírez, M., & García, A. (16 de enero de 2020). *UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO. Facultad de Estudios superiores cuautitlán*. Obtenido de Determinación del índice de refracción de líquidos: <https://www.rua.unam.mx/portal/Descargas/index/70589>

Herrea, C., Bolaños, V. N., & Lutz, C. G. (2003). *Química de alimentos. Manual de laboratorio* (1 ed.). Costa Rica: Universidad de Costa Rica.

Lora, A., & Alvarez, M. (29 de noviembre de 2010). *Urea Formaldehído*. Obtenido de Una fuente principal de resinas: http://ureaformaldehido.blogspot.com/?_sm_au_=-iqMRtN5NVvD6lMlsBQvGvK7jj80tt

Net Interlab, S. (3 de octubre de 2019). *¿Qué es un refractometro y para qué sirve?* Obtenido de <https://net-interlab.es/refractometro/>

Nutsch, W. (2005). *Tecnología de la madera y el mueble*. Barcelona: Reverté, S.A.

Rodríguez, S. (2012). Validación de un método analítico para la determinación de boro en muestras foliares de Citrus Reticulata. *Revista Tumbaga* (7), 55-71.

Skoog, D. A., & West, D. (2015). *Fundamentos de química analítica* (9 ed.). México: Cengage Learning.

Sonawane, S., Setty, P. Y., & Sapavatu, S. N. (2015). *Chemical and Bioprocess Engineering*. Canada: Apple Academic Press.

Vinasco, I. (2012). *Estudio de Repetibilidad y Reproducibilidad R&R*. Cali. Obtenido de www.cicalidad.com/articulos/PAPER_R&R.pdf

Automotive Industry Action Group (AIAG) (2010). *Measurement Systems Analysis Reference Manual, 4th edition*. Chrysler, Ford, General Motors Supplier Quality Requirements Task Force

Minitab. (2019). *El blog de Minitab*. Recuperado el 30 de enero de 2021, de Análisis de Regresión: ¿Cómo Puedo Interpretar el R-cuadrado y Evaluar la Bondad de Ajuste?: <https://blog.minitab.com/es/analisis-de-regresion-como-puedo-interpretar-el-r-cuadrado-y-evaluar-la-bondad-de-ajuste>

Triola, M. (2018). *Estadística* (12A ed.). Ciudad de México: Pearson.