



Universidad de San Carlos de Guatemala
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química

**VALIDACIÓN DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) COMO
MÉTODO ALTERNATIVO PARA LA DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE
DE HUMEDAD EN LA SAL YODADA Y ALMIDÓN DE MAÍZ**

Astrid Alejandra Arévalo Hernández

Asesorado por el Ing. Jorge Emilio Godínez Lemus

Guatemala, agosto de 2020

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**VALIDACIÓN DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) COMO
MÉTODO ALTERNATIVO PARA LA DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE
DE HUMEDAD EN LA SAL YODADA Y ALMIDÓN DE MAÍZ**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA
POR

ASTRID ALEJANDRA ARÉVALO HERNÁNDEZ
ASESORADO POR EL ING. JORGE EMILIO GODÍNEZ LEMUS

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

GUATEMALA, AGOSTO DE 2020

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

| | |
|------------|---------------------------------------|
| DECANA | Inga. Aurelia Anabela Cordova Estrada |
| VOCAL I | Ing. José Francisco Gómez Rivera |
| VOCAL II | Ing. Mario Renato Escobedo Martínez |
| VOCAL III | Ing. José Milton de León Bran |
| VOCAL IV | Br. Christian Moisés de la Cruz Leal |
| VOCAL V | Br. Kevin Armando Cruz Lorente |
| SECRETARIO | Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez |

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

| | |
|------------|---------------------------------------|
| DECANA | Inga. Aurelia Anabela Cordova Estrada |
| EXAMINADOR | Ing. César Alfonso García Guerra |
| EXAMINADOR | Ing. Adolfo Narciso Gramajo Antonio |
| EXAMINADOR | Ing. Manuel Gilberto Galván Estrada |
| SECRETARIO | Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez |

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

En cumplimiento con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

VALIDACIÓN DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) COMO MÉTODO ALTERNATIVO PARA LA DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE HUMEDAD EN LA SAL YODADA Y ALMIDÓN DE MAÍZ

Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química, con fecha 29 de octubre de 2018.

Astrid Alejandra Arévalo Hernández

Guatemala octubre de 2019

Ingeniero
Williams Guillermo Álvarez Mejía
Director de Escuela Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Universidad de San Carlos de Guatemala
Presente.

Ingeniero Álvarez:

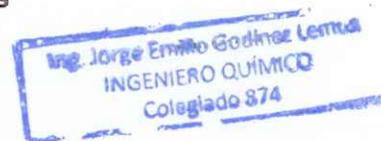
Por medio de la presente hago constar que he recibido y revisado el trabajo de graduación titulado: **"VALIDACIÓN DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) COMO MÉTODO ALTERNATIVO PARA LA DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE HUMEDAD EN LA SAL YODADA Y ALMIDÓN DE MAÍZ"**, de la estudiante de ingeniería química **Astrid Alejandra Arévalo Hernández**, quien se identifica con carne **201404036** y DPI **3478 376460301**.

Con lo que me permito decir que el trabajo en mención cumple con los requisitos para dar mi aprobación. Sin otro particular me suscribo de usted.

Atentamente,



Jorge Emilio Godínez Lemus
Ingeniero Químico
Colegiado No. 874
Asesor.





Guatemala, 24 de julio de 2020.
Ref. EIQ.174.2020

Aprobación del informe final del trabajo de graduación

Ingeniera
Aurelia Anabela Cordova Estrada
Decana
Facultad de Ingeniería
Universidad de San Carlos de Guatemala

Revisado el INFORME FINAL DEL TRABAJO DE GRADUACIÓN (TESIS), DENOMINADO **VALIDACIÓN DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) COMO MÉTODO ALTERNATIVO PARA LA DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE HUMEDAD EN LA SAL YODADA Y ALMIDÓN DE MAÍZ.** del(la) estudiante Astrid Alejandra Arévalo Hernández, se conceptúa que el documento presentado, reúne todas las condiciones de calidad en materia administrativa y académica (rigor, pertinencia, secuencia y coherencia metodológica), por lo tanto, se procede a la autorización del mismo, para que el(la) estudiante pueda optar al título de Ingeniería Química.

"Id y Enseñad a Todos"

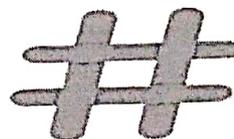
Ing. Williams G. Alvarez Mejía; M.I.Q., M.
DIRECTOR
Escuela de Ingeniería Química



Cc. Archivo
WGAM/wgam



Formando Ingenieros Químicos en Guatemala desde 1939



**NO SALGAS
QUÉDATE EN
CASA**



Guatemala, 29 de octubre de 2018.
Ref. EIQ.TG-DI.059.2018.

Ingeniero
Carlos Salvador Wong Davi
DIRECTOR
Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería

Estimado Ingeniero Wong:

Como consta en el Registro de Evaluación del diseño de investigación **EIQ-REG-TG-002**, correlativo **051-2018**, le informo que reunidos los Miembros de la Terna nombrada por la Escuela de Ingeniería Química, se practicó la revisión del:

**DISEÑO DE INVESTIGACIÓN DE TRABAJO DE GRADUACIÓN
-Modalidad Seminario de Investigación-**

Solicitado por la estudiante universitaria: **Astrid Alejandra Arévalo Hernández**.
Identificada con número de carné: **3478 37646 0301**.
Identificada con registro académico: **2014-04036**.
Previo a optar al título de **INGENIERA QUÍMICA**.

Siguiendo los procedimientos de revisión interna de la Escuela de Ingeniería Química, los Miembros de la Terna han procedido a **APROBARLO** con el siguiente título:

**VALIDACIÓN DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) COMO MÉTODO
ALTERNATIVO PARA LA DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE
HUMEDAD EN LA SAL YODADA Y ALMIDÓN DE MAÍZ**

El Trabajo de Graduación es asesorado por el Ingeniero Químico: **Jorge Emilio Godínez Lemus**.

Se autoriza al estudiante, proceder con la fase de ejecución del proyecto de investigación, del trabajo de graduación de acuerdo al cronograma aprobado.

"ID Y ENSEÑAD A TODOS"



Inga. Marlene Susana Arrechea Alvarado
COORDINADORA DE TERNA
Tribunal de Revisión
Trabajo de Graduación



C.c.: archivo

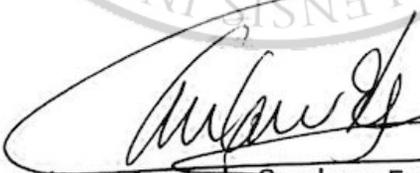




DTG. 178.2020.

La Decana de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Civil, al Trabajo de Graduación titulado: **VALIDACIÓN DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) COMO MÉTODO ALTERNATIVO PARA LA DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE HUMEDAD EN LA SAL YODADA Y ALMIDÓN DE MAÍZ**, presentado por la estudiante universitaria: **Astrid Alejandra Arévalo Hernández**, y después de haber culminado las revisiones previas bajo la responsabilidad de las instancias correspondientes, autoriza la impresión del mismo.

IMPRÍMASE:



Inga. Anabela Cordova Estrada
Decana

Guatemala, agosto de 2020

AACE/asga

ACTO QUE DEDICO A:

Mis padres

Cristhy Hernández Silva y Walter Arévalo Ramírez, por su compañía, amor, ejemplo y esfuerzo brindado a lo largo de mi vida, por hacer de mí una mujer de bien y darme las herramientas necesarias para luchar por mí misma.

Mis hermanos

Andrea y Cristian Arévalo, por compartir cada uno de mis triunfos, haciéndolos memorables y divertidos.

Mi abuela

Berta Lidia Silva Zambrano, por su ejemplo, apoyo y cariño brindado, por ayudar a superarme cada día y por cada consejo dado a lo largo de mi vida.

AGRADECIMIENTOS A:

**Universidad de San
Carlos de Guatemala**

Por formarme como profesional, contribuir a mis conocimientos y experiencias, y por el orgullo de pertenecer a tan maravillosa y espléndida casa de estudios.

Facultad de Ingeniería

Por forjarme y desarrollar en mí las habilidades científicas y técnicas, que me permitieron obtener el título de ingeniera química.

Mi mamá

Cristhy Hernández, por tu apoyo incondicional, por cada lección que me enseñaste, por ser mi guía, mi pilar y mi mejor amiga. Gracias mami por hacer de mí una mujer de bien, por estar cuando más te necesité y por compartir conmigo cada momento en mi formación profesional. Gracias por tus consejos, tus sacrificios, tu amor y tu compañía.

Mi mejor amigo

Alex Ajuchán, por su compañía, apoyo, cariño y amor brindado a lo largo de todos estos años; por estar en cada resbalón y en cada triunfo y hacerlos agradables y fáciles de sobrellevar.

Mis amigos

Por su apoyo, compañía y cariño durante mi formación profesional, por hacer de la universidad una experiencia única y memorable.

**Ing. Jorge Emilio
Godínez Lemus**

Por su apoyo durante la elaboración de mi trabajo de graduación.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|------|
| ÍNDICE DE ILUSTRACIONES..... | V |
| LISTA DE SÍMBOLOS | VII |
| GLOSARIO | IX |
| RESUMEN..... | XIII |
| OBJETIVOS..... | XV |
| HIPÓTESIS..... | XVII |
| INTRODUCCIÓN | XIX |
| | |
| 1. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA..... | 1 |
| 1.1. Definición..... | 1 |
| 1.2. Delimitación | 1 |
| 1.3. Preguntas de investigación..... | 1 |
| | |
| 2. JUSTIFICACIÓN | 3 |
| | |
| 3. MARCO TEÓRICO..... | 5 |
| 3.1. Secado de productos sólidos..... | 5 |
| 3.2. Métodos para determinar el contenido de humedad en productos sólidos..... | 6 |
| 3.2.1. Secado en horno (método de referencia) | 6 |
| 3.2.2. Secado por termogravimetría (método alternativo por analizador halógeno de humedad) | 8 |
| 3.3. Comparación entre ambos métodos..... | 13 |
| 3.4. Pasos para el desarrollo, implementación, calibración y validación de métodos fisicoquímicos alternativos | 14 |

| | | |
|------|--|----|
| 5.3. | Incertidumbre de medición | 54 |
| 5.4. | Aptitud del método para el propósito | 54 |
| 6. | ANÁLISIS DE RESULTADOS | 57 |
| | CONCLUSIONES | 63 |
| | RECOMENDACIONES | 65 |
| | BIBLIOGRAFÍA | 67 |
| | APÉNDICES | 73 |
| | ANEXO | 97 |

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

| | | |
|-----|---|----|
| 1. | Termograma..... | 9 |
| 2. | Analizador halógeno de humedad..... | 10 |
| 3. | Relación entre el peso de la muestra y el criterio de desconexión..... | 12 |
| 4. | Diagrama distribución de <i>t Student</i> | 39 |
| 5. | Página inicial del programa ESTER QSTAT.NET | 41 |
| 6. | Sección de parámetros estadísticos según ESTER QSTAT.NET | 42 |
| 7. | Descripción del parámetro de Veracidad, según ESTER QSTAT.NET | 43 |
| 8. | Ingreso de datos para el parámetro de precisión en ESTER QSTAT.NET | 44 |
| 9. | Ingreso de dato para el parámetro de Incerteza en ESTER QSTAT.NET | 45 |
| 10. | Gráfica de análisis de diferencias, almidón de maíz | 48 |
| 11. | Gráfica de análisis de diferencias, sal yodada | 49 |
| 12. | Gráfica de alternativo versus referencia para el almidón de maíz..... | 50 |
| 13. | Gráfica de residuales, almidón de maíz | 51 |
| 14. | Gráfica de alternativo versus referencia para sal yodada | 52 |
| 15. | Gráfica de residuales, sal yodada | 53 |

TABLAS

| | | |
|-------|---|----|
| I. | Comparación del secado en horno y el método de analizador halógeno de humedad para la determinación del contenido de humedad en una muestra | 14 |
| II. | Parámetros estadísticos: veracidad | 26 |
| III. | Pasos para verificar la precisión del método | 27 |
| IV. | Variables del experimento | 33 |
| V. | Arreglo rectangular para unidades experimentales..... | 38 |
| VI. | Rango relativo de concentración..... | 47 |
| VII. | Sesgo sistemático..... | 47 |
| VIII. | Sesgo proporcional | 49 |
| IX. | Repetibilidad y reproducibilidad intermedia | 53 |
| X. | Incertidumbre de medición..... | 54 |
| XI. | Capacidad del método | 54 |
| XII. | Características de desempeño del almidón de maíz | 54 |
| XIII. | Características de desempeño de la sal yodada | 55 |

LISTA DE SÍMBOLOS

| Símbolo | Significado |
|---------------|---|
| TGA | Análisis termogravimétrico |
| C_m | Coeficiente de aptitud |
| R^2 | Coeficiente de determinación |
| CV | Coeficiente de variación |
| SD | Desviación estándar |
| k | Factor de cobertura |
| $^{\circ}C$ | Grados Celsius (temperatura) |
| g | Gramos |
| Ha | Hipótesis alternativa |
| Ho | Hipótesis nula bajo prueba |
| h | Humedad |
| U | Incertidumbre expandida |
| u | Incertidumbre típica |
| LEI | Límite de especificación inferior |
| LES | Límite de especificación superior |
| Sh | Método de secado en horno |
| n | Número de valores obtenidos por el método |
| t_c | Parámetro estadístico t Student |
| $M_{Inicial}$ | Peso inicial |
| M_{Seca} | Peso seco, peso final |
| % | Porcentaje |
| R | Rango |
| r | Repetibilidad |

| | |
|-----------|---|
| R_i | Reproducibilidad |
| S | Sesgo |
| T | Temperatura |
| t | Tiempo |
| t_{cal} | Valor calculado de la prueba t Student |
| Max_r | Valor máximo de referencia |
| X | Valor medio de los resultados |
| Min_r | Valor mínimo de referencia |
| TT | Valor objetivo de medición |
| X_r | Valor obtenido por método de referencia |
| μ | Valor promedio |

GLOSARIO

| | |
|----------------------------------|---|
| Coefficiente de variación | Desviación estándar dividida por la media. |
| Desviación estándar | Promedio de lejanía de los valores obtenidos respecto del promedio. |
| Evidencia objetiva | Es toda aquella información que puede demostrar su veracidad mediante hechos, observaciones, mediciones, ensayos, entre otros. Debe ser replicable. |
| Humedad | La humedad de los materiales incluye todas aquellas sustancias que se volatilizan cuando se calientan y hacen que la muestra pierda peso, lo cual incluye la evaporación de disolventes orgánicos, alcohol, aceites y componentes aromáticos. |
| Incertidumbre expandida | Incertidumbre de medida producto de una incertidumbre típica combinada y un factor mayor que uno. |
| Incertidumbre de medición | Parámetro que caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a un mensurando, a partir de la información que se utiliza. |

| | |
|-----------------------------|--|
| Incertidumbre típica | Incertidumbre de medida expresada como una desviación típica. |
| Matriz | Sustancia compuesta que puede o no contener al analito de interés. |
| Merma | Disminución o reducción de la masa del analito. |
| Método alternativo | Puede ser un método de referencia o un método sustituto, el cual debe demostrar el desempeño equivalente. |
| Método de referencia | Es un método que actualmente se utiliza de manera rutinaria en el laboratorio. Tiene por objeto proporcionar un valor de referencia aceptado para la propiedad medida. Por lo general dará resultados con una menor incertidumbre que el método candidato. |
| Plan de validación | Documento tipo protocolo en el cual se definen las pruebas o parámetros de validación necesarios y el diseño experimental que será desarrollado con base los requerimientos del método. |
| Precisión de medida | Proximidad entre los valores medidos obtenidos en mediciones repetidas de un mismo objeto, o de objetos similares, bajo condiciones especificadas. |

| | |
|----------------------------------|---|
| Repetibilidad | Precisión de medida bajo un conjunto de condiciones que incluye el mismo procedimiento de medida, los mismos operadores, el mismo sistema de medida, las mismas condiciones de operación y el mismo lugar, así como mediciones repetidas del mismo objeto o de un objeto similar en un periodo corto de tiempo. |
| Reproducibilidad | Precisión de medida dentro de un conjunto de condiciones que incluye diferentes lugares, operadores, sistemas de medida y mediciones repetidas de los mismos objetos u objetos similares. |
| Requerimientos del método | Características del método que son esenciales para aplicarlo con el fin previsto. Cuando no están establecidas por el cliente o usuario, debe definir las el responsable del ensayo de manera confiable y científica. |
| Sesgo | Valor estimado de un error sistemático. |
| Termogravimetría | Es la determinación, por medio de una termobalanza, del cambio de peso de una muestra a temperaturas altas o durante un incremento gradual de temperatura. |
| Validación | Proceso mediante el cual se definen los requisitos que aseguran que un método de ensayo cumple con |

las capacidades de funcionalidad requerida, bajo ciertas consideraciones.

Valor medio (media) También conocido como media aritmética o promedio, es la cantidad total de la muestra o medida distribuida a partes iguales entre cada observación.

RESUMEN

A continuación, se presenta la información base y la metodología experimental para la validación del análisis termogravimétrico (TGA) como método alternativo para determinar el porcentaje de humedad. Se emplea un analizador halógeno de humedad y, como método de referencia, el método de secado en horno. Se emplean como materias primas por validar, la sal yodada y el almidón de maíz. En el método de referencia se introduce una muestra al horno en duplicado de aproximadamente 2 gramos, a 102 °C. Se deja secar por 4 horas, para posteriormente determinar la merma de peso.

En el método alternativo se colocan aproximadamente 2 gramos de la misma muestra en duplicado a 105 °C. La muestra se seca durante 3 minutos para la sal yodada y 5 minutos para el almidón de maíz; posteriormente se obtiene el peso final de la misma. A través de la determinación gravimétrica de la pérdida de masa se conoce la humedad contenida en las muestras, empleando ambos métodos. Los resultados obtenidos por el analizador halógeno se emplean para determinar la veracidad del método, la precisión en términos de repetibilidad y reproducibilidad intermedia; la incertidumbre de medición, típica y expandida, y la capacidad del método. Al analizar estadísticamente los resultados de ambos métodos se comprueba la hipótesis de que los resultados obtenidos por el TGA no son significativamente diferentes a los obtenidos por el método de secado en horno, con un 95 % de confianza.

Además, se obtiene una precisión menor e incertidumbre mayor para el almidón de maíz, de 0,247 y 0,960, respectivamente, que para la sal yodada, de 0 y 0,018, respectivamente. Por medio del análisis de los resultados

mencionados se concluye que el método TGA con un analizador halógeno de humedad es apto y cumple con las características de desempeño solamente para la sal yodada, con un coeficiente de aptitud de 28,33 y no para el almidón de maíz, cuyo coeficiente de aptitud es de 0,94.

OBJETIVOS

General

Validar el uso del análisis termogravimétrico como método alternativo para la determinación del porcentaje de humedad en sal yodada y almidón de maíz, por medio de la determinación de la reproducibilidad, repetibilidad, incertidumbre de medición y la capacidad del método.

Específicos

1. Determinar la reproducibilidad y repetibilidad del análisis termogravimétrico para la determinación del porcentaje de humedad en sal yodada.
2. Estimar la incertidumbre de medición en el método de análisis termogravimétrico para la determinación del porcentaje de humedad en sal yodada.
3. Establecer la capacidad del método de análisis termogravimétrico para la determinación del porcentaje de humedad en sal yodada.
4. Determinar la reproducibilidad y repetibilidad del análisis termogravimétrico para la determinación del porcentaje de humedad en almidón de maíz.

5. Estimar la incertidumbre de medición en el método de análisis termogravimétrico para la determinación del porcentaje de humedad en almidón de maíz.

6. Establecer la capacidad del método de análisis termogravimétrico para la determinación del porcentaje de humedad en almidón de maíz.

HIPÓTESIS

Los resultados obtenidos para el porcentaje de humedad en sal yodada determinado por el analizador halógeno de humedad no son significativamente diferentes a los obtenidos por el método de secado en horno.

- Hipótesis nula:

Con un nivel de confianza del 95 % se puede asegurar que no existe diferencia significativa entre los valores medios del porcentaje de humedad determinado para la sal yodada al variar el método de secado.

$$\mu_{TGA} = \mu_{Sh}$$

- Hipótesis alternativa:

Con un nivel de confianza del 95 % se puede asegurar que existe diferencia significativa entre los valores medios del porcentaje de humedad determinado para la sal yodada al variar el método de secado.

$$\mu_{TGA} \neq \mu_{Sh}$$

Los resultados obtenidos para el porcentaje de humedad en almidón de maíz determinado por el analizador halógeno de humedad no son significativamente diferentes a los obtenidos por el método de secado en horno.

- Hipótesis nula H_0 :

Con un nivel de confianza del 95 % se puede asegurar que no existe diferencia significativa entre los valores medios del porcentaje de humedad determinado para el almidón de maíz al variar el método de secado.

$$\mu_{TGA} = \mu_{Sh}$$

- Hipótesis alternativa H_a :

Con un nivel de confianza del 95 % se puede asegurar que existe diferencia significativa entre los valores medios del porcentaje de humedad determinado para el almidón de maíz al variar el método de secado.

$$\mu_{TGA} \neq \mu_{Sh}$$

INTRODUCCIÓN

El contenido de humedad es un parámetro de calidad clave en las industrias de alimentos. Este determina la calidad y el costo de las materias primas, afecta la procesabilidad, la facilidad de uso e influye en la apariencia, textura y sabor de las mismas; es uno de los principales aspectos que afectan la medida de su deterioro y su vida útil. La humedad contenida en las materias primas con frecuencia influye en el margen financiero de los productos terminados, por lo que es de vital importancia conocer la cantidad de agua contenida en un alimento para reducir los riesgos que esta produce.

El monitoreo de humedad debe realizarse de manera rápida y confiable para que no afecte el proceso de producción. Se efectúa para establecer las condiciones reales a las cuales el producto ofrecido por la empresa es inocuo para los consumidores, además de conocer el contenido de humedad óptimo para obtener los mejores resultados de procesamiento posibles y así maximizar la calidad de las materias primas.

Una forma rápida y precisa para la determinación de humedad es el análisis termogravimétrico con un analizador halógeno de humedad. Consiste en el registro de peso de una muestra en forma continua en función de la temperatura o del tiempo en el que la muestra es sometida a un programa de temperaturas controladas en una atmósfera controlada.

En el analizador halógeno de humedad, la muestra se pesa y se calienta con un radiador infrarrojo, llamado lámpara halógena. La merma de peso se registra continuamente. El secado finaliza una vez que se alcanza un criterio

definido. El contenido de humedad se calcula automáticamente a partir de la diferencia de peso en la muestra. Se logra resultados comparables a los obtenidos por el método de secado en horno en tan solo minutos, lo cual hace que la eficiencia del análisis sea mayor.

Debido a que las nuevas tecnologías para el análisis de materias primas reducen el tiempo necesario de trabajo y sustituyen a los métodos de referencia, las fábricas de alimentos se ven en la necesidad de asegurar que dichas alternativas proporcionen resultados confiables y optimicen el tiempo y los recursos disponibles. Esto se logra a través de una validación y verificación del desempeño y empleo de los métodos. Se emplea como base normas internacionales impuestas por organizaciones o instituciones, como la norma ISO/IEC 17025, en la cual se plantean los requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.

Para la validación se propone dos enfoques que comparen el método de referencia y el método alternativo. Estos son el enfoque basado en los requisitos específicos del análisis, en el que verifica el cumplimiento de los mismos, establecidos por el método de referencia por parte del analizador halógeno de humedad. El otro es el enfoque basado en el análisis estadístico de los datos obtenidos, con el fin de determinar la veracidad, la precisión y la incertidumbre de medición obtenida por el analizador halógeno de humedad, además de analizar la capacidad del método para establecer la aptitud del mismo. Todo esto aportará la información requerida para establecer que dicho analizador es apto para la determinación del porcentaje de humedad contenida en materia prima empleada para la fabricación de alimentos deshidratados

1. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

1.1. Definición

Existe una falta de evidencia objetiva que compruebe que el analizador halógeno de humedad empleado para la determinación del porcentaje de humedad en materia prima utilizada para la fabricación de alimentos deshidratados, satisface los requisitos especificados por el método de secado en horno y que demuestre que es adecuado y apto para el fin establecido (ISO/IEC 17025:2005).

1.2. Delimitación

Para la validación del analizador halógeno de humedad empleado para la determinación del porcentaje de humedad en materia prima se utilizará como matrices por validar, sal yodada y almidón de maíz. Se medirá la merma de peso de cada muestra durante el análisis para establecer, por medio de un análisis estadístico, si el método es apto o no para la determinación del porcentaje de humedad. Además, se comprobará que los resultados obtenidos por el analizador halógeno de humedad no son significativamente diferentes a los obtenidos por el método de secado en horno.

1.3. Preguntas de investigación

La pregunta general es la siguiente: ¿Cómo se puede validar el uso del analizador halógeno de humedad como método alternativo para la determinación del porcentaje de humedad en sal yodada y almidón de maíz?

Las preguntas específicas son:

- ¿Cuál es la repetibilidad y reproducibilidad del analizador halógeno de humedad para la determinación del porcentaje de humedad en sal yodada?
- ¿Cuál es la incertidumbre de medición en el método del analizador halógeno de humedad para la determinación del porcentaje de humedad en sal yodada?
- El método del analizador halógeno de humedad, ¿es apto para determinar el porcentaje de humedad en sal yodada?
- ¿Cuál es la repetibilidad y reproducibilidad del analizador halógeno de humedad para la determinación del porcentaje de humedad en almidón de maíz?
- ¿Cuál es la incertidumbre de medición en el método del analizador halógeno de humedad para la determinación del porcentaje de humedad en almidón de maíz?
- El método del analizador halógeno de humedad, ¿es apto para determinar el porcentaje de humedad en almidón de maíz.

2. JUSTIFICACIÓN

Toda fábrica de alimentos tiene la responsabilidad de brindar confianza en sus análisis de calidad en materia prima, producto intermedio y producto terminado. Debe demostrar la adecuación en el uso de cada uno de estos y contar con conocimientos sólidos y experiencia en los detalles prácticos para llevarlos a cabo. Por esto, antes de implementar el uso del analizador halógeno de humedad se debe asegurar que este método cumpla con las especificaciones requeridas, que su grado de funcionabilidad sea comparable con el método de uso actual; que los resultados obtenidos sean confiables, que optimicen el tiempo y recursos disponibles y que sea apto y adecuado para la determinación cuantitativa del porcentaje de humedad en materia prima.

Con el propósito de confirmar que el analizador halógeno de humedad es lo suficientemente fiable para que cualquier decisión basada en él pueda ser tomada con confianza, se requiere validar el desempeño de dicho análisis, con base en las especificaciones establecidas por el método de secado en horno. De esta manera, asegurar la vida útil de los alimentos, proveer productos de alta calidad e inocuos que puedan competir con productos de otras marcas y, sobre todo, mantener la confianza de los consumidores en los productos ofrecidos.

El empleo del analizador halógeno de humedad como un método alternativo para la determinación de humedad en materia prima se debe a que el método de referencia (secado en horno) requiere de un tiempo considerable para la obtención de los resultados. Esto hace que los gastos por análisis sean altos en comparación con los del analizador halógeno de humedad, lo cual da

como resultado una menor utilidad de la que se podría lograr. Este método tiene muchos pasos manuales durante el proceso, lo cual incrementa los errores durante la medición y requiere de personal especializado para realizar el análisis; por tanto, no puede ser empleado en líneas de producción sin dicho personal. Por otro lado, el analizador halógeno de humedad es más fácil de usar, da resultados directos sin cálculos en una fracción de tiempo; puede ser utilizado con confianza tanto en el área de laboratorio como en las líneas de producción sin requerir de personal especializado.

El fin de la validación y verificación es demostrar que el método mencionado es el adecuado para lo que se propone utilizar, y que cumple con las especificaciones requeridas.

Cuando una fábrica de alimentos emplea métodos de análisis validados y verificados, tanto en materia prima como en producto terminado, demuestra que los criterios de desempeño son satisfechos por el laboratorio y adecuados para el mismo. Esto beneficia a la fábrica, ya que aumenta la confianza entre el consumidor y la empresa al confirmar que se ofrece un producto que cumple con las especificaciones establecidas, que mantendrá sus propiedades organolépticas y será inocuo a lo largo de su vida útil, lo que contribuye a la compra de los mismos. Si la empresa rige la validación del análisis bajo una norma internacional, sus productos pueden ser vendidos tanto nacional como internacionalmente.¹

Debido a la gran variedad de la materia prima empleada en los distintos productos elaborados en la fábrica de alimentos deshidratados, se establece que dicha validación se hará únicamente con sal yodada y almidón de maíz. Ambos son compuestos constituyentes de todas las recetas de los productos elaborados en esta fábrica de alimentos.

¹ ISO/IEC 17025-2005, International Organization for Standardization. *Requisitos Generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración, segunda edición.* <http://>

3. MARCO TEÓRICO

3.1. Secado de productos sólidos

“El secado es la vaporización y eliminación de agua u otros líquidos de una solución, suspensión u otra mezcla sólido-líquido para formar un sólido seco. Es un proceso que implica la transferencia simultánea de calor y masa, acompañado de transformaciones físico-químicas”.²

“El secado ocurre como resultado de la vaporización del agua contenida en la materia prima húmeda al suministrar calor. Su finalidad es prolongar la vida útil de los alimentos al reducir su actividad en el agua”.³ Los microorganismos que causan descomposición y deterioro en los alimentos y muchas de las enzimas que promueven cambios indeseados en la composición química de los alimentos no pueden crecer, multiplicarse o funcionar en ausencia de contenido de agua.

“El ajuste y control de los niveles de humedad en materiales sólidos mediante el secado es un proceso crítico en la fabricación de muchos tipos de productos químicos y alimenticios”.⁴ La efectividad de los procesos de secado puede tener un gran impacto en la calidad del producto y la eficiencia del proceso.

² PARIKH, Dilip. *Solids Drying Basics and applications. Chemical Engineering essentials for the CPI professional.* <https://www.chemengonline.com/solids-drying-basics-and-applications/?printmode=1>.

³ AGUILAR, Jessica. *Métodos de conservación de alimentos.* p. 58.

⁴ PARIKH, Dilip. *Solids Drying Basics and applications. Chemical Engineering essentials for the CPI professional.* <https://www.chemengonline.com/solids-drying-basics-and-applications/?printmode=1>.

3.2. Métodos para determinar el contenido de humedad en productos sólidos

A continuación, se describen los métodos para determinar el contenido de humedad en productos sólidos.

3.2.1. Secado en horno (método de referencia)

El método de secado en horno se emplea para determinar el contenido de humedad presente en un material por medio de la aplicación de calor, al secar una muestra de masa constante a una temperatura específica. En este método la muestra se calienta bajo condiciones específicas; la merma de peso es empleada para calcular el contenido de humedad en la muestra. La cantidad de humedad determinada depende significativamente del tipo de horno usado, de las condiciones dentro del mismo, y del tiempo y la temperatura bajo las cuales se realiza el proceso de secado.

El método es simple y de fácil aplicación. Muchos hornos permiten el análisis simultáneo de grandes cantidades de muestras y el tiempo requerido para la realización del análisis puede ser desde unos pocos minutos hasta más de 24 horas.⁵

El contenido de humedad se determina al medir la masa de un alimento antes ($M_{Inicial}$) y después (M_{Seca}) de que el agua se elimine por evaporación:

$$\% h = \frac{M_{Inicial} - M_{Seca}}{M_{Inicial}} * 100 \quad \text{[Ecuación 1]}$$

Cualquier método de horno empleado para la evaporación de la humedad tiene como fundamento el hecho de que el punto de ebullición del agua es de 100 °C, el cual es más bajo que los otros componentes principales dentro de los alimentos como, por ejemplo, lípidos, proteínas, carbohidratos y minerales. El tamaño de partícula, la distribución de las partículas y el área superficial durante el secado influyen en la velocidad y la eficiencia de la eliminación de humedad.⁶

Para obtener una medición precisa del contenido de humedad o de los sólidos totales de un alimento utilizando métodos de evaporación, es necesario eliminar

⁵ BRADLEY, Robert. *Chapter 6: Moisture and total solids analysis*. p. 32.

⁶ *Ibíd.*

todas las moléculas de agua presentes en el alimento, sin cambiar la masa de la matriz de alimentos. Esto es a menudo extremadamente difícil de lograr en la práctica, porque las altas temperaturas o los largos tiempos requeridos para eliminar todas las moléculas de agua conducirían a cambios en la masa de la matriz alimenticia; por ejemplo, debido a la volatilización o cambios químicos de algunos componentes. Por esta razón, las condiciones de secado utilizadas en los métodos de evaporación suelen estandarizarse en términos de temperatura y tiempo para obtener resultados que sean lo más exactos y reproducibles posible. El uso de un método estándar de preparación y análisis de muestras ayuda a minimizar las variaciones de muestra a muestra dentro y entre los laboratorios.⁷

Las dos ventajas importantes de los hornos de secado en el análisis de humedad son el gran rendimiento de la muestra y la flexibilidad cuando se trata de tamaños de muestra. Sin embargo, el manejo de este método es muy laborioso y tiene riesgos potenciales de error cuando se realiza manualmente, como por ejemplo, mezclar las muestras, errores al calcular el contenido de humedad y al documentar los resultados.⁸

Durante la aplicación del método de secado en horno, según ISO 5537-2004, se debe tomar en cuenta las siguientes consideraciones:

- Horno
 - Mantener abiertos los agujeros de ventilación ubicados en la parte posterior del horno.
 - Debe tener una buena ventilación (convección natural), mas no se debe tener aire de ventilación forzada.
 - Ajustar la temperatura del horno a la temperatura de trabajo ± 1 °C. Dicha temperatura será verificada por medio de un termómetro digital calibrado.
 - No secar al mismo tiempo matrices diferentes.
 - Colocar, como máximo, dos bandejas de separación en cada horno.
- Desecadores
 - Engrasar el vidrio de sellado con una capa suficiente y uniforme alrededor de la tapa.

⁷ ISO 5537-2004, International Organization for Standardization. *Dried milk: Determination of moisture content (Reference method)*. <https://www.sis.se/api/document/preview/904908/>.

⁸ Mettler Toledo. *Guide to moisture analysis, moisture determination with halogen moisture analyzer*. https://www.mt.com/dam/MT-NA/WeighMatter/Your_Guide_to_Moisture.pdf.

- Llenar hasta la mitad de altura el desecador, con gel de silicio.
- Regenerar el gel de silicio cuando sea necesario.
- Cápsulas
 - Deben estar limpias y secas.
 - Deben permanecer dentro del desecador hasta su uso.⁹

3.2.2. Secado por termogravimetría (método alternativo por analizador halógeno de humedad)

“El análisis termogravimétrico (TGA) es un análisis térmico en el que se registra continuamente la masa de una sustancia o material en función de la temperatura o del tiempo en el que la muestra es sometida a un programa de temperaturas controladas en una atmósfera controlada”.¹⁰ Este registro se representa gráficamente en un termograma o en una curva de descomposición térmica. En la figura 1 se muestra el cambio en la masa de un material en función del tiempo.

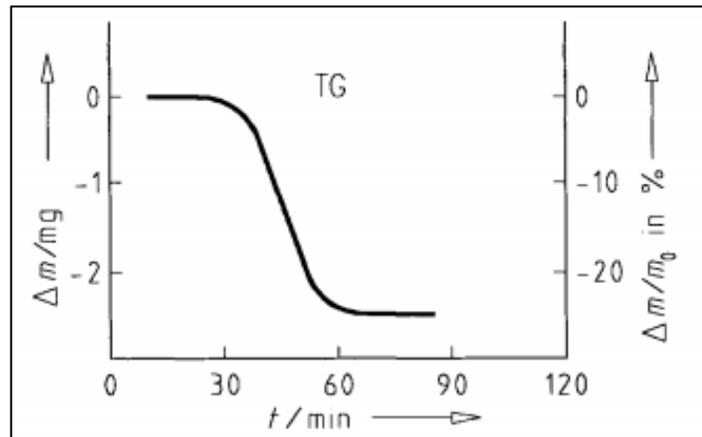
Este método también se denomina técnica de pérdida por secado, por lo que el cambio en la masa de la muestra se interpreta como una liberación de humedad. El secado finaliza al alcanzar un estado de equilibrio entre la presión de vapor de la muestra humedad y la del ambiente.¹¹

⁹ ISO 5537-2004, International Organization for Standardization. *Dried milk: Determination of moisture content (Reference method)*. <https://www.sis.se/api/document/preview/904908/>.

¹⁰ SKOOG, Douglas; HOLLER, James y CROUNCH, Stanley. *Principios de análisis instrumental*. p. 315.

¹¹ Mettler Toledo. *Guide to moisture analysis, moisture determination with halogen moisture analyzer*. https://www.mt.com/dam/MT-NA/WeighMatter/Your_Guide_to_Moisture.pdf.

Figura 1. Termograma



Fuente: BROWN, Michael. *Handbook of thermal analysis and calorimetry*. p. 43.

Los factores que afectan las determinaciones de humedad termogravimétricas, son:

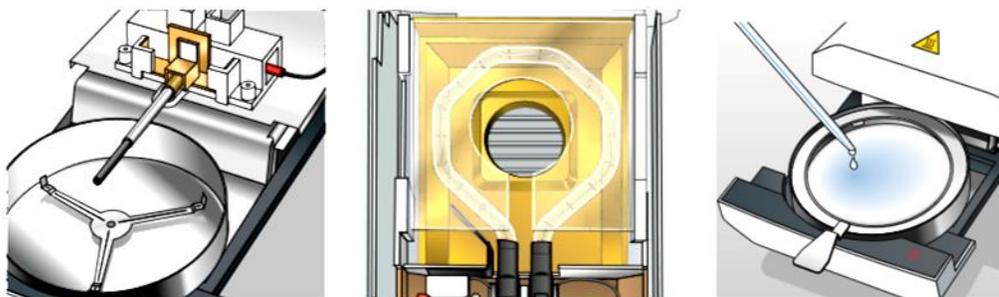
- Temperatura de secado
- Duración de secado
- Presión atmosférica
- Humedad ambiental

Los analizadores de humedad halógenos funcionan con base en el principio de medición termogravimétrica y son un avance en el secado por infrarrojos. Pueden alcanzar la temperatura requerida para el análisis rápidamente, lo que da como resultado una duración de medición corta comparada con los métodos convencionales. Además, el calor se distribuye de manera uniforme en la muestra.

Un analizador halógeno de humedad funciona de acuerdo al principio termogravimétrico. Se registra el peso inicial de la muestra; luego, un radiador halógeno lo seca mientras que una balanza integrada registra continuamente el peso de la muestra. Así se registra una pérdida total de peso, la cual se interpreta como el contenido de humedad.

Acerca del proceso de secado, a diferencia del horno tradicional en el que la muestra se calienta mediante convección y se seca durante un largo período, la muestra en un analizador halógeno de humedad absorbe la radiación infrarroja de la lámpara halógeno, se calienta rápidamente y con una excelente capacidad de control. En combinación con el reflector chapado en oro, se garantiza una distribución óptima y uniforme de la radiación térmica sobre toda la superficie de la muestra, lo cual es indispensable para lograr resultados repetibles. Para efectuar el análisis se debe asegurar que la muestra sea homogénea y de granulación uniforme. En este tipo de método, las características de absorción de la muestra influyen en la temperatura efectiva de la misma.¹²

Figura 2. **Analizador halógeno de humedad**



Fuente: TOLEDO, Mettler . *Guide to moisture analysis, moisture determination with halogen moisture analyzer*. https://www.mt.com/dam/MT-NA/WeighMatter/Your_Guide_to_Moisture.pdf.

Consulta: 3 de mayo de 2019.

Los parámetros que se debe considerar para el análisis son los siguientes:

- Programa de calefacción: se selecciona de acuerdo al tipo de muestra a analizar. Generalmente, se emplea la calefacción estándar. El calentamiento rápido se emplea para muestra con contenido de humedad mayor a 10 g/100 g.

¹² TOLEDO, Mettler. *Guide to moisture analysis, moisture determination with halogen moisture analyzer*. https://www.mt.com/dam/MT-NA/WeighMatter/Your_Guide_to_Moisture.pdf.

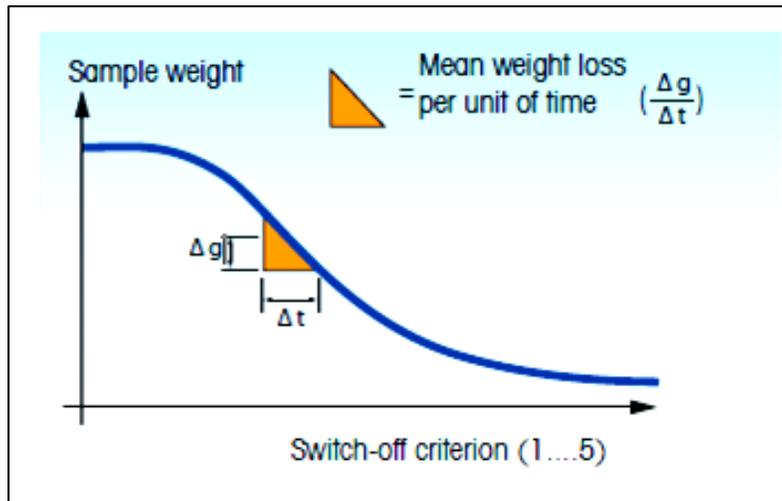
- Temperatura de secado: este es el parámetro más importante y debe fijarse para que permita obtener los mismos resultados que el método de referencia. La temperatura de secado varía según la muestra a analizar. Generalmente se inicia con la temperatura empleada por el método de referencia; si no se cuenta con ningún método de referencia, las muestras orgánicas o sensitivas se secan a temperaturas de 105 °C y las inorgánicas o no sensitivas, a 150 °C.

- Criterio de desconexión: este determina la velocidad y la precisión de los resultados. Se encuentra dividido en cinco niveles y sus extremos son los siguientes:
 - Criterio de desconexión bajo (1): obtiene resultados muy rápido, pero con baja precisión (1 mg/10 s).

 - Criterio de desconexión alta (5): proporciona resultados con una buena precisión, pero dentro de un tiempo más largo (1 mg/140 s).

Generalmente se emplea un criterio de desconexión entre el bajo y el alto; este es el de nivel 3 (1 mg/50 s) y proporciona un buen compromiso entre la precisión y el tiempo.

Figura 3. **Relación entre el peso de la muestra y el criterio de desconexión**



Fuente: TOLEDO, Mettler. *Guide to moisture analysis, moisture determination with halogen moisture analyzer*. https://www.mt.com/dam/MT-NA/WeighMatter/Your_Guide_to_Moisture.pdf.

Consulta: 3 de mayo de 2019.

El criterio de desconexión seleccionado influye directamente en el periodo y en la exactitud de la medición. Al seleccionar el criterio de desconexión se optimiza la duración del período de medición en función de la precisión requerida.

- Tiempo de análisis: el tiempo requerido para la realización del análisis se determina durante de la calibración del método para cada una de las muestras por analizar. Se establece según los resultados proporcionados por el método de referencia.

- Muestreo: la manera en la que las muestras son tomadas tiene impacto en la reproducibilidad de los resultados de medición. Se recomienda lo siguiente:
 - Que el volumen de la muestra sea representativo.
 - Que sea homogénea.
 - Que sea suficiente para efectuar el análisis.
 - Evitar la adición o sustracción de humedad de la muestra durante el muestreo.
 - Almacenarla en recipiente hermético.

- Manejo de la muestra: algunas requieren de ciertos cuidados, ya que pueden dañar a las personas o el instrumental empleado para el análisis. Se debe contar con la información de seguridad de cada muestra y nunca secar una de combustible o explosivos.

3.3. Comparación entre ambos métodos

A continuación, en la tabla I se muestra la comparación del secado en horno y el método de analizador halógeno de humedad para la determinación del contenido de humedad en una muestra.

Tabla I. **Comparación del secado en horno y el método de analizador halógeno de humedad para la determinación del contenido de humedad en una muestra**

| Método | Secado en horno | Analizador halógeno de humedad |
|--------------------|--|--|
| Principio | Termogravimetría | Termogravimetría |
| Método de medición | La muestra es secada en un horno por un tiempo definido a temperatura constante, a través de calentamiento por convección. El contenido de humedad se determina a partir de la diferencia en el peso antes y después del secado. | La muestra se calienta por medio de la absorción de radiación infrarroja proveniente de un radiador de halógeno. El contenido de humedad se determina por la diferencia del peso antes y después del secado. |
| Ventajas | <ul style="list-style-type: none"> • Es un método de referencia comúnmente usado. • Se puede analizar varias muestras a la vez. • Se puede emplear grandes volúmenes de muestra. | <ul style="list-style-type: none"> • Mediciones rápidas entre 5-15 minutos. • Es de fácil manejo y no requiere hacer cálculos. • No requiere de más equipo para el análisis. • Es adecuado para el uso en línea. |
| Desventajas | <ul style="list-style-type: none"> • Largos periodos para la determinación. • Se evaporan otras sustancias además del agua. • Propenso a cometer errores, debido a su alto nivel de manipulación y elaboración de cálculos. • No es adecuado para el uso en línea, ya que requiere de más equipo para la realización del análisis. | <ul style="list-style-type: none"> • Se evaporan otras sustancias además del agua. |

Fuente: TOLEDO, Mettler. *Guide to moisture analysis, moisture determination with halogen moisture analyzer*. https://www.mt.com/dam/MT-NA/WeighMatter/Your_Guide_to_Moisture.pdf.

Consulta: 3 de mayo de 2019.

3.4. Pasos para el desarrollo, implementación, calibración y validación de métodos fisicoquímicos alternativos

A continuación, se describen los pasos para el desarrollo, implementación, calibración y validación de métodos fisicoquímicos alternativos.

3.4.1. Requisitos técnicos

Antes de iniciar con el proceso de calibrar y validar un método, el laboratorio debe cumplir con ciertos requisitos técnicos. Estos se exponen en el capítulo 5 de la norma ISO/IEC 17025 o Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración. Son los siguientes:

- Personal: asegurar la competencia de todas personas que operan equipos específicos. El personal debe estar calificado sobre la base de una educación, formación, experiencia apropiada y habilidades demostradas, según sea requerido.
- Instalaciones y condiciones ambientales: las instalaciones deben facilitar la correcta realización de los análisis. Asegurar de que las condiciones ambientales no invaliden los resultados ni comprometan la calidad requerida de las mediciones.
- Equipo: debe estar provisto con todos los equipos para el muestreo, la medición y el ensayo, requeridos para la correcta ejecución de los ensayos o de las calibraciones.
- Muestreo: debe tener un plan y procedimientos para el muestreo cuando efectúe el muestreo de sustancias, materiales o productos que luego ensaye o calibre.
- Calibración: todos los equipos utilizados para los ensayos o las calibraciones, deben ser calibrados antes de ser puestos en servicio. El laboratorio debe establecer un programa y un procedimiento para la calibración de sus equipos.

- Métodos de ensayo y de calibración: se debe definir el alcance del método a evaluar, sus objetivos y características de desempeño.
- Informe de resultados: se debe registrar los resultados obtenidos por la calibración y la validación, y se adjuntarán al informe de validación.

3.4.2. Calibración de los métodos

La calibración es el proceso de establecer una relación entre los valores de una magnitud indicados por instrumento de medida y los valores correspondientes a esa magnitud realizados como patrón (VIM, 2012). El objetivo de la calibración es encontrar el mejor modelo matemático que ajuste las variables del instrumento y los valores establecidos por un método de referencia.

“La calibración también es conocida como la caracterización de la respuesta de un instrumento en función de las propiedades de un analito. Establece la relación entre una magnitud y la concentración de la sustancia medida”.¹³ Se puede hablar, por lo tanto, de dos tipos de calibración: instrumental (directa) y analítica (indirecta).

La instrumental se caracteriza por la coincidencia entre la magnitud del patrón y la medida por el instrumento. En el caso en el que se utilicen equipos de medida que proporcionen valores absolutos del parámetro que se mida, esta será la única calibración necesaria.¹⁴

En la calibración analítica la respuesta del instrumento o sistema de medida se expresa en magnitud distinta a la del patrón de calibración. Será necesaria en algunos procedimientos junto a la calibración instrumental.

¹³ VALCARCEL, Miguel. y RÍOS, Ángel. *La calidad en los laboratorios analíticos*. p. 52.

¹⁴ COMPAÑO, Ramón. y RÍOS, Ángel. *Garantía de calidad en los laboratorios de química analítica*. p. 33.

La calibración se lleva a cabo:

- Durante la instalación del instrumento
- Después de una validación o revalidación fallida
- Como una acción correctiva requerida por el método de monitoreo

La calibración también puede ser necesaria:

- Después de un mantenimiento importante o una reparación del instrumento.
- Después de cambios en las condiciones de operación instrumentales (por ejemplo, un cambio en el procedimiento operativo o los parámetros de operación).

En el caso del análisis de termogravimetría, se debe calibrar esencialmente la termobalanza, pero también la masa y la temperatura dentro del instrumento. La masa se calibra con masas de calibración obtenidas por organizaciones nacionales o internacionales de estándares o por proveedores comerciales, mientras que la temperatura se calibra a través del empleo de materiales ferromagnéticos como en el método del punto Curie.¹⁵

3.4.3. Validación de métodos

La validación es el proceso establecido para la obtención de evidencia objetiva, documentada y demostrativa de que un método de análisis es lo suficiente fiable y reproducible para producir el resultado previsto dentro de intervalos o parámetros definidos y para el propósito requerido.¹⁶

Es un paso fundamental para asegurar que los resultados entregados por un método son confiables. Cuando se hace por parte del laboratorio se busca

¹⁵ SKOOG, Douglas; HOLLER, James y CROUNCH, Stanley. *Principios de análisis instrumental*. p. 358.

¹⁶ Oficina Nacional de Acreditación (ONA). *Política para la validación de métodos de laboratorios de ensayos y calibración*. <https://es.scribd.com/document/322697325/Politica-para-la-validacion-de-metodos-de-laboratorios-de-ensayo-y-calibracion>.

determinar un fundamento estadístico que permita la confirmación de que el método en cuestión tiene una capacidad de desempeño consistente con las que se requiere para su aplicación, y que es adecuado para los fines provistos.¹⁷

En el proceso de validación, los parámetros de desempeño se obtienen con equipos que estén dentro de especificaciones, que trabajen correctamente y tengan una calibración adecuada. De igual manera, la persona responsable de realizar la validación debe ser competente en el área de estudio y poseer suficiente conocimiento sobre el trabajo a realizar, para tomar decisiones apropiadas durante el avance de la validación.

“Es importante que antes de iniciar con el proceso de validación se conozca los requerimientos del método con el fin de establecer el alcance de dicho proceso; en otras palabras, se debe conocer el método a validar y su aplicabilidad”.¹⁸ Durante el proceso de validación se registran los resultados obtenidos, el procedimiento empleado y se hace una declaración de la aptitud del método para el fin previsto.

En muchos casos, al validar un método se emplea el término de verificación. Esta tiene como objeto comprobar que el laboratorio y los analistas dominan el método de ensayo (el análisis) y lo emplean correctamente. Generalmente, el objetivo de validar y verificar un método de análisis es demostrar que el método aplicado es el adecuado para lo que se propone utilizar.¹⁹

Un método analítico se valida cuando es necesario verificar que los parámetros de desempeño son adecuados al uso del método. En el apartado 5.4.5.2 de la Norma ISO/IEC 17025 se establece que el laboratorio debe validar:

¹⁷ Instituto de Salud Pública de Chile. *Guía técnica: validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: “Aspecto generales sobre la validación de métodos”*. <http://www.ispch.cl/content/guia-tecnica-de-validacion-de-metodos-y-determinacion-de-la-incertidumbre-de-la-medicion>

¹⁸ *Ibíd.*

¹⁹ *Ibíd.*

- Métodos no normalizados o normalizados con una modificación significativa.
- Métodos desarrollados o diseñados por el laboratorio.
- Métodos normalizados empleados fuera del alcance provisto

Además, la validación de métodos es empleada para “demostrar la equivalencia entre dos métodos (entre uno nuevo y uno de referencia) o cuando el control de calidad lo indica”.²⁰

Acerca de la validación según el tipo de método a validar, en OGA-GEC-016 (2007) se indica que el objetivo de la validación para cada uno de los métodos es:

- Métodos normalizados: comprobar que el laboratorio domina el método y lo utiliza de manera adecuada y correcta.
- Métodos no normalizados o normalizados con modificación significativa: comprobar que la modificación realizada al método normalizado no afecta la capacidad de proveer resultados confiables.
- Métodos desarrollados por el laboratorio: comprobar que el método cumple con las características necesarias para dar resultados confiables y que es adecuado para el fin provisto.

²⁰ Eurolab. *Guía Eurachem: adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados*. https://www.academia.edu/8872315/Eurachem-Guia-Validacion-CNM-MRD-030-2da-Ed_1_.

Los aspectos por tomar en cuenta para la realización de una validación, son los siguientes:

- Requisitos de la validación: pueden ser determinados en guías, normas o especificaciones de alguna institución u organización.
 - Responsable de la validación: debe ser altamente competente y tener suficiente conocimiento sobre el análisis a realizar.
 - Grado de validación requerido: definir los parámetros de desempeño del método que necesita caracterizarse.
 - Requisitos analíticos: se establece la necesidad analítica, de la cual se definen los requisitos de desempeño del método para que este sea adecuado para resolver el problema analítico.
 - Desarrollo del método: este puede involucrar la adaptación de un método existente que será adecuado a la nueva aplicación; diseñar un nuevo método adecuado o simplemente la aplicación de un método específico para el análisis requerido.
 - Herramientas de validación
 - Muestras o materiales de prueba
 - Materiales de referencia
 - Estadísticas
 - Patrones²¹

Las técnicas empleadas para la validación de un método son:

- Calibración por medio de patrones o materiales de referencia.
- Comparación con resultados obtenidos empleando otros métodos para el mismo análisis.
- Evaluación de los factores que influyen en el resultado.
- Evaluación de la incertidumbre de los resultados con base en los principios teóricos del método y la experiencia práctica.²²

²¹ Eurolab. *Guía Eurachem: adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados*. https://www.academia.edu/8872315/Eurachem-Guia-Validacion-CNM-MRD-030-2da-Ed_1_.

²² ISO/IEC 17025-2005, International Organization for Standardization. *Requisitos Generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración, segunda edición*. <http://integra.cimav.edu.mx/intranet/data/files/calidad/documentos/externos/ISO-IEC-17025-2005.pdf>.

Acerca de los pasos para el desarrollo de una validación, son los siguientes:

- Establecer el protocolo o plan de validación: es un documento en el cual se establecen las pruebas, parámetros y el diseño experimental a desarrollar con base en los requerimientos del método por validar. Debe incluir al menos:
 - El objetivo y alcance
 - Los responsables de las actividades de validación
 - La definición del sistema a validar
 - El procedimiento para la identificación de los parámetros a validar
 - El diseño del plan experimental
 - Equipos que serán utilizados
 - Descripción del método por validar
 - Los criterios de aceptación

- Desarrollo del protocolo/plan de validación

Una vez aprobado el protocolo de validación del método se pasa al proceso de validación conforme lo indica dicho protocolo. Se debe incluir el análisis estadístico que se aplicará para el cálculo de los parámetros por evaluar. Es importante que las personas responsables de realizar la validación sean calificadas y que los equipos se encuentren calibrados o controlados antes de su uso.

Todos los resultados obtenidos durante las pruebas deben ser registrados. El analista responsable de la validación empleará dichos resultados para

realizar cálculos matemáticos, comparativos y estadísticos, con el fin de demostrar la aceptabilidad de los resultados.

- Evaluación de los resultados de la validación

Se debe evaluar cada parámetro de validación para determinar si los resultados son satisfactorios según los criterios establecidos en el protocolo. De ser satisfactorios se considera que el método es aceptable.

- Elaborar el informe de validación

El responsable de la validación deberá realizar un informe final, el cual debe proveer suficiente información para concluir acerca de la validación que se desarrolló. En este se debe aclarar la aplicabilidad del método. Está conformado por:

- Resultados analíticos
- Resultados estadísticos
- Interpretación de resultados
- Conclusiones
- Declaración de aptitud del método al uso provisto

El informe debe ser revisado por una persona que no haya conformado parte de la validación y que tenga conocimiento en el área, con el fin de establecer si los criterios de aceptabilidad establecidos en el protocolo son aceptables y si el método es idóneo para el fin provisto.

3.5. Parámetros estadísticos por validar

A continuación, se describen los parámetros estadísticos que se analizarán durante la validación.

3.5.1. Veracidad

Representa la cercanía entre la media aritmética de los valores medios obtenidos con el método a validar y el valor de referencia aceptado, utilizando las mismas muestras. La veracidad se expresa comúnmente en términos de sesgo; este aparece en un análisis químico si el método de medición deja de extraer la totalidad de un elemento. La veracidad se emplea con el fin de determinar si los resultados obtenidos por el método alternativo son comparables a los resultados proporcionados por el método de referencia.²³

El sesgo (S) es la comparación de la media de los resultados del método (X) con un valor de referencia adecuado (X_r). Es el error sistemático total en contraposición al error aleatorio.

$$S = X - X_r \quad \text{[Ecuación 2]}$$

Para evaluar el sesgo se realiza una prueba t, en la cual el t calculado de los resultados obtenidos por el método (t_{cal}) debe ser menor que el t crítico (t_c).

$$t_{cal} < t_c$$
$$t_{cal} = \frac{X_r - X}{SD\sqrt{n}} \quad \text{[Ecuación 3]}$$

²³ ISO 5725-1, International Organization for Standardization. *Exactitud (veracidad y precisión) de métodos de medición y resultados. Parte 1: principios y definiciones generales.* <https://www.inacal.gob.pe/repositorioaps/data/1/1/1/jer/corrigendastecnicas/files/corrigendas/5725-1.pdf>.

Donde:

X_r = valor de referencia

\bar{X} = promedio de valores obtenidos por el método

SD = desviación estándar

n = número de valores obtenidos por el método

La veracidad de un método se estima mediante el análisis de varias muestras, con el fin de detectar la presencia de cualquier sesgo sistemático o proporcional. Cuanto más pequeño sea el sesgo, mayor veracidad indica el método.

“Un sesgo sistemático significa que las diferencias entre los valores obtenidos con ambos métodos son constantes en todo el rango de concentración. Este tipo de sesgo es atribuido al procedimiento del estudio y no se modifica al aumentar el tamaño de la muestra”.²⁴ Se detecta analizar las diferencias y determinar un rango de concentración relativa:

$$\%R = \frac{Max_r - Min_r}{Max_r} \quad \text{[Ecuación 4]}$$

Donde:

Max_r : valor de referencia máximo

Min_r : valor de referencia mínimo

Para que el sesgo sea únicamente sistemático $\%R = 20 \%$, por lo cual el valor del sesgo será el resultado del análisis de diferencias (ecuación 2).

²⁴ DÍAZ, Neus. *Técnica de muestreo. Sesgos más frecuentes*. p. 65.

Si los resultados arrojan un sesgo sistemático es necesario presentar un análisis gráfico de diferencia, en el cual los puntos deben distribuirse aleatoriamente alrededor de la línea $y=0$.

“Un sesgo proporcional significa que las diferencias entre los valores obtenidos con ambos métodos cambian según el nivel de concentración. Este es atribuido al azar. Al no estudiar a la población completa, no afecta la validez interna del resultado, pero disminuye la probabilidad de encontrar relación entre las variables estudiadas”.²⁵ Se detecta al realizar un análisis de regresión lineal para los resultados obtenidos por el método.

Si los resultados arrojan un sesgo proporcional es necesario presentar un análisis gráfico de residuales, en el cual los puntos deben distribuirse aleatoriamente alrededor de la línea $y=0$.

Quando el propósito de la validación es demostrar que el método a validar da resultados que son equivalentes a los de un método existente, el objetivo es establecer que no hay un sesgo significativo en relación con los resultados generados por el método existente. Aunque este método por sí mismo puede estar sesgado, el sesgo no debe ser significativamente diferente de cero”²⁶.

Los pasos para verificar la veracidad del método se presentan en la tabla II.

²⁵ DÍAZ, Neus. *Técnica de muestreo. Sesgos más frecuentes*. p. 65.

²⁶ Eurolab. *Guía Eurachem: adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados*. https://www.academia.edu/8872315/Eurachem-Guia-Validacion-CNM-MRD-030-2da-Ed_1_.

Tabla II. **Parámetros estadísticos: veracidad**

| Paso | Indicador de desempeño | Criterio |
|------|---|---|
| 1 | Rango de concentración relativa. | Si el rango (%R) e menor a 20% únicamente se consideran los resultados obtenidos del análisis de diferencias (sesgo sistemático) de lo contrario se debe considerar tanto el análisis de diferencias como el análisis de regresión (sesgo proporcional) |
| 2 | Evaluación visual de la gráfica de diferencias. | Los puntos deben estar aleatoriamente distribuidos alrededor de la línea $y=0$ |
| Paso | Indicador de desempeño | Criterio |
| 3 | Análisis de diferencias. | El sesgo no debe ser significativamente diferente de 0. |
| 4 | Evaluación visual de la línea de regresión. | Los puntos deben cubrir todo el rango de concentración. |
| 5 | Evaluación visual de la gráfica de residuales. | Los puntos deben estar aleatoriamente distribuidos alrededor de la línea $y=0$ |
| 6 | Coefficiente de determinación R^2 | Verificar que $R^2 > 0,85$ |
| 7 | Intervalo de confianza para la pendiente. | Debe incluir 1. |
| 8 | Intervalo de confianza para el intercepto | Debe incluir 0. |

Fuente: elaboración propia.

3.5.2. Precisión

La precisión indica cuán cerca están los resultados entre sí y se expresa en términos estadísticos que describan la propagación de los resultados (ISO 5725-1,1994). Se establece por medio de repetibilidad y reproducibilidad. Se calcula como la desviación estándar de los resultados, mediante la realización de mediciones repetidas en condiciones específicas.

Repetibilidad (r): indica la precisión de las condiciones donde los resultados del análisis se obtienen con el mismo método, en el mismo laboratorio, por el mismo analista y con el mismo equipo. Esta es esencial para estimar la fiabilidad del método. Su objetivo es determinar la variabilidad típica en las mediciones realizadas bajo las mismas circunstancias.²⁷

Se determina al registrar al menos seis mediciones, las cuales se realizan bajo las mismas condiciones. Mediante la desviación estándar (SD_r) se estima la

²⁷ PORTUONDO, Yoel. y PORTUONDO, Juan. *La repetibilidad y reproducibilidad en el aseguramiento de la calidad de los procesos de medición.* p. 54.

diferencia entre los resultados adyacentes de las mediciones consecutivas (s) y el coeficiente de variación (CV_r%).²⁸

$$r = 2,8 * SD_r \quad \text{[Ecuación 5]}$$

$$\%r = 2,8 * \%CV_r \quad \text{[Ecuación 6]}$$

Tabla III. **Pasos para verificar la precisión del método**

| Paso | Indicadores | Criterio |
|------|--|---|
| 1 | Grafica de desviación estándar de cada muestra en función de la concentración. | Verifique si la desviación estándar varía según la concentración: |
| | | No: La repetibilidad se puede expresar como desviación estándar. |
| | | Sí: La repetibilidad no se puede expresar como desviación estándar, siga al paso 2. |
| 2 | Grafica de coeficientes de variación de cada muestra en función de la concentración. | Verifique si el coeficiente de variación varía según la concentración: |
| | | No: La repetibilidad se puede expresar como coeficiente de variación. |
| | | Sí: La repetibilidad se no puede expresar como coeficiente de variación, para todo el rango de concentración, divida en varios rangos de concentración. |

Fuente: elaboración propia.

“Reproducibilidad (Ri): indica la precisión de las condiciones donde los resultados del análisis se obtienen con el mismo método, pero por diferentes analistas, con distintos equipos y en diferentes laboratorios. Mide la variabilidad en los resultados entre laboratorios”.²⁹

²⁸ Instituto de Salud Pública de Chile. *Guía técnica: validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: “Aspecto generales sobre la validación de métodos”*. <http://www.ispch.cl/content/guia-tecnica-de-validacion-de-metodos-y-determinacion-de-la-incertidumbre-de-la-medicion>.

²⁹ PORTUONDO, Yoel. y PORTUONDO, Juan. *La repetibilidad y reproducibilidad en el aseguramiento de la calidad de los procesos de medición*. p. 55.

Para determinar la reproducibilidad intralaboratorio se recomienda realizar al menos tres mediciones del mismo material en tres días distintos, o diez mediciones en días distintos o en mismo día, cambiando como mínimo una condición analítica. Se calcula mediante la desviación estándar (SD_{Ri}) de la diferencia entre los resultados adyacentes de las mediciones consecutivas y/o el coeficiente de variación ($CV_{Ri}\%$).³⁰

$$R_i = 2,8 * SD_{Ri} \quad \text{[Ecuación 7]}$$

$$\%R_i = 2,8 * \%CV_{Ri} \quad \text{[Ecuación 8]}$$

3.5.3. Incertidumbre de medición

“La incertidumbre de un resultado de medición indica la improbabilidad de conocer el valor verdadero de la medición. Es un parámetro que caracteriza la dispersión de los valores obtenidos que pueden ser atribuidos al mesurando”.³¹

Existen varias fuentes posibles de incertidumbre en una medición, entre ellas están:

- Definición y muestreo del mesurando.
- Muestra no representativa del mesurando.
- Efectos de la muestra: tipo de matriz, almacenamiento, entre otros.

³⁰ Instituto de Salud Pública de Chile. *Guía técnica: validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: “Aspecto generales sobre la validación de métodos”*. <http://www.ispch.cl/content/guia-tecnica-de-validacion-de-metodos-y-determinacion-de-la-incertidumbre-de-la-medicion>.

³¹ Ministerio de Industria, Turismo y Comercio de España. *Guía para la expresión de la incertidumbre de medida*. p. 11.

- Condiciones ambientales: conocimiento incompleto de los efectos del ambiente sobre la medición o medición inadecuada o incompleta de dichas condiciones.
- Sesgos instrumentales: debido a las características de los equipos utilizados para realizar las medidas, tales como deriva, resolución, magnitudes de influencia.
- Pureza de reactivos: materiales de referencia, preparación de estándares.
- Analista: variaciones en observaciones repetidas bajo condiciones aparentemente iguales.
- Otras: método (al interpolar en una recta), tablas (las constantes), pesada, alícuota, efectos computacionales, equipo de medición, entre otros.

Estas fuentes no son necesariamente independientes; algunas de ellas pueden contribuir a ocasionar otra. Un efecto sistemático no identificado no puede ser tenido en cuenta en la evaluación de la incertidumbre del resultado de una medición, pero sí contribuirá a su error. El resultado de una medición tras la corrección de los efectos sistemáticos identificados es aún una estimación del valor del mensurando.

La incertidumbre de medición se puede expresar de diferentes maneras. Usualmente se expresa en términos de incertidumbre típica e incertidumbre expandida. La primera (u) es el resultado de una medición expresada en forma de desviación típica:

$$u = \sqrt{SD(r)^2 + SD(d)^2} \quad \text{[Ecuación 9]}$$

La incertidumbre expandida es intervalo, en torno al resultado de una medición, en el que se espera encontrar la mayor parte de los valores que podrían ser atribuidos al mensurando. Está expresada por:

$$U = ku \quad \text{[Ecuación 10]}$$

En donde k es un factor de cobertura y u representa la incertidumbre típica. El valor del factor de cobertura k se elige en función del nivel de confianza requerido para el intervalo $y - U$ a $y + U$ (y es el resultado de medición). En general, k toma un valor entre 2 y 3. Si se requiere un intervalo con un nivel de confianza de aproximadamente el 95 %, k toma el valor de 2, y si se requiere un intervalo con un nivel de confianza de aproximadamente el 99 %, k es igual a 3.

3.6. Capacidad del método

“La capacidad del método es el grado con el cual los resultados obtenidos por medio de un proceso de medición permiten tomar decisiones técnica y administrativamente correctas para un propósito específico”.³²

Esto especifica si un método es apto para medir apropiadamente el mesurando dentro de sus límites de especificación establecidos para un proceso. Para la determinación de la capacidad del método se emplea el coeficiente de aptitud C_m , el cual es un indicador de desempeño de la capacidad del método.³³

³² CARIÑO, Rubén. *Seis sigmas y la capacidad del proceso en proyectos. tendencias tecnológicas*. <https://www.ineel.mx/bolISO02/tenden.pdf>.

³³ *Ibíd.*

El C_m se refiere al desempeño del método para producir dentro de los límites especificados y se expresa de la siguiente manera:

$$C_m = \frac{LES-LEI}{6*SD_{Ri}} \quad \text{[Ecuación 11]}$$

En donde LES y LEI son los límites de especificación superior e inferior, respectivamente, y SD_{Ri} es la reproducibilidad del método.

En el caso de la determinación de humedad solo está definido el límite superior, por lo que se emplea la siguiente ecuación:

$$C_m = \frac{LES-TT}{3*SD_{Ri}} \quad \text{[Ecuación 12]}$$

Donde TT representa el valor objetivo de medición.

El C_m se puede calcular solo cuando la validación del método se ha completado. Se dice que el método es apto para el propósito si $C_m \geq 1,6$; esto garantiza que la contribución total de la variabilidad del análisis no exceda del 66 % de la variabilidad total permitida.

El C_m puede tener valores entre $1,3 \leq C_m \leq 1,6$; si ese es el caso, se debe mejorar la precisión del método y reducir las causas de variabilidad en el proceso de análisis. Si el $C_m < 1,3$, el método no es apto para la realización del análisis. Este valor indica que la variación total del método es mayor que la variación total permitida, por lo que se debe cambiar de método de análisis o mejorar la precisión y reducir las causas de variabilidad.³⁴

³⁴ CARIÑO, Rubén. *Seis sigmas y la capacidad del proceso en proyectos. tendencias tecnológicas*. <https://www.ineel.mx/bollSO02/tenden.pdf>.

4. DISEÑO METODOLÓGICO

4.1. Variables

Las variables dependientes e independientes que influyen en la validación del método termogravimétrico para la determinación de humedad son:

Tabla IV. **Variables del experimento**

| Independientes: | Dependientes: |
|---------------------------|----------------------------|
| Temperatura de secado (T) | Porcentaje de humedad (%h) |
| Tiempo de secado (t) | |

Fuente: elaboración propia.

4.2. Delimitación de campo de estudio

La validación del uso del método termogravimétrico para la determinación de humedad contenida en materia prima en una fábrica de alimentos deshidratados se delimita a la determinación de porcentaje de humedad contenida en sal yodada y almidón de maíz. La validación se desarrolla empleando como método de referencia el método de secado en horno, con base en la norma COGUANOR NGR/COPANT/ISO/IEC/ 17025-2000.

Los resultados obtenidos por los métodos de secado en horno y termogravimétrico son comparados entre sí. Se empleó el mismo lote y la misma cantidad de muestra.

4.3. Recursos humanos disponibles

Las personas que participaran en la ejecución, supervisión y elaboración de la validación son:

- Tesista: Astrid Alejandra Arévalo Hernández.
- Asesor: Ing. Qco. Jorge Emilio Godínez Lemus.
- Analista de laboratorio: Lic. Lesbia Reyes
- Jefa de Laboratorio: Lic. María de los Ángeles Paniagua Gonzales.

4.4. Recursos materiales disponibles

Las materias primas empleadas para la validación del método termogravimétrico son:

- Sal yodada
- Almidón de maíz

El equipo y cristalería empleada para la validación son:

- Balanza analítica con lectura de 1 mg
- Horno
- Desecador
- Soporte de porcelana para desecador
- Cápsulas metálicas (níquel o acero inoxidable)
- Termómetro
- Analizador halógeno de humedad
- Platos de aluminio

4.5. Técnica cualitativa o cuantitativa

Se emplea una técnica gravimétrica para determinar el porcentaje de humedad contenida en la sal yodada y el almidón de maíz. Para ello se cuenta con el equipo necesario para realizar los análisis de humedad por medio de los métodos de secado en horno y termogravimétrico.

Debido a que el agua contenida en las muestras tiene un punto de ebullición menor que el de los mismos, al momento de aumentar la temperatura a la que está expuesta dicha muestra, el agua se vaporiza constantemente. Se llega a un punto en el que el contenido de humedad es tan bajo que la masa de la muestra es casi constante; hay únicamente variaciones de miligramos.

La relación entre la merma de peso final de la muestra y su masa inicial permite determinar el porcentaje de humedad presente en cada muestra y en cada corrida. Con los resultados obtenidos para cada método se realizará una comparación, y se usará un análisis estadístico para determinar si el método alternativo es apto para la realización de dicho análisis con base en las especificaciones del método de secado en horno.

El método se validará por medio de la determinación de la precisión, en términos de repetibilidad y reproducibilidad; de la incertidumbre de medición y por medio de la capacidad para el propósito del método.

4.5.1. Procedimiento del método de secado en horno

El procedimiento para la determinación de humedad por medio del método de secado en horno es el siguiente:

- Coloque las cápsulas en el horno por al menos una hora a 102 °C. Se recomienda que se dejen desde un día antes de realizar el análisis.
- Saque las cápsulas del horno y colóquelas dentro del desecador por 60 minutos.
- Pese una cápsula con su tapa a 0,1 mg y registre su peso. Siempre hay que manipular las cápsulas y tapas con pinzas o guantes limpios.
- Agregue a la cápsula aproximadamente 2,0000 g. Extienda el producto sobre toda la superficie y agite horizontalmente la cápsula cerrada. Coloque la tapa y devuelva la cápsula al desecador.
- Repita el paso 3 y 4 para cada una de las matrices con su duplicado, respectivamente. Asegúrese de colocar la misma cantidad de producto para cada pareja de cápsulas.
- Coloque las cápsulas dentro del horno, preferiblemente en el medio de la bandeja (al menos a 5 cm de las paredes). Retire la tapadera y colóquela a la par de la cápsula correspondiente. Coloque un máximo de seis cápsulas por bandeja.
- Seque a 102 °C de temperatura durante 4 horas. No abra el horno durante el tiempo de secado.
- Después del tiempo de secado, abra el horno. Vuelva a colocar la tapa a la cápsula antes de sacarla y coloque el conjunto inmediatamente en el desecador. Use guantes apropiados para evitar quemaduras. No apile las cápsulas. Deje enfriar a temperatura ambiente durante 60 min ± 6 min.

- Pese el plato, con su tapa y la muestra seca, registre el peso.

Nota: la muestra se debe analizar en duplicado.

4.5.2. Procedimiento del método de analizador halógeno de humedad

El procedimiento para la determinación de humedad por medio del analizador halógeno de humedad es el siguiente:

- Programe las condiciones de secado en la termobalanza: el tiempo estipulado para el almidón es de 5 minutos y para la sal yodada, de 3, a una temperatura de 105 °C. El criterio de desconexión que se empleará será el de nivel 3. El programa de calentamiento es el estándar.
- Tarar el platillo de aluminio a emplear para el análisis.
- Coloque aproximadamente 02,000 g de muestra dentro del crisol. Esparza uniformemente.
- Comience el proceso de secado.
- Anote el porcentaje de humedad extraído al terminar el tiempo establecido.

Nota: la muestra se debe analizar en duplicado.

4.6. Análisis estadístico

El diseño experimental de cada materia prima por utilizar se estableció con dos factores: el factor A es el método de análisis, por lo que consta de dos niveles; el factor B es lote de muestra y está constituido de 6 niveles. El análisis de cada lote de muestra se realiza en duplicado; es decir, con dos repeticiones, para un total de 24 unidades experimentales de cada experimento:

Tabla V. **Arreglo rectangular para unidades experimentales**

| Factor A: método de análisis | Factor B: Lote de materia prima | | | | | |
|------------------------------|---------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| De referencia. | T ₁₁₁ | T ₁₂₁ | T ₁₃₁ | T ₁₄₁ | T ₁₅₁ | T ₁₆₁ |
| | T ₁₁₂ | T ₁₂₂ | T ₁₃₂ | T ₁₄₂ | T ₁₅₂ | T ₁₆₂ |
| Alternativo | T ₂₁₁ | T ₂₂₁ | T ₂₃₁ | T ₂₄₁ | T ₂₅₁ | T ₂₆₁ |
| | T ₂₁₂ | T ₂₂₂ | T ₂₃₂ | T ₂₄₂ | T ₂₅₂ | T ₂₆₂ |

Fuente: elaboración propia.

4.6.1. Análisis de hipótesis

Para la evaluación de las hipótesis se utiliza la distribución *t* de Student, considerando el supuesto que los resultados obtenidos para cada experimento tienen una distribución normal e independiente. En este caso, se compara la media de los valores obtenidos por el método de referencia con la media de los valores obtenidos por el método alternativo.

Como primer paso se determina el estadístico de prueba con la siguiente ecuación:

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s/\sqrt{n}}$$

[Ecuación 13]

Donde:

t : estadístico de prueba

\bar{x} : media de los valores obtenidos por el método alternativo

μ : media de los valores obtenidos por el método de referencia

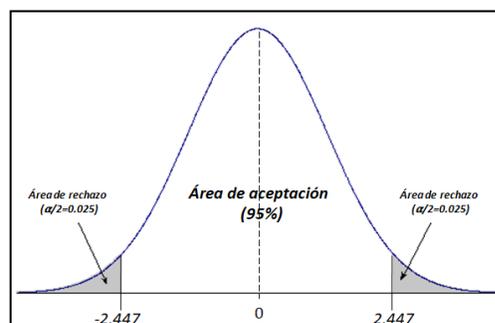
s : desviación estándar de los valores obtenidos por el método alternativo

n : tamaño de muestra para el método alternativo

Posteriormente, se debe encontrar el valor de t por comparar que corresponde a $n - 1$ grados de libertad, con una significancia del 95 % ($\alpha/2 = 0,025$), con base en la tabla de T- Student que se encuentra en el anexo 1.

Por último, se comprueba que el valor del estadístico de prueba esté dentro del área de aceptación en el diagrama de distribución de t Student. De ser este el caso se acepta la hipótesis nula.

Figura 4. **Diagrama distribución de t Student**



Fuente: elaboración propia.

4.7. Plan de análisis de los resultados

El análisis e interpretación de los resultados obtenidos de la validación se realiza con base en lo siguiente:

4.7.1. Programas por utilizar para análisis de datos

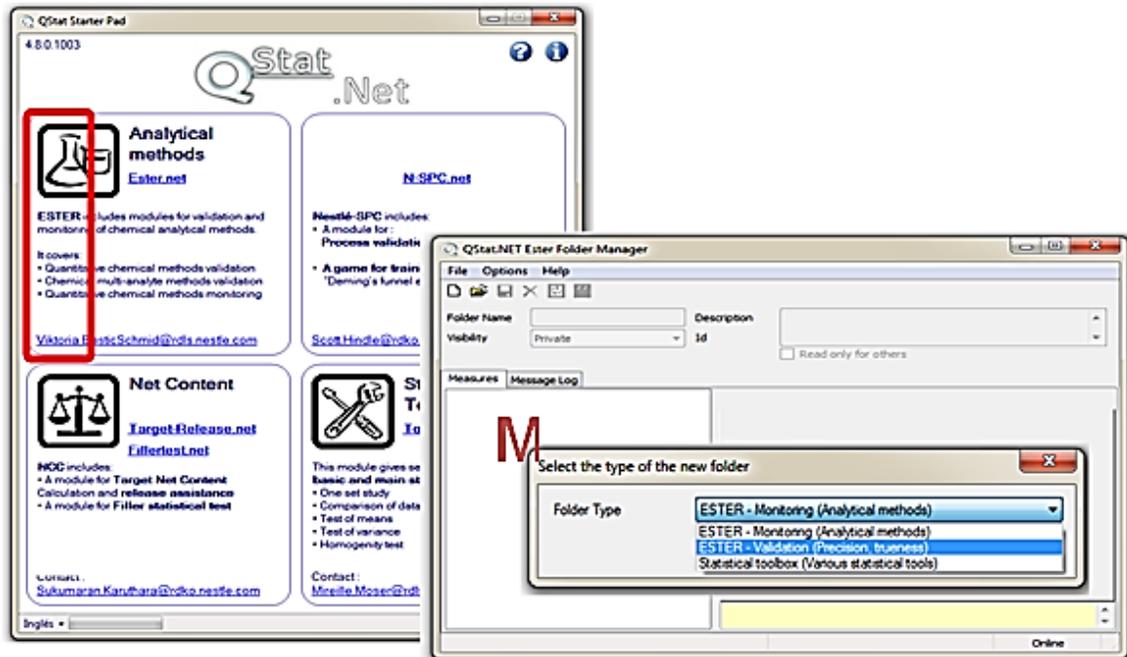
Para el análisis de los resultados se emplea el programa ESTER QSTAT.NET, proporcionado por la empresa de alimentos deshidratados. Este da gráficas y parámetros estadísticos, según lo especificado en el marco teórico del presente documento.

4.7.2. Determinación de veracidad del método

Con el programa ESTER QSTAT.NET se procede hacer lo siguiente:

- Entrar al programa y seleccionar la opción de métodos analíticos.
- Posteriormente se da clic en el tipo de folder y se selecciona módulo de validación o ESTER – Validation (Precision trueness):

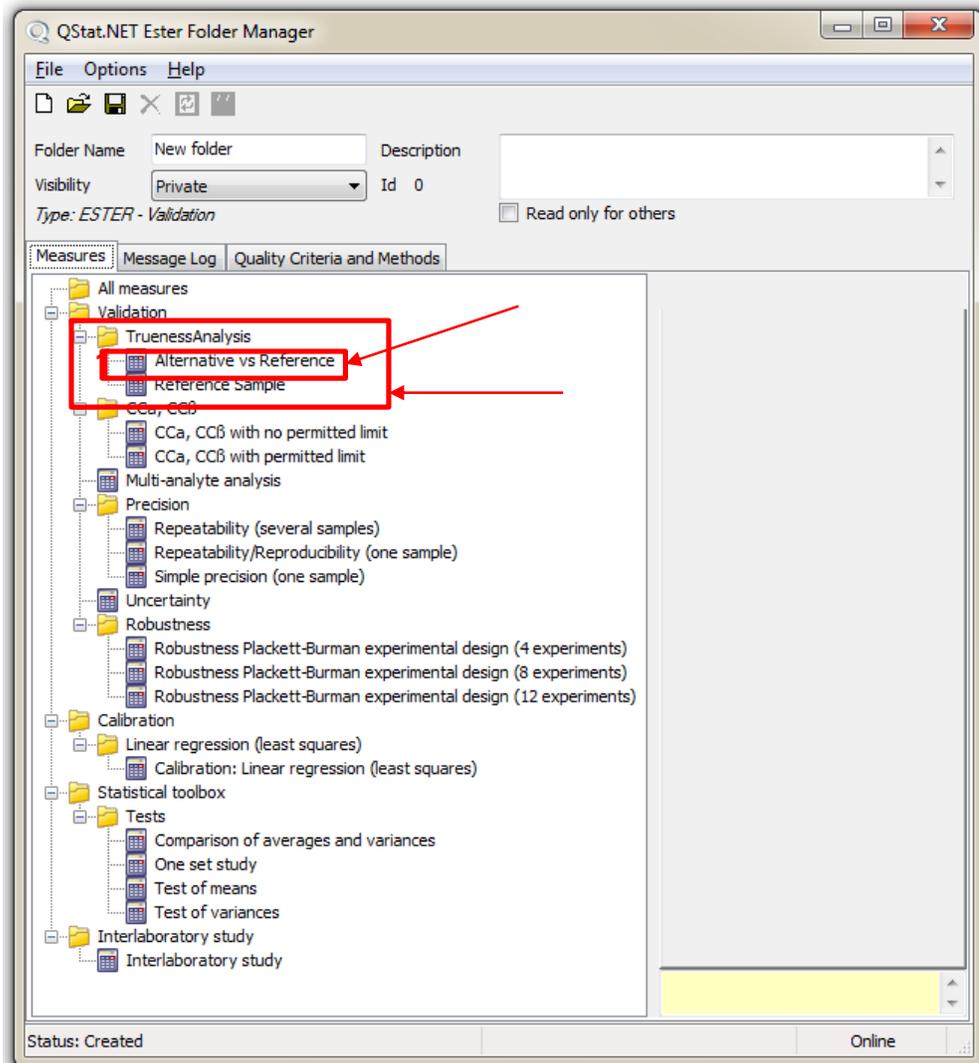
Figura 5. **Página inicial del programa ESTER QSTAT.NET**



Fuente: elaboración propia, empleando ESTER QSTAT.NET

- A continuación, se mostrará la pantalla principal del folder. Se selecciona la carpeta de análisis de veracidad Trueness Analysis.
- Seleccionar la opción Alternative vs. Reference.

Figura 6. Sección de parámetros estadísticos según ESTER QSTAT.NET



Fuente: elaboración propia, empleando ESTER QSTAT.NET

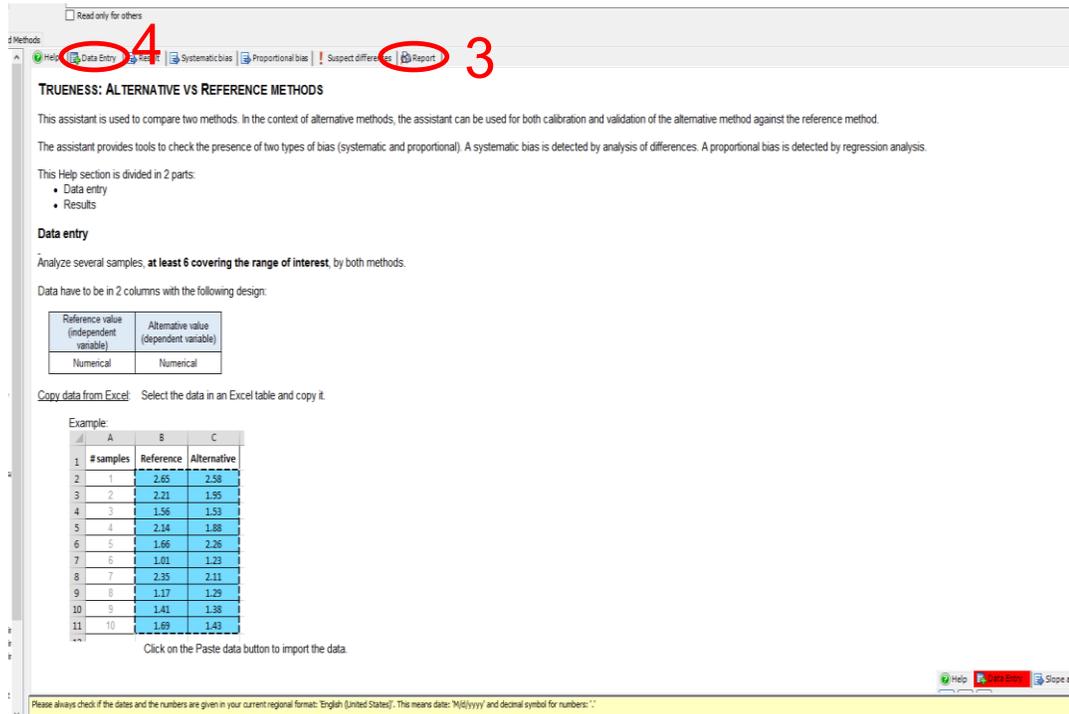
- Ingresar los datos en la pestaña de Data Entry.



- Seleccionar la pestaña de Report.



Figura 7. Descripción del parámetro de Veracidad, según ESTER QSTAT.NET



Fuente: elaboración propia, empleando ESTER QSTAT.NET

4.7.3. Determinación de reproducibilidad y repetibilidad

Con el mismo folder utilizado para la determinación de la veracidad del método se realiza lo siguiente:

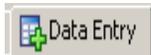
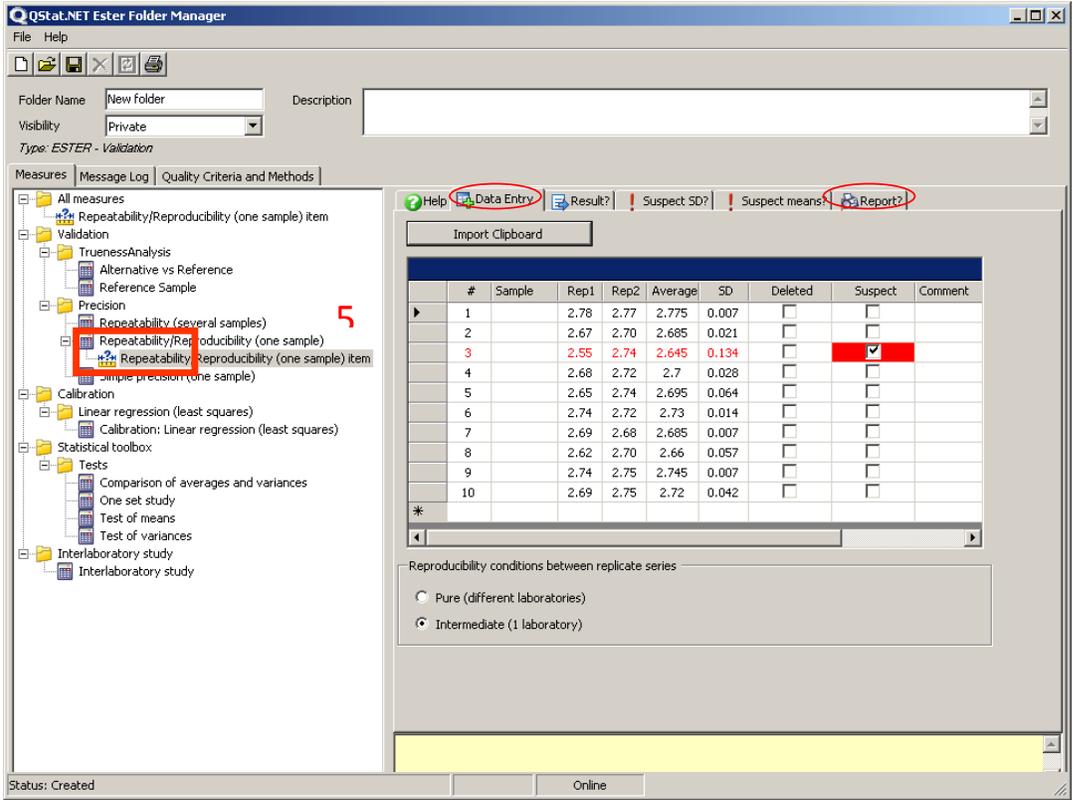
- En la pantalla principal del folder se selecciona la carpeta de Precision y posteriormente la Repeatability / Reproducibility (one simple) item.
- Ingresar los datos en la pestaña de Data Entry. 
- Seleccionar la pestaña de Report. 

Figura 8. Ingreso de datos para el parámetro de precisión en ESTER QSTAT.NET



Fuente: elaboración propia, empleando ESTER QSTAT.NET

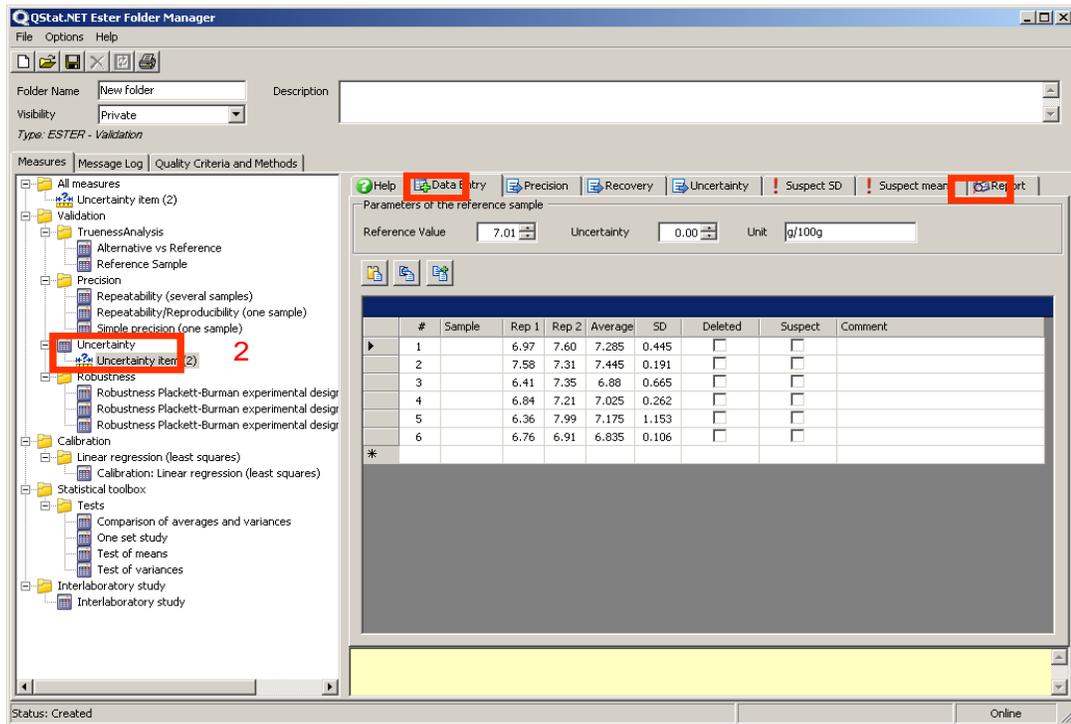
4.7.4. Estimación de incertidumbre de medición

Con el mismo folder utilizado para la determinación de la veracidad del método se realiza lo siguiente:

- En la pantalla principal del folder se selecciona la carpeta de Uncertainty y posteriormente la Uncertainty ítem.
- Ingresar los datos en la pestaña de Data Entry. 

- Seleccionar la pestaña de Report. 

Figura 9. Ingreso de dato para el parámetro de Incerteza en ESTER QSTAT.NET



Fuente: elaboración propia, empleando ESTER QSTAT.NET

5. RESULTADOS

5.1. Veracidad del método

Los resultados obtenidos para la veracidad del método son:

Tabla VI. **Rango relativo de concentración**

| Muestra | Analito | Número de muestras | Rango de Concentración | | Rango de concentración relativa %R | Conclusión |
|-----------------|---------|--------------------|------------------------|--------|------------------------------------|--|
| | | | Min | Max | | |
| Almidón de maíz | Humedad | 6 | 7,232 | 9,613 | 0,2480 | Considerar el análisis de diferencias y el de regresión. |
| Sal yodada | | 6 | 0,0923 | 0,1620 | 0,4302 | |

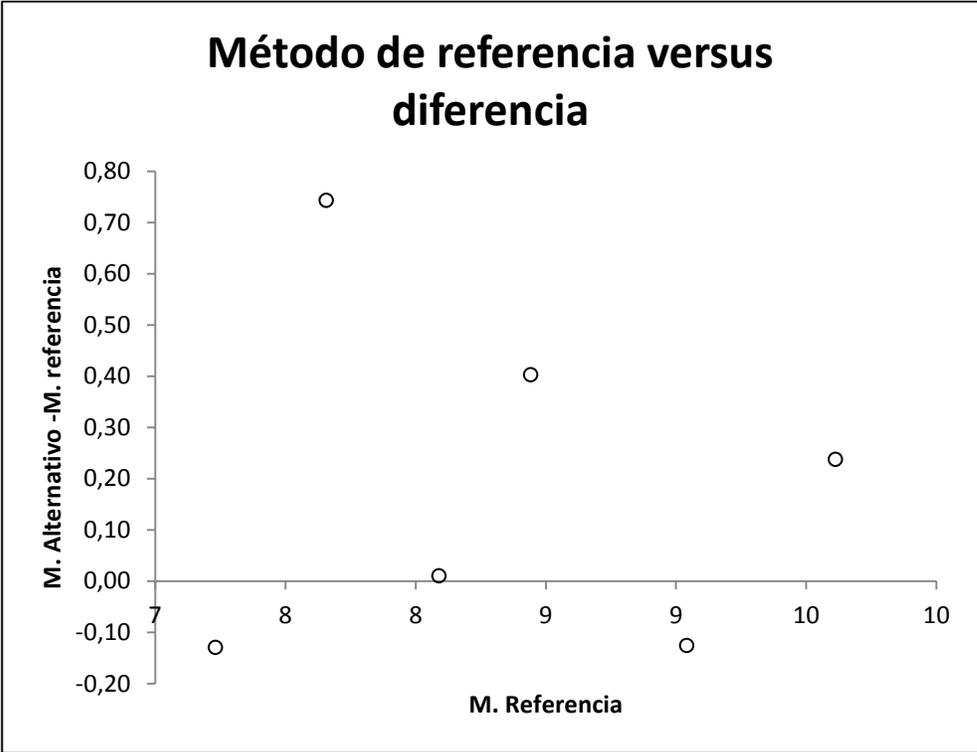
Fuente: elaboración propia.

Tabla VII. **Sesgo sistemático**

| Muestra | Unidades | Diferencias | | |
|-----------------|----------|-------------|--|--------------------------------------|
| | | Mediana | Desviación estándar de diferencias SD(d) | ¿Int. Coef. (95%) incluye 0? (Si/No) |
| Almidón de maíz | g/100 g | 0,124 | 0,434 | Si |
| Sal yodada | g/100 g | -0,0037 | 0,019 | Si |

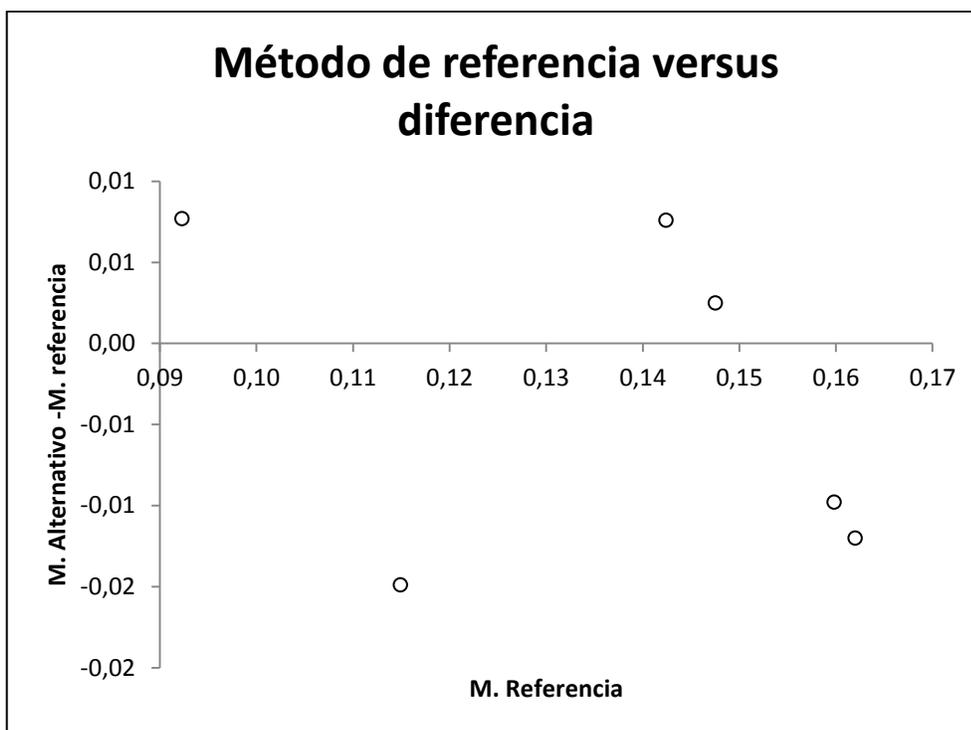
Fuente: elaboración propia.

Figura 10. Gráfica de análisis de diferencias, almidón de maíz



Fuente: elaboración propia.

Figura 11. Gráfica de análisis de diferencias, sal yodada



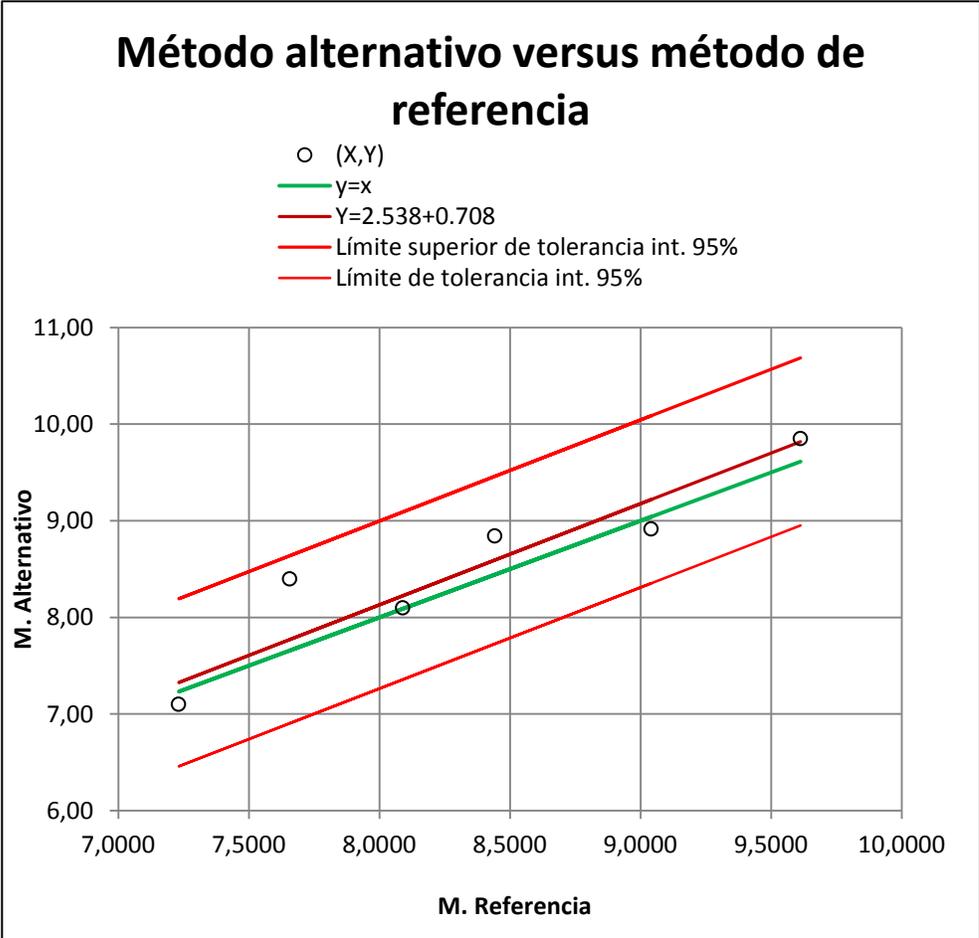
Fuente: elaboración propia.

Tabla VIII. Sesgo proporcional

| Muestra | Unidades | Pendiente | | Intercepto | | R ² |
|-----------------|----------|---------------|--------------------------------------|---------------|------------------------------------|----------------|
| | | Valor central | ¿Int. Coef. (95%) incluye 1? (Si/No) | Valor central | ¿Int. Coef. (95%) incluye 0? (S/N) | |
| Almidón de maíz | g/100 g | 1,047 | Si | -0,246 | S | 0,920 |
| Sal yodada | g/100 g | 0,8724 | Si | 0,0143 | S | 0,8607 |

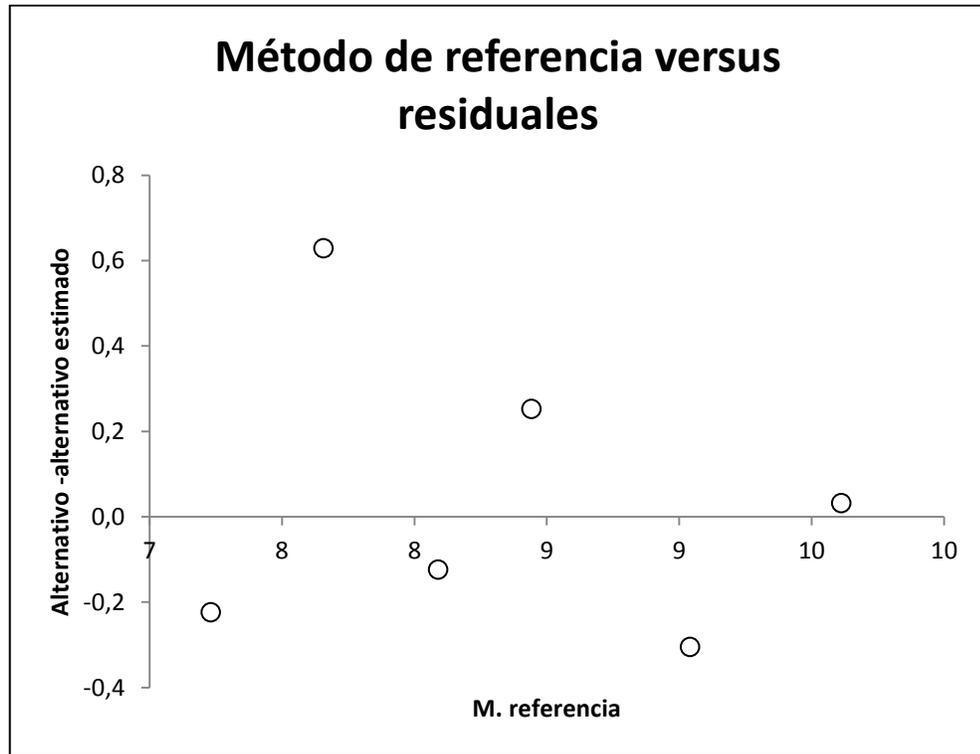
Fuente: elaboración propia.

Figura 12. Gráfica de alternativo versus referencia para el almidón de maíz



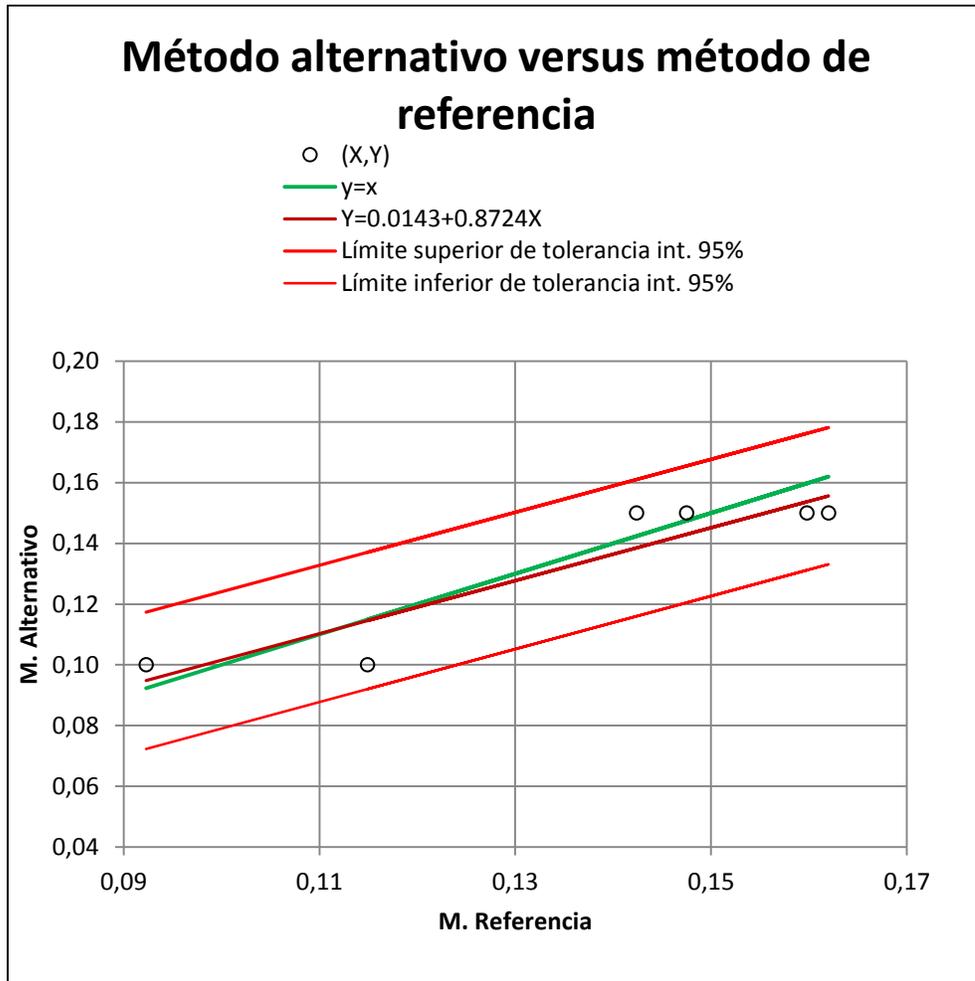
Fuente: elaboración propia.

Figura 13. Gráfica de residuales, almidón de maíz



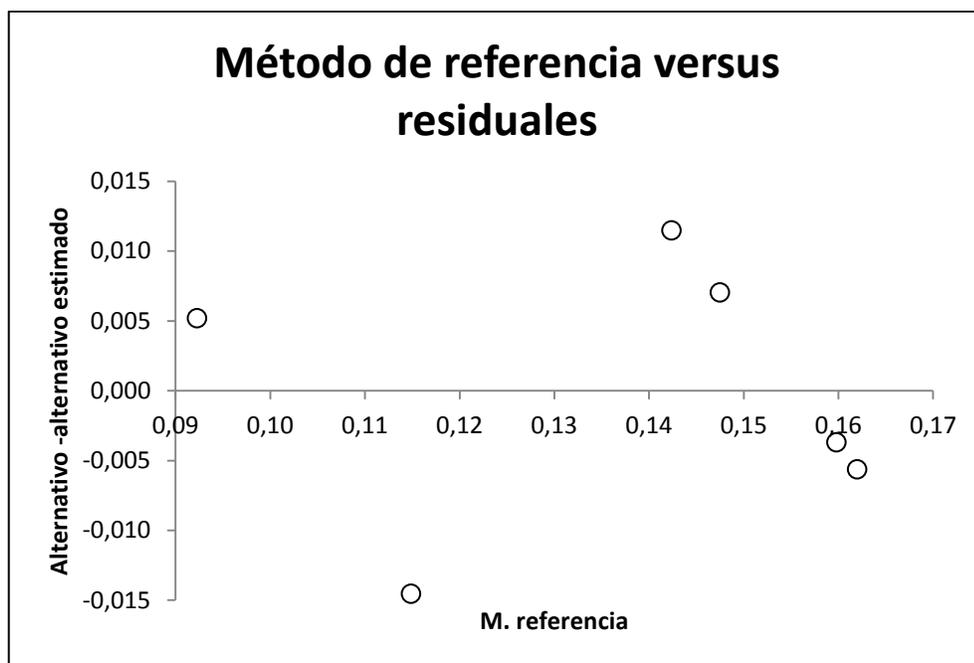
Fuente: elaboración propia.

Figura 14. Gráfica de alternativo versus referencia para sal yodada



Fuente: elaboración propia.

Figura 15. Gráfica de residuales, sal yodada



Fuente: elaboración propia.

5.2. Precisión

Los resultados obtenidos para la precisión del método son los siguientes:

Tabla IX. Repetibilidad y reproducibilidad intermedia

| Muestra | Unidades | Mediana | Repetibilidad (r) | | | | Reproducibilidad intermedia (Ri) | | | |
|-----------------|----------|---------|-------------------|-------------------|-------|------|----------------------------------|--------------------|-------|------|
| | | | SD _(r) | CV _(r) | r | r% | SD _(Ri) | CV _(Ri) | Ri | Ri% |
| Almidón de maíz | g/100g | 8,483 | 0,089 | 1,1% | 0,247 | 2,9 | 0,891 | 10,5% | 2,469 | 29,1 |
| Sal yodada | g/100g | 0,15 | 0,00 | 0,0% | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 9,9% | 0,04 | 27,5 |

Fuente: elaboración propia.

5.3. Incertidumbre de medición

La incertidumbre del método para cada analíto es:

Tabla X. Incertidumbre de medición

| Muestra | Unidades | Incertidumbre estándar (u) | Incertidumbre expandida (U) |
|-----------------|----------|----------------------------|-----------------------------|
| Almidón de maíz | g/100 g | 0,96 | 8,48 ± 1,92 |
| Sal yodada | g/100 g | 0,018 | 0,150 ± 0,037 |

Fuente: elaboración propia.

5.4. Aptitud del método para el propósito

La Aptitud del método basada en la capacidad del mismo para la determinación de humedad, según el analíto es:

Tabla XI. Capacidad del método

| Muestra | LSE (g/100g) | Cm |
|-----------------|--------------|-------|
| Almidón de maíz | 11 | 0,94 |
| Sal yodada | 1 | 28,33 |

Fuente: elaboración propia.

Tabla XII. Características de desempeño del almidón de maíz

| Indicador de desempeño | Analíto | Valor objetivo | Valor medido | ¿Objetivo alcanzado? (Si/No) |
|---------------------------------|---------|----------------|--------------|------------------------------|
| Incerteza (U) | Humedad | 0,35 | 1,92 | No |
| Límite de repetibilidad (SD(r)) | | 0,25 | 0,089 | Si |

Fuente: elaboración propia.

Tabla XIII. **Características de desempeño de la sal yodada**

| Indicador de desempeño | Analíto | Valor objetivo | Valor medido | ¿Objetivo alcanzado? (Si/No) |
|---------------------------------|---------|----------------|--------------|------------------------------|
| Incerteza (U) | Humedad | 0,35 | 0,037 | Si |
| Límite de repetibilidad (SD(r)) | | 0,25 | 0,00 | Si |

Fuente: elaboración propia.

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Para la validación del análisis termogravimétrico como método alternativo para determinar el porcentaje de humedad en sal yodada y almidón de maíz, se emplearon seis lotes diferentes de cada materia prima. Estos análisis se realizaron en duplicado y con dos métodos diferentes, el de secado en horno (método de referencia) y el de analizador halógeno de humedad (método alternativo).

El principal objetivo de esta validación es determinar la reproducibilidad intermedia, repetibilidad, incertidumbre de medición y la capacidad del método alternativo. Se hizo a través del análisis estadístico entre los resultados proporcionados por ambos métodos según su desviación estándar y el coeficiente de variación. También se efectuó una evaluación visual de las gráficas, coeficiente de determinación y evaluación del intervalo de confianza para la pendiente y el intercepto de la ecuación proporcionada para cada gráfica de comparación de resultados. Cada criterio empleado para la aceptación de los parámetros estadísticos antes mencionados está en la sección 3.

Los resultados obtenidos por los dos diferentes métodos fueron analizados por medio del programa ESTER QStat.Net y se presentan en la sección 5 de este documento. Dicho programa trabaja con estadística robusta y clásica; la primera es la de mayor relevancia para el mismo. Se considera que, para los experimentos realizados, los resultados obtenidos presentan una distribución normal. En dicho programa se introducen los resultados de porcentaje de humedad. Para el método de referencia se emplea la ecuación número 1; para el método alternativo, el analizador halógeno arroja como resultado el

porcentaje de humedad. Este lo determina automáticamente, ya que al iniciar la prueba mide el peso de la muestra y al terminar lo mide de nuevo. Así calcula el porcentaje de humedad.

En la sección 5.1. se presentan los resultados obtenidos para la determinación de veracidad del método de análisis termogravimétrico con un analizador halógeno de humedad. El propósito es establecer si existe o no diferencia entre los resultados obtenidos por ambos métodos, tanto para el almidón de maíz como para la sal yodada. En la tabla VII se muestra el rango relativo de concentración y su porcentaje, ya que este último es mayor a 0,2 %. Para ambas materias primas se considera el análisis de diferencias (sesgo sistemático) y el análisis de regresión (sesgo proporcional) para la determinación de veracidad.

El análisis de diferencias se emplea para detectar si existe o no sesgo sistemático en los valores obtenidos con ambos métodos. Este se realiza mediante la evaluación de la gráfica de diferencias y del intervalo del sesgo al 95 % de confianza. Para el almidón de maíz, al evaluar la gráfica de diferencias (figura 5) se observa que los puntos se encuentran distribuidos aleatoriamente alrededor de la línea $y = 0$. Esto quiere decir que los resultados obtenidos no presentan un comportamiento uniforme, por lo que el sesgo sistemático no es significativamente diferente a cero. Así mismo, para la sal yodada en la figura 6 se muestra que no existe tendencia entre los valores resultantes, por lo que el sesgo sistemático no es significativamente diferente de cero. Al evaluar el intervalo de confianza del sesgo para ambas materias primas se establece que este incluye cero, por lo su valor se considera insignificante. En la tabla VIII se muestran los resultados del análisis de diferencias para ambas materias. Con base en dicho análisis se concluye, con un 95 % de confianza, que las diferencias entre los valores obtenidos con ambos métodos son constantes en

todo el rango de concentración, tanto para la sal yodada como para el almidón, por lo que no existe sesgo sistemático.

En la tabla IX se muestra los parámetros que se evaluaron para el análisis de regresión. Este permite detectar la presencia de sesgo proporcional. En las figuras 7 y 9 se presentan las gráficas de los valores obtenidos por el método alternativo en función de los obtenidos por el método de referencia. La línea marrón representa el modelo matemático usado para aproximar la relación de dependencia entre ambos métodos. La línea verde muestra la tendencia de los resultados si ambos métodos proporcionaran los mismos valores (alternativo = referencia). Las líneas rojas representan el límite superior e inferior de tolerancia con 95 % de confianza. En los modelos de regresión lineal obtenidos para el almidón de maíz y para la sal yodada se encontró un coeficiente de determinación mayor a 0,85. El intervalo de confianza para la pendiente incluye 1 y el intervalo de confianza para el intercepto incluye cero, por lo que ambos coeficientes se consideran insignificantes. Para la gráfica de residuales se observó en ambas materias primas que los valores obtenidos se encuentran aleatoriamente distribuidos alrededor de la línea $y=0$, por lo que no presentan una tendencia general. Con base en el análisis de regresión se concluye, con un 95% de confianza, que las diferencias entre los valores obtenidos con ambos métodos no cambian según el nivel de concentración, por lo que no existe sesgo proporcional tanto para la sal yodada como para el almidón de maíz.

Con el análisis anterior se establece que, para el almidón de maíz y la sal yodada, los resultados obtenidos por el método de análisis termogravimétrico con un analizador halógeno de humedad son comparables con los obtenidos por método de secado en horno. Esto se comprueba por medio de la distribución t Student, con la cual se acepta la hipótesis nula. Se puede asegurar que no existe diferencia significativa entre los valores medios del

porcentaje de humedad determinado para la sal yodada y para el almidón de maíz al variar el método de secado.

En la sección 5.2. tabla X se presentan los resultados obtenidos para la repetibilidad (r) y reproducibilidad intermedia (Ri) del método alternativo para el almidón de maíz y para la sal yodada, así como sus porcentajes (%r, %Ri). Se observa que en ambas materias primas la reproducibilidad intermedia es mayor que la repetibilidad, lo cual se debe en gran medida a la variabilidad que existe entre los lotes analizados, originada por el proceso de almacenaje o fabricación. Al comparar los resultados de dichas materias, se observa que el almidón de maíz tiene mayor valor para la repetibilidad y la reproducibilidad intermedia que la sal yodada, por lo que el método alternativo es menos preciso para el análisis de almidón que para el de sal yodada.

En la tabla XI de la sección 5.3. se muestra la incertidumbre de medición, tanto estándar como expandida. Se aprecia que para el almidón de maíz existe una mayor incertidumbre de medición en comparación con la obtenida para la sal yodada; esto se debe a que la incertidumbre de medición se calcula al combinar los valores de la desviación estándar de la repetibilidad (SD(r)) y la desviación estándar de los valores obtenidos por el método alternativo (SD(d)) (ver ecuación 9). Ya que la repetibilidad del método para el almidón de maíz es mayor que la de la sal, se obtiene un mayor valor para la incertidumbre de medición del almidón de maíz.

La sección 5.4. presenta los resultados sobre la aptitud del método de analizador halógeno de humedad para el análisis de humedad en materia prima. En la tabla XII se muestra la capacidad del método, determinada a partir del coeficiente de aptitud (Cm). Para que un método se considere apto para la realización de dicho análisis se debe tener un $C_m \geq 1,6$; esto solamente sucede

para la sal yodada. En el caso del almidón de maíz se obtiene $C_m < 1,3$; este valor indica que la variación total del método es mayor a la variación total permitida, por lo que se debe mejorar la precisión, reducir las causas de variabilidad o cambiar el método de análisis. Se concluye que, para el caso de sal yodada, el método de análisis termogravimétrico es apto para la realización del análisis, mientras que para el almidón de maíz el método no es apto.

En las tablas XIII y XIV se muestran las características de desempeño a validar para cada una de las materias. La incerteza expandida y el límite de repetibilidad tienen un valor menor o igual a 0,35 y 0,25, respectivamente. Para el caso de la sal yodada se cumple con las características de desempeño; sin embargo, para el almidón de maíz únicamente se cumple con el límite de repetibilidad.

CONCLUSIONES

1. La reproducibilidad intermedia y repetibilidad para el método de análisis termogravimétrico en la determinación del porcentaje de humedad en sal yodada son de 0,04 y 0, respectivamente.
2. La incertidumbre de medición estándar y expandida para el método de análisis termogravimétrico en la determinación del porcentaje de humedad en sal yodada son de 0,018 y 0,037, respectivamente.
3. Para la sal yodada, con el método de análisis termogravimétrico por medio de un analizador halógeno de humedad se obtiene un coeficiente de aptitud de 28,33, lo cual es apto para la determinación del porcentaje de humedad.
4. La reproducibilidad intermedia y repetibilidad para el método de análisis termogravimétrico en la determinación del porcentaje de humedad en almidón de maíz son de 0,469 y 0,247, respectivamente.
5. La incertidumbre de medición estándar y expandida para el método de análisis termogravimétrico en la determinación del porcentaje de humedad en almidón de maíz son de 0,96 y 1,92, respectivamente.
6. Para el almidón de maíz, el método de análisis termogravimétrico por medio de un analizador halógeno de humedad se obtiene un coeficiente de aptitud de 0,94, por lo cual no es apto para la determinación del

porcentaje de humedad; además, no cumple con los criterios de aceptación establecidos para cada parámetro evaluado.

7. Para el almidón de maíz se tiene menor precisión y mayor incertidumbre de medición que para la sal yodada, al emplear el análisis termogravimétrico por medio de un analizador halógeno de humedad.
8. Las características de desempeño del método de secado en horno fueron alcanzadas por los análisis realizados para la sal yodada y no para el almidón de maíz, al usar el método de análisis termogravimétrico por medio de un analizador halógeno de humedad.
9. Con un 95 % de significancia se puede asegurar que no existe diferencia significativa entre los valores medios del porcentaje de humedad determinado para la sal yodada y para el almidón de maíz, al variar el método de secado.
10. Con un 95 % de confianza se asegura que las diferencias entre los valores obtenidos por los métodos de secado en horno y el analizador halógeno de humedad son constantes en todo el rango de concentración, tanto para la sal yodada como para el almidón de maíz, por lo que no existe sesgo sistemático ni sesgo proporcional.
11. Para el almidón de maíz y la sal yodada, los resultados obtenidos por el método de análisis termogravimétrico con un analizador halógeno de humedad son comparables con los obtenidos por método de secado en horno.

RECOMENDACIONES

1. Antes de realizar una validación, calcular el tamaño de muestra adecuado, con el fin de caracterizar estadísticamente el comportamiento del fenómeno.
2. Al estudiar las materias primas con el analizador halógeno de humedad se debe establecer adecuadamente el programa de calefacción, la temperatura de secado, el criterio de desconexión, el tamaño de muestra y el tiempo de secado según el tipo de materia.
3. Tener un control adecuado del entorno en el que se realizan los análisis de humedad, con el fin de reducir lo más posible la variabilidad en los resultados debido a la humedad del ambiente.
4. Almacenar adecuadamente las muestras antes y después de ser analizadas.
5. Minimizar la diferencia de los pesos entre las repeticiones de cada muestra para maximizar la repetibilidad del análisis.
6. No realizar el análisis si la temperatura ambiental excede a 24 °C y si la humedad relativa es mayor a 60 %.

BIBLIOGRAFÍA

1. AGUILAR, Jessica. *Métodos de conservación de alimentos*. México: Red Tercer Milenio S.C., 2012. 200 p.
2. BRADLEY, Robert. *Chapter 6: Moisture and total solids analysis*. Wisconsin, USA: Springer, 2010. 286 p.
3. BROWN, Michael. *Handbook of thermal analysis and calorimetry*. Ohio, USA: ScienceDirect, 2003. 905 p.
4. CARIÑO, Rubén. *Seis sigmas y la capacidad del proceso en proyectos. tendencias tecnológicas*. [en línea]. <<https://www.ineel.mx/bollISO02/tenden.pdf>>. [Consulta: 25 de mayo de 2019].
5. COMPAÑO, Ramón. y RÍOS, Ángel. *Garantía de calidad en los laboratorios de química analítica*. 1a ed. Madrid, España: Síntesis. 2002. 319 p.
6. CONESA, Juan. *Curso básico de análisis térmico*. San Vicente del Raspeig, Alicante, España: Club Universitario, 2000. 110 p.
7. CUTIÑO, Enma; PENEDO, Margarita y GUIRALT, Guiselle. *Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de diferentes biomásas vegetales*. Cuba: Universidad de Oriente, 2011. 3 p.

8. DÍAZ, Neus. *Técnica de muestreo. Sesgos más frecuentes*. Madrid, España: Revista Seden, 2006. 132 p.
9. Eurolab. *Guía Eurachem: adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados*. [en línea]. <https://www.academia.edu/8872315/Eurachem-Guia-Validacion-CNM-MRD-030-2da-Ed_1_>. [Consulta: 25 de mayo de 2019].
10. Instituto de Salud Pública de Chile. *Guía técnica: validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: “Aspecto generales sobre la validación de métodos”*. [en línea]. <<http://www.ispch.cl/content/guia-tecnica-de-validacion-de-metodos-y-determinacion-de-la-incertidumbre-de-la-medicion>>. [Consulta: 25 de mayo de 2019].
11. Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias (INIFAP). *Lista oficial de precios y tarifas*. [en línea]. <<https://www.yumpu.com/es/document/view/39981182/lista-oficial-de-precios-y-tarifas-inifap>>. [Consulta: 25 de mayo de 2019].
12. ISO 5537-2004, International Organization for Standardization. *Dried milk: Determination of moisture content (Reference method)*. [en línea]. <<https://www.sis.se/api/document/preview/904908/>>. [Consulta: 25 de mayo de 2019].
13. ISO 5725-1, International Organization for Standardization. *Exactitud (veracidad y precisión) de métodos de medición y resultados. Parte 1: principios y definiciones generales*. [en línea].

- <<https://www.inacal.gob.pe/repositorioaps/data/1/1/1/jer/corrigendastecnicas/files/corrigendas/5725-1.pdf>>. [Consulta: 25 de mayo de 2019].
14. ISO/IEC 17025-2005, International Organization for Standardization. *Requisitos Generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración, segunda edición*. [en línea]. <<http://integra.cimav.edu.mx/intranet/data/files/calidad/documentos/externos/ISO-IEC-17025-2005.pdf>>. [Consulta: 25 de mayo de 2019].
 15. LAZOS, Rubén, y HERNÁNDEZ, Ignacio. *La validación de métodos: un enfoque práctico*. México: Centro Nacional de Metrología, 2004. 5 p.
 16. LÓPEZ, Guadalupe. *Evaluación de la vida útil del pimiento morrón deshidratado por tres diferentes métodos y empacados en dos diferentes envases*. Saltillo, Coahuila, México: Universidad Autónoma Agraria, 2014. 73 p.
 17. Mettler Toledo. *Guide to moisture analysis, moisture determination with halogen moisture analyzer*. [en línea]. <https://www.mt.com/dam/MT-NA/WeighMatter/Your_Guide_to_Moisture.pdf>. [Consulta: 25 de mayo de 2019].
 18. _____. *Guide, moisture determination in test laboratories*. [en línea]. <<https://www.mt.com/ca/en/home/library/guides/laboratory-weighing/guide-to-moisture-analysis.htmlq>>. [Consulta: 3 de mayo de 2019].

19. _____. *Drying oven vs. halogen moisture analyzer, a practical guide to compare methods.* [en línea]. <https://www.mt.com/ca/en/home/library/white-papers/laboratory-weighing/Drying_Oven_vs_Halogen_Moisture_Analyzer.html>. [Consulta: 11 de mayo de 2019].
20. Ministerio de Industria, Turismo y Comercio de España. *Guía para la expresión de la incertidumbre de medida.* 1a ed. España: JCGM, 2008. 142 p.
21. NAVIDI, William. *Estadística para ingenieros.* México: McGraw-Hill Interamericana, 2006. 859 p.
22. Oficina Nacional de Acreditación (ONA). *Política para la validación de métodos de laboratorios de ensayos y calibración.* [en línea]. <<https://es.scribd.com/document/322697325/Politica-para-la-validacion-de-metodos-de-laboratorios-de-ensayo-y-calibracion>>. [Consulta: 11 de mayo de 2019].
23. OGA-GEC-016. *Política de selección y validación de métodos de Ensayo.* [en línea]. <<https://oga.org.gt/images/files/File/OGA-GEC-016.pdf>>. [Consulta: 11 de mayo de 2019].
24. PARIKH, Dilip. *Solids Drying Basics and applications. Chemical Engineering essentials for the CPI professional.* [en línea]. <<https://www.chemengonline.com/solids-drying-basics-and-applications/?printmode=1>>. [Consulta: 3 de mayo de 2019].

25. PORTUONDO, Yoel. y PORTUONDO, Juan. *La repetibilidad y reproducibilidad en el aseguramiento de la calidad de los procesos de medición*. Cuba: Universidad de Oriente, 2010. 121 p.
26. RUIZ, Arturo. *Control estadístico de procesos*. Madrid, España: Universidad Pontificia Comillas, 2006. 74 p.
27. SKOOG, Douglas; HOLLER, James y CROUNCH, Stanley. *Principios de análisis instrumental*. 6a ed. México: Cengage Learning Editores, 2008. 1011 p.
28. VALCARCEL, Miguel. y RÍOS, Ángel. *La calidad en los laboratorios analíticos*. 1a ed. España: Reverte, 1992. 448 p.
29. Vocabulario Internacional de Metrología, VIM. *Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados*. España: Centro Español de Metrología (CEM), 2012. 88 p.

APÉNDICES

Apéndice 1. Reporte de veracidad para almidón de maíz, ESTER QSTAT.NET



Alternative vs Reference

Veracidad Almidón de maíz

Selected Quality Criterion:

Executive summary

Systematic

bias: not
detected

Proportional

bias: not
detected

Conclusion: From a statistical point of view, the alternative method is true compared to the reference method.

Trueness Analysis

Relative Range

The relative range of the dataset is wide $((\max - \min) / \max = 0,248 \geq 0,2)$, therefore both

Analyses can be considered.

Systematic bias

| | Robust | Classical |
|------------------------------|---------------|------------------|
| Median / Mean of differences | | 0,124 0,145 |

Continuación apéndice 1.

95 % Confidence interval of the bias [-0,447; 0,694] [-0,132; 0,422]

There is no systematic bias (5 % significance level).

Proportionnal bias

Coefficient of determination (R2): 0,920

| Upper | Lower Decision | Central Slope |
|------------------|------------------|-------------------------|
| | 0,618 | 1,047 |
| | 1,475 Includes 1 | |
| Intercept | -3,860 | -0,246 3,368 Includes 0 |

General results

Reference Alternative

| | | |
|--------------------|------------|-------|
| N | 6 | 6 |
| Minimum | 7,232 | 7,100 |
| Maximum | 9,613 | 9,850 |
| Mean | 8,392 | 8,537 |
| Standard deviation | 0,8440,921 | |
| Median | 8,266 | 8,625 |
| Robust SD | 1,079 | 0,978 |

Details

Systematic Bias

| | Robust | Classical |
|---|---------------|------------------|
| Median / Mean of differences | 0,124 | 0,145 |
| Standard deviation of differences | 0,434 | 0,264 |
| 95% confidence interval of the bias [-0,447; 0,694] | [-0,132; | 0,422] |
| Signification for the bias | | |
| Method: Student t-test | | |
| p value | 0,601 | 0,236 |

Continuación apéndice 1.

There is no systematic bias (5 % significance level)

Proportional bias

Model: Alternative = 1,047 *

Reference + -0,246

Coefficient of determination

(R2): 0,920 Residual

Standard Deviation (SEC):

0,292 Standard Error of

Prediction (SEP): 0,281

Model parameters: confidence interval at 95 %

| | Lower | Central |
|------------------|------------------|----------------|
| Upper | Decision | Slope |
| | 0,618 | 1,047 |
| | 1,475 Includes 1 | |
| Intercept | -3,860 | -0,246 |
| 3,368 | Includes 0 | |
| Normality | test | for |
| residuals | | |

The population follows a normal law (5 % significance level)

Test on suspect differences

Method: Robust

Tolerance limits at 99 %

Minimum: -1,626

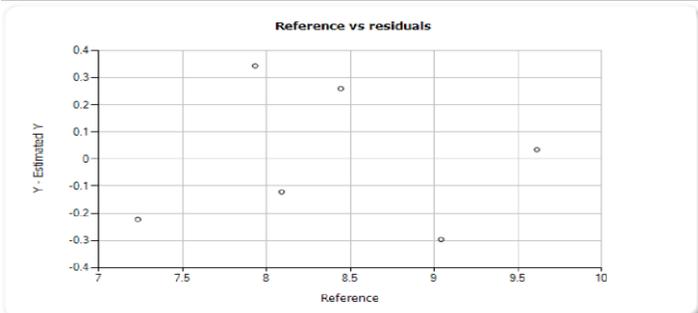
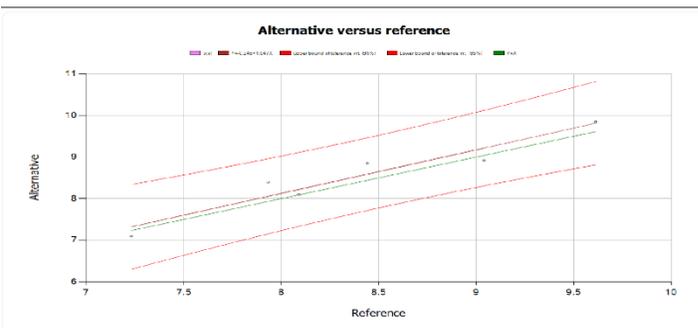
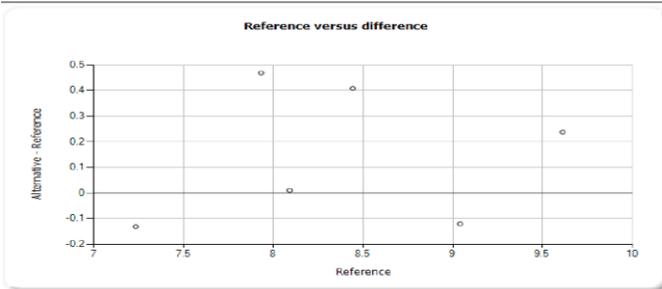
Maximum: 1,873

There is no suspect value in term of difference

Continuación apéndice 1.

Data

| # | Reference value | Alternative value | Difference | Delete | Suspect | Comments |
|---|-----------------|-------------------|------------|--------|---------|----------|
| 1 | 7.657 | 8.570 | 0.913 | | • | |
| 2 | 7.932 | 8.400 | 0.468 | | | |
| 3 | 8.442 | 8.850 | 0.408 | | | |
| 4 | 9.041 | 8.920 | -0.121 | | | |
| 5 | 7.232 | 7.100 | -0.132 | | | |
| 6 | 8.090 | 8.100 | 0.010 | | | |
| 7 | 9.613 | 9.850 | 0.237 | | | |



Fuente: elaboración propia, empleando ESTER QSTAT.NET.

Apéndice 2. **Reporte de veracidad para sal yodada, ESTER**
QSTAT.NET



Alternative vs Reference

Veracidad Sal yodada

Selected Quality Criterion:

Executive summary

Systematic
 bias: not
 detected

Proportional
 bias: not
 detected

Final conclusion: From a statistical point of view, the alternative method is true compared to the reference method.

Trueness Analysis

Relative Range

The relative range of the dataset is wide ($((\max - \min) / \max = 0,4302 \geq 0,2)$), therefore both analyses can be considered.

Systematic bias

Robust Classical

Median / Mean of differences -0,0037 -0,0032

95 % Confidence interval of the bias [-0,0287; 0,0214] [-0,0139; 0,0076]

There is no systematic bias (5 % significance level).

Proportionnal bias

Coefficient of determination (R2): 0,8607

| | Lower | Central |
|--------------|-----------------|----------------|
| Upper | Decision | Slope |
| | 0,3851 | 0,8724 |
| 1,3598 | Includes 1 | |

Intercept -0,0534 0,0143 0,0819 Includes 0

Continuación apéndice 2.

| General results | | |
|--|-----------------------|----------------------|
| Reference alternative | | |
| N | 6 | 6 |
| Minimum | 0,0923 | 0,1000 |
| Maximum | 0,1620 | 0,1500 |
| Mean | 0,1365 | 0,1333 |
| Standard deviation | 0,0275 | 0,0258 |
| Median | 0,1450 | 0,1500 |
| Robust SD | 0,0234 | 0,0000 |
| <u>Details</u> | | |
| Systematic Bias | | |
| | Robust | Classical |
| Median / Mean of differences | -0,0037 | -0,0032 |
| Standard deviation of differences | 0,0190 | 0,0103 |
| 95 % confidence interval of the bias | [-0,0287; 0,0214] | [-0,0139; 0,0076] |
| Method: Student t-test | | |
| P value | 0,7230 | 0,4857 |
| There is no systematic bias (5 % significance level). | | |
| Proportional bias | | |
| Model: Alternative = 0,8724 * | | |
| Reference + 0,0143 Coefficient of determination (R2): 0,8607 | | |
| Residual Standard Deviation (SEC): 0,0108 | | |
| Standard Error of Prediction (SEP): 0,0099 | | |
| Model parameters: confidence interval at 95 % | | |
| Upper | Lower Decision | Central Slope |
| | 0,3851 | 0,8724 |
| 1,3598 | Includes 1 | |
| Intercept | -0,0534 | 0,0143 0,0819 |
| Includes 0 Normality test for residuals | | |
| The population follows a normal law (5 % significance level) | | |

Continuación apéndice 2.

Test on suspect differences

Method: Robust

Tolerance limits at

99% Minimum: -

0,0803

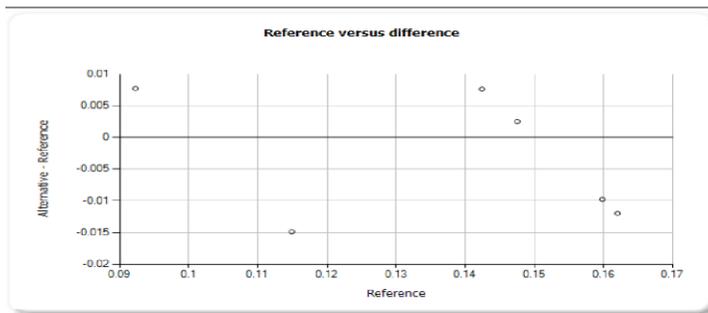
Maximum: 0,0730

There is no suspect value in term of difference,

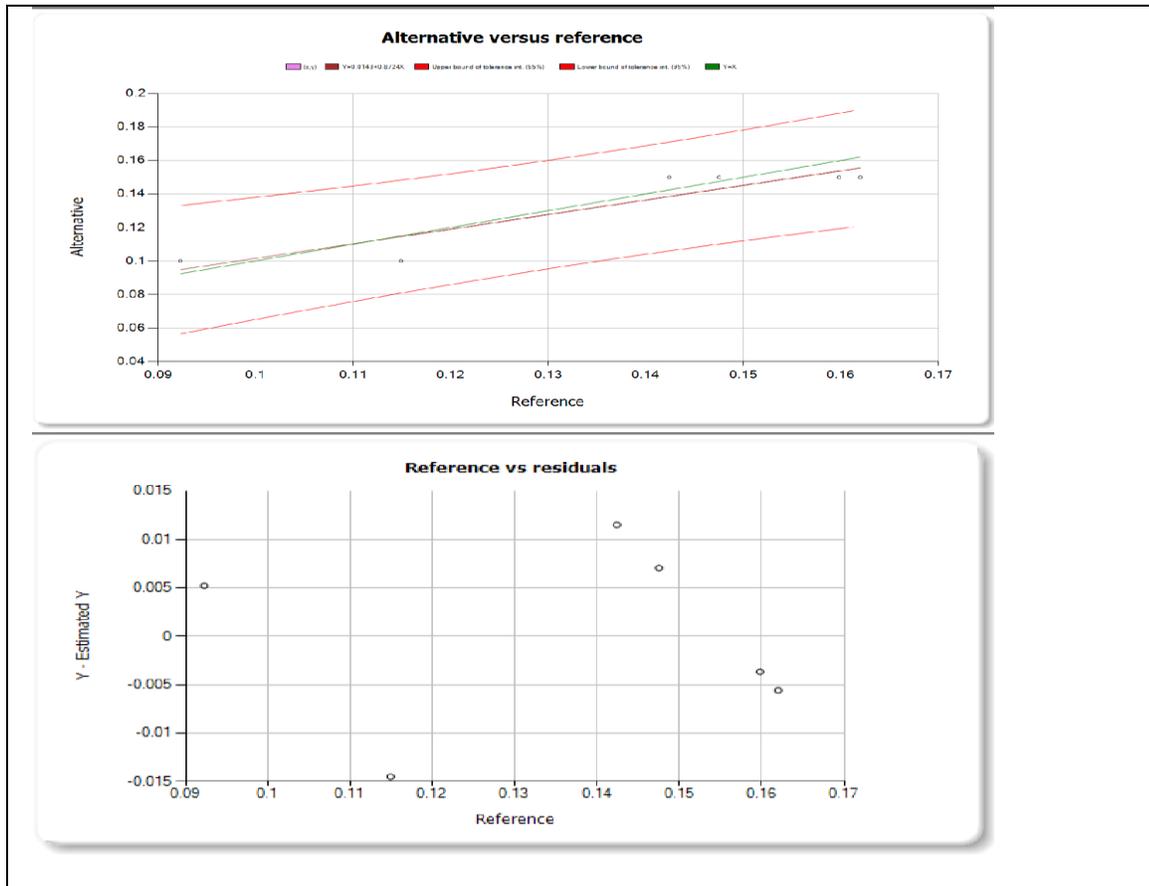
Data

Reference value Alternative value Difference Delete Suspect Comments

| | | | | | |
|---|--------|--------|---------|---|--|
| 1 | 0,0923 | 0,1000 | 0,0077 | | |
| 2 | 0,1620 | 0,1500 | -0,0120 | | |
| 3 | 0,1424 | 0,1500 | 0,0076 | | |
| 4 | 0,1075 | 0,1250 | 0,0000 | • | |
| 5 | 0,1149 | 0,1000 | -0,0149 | | |
| 6 | 0,1598 | 0,1500 | -0,0098 | | |
| 7 | 0,1475 | 0,1500 | 0,0025 | | |



Continuación apéndice 2.



Fuente: elaboración propia, empleando ESTER QSTAT.NET.

Apéndice 3. **Reporte de repetibilidad y reproducibilidad intermedia para almidón de maíz, ESTER QSTAT.NET**

| | | | |
|---|---|---|--------|
|  | | Repeatability/Reproducibility (one sample) | |
| | | REP/REP Almidón de maíz | |
| Selected Quality Criterion: | | | |
| Repeatability and Reproducibility results | | | |
| <u>Executive summary</u> | | | |
| Number of replicates: | 2 | | |
| Number of replicate series: | 6 | | |
| Number of deleted series: | 1 | | |
| | | Robust Classical | |
| General | | 8,483 | 8,477 |
| Standard deviation of the mean of replicates (SD(b)) | | 0,888 | 0,902 |
| Repeatability Results | | | |
| Standard deviation of repeatability SD(r) | | 0,089 | 0,097 |
| Relative standard deviation of repeatability RSD(r) or CV(r) | | 1,1 % | 1,1 % |
| Repeatability limit at 95 % (r) for duplicate results | | 0,247 | 0,269 |
| Relative repeatability limit at 95 % (r%) for duplicate results | | 2,9 % | 3,2 % |
| Intermediate reproducibility Results | | | |
| Standard deviation of intermediate reproducibility SD(iR) | | 0,891 | 0,905 |
| Relative standard deviation of intermediate reproducibility RSD(iR) or CV(iR) | | 10,5 % | 10,7 % |
| Intermediate reproducibility limit at 95 % (iR) for duplicate results | | 2,469 | 2,509 |
| Relative intermediate reproducibility limit at 95 % (iR%) for duplicate results | | 29,1 % | 29,6 % |

Continuación apéndice 3.

| <u>Details</u> | | | | |
|--|-------------------|--------|-------|---------|
| Test on suspect | | | | |
| standard | deviations | | | |
| Method: | Tolerance | | | |
| interval | limit | robust | | |
| tolerance limit at 99 %: | | | | |
| 0,230 | | | | |
| There is (are) 0 suspect values in terms of standard deviation | | | | |
| <u>Test on suspect means</u> | | | | |
| Normality test (Shapiro Francia test) | | | | |
| The population follows a normal law (5,00 % significance level), | | | | |
| Test on suspect means | | | | |
| Robust tolerance limit at 99 %: [4,900; 12,065] There is (are) 0 suspect value(s) in terms of mean | | | | |
| <u>Data</u> | | | | |
| # Sample Rep 1 Rep 2 Average SD Deleted Suspect Comment | | | | |
| 1 | 8,530 | 8,600 | 8,565 | 0,049 |
| 2 | 8,400 | 8,400 | 8,400 | 0,000 |
| 3 | 8,840 | 8,850 | 8,845 | 0,007 |
| 4 | 8,540 | 9,290 | 8,915 | 0,530 ● |
| 5 | 7,220 | 6,980 | 7,100 | 0,170 |
| 6 | 8,000 | 8,200 | 8,100 | 0,141 |
| 7 | 9,800 | 9,900 | 9,850 | 0,071 |

Fuente: elaboración propia, empleando ESTER QSTAT.NET.

Apéndice 4. **Reporte de repetibilidad y reproducibilidad intermedia para sal yodada, ESTER QSTAT.NET**

| | | | |
|---|---|---|--------|
|  | | Repeatability/Reproducibility (one sample) | |
| | | REP/REP Sal yodada | |
| Selected Quality Criterion: Repeatability and Reproducibility results | | | |
| <u>Executive summary</u> | | | |
| Number of replicates: | | | |
| Two Number of replicate series: | 7 | | |
| Number of deleted series: | 0 | | |
| | | Robust Classical | |
| General | | 0,15 | 0,13 |
| Standard deviation of the mean of replicates (SD(b)) | | 0,01 | 0,02 |
| Repeatability Results | | | |
| Standard deviation of repeatability SD(r) | | 0,00 | 0,01 |
| Relative standard deviation of repeatability RSD(r) or CV(r) | | 0,0 % | 10,1 % |
| Repeatability limit at 95 % (r) for duplicate results | | 0,00 | 0,04 |
| Relative repeatability limit at 95 % (r%) for duplicate results | | 0,0 % | 28,0 % |
| Intermediate reproducibility Results | | | |
| Standard deviation of intermediate reproducibility SD(iR) | | 0,01 | 0,03 |
| Relative standard deviation of intermediate reproducibility RSD(iR) or CV(iR) | | 9,9 % | 19,4 % |
| Intermediate reproducibility limit at 95 % (iR) for duplicate results | | 0,04 | 0,07 |
| Relative intermediate reproducibility limit at 95 % (iR%) for duplicate results | | 27,5 % | 53,7 % |
| There is(are) 7 suspect values in terms of standard deviation | | | |

Continuación apéndice 4.

Details

Test on suspect

standard deviations

Method: Tolerance

interval limit robust

tolerance limit at 99 %:

0,00

There is (are) 7 suspect values in terms of standard deviation

Test on suspect means

Normality test (Shapiro Francia test)

The population does not follow a normal law (5,00 % significance level).

Test on suspect means

Robust tolerance limit at 99 %: [0,09; 0,21]

There is (are) 0 suspect value(s) in terms of mean

Data

Sample Rep 1 Rep 2 Average SD Deleted Suspect Comment

| | | | | |
|---|------|------|------|------|
| 1 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,00 |
| 2 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,00 |
| 3 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,00 |
| 4 | 0,10 | 0,15 | 0,13 | 0,04 |
| 5 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,00 |
| 6 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,00 |
| 7 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,00 |

Fuente: elaboración propia, empleando ESTER QSTAT.NET.

Apéndice 5. **Reporte de incertidumbre de medición para almidón de maíz, ESTER QSTAT.NET**



Uncertainty
Almidón de maíz

Selected Quality Criterion:

Parameters of the reference sample

Reference
Value:
8,46
Uncertainty:
0
Unit: g/100 g

Executive summary

Number of replicates: 2
Number of replicate series: 6
Number of deleted series: 1

Robust Classical

| | | |
|---|------|------|
| General | 8,48 | 8,48 |
| Standard deviation of the mean of replicates (SD (b)) | 0,89 | 0,90 |

Repeatability Results

| | | |
|---|--------|--------|
| Standard deviation of repeatability SD(r) | 0,09 | 0,10 |
| Relative standard deviation of repeatability RSD(r) or CV(r) | 1,05 % | 1,14 % |
| Repeatability limit at 95 % (r) for duplicate results | 0,25 | 0,27 |
| Relative repeatability limit at 95 % (r%) for duplicate results | 2,91 % | 3,17 % |

Intermediate reproducibility Results

| | | |
|---|------|------|
| Standard deviation of intermediate reproducibility SD(iR) | 0,89 | 0,91 |
|---|------|------|

Continuación apéndice 5.

Relative standard deviation of intermediate reproducibility
RSD(iR) or CV(iR) 10,50 % 10,68 % Intermediate
reproducibility limit at 95 % (iR) for duplicate results 2,47

2.51 Relative intermediate reproducibility limit at 95 %
(iR%) for duplicate results 29,11 % 29,60 %

Details

Test on suspect
standard deviations
Method: Tolerance
interval limit robust
tolerance limit at 99 %:
0,23

There is (are) 0 suspect values in terms of standard deviation

**Test on
suspect
means**

Normality test (Shapiro Francia test)

The population follows a normal law (5,00 % significance level).

Rejecting the hypothesis of normality, one has 46,07 % chances of taking a wrong decision.

Test on suspect means

Robust tolerance limit at 99 %: [4,90; 12,07] There is (are) 0 suspect value(s) in terms of mean

Continuación apéndice 5.

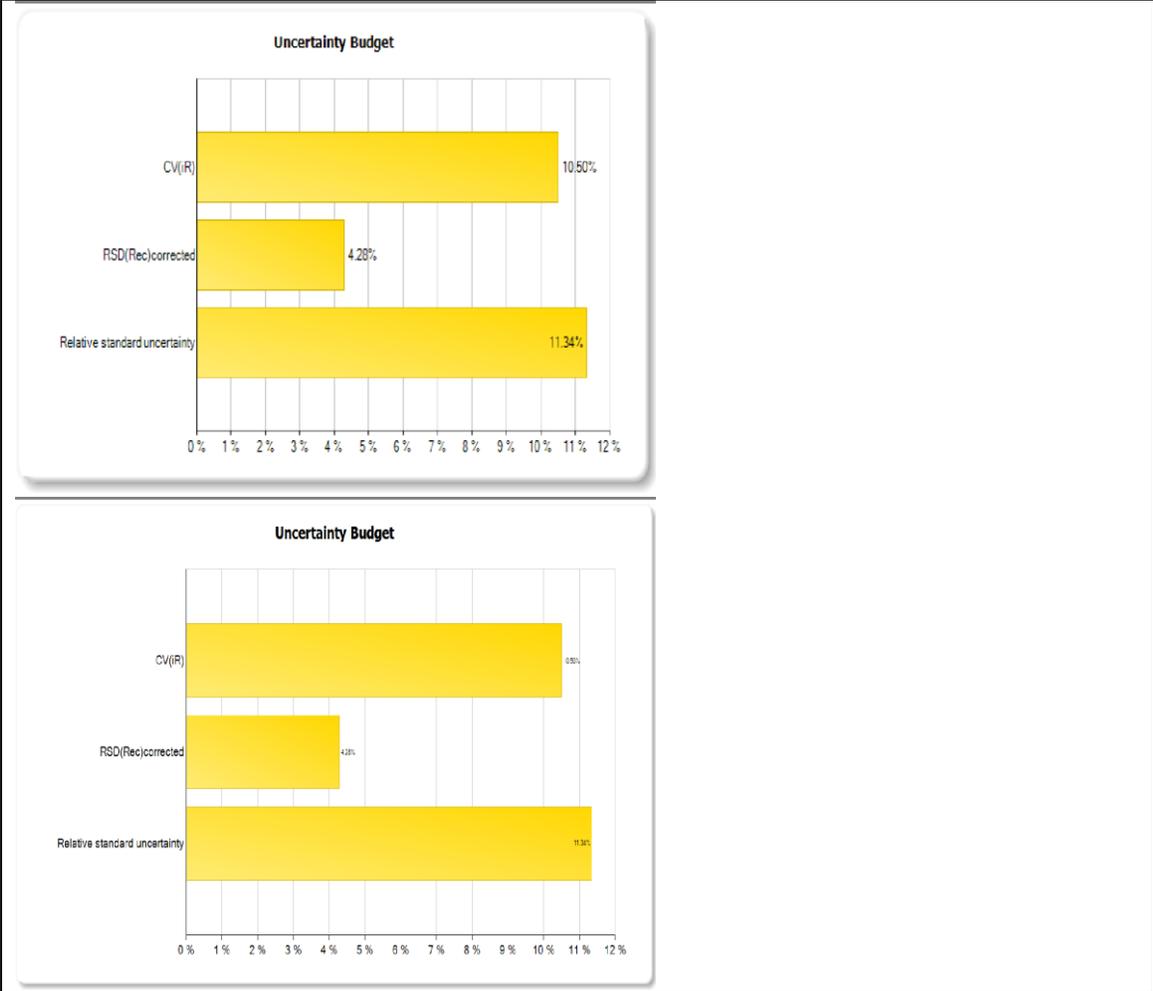
| Data | | | | | | |
|-------------|--------|-------|-------|---------|--------------------|---------|
| # | Sample | Rep 1 | Rep 2 | Average | SD Deleted Suspect | Comment |
| 1 | 8,53 | 8,60 | 8,57 | 0,05 | | |
| 2 | 8,40 | 8,40 | 8,40 | 0,00 | | |
| 3 | 8,84 | 8,85 | 8,85 | 0,01 | | |
| 4 | 8,54 | 9,29 | 8,92 | 0,53 | • | |
| 5 | 7,22 | 6,98 | 7,10 | 0,17 | | |
| 6 | 8,00 | 8,20 | 8,10 | 0,14 | | |
| 7 | 9,80 | 9,90 | 9,85 | 0,07 | | |

| Recovery analysis conclusion | | |
|-------------------------------------|----------|-----------|
| | Robust | Classical |
| Median / Mean of results | 8,48 | 8,48 |
| Standard Deviation | 0,89 | 0,90 |
| Recovery | 100,27 % | 100,20 % |
| SD(Recovery) | 0,04 | 0,04 |
| t test | 0,06 | 0,05 |
| p value | 0,95 | 0,97 |
| SD(Rec)corrected | 0,04 | 0,04 |
| RSD(Rec)corrected | 4,28 % | 4,35 % |

Conclusion: The recovery is NOT different from 100 % (at 95 % confidence interval)

| Measurement uncertainty | |
|--|----------------|
| Median | 8,48 |
| Precision contribution : CV(iR) | 10,50 % |
| Recovery contribution : RSD(Rec)corrected | 4,28 % |
| Standard uncertainty : u | 0,96 |
| Relative standard uncertainty : Relative u | 11,34 % |
| Expanded uncertainty : U | 8,48 ± 1,92 |
| Relative expanded uncertainty : Relative U | 8,48 ± 22,68 % |

Continuación apéndice 5.



Fuente: elaboración propia, empleando ESTER QSTAT.NET.

Apéndice 6. **Reporte de incertidumbre de medición para sal yodada,
ESTER QSTAT.NET**

| | | |
|---|-------------------------|----------|
|  | Uncertainty | |
| | Sal yodada | |
| Selected Quality Criterion: | | |
| <u>Parameters of the reference sample</u> | | |
| Reference | | |
| Value: | 0,1321 | |
| Uncertainty: | 0 | |
| Unit: | g/100 g | |
| <u>Executive summary</u> | | |
| Number of replicates: | 2 | |
| Number of replicate series: | 7 | |
| Number of deleted series: | 0 | |
| | Robust Classical | |
| General | 0,150 | 0,132 |
| Standard deviation of the mean of replicates (SD(b)) | 0,015 | 0,024 |
| Repeatability Results | | |
| Standard deviation of repeatability SD(r) | 0,000 | 0,013 |
| Relative standard deviation of repeatability RSD(r) or CV(r) | 0,000 % | 10,113 % |
| Repeatability limit at 95 % (r) for duplicate results | 0,000 | 0,037 |
| Relative repeatability limit at 95 % (r%) for duplicate results | 0,000 % | 28,032 % |
| Intermediate reproducibility Results | | |
| Standard deviation of intermediate reproducibility SD(iR) | 0,015 | 0,026 |
| Relative standard deviation of intermediate reproducibility RSD(iR) or CV(iR) | 9,938 % | 19,364 % |
| Intermediate reproducibility limit at 95 % (iR) for duplicate results | 0,041 | 0,071 |

Continuación apéndice 6.

Relative intermediate reproducibility limit at 95 % (iR %) for duplicate results 27,549 % 53,677 % There is (are) 7 suspect values in terms of standard deviation

Details

Test on suspect

standard deviations

Method: Tolerance

interval limit robust

tolerance limit at 99

#: 0.000

There is (are) 7 suspect values in terms of standard deviation

Test on suspect means

Normality test (Shapiro Francia test)

The population does not follow a normal law (5,00 % significance level).

Rejecting the hypothesis of normality, one has 0,02 % chances of taking a wrong decision.

Test on suspect means

Robust tolerance limit at

99 #: [0,095; 0,205]

There is (are) 0 suspect

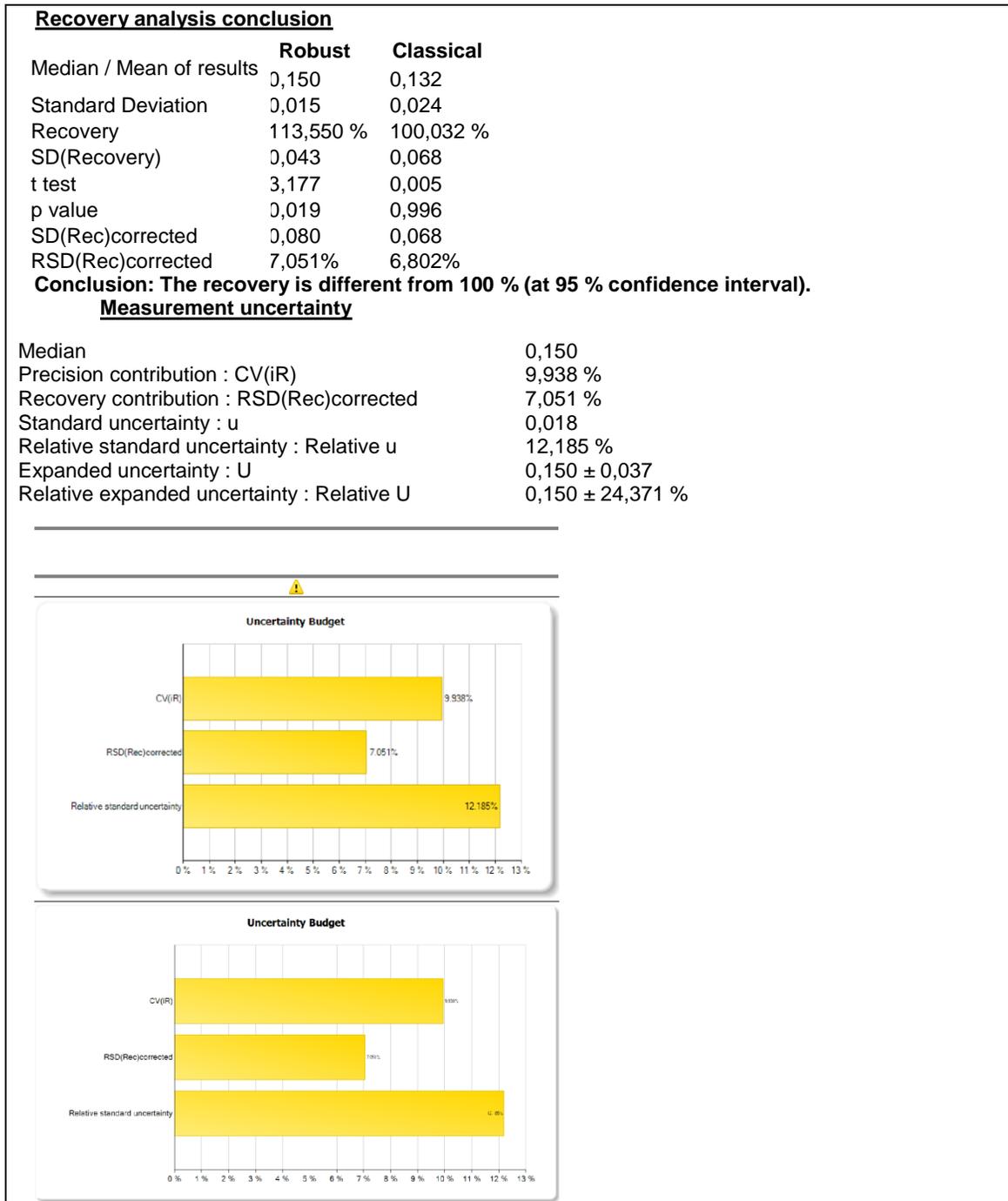
value(s) in terms of mean

Data

Sample Rep 1 Rep 2 Average SD Deleted Suspect Comment

| | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|--|--|
| 1 | 0,100 | 0,100 | 0,100 | 0,000 | | |
| 2 | 0,150 | 0,150 | 0,150 | 0,000 | | |
| 3 | 0,150 | 0,150 | 0,150 | 0,000 | | |
| 4 | 0,100 | 0,150 | 0,125 | 0,035 | | |
| 5 | 0,100 | 0,100 | 0,100 | 0,000 | | |
| 6 | 0,150 | 0,150 | 0,150 | 0,000 | | |
| 7 | 0,150 | 0,150 | 0,150 | 0,000 | | |

Continuación apéndice 6.



Fuente: elaboración propia, empleando ESTER QSTAT.NET.

Apéndice 7. Metodología de cálculo

- Determinación de la capacidad del método

Para la determinación de la capacidad del método alternativo se emplea la ecuación 12, utilizando como límites de especificación superior (LES) 11g/100 g para el almidón de maíz y para la sal yodada 1g/100 g. Y como valor objetivo el valor de la mediana de los resultados obtenidos:

$$C_{m \text{ Almidón}} = \frac{LES - TT}{3 * SD_{Ri}} = \frac{11 - 8,48}{3 * 0,89} = 0,94$$
$$C_{m \text{ sal}} = \frac{LES - TT}{3 * SD_{Ri}} = \frac{1 - 0,15}{3 * 0,015} = 28,33$$

- Distribución t Student

Como primer paso se determina el estadístico de prueba, empleando los valores medios obtenidos para cada método con la ecuación 13:

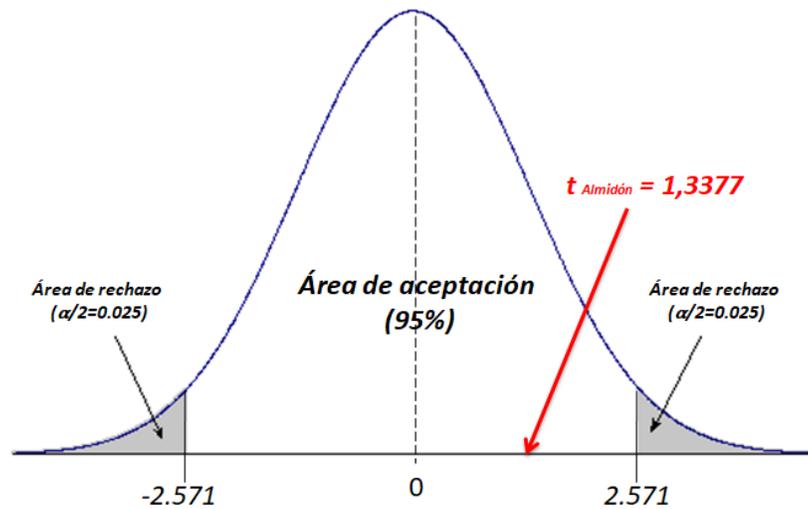
$$t_{\text{Almidón}} = \frac{\bar{x} - \mu}{\frac{s}{\sqrt{n}}} = \frac{(8,54 - 8,09)}{0,89/\sqrt{7}} = 1,3377$$
$$t_{\text{Almidón}} = \frac{\bar{x} - \mu}{\frac{s}{\sqrt{n}}} = \frac{(0,14 - 0,1325)}{0,015/\sqrt{7}} = 1,3228$$

Posteriormente se debe encontrar el valor de t a comparar que corresponde a $n - 1 = 6$ grados de libertad con una significancia del 95 % ($\alpha/2 = 0,025$), empleando la tabla de T- Student.

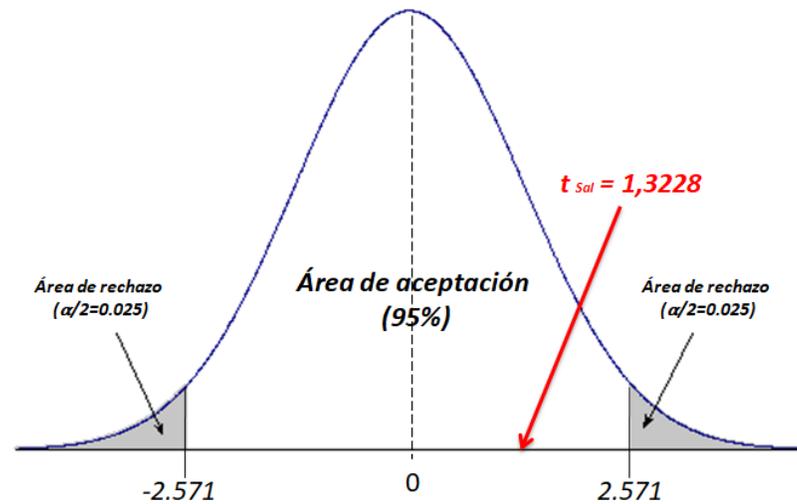
Continuación apéndice 7.

Por último, se comprueba que el valor del estadístico de prueba este dentro del área de aceptación en el diagrama de distribución de t Student, de ser este el caso se acepta la hipótesis nula:

→ Almidón de maíz:



→ Sal yodada:



Fuente: elaboración propia, empleando ESTER QSTAT.NET.

Apéndice 8. Datos recolectados

- Datos recolectados, almidón de maíz

| Almidón de maíz | | | | | | | | |
|-----------------|----------------------------|----------------------|------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| Lote de muestra | Condiciones experimentales | | Repetición | Método alternativo | | Método de referencia | | |
| | Temperatura Ambiental (°C) | Humedad relativa (%) | | Peso inicial de muestra (g) | humedad en muestra (g/100g) | Peso inicial de muestra (g) | Peso final de muestra (g) | humedad en muestra (g/100g) |
| 2AD060 | 22 | 58 | 1 | 2,001 | 8,53 | 2,0013 | 1,8501 | 7,55 |
| | | | 2 | 2,002 | 8,60 | 2,0012 | 1,8458 | 7,77 |
| 2AE007 | 22 | 52 | 1 | 2,001 | 8,40 | 2,0011 | 1,8426 | 7,92 |
| | | | 2 | 2,000 | 8,40 | 2,0018 | 1,8428 | 7,94 |
| 2AE008 | 20 | 57 | 1 | 2,001 | 8,84 | 2,0028 | 1,8337 | 8,44 |
| | | | 2 | 2,000 | 8,85 | 2,0033 | 1,8342 | 8,44 |
| 2AB034 | 24 | 50 | 1 | 2,001 | 7,22 | 2,0014 | 1,8581 | 7,16 |
| | | | 2 | 2,000 | 6,98 | 2,0069 | 1,8605 | 7,30 |
| 2AF001 | 21 | 55 | 1 | 2,001 | 8,00 | 2,0013 | 1,8391 | 8,10 |
| | | | 2 | 2,001 | 8,20 | 2,0012 | 1,8396 | 8,08 |
| 2AG009 | 23 | 55 | 1 | 2,001 | 9,80 | 2,0011 | 1,8106 | 9,52 |
| | | | 2 | 2,000 | 9,90 | 2,0009 | 1,8067 | 9,71 |

- Datos recolectados, sal yodada

| Sal yodada | | | | | | | | |
|-----------------|----------------------------|----------------------|------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| Lote de muestra | Condiciones experimentales | | Repetición | Método alternativo | | Método de referencia | | |
| | Temperatura Ambiental (°C) | Humedad relativa (%) | | Peso inicial de muestra (g) | humedad en muestra (g/100g) | Peso inicial de muestra (g) | Peso final de muestra (g) | humedad en muestra (g/100g) |
| 150518 | 22 | 58 | 1 | 2,0020 | 0,10 | 2,0036 | 2,0019 | 0,08 |
| | | | 2 | 2,0020 | 0,10 | 2,0038 | 2,0018 | 0,10 |
| 180718 | 22 | 52 | 1 | 2,0030 | 0,15 | 2,0058 | 2,0026 | 0,16 |
| | | | 2 | 2,0030 | 0,15 | 2,0056 | 2,0024 | 0,16 |
| 101 | 20 | 57 | 1 | 2,0010 | 0,15 | 2,0012 | 1,9981 | 0,15 |
| | | | 2 | 2,0010 | 0,15 | 2,0013 | 1,9987 | 0,13 |
| 90518 | 23 | 50 | 1 | 2,0010 | 0,10 | 2,0019 | 1,9993 | 0,13 |
| | | | 2 | 2,0010 | 0,10 | 2,0019 | 1,9999 | 0,10 |
| 110518 | 21 | 55 | 1 | 2,0010 | 0,15 | 2,0021 | 1,9990 | 0,15 |
| | | | 2 | 2,0010 | 0,15 | 2,0020 | 1,9987 | 0,16 |
| 107 | 23 | 55 | 1 | 2,0000 | 0,15 | 2,0004 | 1,9972 | 0,16 |
| | | | 2 | 2,0000 | 0,15 | 2,0002 | 1,9975 | 0,13 |

Fuente: elaboración propia.

Apéndice 9. Requisitos académicos

- Requisitos académicos

| 1er. Paso | 2do. Paso | 3er. Paso | 4to. Paso | 5to. Paso | 6to. Paso | 7mo. Paso |
|------------------------------------|-----------------------------------|--|--|---|---|--|
| Carrera | Área | Tema genérico | Tema genérico T | Especificación | Problema a resolver | Hipótesis |
| Licenciatura en Ingeniería Química | Química | Análisis Cuantitativo | Métodos Analíticos | Gravimetría | El método termogravimétrico es adecuado para la determinación del porcentaje de humedad contenida en materia prima empleada para la fabricación de alimentos deshidratados. | Los resultados obtenidos para el porcentaje de humedad determinado por método termogravimétrico no son significativamente diferentes a los obtenidos por el método de secado en Horno. |
| | Operaciones Unitarias | Transferencia de Masa en Unidades Continuas (IQ-5) | Secado | Secado en Horno | | |
| | Especialización | Procesos Químicos Industriales | Diagramación y Herramientas de Control de un Proceso | Capacidad de un Proceso | | |
| | Fisicoquímica | Fisicoquímica | Propiedades fisicoquímicas | Porcentaje de Humedad | | |
| | Ciencias Básicas y Complementaria | Estadística | Estadística inferencia | Teoría del muestreo y teoría de la estimación | | |

Fuente: elaboración propia.

ANEXO

Anexo 1. Puntos porcentuales superiores para la distribución *t Student*

Diagrama de la distribución *t Student* con un área sombreada a la derecha de un punto crítico t , etiquetada como α .

| ν | α | | | | | | | | |
|----------|----------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|---------|---------|
| | 0.40 | 0.25 | 0.10 | 0.05 | 0.025 | 0.01 | 0.005 | 0.001 | 0.0005 |
| 1 | 0.325 | 1.000 | 3.078 | 6.314 | 12.706 | 31.821 | 63.657 | 318.309 | 636.619 |
| 2 | 0.289 | 0.816 | 1.886 | 2.920 | 4.303 | 6.965 | 9.925 | 22.327 | 31.599 |
| 3 | 0.277 | 0.765 | 1.638 | 2.353 | 3.182 | 4.541 | 5.841 | 10.215 | 12.924 |
| 4 | 0.271 | 0.741 | 1.533 | 2.132 | 2.776 | 3.747 | 4.604 | 7.173 | 8.610 |
| 5 | 0.267 | 0.727 | 1.476 | 2.015 | 2.571 | 3.365 | 4.032 | 5.893 | 6.869 |
| 6 | 0.265 | 0.718 | 1.440 | 1.943 | 2.447 | 3.143 | 3.707 | 5.208 | 5.959 |
| 7 | 0.263 | 0.711 | 1.415 | 1.895 | 2.365 | 2.998 | 3.499 | 4.785 | 5.408 |
| 8 | 0.262 | 0.706 | 1.397 | 1.860 | 2.306 | 2.896 | 3.355 | 4.501 | 5.041 |
| 9 | 0.261 | 0.703 | 1.383 | 1.833 | 2.262 | 2.821 | 3.250 | 4.297 | 4.781 |
| 10 | 0.260 | 0.700 | 1.372 | 1.812 | 2.228 | 2.764 | 3.169 | 4.144 | 4.587 |
| 11 | 0.260 | 0.697 | 1.363 | 1.796 | 2.201 | 2.718 | 3.106 | 4.025 | 4.437 |
| 12 | 0.259 | 0.695 | 1.356 | 1.782 | 2.179 | 2.681 | 3.055 | 3.930 | 4.318 |
| 13 | 0.259 | 0.694 | 1.350 | 1.771 | 2.160 | 2.650 | 3.012 | 3.852 | 4.221 |
| 14 | 0.258 | 0.692 | 1.345 | 1.761 | 2.145 | 2.624 | 2.977 | 3.787 | 4.140 |
| 15 | 0.258 | 0.691 | 1.341 | 1.753 | 2.131 | 2.602 | 2.947 | 3.733 | 4.073 |
| 16 | 0.258 | 0.690 | 1.337 | 1.746 | 2.120 | 2.583 | 2.921 | 3.686 | 4.015 |
| 17 | 0.257 | 0.689 | 1.333 | 1.740 | 2.110 | 2.567 | 2.898 | 3.646 | 3.965 |
| 18 | 0.257 | 0.688 | 1.330 | 1.734 | 2.101 | 2.552 | 2.878 | 3.610 | 3.922 |
| 19 | 0.257 | 0.688 | 1.328 | 1.729 | 2.093 | 2.539 | 2.861 | 3.579 | 3.883 |
| 20 | 0.257 | 0.687 | 1.325 | 1.725 | 2.086 | 2.528 | 2.845 | 3.552 | 3.850 |
| 21 | 0.257 | 0.686 | 1.323 | 1.721 | 2.080 | 2.518 | 2.831 | 3.527 | 3.819 |
| 22 | 0.256 | 0.686 | 1.321 | 1.717 | 2.074 | 2.508 | 2.819 | 3.505 | 3.792 |
| 23 | 0.256 | 0.685 | 1.319 | 1.714 | 2.069 | 2.500 | 2.807 | 3.485 | 3.768 |
| 24 | 0.256 | 0.685 | 1.318 | 1.711 | 2.064 | 2.492 | 2.797 | 3.467 | 3.745 |
| 25 | 0.256 | 0.684 | 1.316 | 1.708 | 2.060 | 2.485 | 2.787 | 3.450 | 3.725 |
| 26 | 0.256 | 0.684 | 1.315 | 1.706 | 2.056 | 2.479 | 2.779 | 3.435 | 3.707 |
| 27 | 0.256 | 0.684 | 1.314 | 1.703 | 2.052 | 2.473 | 2.771 | 3.421 | 3.690 |
| 28 | 0.256 | 0.683 | 1.313 | 1.701 | 2.048 | 2.467 | 2.763 | 3.408 | 3.674 |
| 29 | 0.256 | 0.683 | 1.311 | 1.699 | 2.045 | 2.462 | 2.756 | 3.396 | 3.659 |
| 30 | 0.256 | 0.683 | 1.310 | 1.697 | 2.042 | 2.457 | 2.750 | 3.385 | 3.646 |
| 35 | 0.255 | 0.682 | 1.306 | 1.690 | 2.030 | 2.438 | 2.724 | 3.340 | 3.591 |
| 40 | 0.255 | 0.681 | 1.303 | 1.684 | 2.021 | 2.423 | 2.704 | 3.307 | 3.551 |
| 60 | 0.254 | 0.679 | 1.296 | 1.671 | 2.000 | 2.390 | 2.660 | 3.232 | 3.460 |
| 120 | 0.254 | 0.677 | 1.289 | 1.658 | 1.980 | 2.358 | 2.617 | 3.160 | 3.373 |
| ∞ | 0.253 | 0.674 | 1.282 | 1.645 | 1.960 | 2.326 | 2.576 | 3.090 | 3.291 |

Fuente: NAVIDI, William. *Estadística para ingenieros*. p. 772

