

Evaluation of the influence of barium chloride on the concentration of caustic soda in the bottle washing process for beer and malt packaging

Cristina De Sousa*, Adriana Tovar, Norbelis Castillo, Angelina Correia

Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería. Universidad de Carabobo.

Abstract.-

The objective of this research is to evaluate the influence of barium chloride (BaCl_2) on the determination of concentration of caustic soda (NaOH) used as a washing solution of returnable bottles for beer and malt packaging; for which a cause-effect diagram was made, identifying as influential variables: the temperature of the NaOH titrated aliquot, the concentration of carbonate ions (CO_3^{2-}) and the incorporation of BaCl_2 to precipitate those ions. Through statistical software, Minitab 16, experimental designs (DOE) of factorial type 2^k (2^2 and 2^3) and variance analysis (ANOVA) were executed, which showed the influence of BaCl_2 in the determination of NaOH concentrations. Finally, the possibility of replacing BaCl_2 by CaCl_2 was studied, but this did not present an acceptable behavior, only generating as a proposal: the reduction of BaCl_2 consumption and as an additional achievement in research, the option of changing the indicator used in the complete titration by methyl orange in order to reduce the costs associated with its purchase.

Keywords: carbonate; barium chloride; precipitation; caustic soda; titration.

Evaluación de la influencia del cloruro de bario en la concentración de la soda cáustica en el proceso de lavado de botellas para el envasado de cerveza y malta

Resumen.-

El objetivo de la investigación consiste en evaluar la influencia del cloruro de bario (BaCl_2) en la determinación de la concentración de la soda cáustica (NaOH) utilizada como solución de lavado de botellas retornables para el envasado de cerveza y malta; para lo cual se realizó un diagrama de causa y efecto identificándose como variables influyentes: la temperatura de la alícuota de NaOH titulada, la concentración de iones carbonato (CO_3^{2-}) y la incorporación del BaCl_2 para precipitar dichos iones. Mediante el software estadístico, Minitab 16, se ejecutaron diseños de experimentos (DOE) de tipo factorial 2^k (2^2 y 2^3) y análisis de varianzas (ANOVA), que evidenciaron la influencia del BaCl_2 en la determinación de las concentraciones de NaOH . Finalmente, se trabajó la posibilidad de sustituir el BaCl_2 por CaCl_2 , pero este último no presentó un comportamiento aceptable, generándose como propuesta: la reducción del consumo del BaCl_2 y como logro adicional en la investigación, la opción de cambiar el indicador utilizado en la titulación por naranja de metilo a fin de disminuir los costos asociados a la compra del actual indicador.

Palabras clave: carbonato; cloruro de bario; precipitación; soda cáustica; titulación.

Recibido: junio 2017

Aceptado: agosto 2017

1. Introducción

Las industrias procesadoras de bebidas carbonatadas envasadas en botellas de vidrio retornables requieren de un funcionamiento óptimo de

*Autor para correspondencia

Correo-e: cdesousa@uc.edu.ve (Cristina De Sousa)

las máquinas lavadoras de dichas botellas para garantizarle al consumidor calidad del producto adquirido. Es así como se establecen variables de control que permiten verificar el correcto funcionamiento de estos equipos, donde destaca la concentración de la soda cáustica (NaOH) en los tanques de lavado.

Las botellas que retornan a la planta se reciben en camiones, ordenadas en paletas con gaveras, y se trasladan en montacargas al depaletizador. En la desembaladora se separan las botellas de las gaveras y se colocan vía a la lavadora correspondiente por medio de bandas transportadoras. Seguidamente, las botellas circulan por varias etapas de limpieza dentro de la lavadora: pre-lavado, lavado y post-lavado; al salir, son examinadas por un inspector electrónico de botellas vacías que verifica que se encuentren totalmente limpias, sin objetos internos, líquido residual o suciedad extrema, para su posterior llenado.

Cada lavadora de botellas posee de diez a doce tanques para las etapas de limpieza. En la etapa de pre-lavado, las botellas se pre-remojan y se pre-rocián con agua recirculada del post-lavado, ocasionando el desprendimiento del etiquetado de aquellas no pirograbadas, retirando residuos del rotulado y otras suciedades. En el lavado, las botellas atraviesan cinco tanques (interconectados por rebose y a varias temperaturas) con soda cáustica mediante ciclos de inmersión y de inyección a presión de la misma, para quitar completamente los restos de suciedad y de etiquetas. Por último, en la etapa de post-lavado las botellas son enjuagadas con agua caliente y suave para liberarlas de restos de solución alcalina.

La soda cáustica almacenada en los tanques de lavado es soda cáustica recuperada, la cual tiene un período útil de sesenta (60) días en las lavadoras de botellas pirograbadas y de treinta (30) días en las de botellas con etiquetas; conforme transcurre este periodo, aumenta su turbidez y se satura con suciedad, de tal forma que debe ser nuevamente recuperada mediante tratamientos físicos y químicos. La principal especie contaminante es el carbonato (CO_3^{2-}), este proviene de la reacción de la soda cáustica con el dióxido de carbono (CO_2) del ambiente [1]. La concentración

de la soda cáustica en los tanques de lavado es una variable de control, pues debido a que esta tiene un poder atacante sobre el vidrio no es recomendable utilizar concentraciones altas, el ataque ha de ser solo superficial, de modo que se retiren las impurezas de las botellas; además, para el agua en el post-lavado es más fácil retirar soda cáustica de concentración baja y poder asegurar que el producto a almacenar no contendrá trazas perjudiciales de ella. Con este propósito, la concentración de NaOH en los tanques se ubica en un rango comprendido entre 0,5 y 2,6 %p/p [2].

La concentración de la soda caustica se determina mediante una titulación con ácido clorhídrico (HCl) y fenolftaleína como indicador, el cual cambia su color de rosado intenso a incoloro cuando el ácido neutraliza la base [1]. El cloruro de bario (BaCl_2) también forma parte en esta titulación y tiene por objeto precipitar los carbonatos como carbonato de bario (BaCO_3), aunque durante la misma, surge un inconveniente al utilizarlo, pues cuando las lavadoras están operando con botellas pirograbadas la influencia que tiene la presencia del reactivo no es apreciable en la concentración obtenida; no obstante, según observaciones del personal encargado, la adición de BaCl_2 en la soda cáustica proveniente de lavadoras de botellas con etiquetas, suele provocar notorias diferencias de resultados en la titulación. En ocasiones las titulaciones se efectúan sin este, tanto por las restricciones legales en la adquisición de productos químicos como a lo costoso que es el reactivo y la influencia poco considerable que posee su adición en la obtención de la concentración. En vista de la situación con respecto a la adición de BaCl_2 para las titulaciones de soda cáustica en el proceso de lavado, surge la necesidad de evaluar la influencia de este reactivo en el resultado de la concentración obtenida, determinar la importancia de su utilización y la posibilidad de modificar, sustituir o anular su incorporación. Demostrar que se puede prescindir o disminuir el uso del BaCl_2 permite el ahorro de dinero en la compra del reactivo y una mejora en el método de estimación de la concentración de la soda cáustica.

2. metodología

2.1. Diagnóstico del lavado de botellas retornables

Para realizar el diagnóstico del lavado de botellas retornables, se realizó la observación del proceso, obteniéndose la información de la forma en que se desarrolla el mismo. Luego se seleccionaron los trenes, y se centró la investigación según los criterios: tipo de producto que procesa (botellas con etiqueta y botellas pirograbadas) y tipo de lavadora (marca). Posteriormente se determinó la concentración de la soda caustica utilizada en el lavado de las botellas, para lo cual se tomó una alícuota de 10 mL, se agregó 3ml de BaCl_2 (20 %p/p), para precipitar los carbonatos presentes, y usando fenolftaleína como indicador, obteniéndose la concentración de NaOH según la ecuación (1):

$$\%p/p_{\text{NaOH}} = ZV_{\text{HCl}} \quad (1)$$

dónde la ecuación (2) según [3]:

$$Z = \frac{PM_{\text{NaOH}}N_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}10} \quad (2)$$

Dónde: PM_{NaOH} (g/mol) = 40, N_{HCl} = 2,5 eq/L, V_{NaOH} (mL) = 10 y 10 = factor de conversión de 1 L a 100 mL, por lo tanto $Z=1$

Finalmente se observaron e identificaron las variables que podían afectar la titulación, realizándose un diagrama de causa-efecto, el cual consiste en una representación gráfica sencilla en la que puede verse de manera relacional las causas y efectos del problema a analizar [4], siendo las categorías propuestas: mano de obra, maquinaria, materiales, método, medición y medio ambiente.

2.2. Efecto de la incorporación de cloruro de bario en la titulación de la soda caustica

Se utilizó el diseño factorial completo 2^k como estrategia experimental [4, 5]. Del desarrollo del paso anterior se obtuvieron los factores más influyentes en el proceso y sus respectivos niveles, los cuales se muestran en la Tabla 1, resultando el diseño de experimentos de tipo 2^3 . Este DOE se realizó a dos concentraciones de NaOH

- alta: valores > 2,6 %p/p y
- baja: valores < 2 %p/p

siendo el intervalo (2-2,6) %p/p, la especificación establecida por la Gerencia de Calidad para que operen las lavadoras de botellas.

El software estadístico Minitab 16 (licencia autorizada para la empresa) se encargó de realizar las combinaciones posibles entre los factores y los niveles en estudio para obtener las corridas a ejecutar, las cuales fueron 16, correspondientes a dos repeticiones por cada uno de los ocho tratamientos. Como se trata de 16 corridas, se dispuso de 16 alícuotas de 10 mL de soda cáustica en recipientes identificados y se procedió a la aleatorización de las mismas y de los tratamientos mediante el sorteo de papeles rotulados con la identificación de los 16 recipientes y los 16 tratamientos. Para este DOE, las hipótesis estadísticas que se plantearon fueron: H_0 : el factor no es significativo en el modelo y H_a : el factor es significativo en el modelo [6].

Tabla 1: Factores y niveles del diseño factorial en el efecto de la incorporación de BaCl_2 en la titulación del NaOH.

Factores	Niveles	Tipo de variable
(1)	Bajo: Desincorporación del BaCl_2 Alto: Incorporación del BaCl_2	Cualitativa
(2)	Bajo: Concentraciones < 0,6 %p/p Alto: Concentraciones > 0,6 %p/p	Cuantitativa
(3)	Bajo: T = 22°C Alto: T = 80 °C	Cuantitativa

(1) Adición del BaCl_2

(2) Concentración de Carbonato

(3) Temperatura

El procedimiento utilizado por la empresa para determinar la concentración de la soda cáustica es el que utiliza entre sus reactivos el BaCl_2 , como este paso de la metodología busca determinar el efecto de esta sustancia en la titulación, de alguna manera se debe tener una solución de soda cáustica a la que se le conozca con certeza la concentración que posee sin tener que utilizar BaCl_2 , a fin de desarrollar el diseño de experimentos con una solución patrón para verificar los resultados que se obtengan basándonos en este valor conocido

y realizar todos los análisis y discusiones correspondientes. Esta solución patrón fue soda cáustica extraída de las lavadoras de botella en estudio, y su concentración real de iones hidroxilo (OH^-) e iones carbonato (CO_3^{2-}) se conoció utilizando la metodología de determinación de carbonato en hidróxido de sodio, también llamada titulación por medio del método de los dos indicadores. La concentración de NaOH presente en la solución de soda cáustica se calculó según la ecuación (3).

$$\%_{\text{NaOH}} = (2f - m)0,4 \quad (3)$$

Dónde: f y m son los mililitros de HCl consumidos en las dos titulaciones realizadas; y la concentración de carbonatos presente en la solución de soda cáustica, se calculó según la ecuación (4):

$$\%_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = (2f - m)0,53 \quad (4)$$

La alcalinidad f , es una medida de cantidades titulables de hidróxido y la mitad del carbonato, determinado por el consumo de HCl hasta el cambio de color (de rosado a incoloro) del indicador fenolftaleína. La alcalinidad m es una medida de cantidades titulables de hidróxido y carbonato, determinado por el consumo total de HCl hasta el cambio de color del indicador mixto [3].

Al conocer por medio de la metodología anterior la concentración real que poseía la solución de soda cáustica seleccionada para el diseño de experimentos, se determinó la concentración de las muestras utilizando la metodología de titulación volumétrica que fue mencionada en 2.1 (calculada según ecuación (1)), tomando en cuenta el tratamiento asignado por Minitab, con el propósito de verificar el efecto que tiene la incorporación de BaCl_2 en la titulación.

2.3. Determinación de la cantidad y concentración de cloruro de bario para precipitar los carbonatos presentes en la soda cáustica

Haciendo uso de la constante del producto de solubilidad (Kps) [7] y las reacciones químicas involucradas [1, 8], se pudo conocer la concentración y la cantidad mínima de BaCl_2 que debe agregarse a la alícuota de la solución alcalina

antes de ser titulada, con el fin de precipitar los carbonatos presentes en la soda cáustica. Se empleó como herramienta metodológica el diseño de experimentos de tipo factorial 2^2 , y se seleccionaron los parámetros intrínsecos del método (número de diseños de experimentos, factores, niveles, tratamientos, réplicas, variables dependientes e independientes, aleatorización de los tratamientos y muestras) [9, 10]. La Tabla 2, muestra los factores y niveles de este DOE.

Tabla 2: Factores y niveles del diseño factorial 2^2 .

Factores	Niveles
Concentración BaCl_2	Bajo = 5 %p/v Alto = 30 %p/v
Volumen BaCl_2	Bajo = 1 mL Alto = 5 mL

Al realizar los diseños de experimentos, se obtienen los gráficos “optimizadores de la respuesta” que indican cantidades recomendadas de BaCl_2 que se deben adicionar, donde se suministró el valor deseado de la variable dependiente y se obtuvo un gráfico que señala el valor más adecuado que debe tener la variable independiente para lograr la respuesta buscada. Teniendo las cantidades más adecuadas de las variables independientes que intervienen en el sistema, se realizó una validación de estos resultados, por medio del análisis de varianza (ANOVA) [11], el cual es ejecutado por Minitab 16. Se definió como factor implicado el método de titulación aplicado, dichos métodos utilizados en el análisis fueron:

- la titulación usando los dos indicadores para determinar la concentración real de la solución
- las titulaciones tal como se realizan originalmente en la empresa, con fenolftaleína como indicador y adicionando BaCl_2
- las titulaciones con fenolftaleína como indicador e incorporando las cantidades recomendadas y optimizadas del BaCl_2

Luego de confirmar que los resultados optimizados eran válidos, se aplicó el procedimiento para emplear la herramienta metodológica de diseño de experimentos de tipo factorial 2^2 , utilizando ahora las nuevas cantidades de cloruro de bario en la titulación de soda cáustica proveniente de las dos marcas de lavadoras de botellas existentes en la planta.

2.4. Influencia del etiquetado de las botellas en el aumento de carbonatos en la soda cáustica

Para comprobar la influencia del etiquetado en el aumento de los carbonatos, se llevaron a cabo las valoraciones de soda cáustica durante un periodo aproximado de 50 días para el tren 10 (lavadora Krones con etiquetas), mientras que para el tren 15 (lavadora Krones sin etiquetas) el estudio se efectuó en 100 días. A pesar de que el periodo de operación de la soda cáustica para el tren 10 es de 30 días, la recuperación fue llevada a cabo después del día 51, de igual forma para el tren 15, el número de días de operación establecido es de 60 días, sin embargo la recuperación se efectuó en el día 105. Por cada tanque se ejecutaron 3 valoraciones: la primera aplicando el método de los dos indicadores, la segunda hasta el viraje de la fenolftaleína en presencia de BaCl_2 y la tercera hasta el viraje de la fenolftaleína pero en ausencia de BaCl_2 .

De los datos relevantes de las lavadoras (paso 2.1, diagnóstico), se extrajo la cantidad de botellas por minuto y el tipo de producto que procesa la lavadora de los trenes 10 y 15. Para las que operan con etiquetas, se relaciona el número de botellas procesadas con las etiquetas retiradas y se tiene un estimado de la cantidad de residuos que ingresan en la lavadora, de acuerdo a la ecuación (5) [12].

$$E_t = V_a P_e \quad (5)$$

Dónde:

E_t : Flujo de residuos de etiquetas (g/min),

V_a : Velocidad actual de la máquina en botellas por minutos (botellas/min) y

P_e : Peso de la etiqueta en la botella (g/botella).

2.5. Estimación de la relación costo-beneficio en la modificación de la cantidad, sustitución o eliminación del cloruro de bario utilizado en las valoraciones

Cuando se obtuvo la nueva cantidad de BaCl_2 propuesta y la cantidad utilizada actualmente, se calculó el presupuesto mensual que se invierte y el que se invertiría con el uso del reactivo en la titulación, tomando en cuenta los elementos que intervienen en el costo generado. Para ello se hace uso de las ecuaciones mostradas a continuación:

$$V_{\text{mensual}} = V_{\text{titulación}} F_{C1}$$

Dónde:

V_{mensual} : Volumen mensual gastado (mL),

$V_{\text{titulación}}$: Volumen usado en cada titulación (mL)

F_{C1} : Factor de conversión para transformar el volumen utilizado en cada valoración al volumen mensual.

$$F_{C1} = \left[1 \left(\frac{\text{titulación}}{\text{tanque}} \right) 5 \left(\frac{\text{tanque}}{\text{lavadora}} \right) 11 \left(\frac{\text{lavadora}}{\text{turno}} \right) 2 \left(\frac{\text{turnos}}{\text{dia}} \right) 5 \left(\frac{\text{dia}}{\text{semana}} \right) 4 \left(\frac{\text{semana}}{\text{mes}} \right) \right]$$

La masa de reactivo requerida mensual se determina utilizando la ecuación (6).

$$P_{\text{mensual}} = V_{\text{mensual}} C_{\text{propuesta}} \quad (6)$$

Dónde: P_{mensual} : cantidad mensual gastado del reactivo en las titulaciones (g/mes)

$C_{\text{actualo propuesta}}$: concentración de reactivo utilizada (%p/v)

El costo mensual se calcula utilizando la ecuación (7).

$$C_{\text{mensual}} = P_{\text{mensual}} \text{Precio} \quad (7)$$

Dónde:

C_{mensual} : costo de la cantidad mensualmente gastada del reactivo (Bs/mes)

Precio : costo del compuesto (Bs/g)

Debido a los inconvenientes para la adquisición del BaCl_2 , se propuso la idea de sustituir esta sustancia en el método de titulación por uno o varios compuestos similares que igualmente logren precipitar los carbonatos presentes en la

soda cáustica. Para lo cual se realizó una matriz de selección [4], tomando en cuenta los siguientes criterios de evaluación:

- Kps pequeño, para garantizar que la sal sea menos soluble;
- peso molecular alto, mientras más alto sea el peso del compuesto o del catión se obtendrá un precipitado con mejores propiedades;
- Costo, variable de suma importancia, ya que si un compuesto posee un costo muy elevado no es recomendable su compra;
- Disponibilidad, el compuesto elegido debería ser de fácil acceso para la compra y tener un mercado estable.

Por medio del análisis de los resultados de la matriz de selección se evaluó la existencia de un compuesto que pueda servir como sustituto del BaCl_2 y de la igual forma se determinó el presupuesto mensual que se invertiría con el uso del compuesto sustituto. Una vez realizada dicha evaluación, se estableció como punto de interés el costo mensual que conduciría la posible modificación o sustitución del BaCl_2 utilizado en las valoraciones.

2.6. Redefinición de la metodología para la determinación de la concentración de la soda cáustica

Una vez seleccionado el compuesto sustituto del BaCl_2 en el método de titulación, se comprobó su comportamiento en la determinación de la concentración de soluciones de soda cáustica. Para esto se usó nuevamente la herramienta estadística: análisis de varianza ANOVA por medio del software estadístico Minitab, tomando en cuenta que el volumen y la concentración a utilizar de este compuesto es el mismo que se recomendó para el BaCl_2 y partiendo de igual forma del valor teórico necesario para precipitar dichos iones. Se creó un ANOVA para comparar el comportamiento del compuesto sustituto con el del BaCl_2 , donde se definió como único factor: el método de titulación empleado, siendo los tratamientos:

1. Método de los dos indicadores: fenolftaleína e indicador mixto, con el cual se obtiene el valor real de la solución,
2. Método propuesto, utilizando 1 mL de BaCl_2 al 15 %p/v de concentración y
3. Método utilizando 1 mL de CaCl_2 al 15 %p/v de concentración.

Por tratarse de 3 tratamientos a 5 repeticiones para cada uno se deben hacer 15 corridas para el experimento.

Se plantearon las siguientes hipótesis para los ANOVA ejecutados:

- H_0 : los métodos son iguales entre sí, ofrecen el mismo resultado,
- H_a : existen diferencias entre los métodos, se pueden obtener valores diferentes de la medición.

Se prepararon las 15 muestras para desarrollar este ANOVA, cuyas alícuotas de soda cáustica presentaron una concentración de 2,0 %p/p.

Las valoraciones de la soda cáustica con el compuesto sustituto, se realizaron de acuerdo a las condiciones establecidas por el ANOVA, a fin de determinar la concentración de la soda, recordando que los ensayos se harán con las cantidades propuestas en el paso 2.3 de la metodología. Según lo observado en las titulaciones con el compuesto sustituto y las titulaciones con el BaCl_2 , se evaluaron las características experimentales más relevantes de ambos reactivos, tales como: forma del precipitado, exactitud y precisión de los resultados e interferencia en el viraje del indicador.

3. Resultados y discusión

3.1. Diagnóstico del lavado de botellas retornables

Para seleccionar los trenes de trabajo fue esencial su cuantificación, además de la determinación de los criterios que permitieran la selección evaluando las características de cada línea o tren. Para el caso en estudio y según las observaciones realizadas, se determinó que en la planta se procesan dos tipos de productos en botellas

retornables: una presentación sin etiquetado que posee una imagen pirograbada de la marca y otra presentación lisa a la cual se le coloca una etiqueta luego de la pasteurización. Los criterios a evaluar fueron el tipo de lavadora y el tipo de producto que procesa, se toma un caso representativo de cada combinación de criterios, tal como se observa en la Tabla 3. Se pueden estudiar todos los casos a excepción del caso 2, ya que no existe en planta. Para el caso 1, el tren escogido es el 10 por ser la única línea que procesa este producto. Para los casos 3 y 4, la selección se realizó de forma aleatoria entre las lavadoras que reunían las mismas características, resultando elegidos los trenes 15 y 6 respectivamente.

Tabla 3: Casos a evaluar según los criterios para la selección de los trenes en estudio.

Caso	Tipo de producto Vs tipo de lavadora	
1	Botella con etiqueta	Lavadora Krones
2	Botella con etiqueta	Lavadora Barry-Wehmiller
3	Botella pirograbada	Lavadora Krones
4	Botella pirograbada	Lavadora Barry-Wehmiller

Las variables de control que permiten verificar el correcto funcionamiento de las lavadoras de botellas son: temperatura, concentración y nivel de la soda cáustica en los tanques, la operatividad de los inyectores de prelavado, lavado y enjuague de botellas y la alcalinidad en las botellas limpias. Si la concentración de la soda cáustica no se encuentra dentro de parámetros, podría afectar la inocuidad de la bebida envasada. Cuando la concentración de la soda cáustica ha disminuido en los tanques de las lavadoras, se adiciona solución en el primer tanque de lavado cáustico por el que pasan las botellas. La soda adicionada proveniente de los servicios industriales a una concentración de 50 %p/p, se diluye en este tanque y por medio de su rebose se aumenta la concentración en el resto de los tanques interconectados. El ingreso de la solución de soda cáustica se detiene cuando la conductividad comienza a aumentar en el panel de control de la lavadora hasta un nivel entre 90 y 110 mS.

A fin de organizar las distintas variables que puedan afectar la medición de la concentración

de la soda cáustica, se utiliza un diagrama causa-efecto, tal como se muestra en la Figura 1, el cual clasifica las posibles variables de influencia dentro de los siguientes ítems: método, materiales, medición, mano de obra, maquinaria, y medio ambiente. Considerando el diagrama causa efecto (Figura 1), se realizó una lista de las variables involucradas en el método de titulación de la soda cáustica, ordenadas según su importancia y acompañadas de su justificación. Dicha lista se resume en la Tabla 4.

Tabla 4: Resumen de los factores que influyen en el método de titulación de la soda cáustica.

Factores	Justificación
Incorporación de BaCl_2 en la titulación	Su adición interfiere en la precipitación de carbonatos presentes en la soda cáustica
Concentración de iones carbonato presentes en la soda cáustica	El carbonato representa una impureza de la soda cáustica, su determinación es importante para conocer con exactitud la concentración de la solución
Temperatura de la soda cáustica al momento de la titulación	La temperatura de la titulación influye en la precipitación del carbonato de bario, a mayor temperatura mayor es la solubilidad del precipitado
Procedencia de la soda cáustica, número de días de operación	La cantidad de carbonatos en la soda cáustica puede ser mayor mientras la soda tenga más días de uso
Falta de filtración del precipitado de carbonato de bario	La presencia del precipitado dentro del recipiente puede generar interferencias a la hora de realizar la titulación
Precisión de los instrumentos utilizados, curado de material volumétrico y pureza de los reactivos (HCl y BaCl_2)	La precisión de los instrumentos, el curado de los mismos y la pureza de los reactivos utilizados pueden influir en los resultados de la titulación haciéndolos poco confiables, aunque pocas veces ocurran
Destreza del operador o analista que realiza la titulación. Rapidez, fatiga o distracción durante el experimento	La pericia y atención del personal encargado de realizar los análisis es un punto de igual forma clave dentro del procedimiento

Por lo tanto, la variación del %p/p de soda cáustica en función de la incorporación del BaCl_2 en la titulación, la temperatura de las muestras de NaOH , la cantidad de carbonato y el número de días de operación, fueron las variables estudiadas en el desarrollo de la investigación.

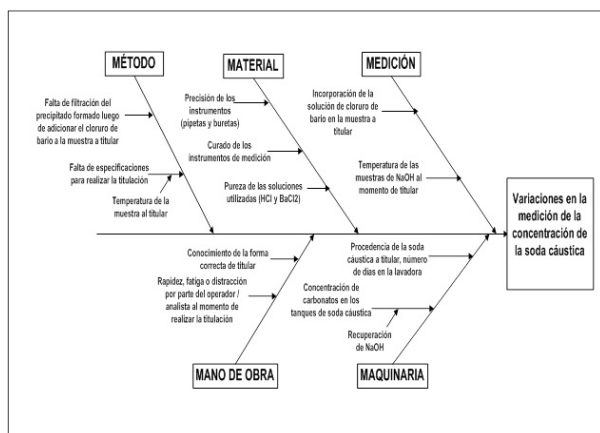


Figura 1: Diagrama causa efecto aplicado a la medición de la concentración de la soda cáustica.

3.2. Efecto de la incorporación de cloruro de bario en la titulación de la soda cáustica

Al ejecutar el primer diseño de experimento no era conocida la cantidad de diseños que debían realizarse, a medida que se obtuvieron resultados y sus respectivos análisis, se dio paso a la creación de nuevos diseños con las variaciones necesarias para cubrir todo tipo de incertidumbres surgidas del sistema y su comportamiento. Se pudo conocer finalmente que se trataba de dos diseños de experimentos necesarios para verificar el efecto y el comportamiento del BaCl_2 en las titulaciones de la soda cáustica. El diseño planteado presenta la forma 2^3 (por tratarse de 3 factores) y origina 8 tratamientos que le corresponden 3 repeticiones a cada uno. En la práctica solo se realizaron 2 repeticiones a fin de reducir el consumo excesivo de reactivos, sabiendo que estadísticamente es aceptado. Por tal motivo se mantuvo la misma cantidad de muestras a analizar (16 alícuotas) para este DOE.

Según el análisis de varianza, el valor del coeficiente de determinación R^2 es de 96,91 %, indicando la capacidad que tiene el modelo utilizado para explicar la variabilidad de la respuesta, pudiendo decir que todos los análisis que se generen a partir de los resultados provenientes de este diseño de experimento están estadísticamente sustentados. Concluyéndose que el factor temperatura de la soda cáustica al momento de la titulación, no es influyente en la determinación de la concentración de la soda cáustica, mientras que

ocurre lo contrario con los otros dos factores.

Se hace uso del Diagrama de Pareto [4] como herramienta para analizar los resultados. En la Figura 2, se observa la significancia que posee la incorporación de BaCl_2 en la titulación y la concentración de iones carbonato en la solución de NaOH . Por medio de los dos diseños de experimentos ejecutados pudo verificarse en primer lugar que el factor correspondiente a la temperatura que presente la alícuota de NaOH al ser titulada no es significativo y no interfiere en el resultado, y en segundo lugar que el efecto que tiene el BaCl_2 al determinar la concentración de la soda cáustica, luego de observar su comportamiento, conlleva a decidir que debe seguirse incorporando en las titulaciones, pues como es imposible predecir el estado y composición de la soda cáustica antes de titularla, la solución más convincente antes de incurrir en un error es que se agregue BaCl_2 siempre que se tenga que titular.

Sabiendo que es necesaria la adición de BaCl_2 a la alícuota de soda cáustica que se vaya a titular, resulta una incógnita que la cantidad que se agrega (3 mL) y la concentración a la que se prepara dicha solución (20 %p/v) sean las más beneficiosas, por tal motivo es importante determinar la cantidad y concentración del cloruro de bario que se necesita para precipitar todo el carbonato presente en la soda cáustica.

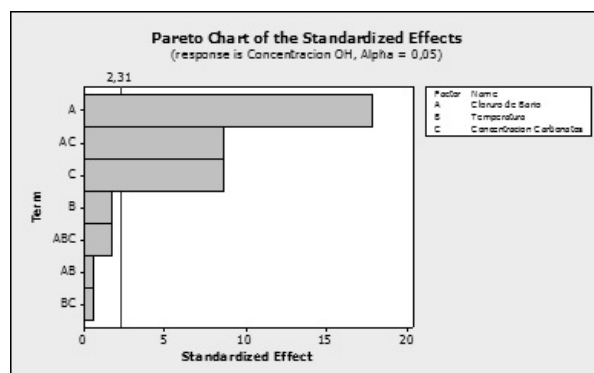


Figura 2: Diagrama de Pareto del primer DOE (1,7 %p/p NaOH).

3.3. Determinación de la cantidad y concentración necesaria de cloruro de bario para precipitar los carbonatos presentes en la soda cáustica

La concentración teórica de BaCl_2 necesaria para comenzar a precipitar los carbonatos presentes en la soda cáustica fue de ser $9 \times 10^{-7} \text{ %p/v}$, la cual es muy pequeña y a nivel práctico e industrial no resulta conveniente preparar una solución con esta característica, además, el método de Winkler [8] menciona que el ion hidróxido se puede valorar satisfactoriamente precipitando estos iones por adición de exceso de BaCl_2 . Esto conlleva a inferir que la concentración que actualmente se utiliza en la metodología de titulación de la empresa es alta en comparación con el resultado obtenido y crea la expectativa de poder modificar dicho valor y posiblemente disminuir la cantidad utilizada del reactivo, generando así un beneficio para la organización.

Los factores volumen y concentración de BaCl_2 son significativos ya que ambos presentan valores de P menores a 0,05 lo cual indica el rechazo de la hipótesis nula y la aceptación de la hipótesis alterna. El modelo aplicado explica estos resultados en un 75,16 %, el cual es un buen valor y está dentro del rango aceptable; aunque el coeficiente de determinación depende de varios factores, en términos generales se puede decir que una buena R^2 se mueve entre el 0,75 y 0,8 como mínimo [6]. Luego de saber que ambos factores son significativos en el método de determinación de concentración de soda cáustica, se genera el Diagrama de Pareto mostrado en la Figura 3, en el cual se confirma el resultado obtenido ya que ambos factores superan la línea de referencia.

Mediante la aplicación de la optimización de respuesta presentada en la Figura 4, se pudo conocer que para obtener la concentración verdadera de soda cáustica la cual corresponde a 1,7 %p/p, se necesita agregar 1 mL de BaCl_2 preparado a una concentración de 14,09 %p/v. Este último valor se redondea a 15 %p/v para efectos prácticos de cálculo y preparación. Se realizó el DOE con soda cáustica de concentración 2,1 %p/p, utilizando los mismos factores pero cambiando sus niveles, el Diagrama de Pareto en la Figura 5 indica que los

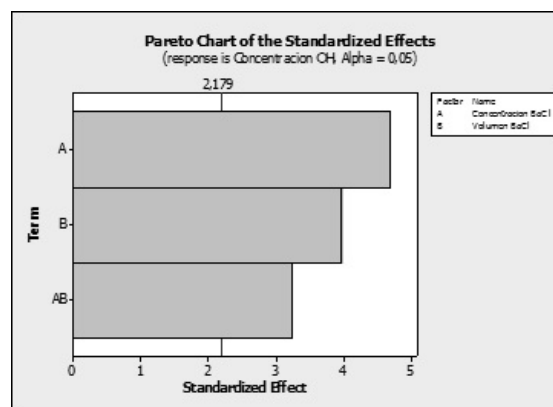


Figura 3: Diagrama de Pareto del primer diseño utilizando BaCl_2 (1,7 %p/p NaOH).

factores son significativos al igual que el diseño anterior. Sin embargo, este modelo si explica los resultados en un alto porcentaje (91,02 %).

Analizando los resultados de los dos diseños realizados se concluye que son equivalentes los arreglos propuestos por ambos: para el primero es 1 mL al 15 %p/v de BaCl_2 y para el segundo es 0,5 mL al 30 %p/v, matemáticamente puede comprobarse que se trata de las mismas proporciones y es indiferente su aplicación en la práctica. Además, pudo observarse que ambos arreglos brindan valores cercanos o iguales al real. Para validar los resultados fue más conveniente utilizar el arreglo 1 mL al 15 %p/v de BaCl_2 , pues es necesario comprobar que los resultados que se obtendrán no serán afectados por aplicar esta modificación en el método de titulación. Se realizaron cuatro análisis de varianza (ANOVA) o experimentos de un factor para presenciar los efectos variando la concentración de soda cáustica en el rango alto y bajo y la concentración de carbonato de la misma manera, es decir, se obtuvieron cuatro ANOVA porque son todas las combinaciones posibles entre estos dos elementos. El único factor para los ANOVA se estableció como el método de medición y los tres tratamientos o niveles que se fijaron fueron:

- Método de los dos indicadores: fenolftaleína e indicador mixto, con el cual se obtiene el valor real de la solución.
- Método actual: utilizando 3 mL de BaCl_2 al

20 %p/v de concentración.

- Método propuesto: utilizando 1 mL de BaCl_2 al 15 %p/v de concentración.

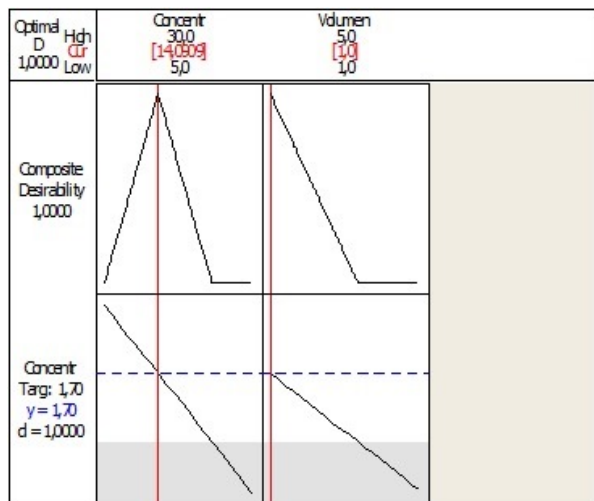


Figura 4: Optimización de respuesta para el primer DOE utilizando BaCl_2 .

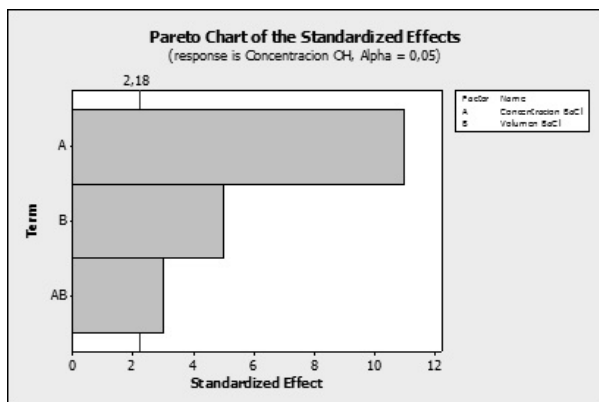


Figura 5: Diagrama de Pareto del segundo diseño utilizando BaCl_2 (2,1 %p/p NaOH).

La prueba de comparaciones múltiples señala que aplicar el método propuesto (MP) equivalente al arreglo de 1 mL de BaCl_2 a 15 %p/p resulta significativamente equivalente que aplicar el método actual (MA) con el arreglo 3 mL de BaCl_2 a 20 %p/p o el método de los dos indicadores (valor real: VR), pues a cualquier combinación de concentración de NaOH (a:alta o b:baja) y concentración de iones CO_3^{2-} (a:alta o b:baja), el método propuesto se encuentra en el mismo grupo con los dos métodos mencionados (en el grupo

A es igual al tratamiento “MA $\text{NaOHbCO}_3\text{a}$ ” el cual es diferente a los del grupo B y en el grupo B resulta igual al tratamiento “VR $\text{NaOHaCO}_3\text{b}$ ” que es diferente a los del grupo A). Finalmente se puede decir que el arreglo más adecuado y recomendado para titular la soda cáustica es 1 mL de BaCl_2 a 15 %p/p ya que fue validado y sustentado por los experimentos realizados.

Cabe destacar que los resultados aplican para todas las lavadoras con tecnología Krones, pues esta es la que presenta la de la línea 10 que fue la utilizada para realizar los experimentos. Como existen líneas con lavadoras de tecnología Barry-Wehmler (trenes: 5, 6, 8 y 9), se ejecutaron diseños de experimentos similares a los anteriores para comprobar si la propuesta de modificación en la metodología de titulación también es conveniente para soda cáustica que provenga de estos equipos. Los resultados de la lavadora Barry-Wehmler son los correspondientes a la del tren 6 después de haber realizado aleatoriamente su selección.

Al aplicar la prueba de comparaciones múltiples puede observarse que utilizar el método de titulación propuesto en soda cáustica proveniente de lavadoras con tecnología Krones genera resultados que solo se desviarán en un 0,1 %p/p del valor real que presenta la concentración de la solución, para soda cáustica con cualquier combinación que se tenga de iones OH^- y CO_3^{2-} (concentraciones altas y/o bajas). Para el caso de las lavadoras con tecnología Barry-Wehmler, es ideal aplicar el método de titulación propuesto solo cuando la concentración de iones CO_3^{2-} sea baja en la soda cáustica, pues cuando estos iones se encuentran en concentración alta, la medición arroja valores desviados en un 0,3 %p/p del valor real. Esta diferencia entre los equipos puede deberse a que las lavadoras con tecnología Barry-Wehmler son más antiguas a las de Krones y la solución de lavado posiblemente presente características que provoquen estas variaciones. En la Tabla 5, se muestran los resultados obtenidos de los DOE aplicados, utilizando el arreglo de BaCl_2 propuesto en la titulación de NaOH proveniente de los dos tipos de lavadoras de botellas.

Se concluye que el método propuesto sí se pue-

Tabla 5: Resultados obtenidos al aplicar en las titulaciones la cantidad de BaCl_2 recomendada.

Lavadora	C_{OH^-}	$C_{\text{CO}_3^{2-}}$	Resultado
Krones	Alta	Alta	Ideal
		Baja	Ideal
	Baja	Alta	Ideal
		Baja	Ideal
Barry Wehmiller	Alta	Alta	-
		Baja	Ideal
	Baja	Alta	-
		Baja	Ideal

C_{OH^-} : concentración OH^-

$C_{\text{CO}_3^{2-}}$: concentración CO_3^{2-}

de utilizar en todo momento independientemente de las concentraciones de iones OH^- y CO_3^{2-} en la solución y del tipo de lavadora de donde provenga la soda cáustica, pues el único impedimento de utilizar el método propuesto es cuando se tienen concentraciones altas de iones CO_3^{2-} en lavadoras Barry-Wehmiller, pero está altamente garantizado que la probabilidad de encontrar NaOH con esta condición en cualquier lavadora es muy baja, para que este caso ocurriese tendría que pasar mucho tiempo sin recuperar los tanques de las lavadoras. La experiencia dice que este caso sucede muy poco porque los encargados en la planta de planificar y ejecutar la actividad de recuperación de los tanques lo hacen regularmente ya que es su responsabilidad mantener bajo especificación la concentración de iones carbonato (no debe superarse el límite de 0,6 %p/p de carbonato en la solución de lavado).

3.4. Influencia del etiquetado de las botellas en el aumento de carbonatos en la soda cáustica

Las botellas etiquetadas generan una cantidad de residuos de papel una vez que la etiqueta se despega y el “foil” de aluminio es disuelto por acción del primer enjuague con agua recirculada dentro de la lavadora. Es importante destacar que estos residuos de papel son retirados de la lavadora en el primer tanque ya que están en el sobrenadante. No obstante, la tinta, algunos residuos remanentes y parte del aluminio de las etiquetas contaminan la soda cáustica cuando entran en contacto con dicha solución. El aluminio

disuelto es captado gracias a la acción secuestrante de cationes que posee el gluconato de sodio del aditivo añadido a la soda cáustica, Stabilon WT, impidiendo que se formen futuras incrustaciones en las lavadoras.

En la Figura 6, se muestran las gráficas de las valoraciones de la soda cáustica, que ejemplifica la variación del %p/p de NaOH y %p/p del CO_3^{2-} para el tanque N° 5 de las lavadoras de los trenes 10 y 15 en función del número de días de operación de la soda cáustica. Para el caso del %p/p de NaOH se muestran las tendencias que siguen los resultados correspondientes a las titulaciones hasta el viraje del indicador mixto, las titulaciones hasta el viraje de la fenolftaleína en presencia de BaCl_2 y la titulaciones hasta el viraje de la fenolftaleína pero sin presencia de BaCl_2 .

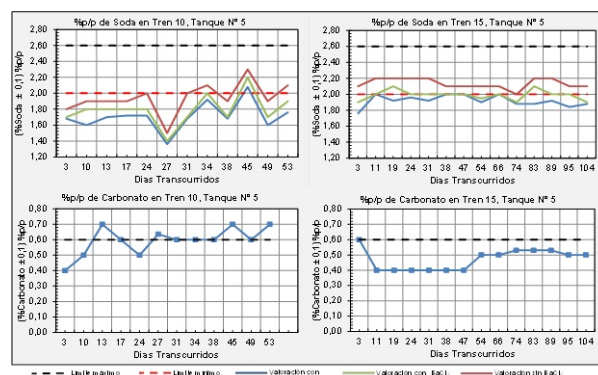


Figura 6: Variación de la concentración de NaOH y CO_3^{2-} en el tanque 5 de los trenes 10 y 15.

Los valores promedio de las concentraciones de carbonato del tren 10 son mayores a los del tren 15, validando la hipótesis acerca de que la cantidad de carbonato era mayor en las lavadoras con etiquetas. Esto se puede corroborar observando que las gráficas del tren 15 poseen menores concentraciones de carbonato a pesar de que la realización del periodo de titulaciones para esta lavadora fue más prolongada. En las gráficas de los dos trenes también se observa que al transcurrir los días no precisamente incrementa la concentración de los carbonatos, pues hay valores dispersos que no siguen una tendencia ascendente para afirmar que hay un incremento de %p/p del CO_3^{2-} en función del tiempo. Entonces, se puede afirmar que hay diferencia entre la concentración de los

Tabla 6: Matriz de selección final de compuestos vs criterios.

Criterio	FP %	Compuesto sustituto					
		Cloruro de calcio		Cloruro de magnesio		Cloruro de estroncio	
		Puntaje	Total	Puntaje	Total	Puntaje	Total
Kps	6,7	17	113,9	5	33,5	10	670
Peso molecular	23,3		396,1		116,5		233
Costo	35		595		175		350
Disponibilidad	35		595		175		350
Total	100	-	1700	-	500	-	1603

FP: Porcentaje del factor de ponderación

carbonatos de una lavadora que procesa botellas etiquetadas y una lavadora que procesa botellas pirograbadas, mas no se puede aseverar que los carbonatos aumenten en función de los días de operación que posean las lavadoras. En el tren 10 se retiran $(10,08 \pm 0,06)$ kg/h de residuos de etiquetas, sin embargo el remanente que no puede ser retirado se acumula en la soda cáustica contaminándola, estos residuos compuestos por restos del papel aluminizado y adhesivo de las etiquetas son los causantes del aumento de carbonato en los tanques de esta lavadora, a diferencia del tren 15.

El rango de concentración que ha de tener la soda cáustica está entre 2,0 y 2,6 %p/p para los primeros cuatro tanques de las lavadoras, en el último ha de estar entre 1,5 y 2,1 % p/p. Estos valores son parámetros de calidad definidos y puntos críticos de control. Sin embargo, en las gráficas se puede ver que las concentraciones de soda cáustica están por debajo 2,0 %p/p en el caso de los primeros cuatro tanques de los trenes estudiados. Lamentablemente este es uno de los grandes problemas que presenta la planta, las inyecciones de soda cáustica nueva para mantener la concentración dentro de rango no son efectuadas periódicamente y no está establecida la frecuencia de las mismas, por lo general se realizan una vez por turno y esto no es suficiente para mantener dentro de especificación la concentración de los tanques. Además, la gran variabilidad de sucio que porta el vacío que retorna es también un factor influyente para que esto ocurra.

Analizando las tendencias de las gráficas, el tren 15 que procesa botellas pirograbadas mostró mayores concentraciones de soda cáustica y menores concentraciones de carbonato, caso contrario

sucedio con el tren 10 que procesa botellas con etiquetas y presentó menores concentraciones de soda cáustica pero mayores de carbonato. Queda demostrado que el etiquetado influye sobre las concentraciones de carbonatos haciéndolas mayores y ocasionando que las concentraciones de soda cáustica sean más bajas, esto debido a que el CO_3^{-2} es una impureza de la solución lavadora.

3.5. Estimación de la relación costo-beneficio que tendría para la empresa la modificación en la cantidad, sustitución o eliminación del cloruro de bario utilizado en las valoraciones

Tomando en consideración la frecuencia de las titulaciones por turno, la cantidad de lavadoras, entre otros aspectos, se realizó el cálculo para este valor, determinando que tiene un costo de $(1425,60 \pm 0,02)$ Bs/mes. De la misma forma se realizó el cálculo con la cantidad propuesta de solo 1 mL a una concentración de 15 %p/v, esta modificación señala que el costo mensual ahora sería de $(356,40 \pm 0,02)$ Bs, permitiendo un ahorro de $(1069,20 \pm 0,04)$ Bs/mes. Añadido a esto, se propone una posible sustitución de cloruro de bario por otra especie que de igual forma precipite el carbonato. Se ha escogido al anión cloruro para acompañar a los cationes, este halógeno se incorpora dentro de la titulación cuando se añade ácido clorhídrico y no genera ninguna interacción manteniéndose inerte, asimismo posee una tendencia de unirse fácilmente a otros elementos para crear sales comunes. Los metales alcalinotérreos como el magnesio (Mg), calcio (Ca) y estroncio (Sr) reaccionan con facilidad con halógenos para formar sales iónicas y de la misma manera forman fácilmente sales con el carbonato [7]. El método de

Winkler de determinación de mezclas de carbonato e hidróxidos recomienda que se utilice exceso de ion bario dentro de la titulación e inclusive declara que no es necesaria la filtración del precipitado, entonces como el bario es un metal alcalinotérreo de preferencia se seleccionaron a aquellos elementos de la misma clasificación, es decir, calcio (Ca), magnesio (Mg) y estroncio (Sr), [8].

En la Tabla 6, se muestra la matriz de selección final [4], indicándose la totalización de los puntos generados de cada compuesto por cada criterio de selección, resultando que el cloruro de calcio es el compuesto más indicado, principalmente debido a los altos puntajes obtenidos para al costo y la disponibilidad, ya que estos son los criterios de mayor puntuación. Cabe destacar que esta matriz se obtuvo de dos matrices anteriores, la de ponderación de los criterios de selección y ponderación de los compuestos.

La Tabla 7, muestra el presupuesto mensual que se invertiría con el uso del reactivo sustituto utilizando los valores propuestos de concentración y volumen de BaCl_2 . Comparando la cantidad utilizada actualmente y la cantidad propuesta de cloruro de bario, el ahorro económico sería de $(1069,20 \pm 0,04)$ Bs/mes. Ahora bien, comparando los resultados para el CaCl_2 , desde el punto de vista económico su uso resultaría preferible ya que el ahorro sería de $(1224,30 \pm 0,04)$ Bs/mes. Es por esto que se realizaron las pruebas experimentales para la verificación del comportamiento del cloruro de calcio dentro de la titulación como posible sustituto del cloruro de bario.

Tabla 7: Tabla comparativa entre el BaCl_2 y su compuesto sustituto.

Cantidad	Volumen (mL)	Concentración (% p/v)	Gastos Mensuales (Bs.)
BaCl_2 actual	3	20	1425,60 $\pm 0,02$
BaCl_2 propuesta	1	15	356,40 $\pm 0,02$
CaCl_2 propuesta	1	15	201,30 $\pm 0,02$

3.6. Redefinición de la metodología para la determinación de la concentración de la soda caustica

El método de titulación no resulta significativo ya que el valor de P (0,077) es mayor a 0,05 y conlleva a aceptar la hipótesis nula, esto quiere decir que estadísticamente los tres métodos ofrecen el mismo resultado; pero puede notarse que es muy cercano a 0,05, no es superior con una gran brecha como ocurrió con las experimentaciones anteriores. Esto conlleva a dudar si se estaría incurriendo en un Error de Tipo II, el cual se comete en las pruebas de hipótesis cuando se acepta la hipótesis nula siendo falsa [11]. Los intervalos de confianza del ANOVA indicaron que existe más similitud entre el valor real de la concentración de NaOH y el valor obtenido utilizando BaCl_2 ; por otra parte utilizando CaCl_2 nunca se obtuvo el valor real (2,0 %p/p), caso totalmente contrario al del BaCl_2 .

Tabla 8: Comparación entre el cloruro de bario y el cloruro de calcio.

Punto a examinar:	BaCl_2	CaCl_2
Forma del precipitado	-El precipitado es BaCO_3 -Es de color blanco -Las partículas de sólido se aglomeran y se compactan -Se sitúa rápidamente en el fondo del recipiente	-El precipitado es CaCO_3 -Es de color blanco -Se forma en pequeñas partículas de sólido -Se suspenden en el volumen de la solución cáustica
Exactitud y precisión de los resultados	Se obtiene el valor real de la concentración de soda cáustica.	La concentración de NaOH que se obtiene, se desvía 0,1 %p/p del valor real.
Interferencia en el viraje del indicador	Como el precipitado se posiciona en el fondo del recipiente, no interfiere en la observación del cambio de color del indicador.	Debido a la presencia de sólidos suspendidos en la solución, resulta difícil de visualizar el punto final de la titulación.

La Tabla 8, compara ambos reactivos en la titulación, mostrando las discrepancias existentes entre ambas sustancias, las cuales sin lugar a duda, anexando lo mencionado anteriormente, conllevan convenientemente a recomendar como reactivo precipitante de iones carbonato en la titulación de NaOH al cloruro de bario, pues además de indicar

Tabla 9: Modificaciones propuestas a la metodología para estimar concentraciones de soda cáustica y carbonato.

Modificación	Justificación
Utilizar 1 mL de BaCl ₂ al 15 % p/v para precipitar los iones carbonato presentes en las soluciones de NaOH.	Se comprobó que este arreglo es equivalente al utilizado (3 mL de BaCl ₂ al 20 % p/v) y proporciona aproximadamente un ahorro mensual para la planta de 75 % y reducción de la contaminación a las aguas.
Utilizar el indicador naranja de metilo en la metodología de determinación de concentración de iones carbonato.	El indicador naranja de metilo resulta más rentable que el indicador mixto en términos económicos (98 % de ahorro) y no modifica la medición (son equivalentes).

el verdadero valor de concentración es visualmente menos complejo alcanzar el punto final y por tanto implica mayor rapidez para continuar con otras actividades de la jornada de trabajo.

La Tabla 9, muestra las modificaciones que se proponen para la metodología utilizada por la empresa para la determinación de la concentración de la soda cáustica. Pero no sin antes mencionar que entre los logros adicionales del estudio pudo comprobarse que el uso del indicador mixto en el método de los dos indicadores puede ser fácilmente sustituido por el indicador naranja de metilo. Esta demostración de equivalencias se obtuvo al desarrollar el paso 2.4 de la metodología, donde se titularon todas las muestras con ambos indicadores y se obtuvieron los mismos resultados. Por otro lado, en la Figura 7, se representan para los tanques 2, de los trenes 10 y 15 algunos valores de los volúmenes leídos del indicador mixto y el indicador naranja de metilo observándose la equivalencia de los indicadores para las mismas titulaciones correspondientes a un día de operación. También cabe mencionar los beneficios económicos de utilizar el indicador naranja de metilo, pues se genera un ahorro del 98 % aproximadamente, ya que el presupuesto para la compra del indicador mixto es de 9580 Bs/L mientras que para el naranja de metilo es de 153,42 Bs/L.

4. Conclusiones

Los factores que influyen mayoritariamente en la determinación de la concentración de la soda cáustica son: la incorporación de BaCl₂ en la titulación y la concentración de iones carbonato presente en la solución alcalina.

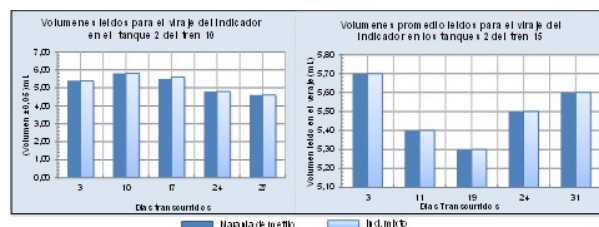


Figura 7: Volúmenes leídos para el viraje de indicador mixto y naranja de metilo.

El volumen y concentración propuestos de la solución de BaCl₂ que deben ser añadidos en la titulación de soda cáustica fue: 1 mL al 15 %p/v y es aplicable para cualquier solución de soda cáustica sin importar la concentración de iones OH⁻ y CO₃⁻² que presente, ni el tipo de lavadora de donde provenga.

El método propuesto (1 mL al 15 %p/v de BaCl₂) y el método actual (3 mL al 20 %p/v de BaCl₂) arrojan valores estadísticamente equivalentes.

La cantidad de carbonato en la soda cáustica no es proporcional al aumento de días de operación de la misma.

El etiquetado influye tanto en la concentración de la soda cáustica como en la de carbonato.

Se demostró que en el tren 10 (lavadora Krones con etiquetas) hay significativamente mayor cantidad de carbonato que en el tren 15 (lavadora Krones sin etiquetas), de igual forma se comprobó que en el tren 10 también se encuentran menores concentraciones de NaOH en comparación al tren 15.

Se dedujo que los resultados más cercanos a los valores reales (determinados hasta el viraje del indicador mixto) son los obtenidos con el uso de cloruro de bario para ambos casos evaluados

(lavadoras con y sin etiquetas).

El gasto mensual que genera la cantidad usada actualmente de cloruro de bario (3 mL al 20 %p/v) es de $(1425,60 \pm 0,02)$ Bs/mes, mientras que el gasto que generaría si se utilizara 1 mL al 15 %p/v es de $(356,40 \pm 0,02)$ Bs/mes, generando un ahorro de $(1069,20 \pm 0,04)$ Bs/mes y además permitiendo que el stock de reactivo perdure por más tiempo.

El compuesto propuesto como sustituto del cloruro de bario resultó ser el cloruro de calcio.

El gasto que generaría el uso de 1 mL cloruro de calcio al 15 %p/p es de $(201,30 \pm 0,02)$ Bs/mes y el ahorro respecto a la cantidad usada actualmente de cloruro de bario es de 86 %; sin embargo, estadísticamente la sustitución del BaCl_2 por CaCl_2 en la titulación de NaOH es aceptable más no es experimentalmente recomendable.

Como un logro adicional de esta investigación, se comprobó que en la titulación mediante el método de los dos indicadores, el indicador mixto puede ser sustituido por el indicador naranja de metilo, generando un ahorro de 98 % ya que el presupuesto para la compra del indicador mixto es de 9580 Bs/L, mientras que para el naranja de metilo es 153,42 Bs/L.

Referencias

- [1] Douglas Skoog, Donald West, and F. Holler. *Química analítica*. McGraw Hill Interamericana, 1995.
- [2] Wolfgang Kunze. *Tecnología para cerveceros y malteros*. VLB. Berlín, Alemania, 2006.
- [3] Arthur Israel Vogel. *Química analítica cuantitativa teoría y práctica: vol 1 volumetría y gravimetría*. Editorial Kapelusz, Buenos Aires, Argentina, 1960.
- [4] Roberto Hernández Sampieri, Carlos Fernández Collado y Pilar Baptista Lucio. *Metodología de la investigación*. McGraw-Hill, 1^{ra} edición, 1991.
- [5] Joan Ferré. El diseño factorial completo 2². *Técnicas de Laboratorio*, 25(287):984–988, 2003.
- [6] D. Montgomery. *Diseño y análisis de experimentos*. Limusa Wiley, 2^{da} edición, 2004.
- [7] Raymond Chang. *Química*. McGraw-Hill, 7^{ma} edición, 2002.
- [8] Douglas A. Skoog y Donald M. West. *Introducción a la química analítica*. Editorial Reverté, S. A., 1985.
- [9] M. F. Triola. *Estadística*. Pearson Educación, 10^{ma} edición, 2009.
- [10] Robert O. Kuehl. *Diseño de experimentos: principios estadísticos para el diseño y análisis de investigaciones*. Thomson Learning, 2001.
- [11] H. Gutierrez and R. de la Vara. *Análisis y Diseño de Experimentos*. McGraw-Hill, México, 2^{da} edición, 2008.
- [12] Robert L Mott. *Mecánica de fluidos*. Pearson educación, México, 2006.