

**UCLV**  
Universidad Central  
"Marta Abreu" de Las Villas



**FQF**  
Facultad de  
Química y Farmacia

**Departamento de Licenciatura en Química**

## **TRABAJO DE DIPLOMA**

Título: Caracterización parcial de la escoria blanca de fundición de acero de la Empresa de Producciones Mecánicas Fabric Aguilar Noriega de Santa Clara

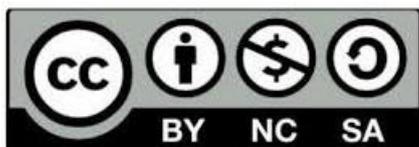
Autora: Eliany Nicado Leal

Tutora: Lic. Leidys Laura Pérez González

Este documento es Propiedad Patrimonial de la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, y se encuentra depositado en los fondos de la Biblioteca Universitaria “Chiqui Gómez Lubian” subordinada a la Dirección de Información Científico Técnica de la mencionada casa de altos estudios,

Se autoriza su utilización bajo la licencia siguiente:

**Atribución- No Comercial- Compartir Igual**



Para cualquier información contacte con:

Dirección de Información Científico Técnica. Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas. Carretera a Camajuaní. Km 5½. Santa Clara. Villa Clara. Cuba. CP. 54 830

Teléfonos.: +53 01 42281503-1419

## **Resumen**

En el presente trabajo se caracterizó de forma parcial la escoria blanca de fundición de acero de la Empresa de Producciones Mecánicas Fabric Aguilar Noriega de Santa Clara. Para lo anterior se determinaron los límites de cuantificación y detección, se realizó un análisis de regresión y se determinó la precisión. También se llevó a cabo un estudio del efecto matriz para determinar la posible influencia de la matriz de muestra en los resultados analíticos por EAA. Se comprobó que los límites de cuantificación y detección son inferiores al valor mínimo de la concentración empleada en el análisis de regresión para la determinación de Ca y Mg verificando que el método es lineal en el rango de concentración empleada y que cumple con los criterios estudiados de repetibilidad y precisión intermedia. Se determinaron los contenidos Si, Ca y Mg por métodos clásicos y Ca y Mg por Espectrometría de Absorción Atómica, se hizo una comparación de estos métodos reportando los valores obtenidos por el método volumétrico para Ca y Mg. Los resultados expresados en porcentaje de SiO<sub>2</sub>, CaO y MgO por métodos clásicos fueron iguales  $22,55 \pm 15,04$ ;  $8,57 \pm 0,02$  y  $8,57 \pm 0,02$  respectivamente.

Palabras claves: verificación, escoria blanca, métodos clásicos y Espectrometría de absorción atómica

## **Abstract**

In the present work, the steel smelting white slag of the Aguilar Noriega Fabric Production Company of Santa Clara was partially characterized. For this, the limits of quantification and detection were determined, a regression analysis was performed and the precision was determined. A study of the matrix effect was also carried out to determine the possible influence of the sample matrix on the analytical results by EAA. It was verified that the limits of quantification and detection are lower than the minimum value of the concentration used in the regression analysis for the determination of Ca and Mg, verifying that the method is linear in the concentration range used and that it meets the criteria studied. repeatability and intermediate precision. The Si, Ca and Mg contents were determined by classical methods and Ca and Mg by Atomic Absorption Spectrometry and a comparison of methods was made reporting the values obtained by the volumetric method for Ca and Mg. The results expressed in percent of SiO<sub>2</sub>, CaO and MgO by classical methods were equal  $22.55 \pm 15.04$ ;  $8.57 \pm 0.02$  and  $8.57 \pm 0.02$  respectively.

Keywords: verification, white scoria, classical methods and Atomic absorption spectrometry

Índice	
Introducción .....	1
Capítulo 1 Marco Teórico.....	3
1.1 Características generales de las escorias de la industria siderúrgica .....	4
1.1.1 Escoria blanca.....	4
1.1.2 Composición química de las escorias blancas.....	5
1.1.3 Propiedades físicas y mecánicas.....	5
1.2 Aplicaciones o uso de las escorias .....	6
1.3 Determinación de errores burdos .....	7
1.4 Verificación de los métodos analíticos .....	8
1.5 Técnicas de caracterización de las escorias .....	17
Capítulo 2 Materiales y Métodos.....	21
2.1 Criterios de verificación aplicados al método desarrollado.....	22
2.2 Determinación del Si por el método gravimétrico.....	24
2.3 Determinación de Ca y Mg por el método volumétrico .....	26
2.4 Determinación de Ca y Mg por EAA .....	28
Capítulo 3 Análisis de los resultados .....	31
3.1 Resultados de la verificación del método de EAA para la cuantificación de Ca y Mg.....	32
3.2 Análisis de la cuantificación de Si por el método gravimétrico .....	39
3.3 Análisis de la determinación de Ca y Mg .....	40
3.4 Comparación de los métodos volumétrico y EAA .....	40
Conclusiones.....	42
Recomendaciones .....	43
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	44
Anexos: .....	46

## **Introducción**

La industria del acero involucra todos aquellos procesos destinados a la producción de elementos de acero, desde la transformación del mineral de hierro y/o chatarra hasta la comercialización de los elementos por ella producida siendo una de las principales industrias a nivel internacional (Moffit, 2010).

Con la necesidad de fabricar acero con mejores características tanto físicas como químicas se fue modificando a lo largo de los años los tipos de hornos utilizados para el proceso de obtención de acero. En la actualidad se utilizan diferentes tipos de hornos como son: los hornos de hogar abierto, los hornos de inducción sin núcleo (HI) y los hornos de arco eléctrico (HAE). Este último tiene como proceso fundamental la fusión de la carga (chatarra, prerreducidos, arrabio) por el calor producido por el arco eléctrico establecido entre los electrodos y dicha carga. Para la elaboración de aceros en HAE se utiliza una amplia gama de materias primas que deben ser especial y cuidadosamente clasificadas (Radenovic et al., 2013).

La generación de residuos durante la fabricación de acero se ha convertido en un importante problema de contaminación ambiental; puesto que la sociedad de hoy en día exige productos más complejos y diversos, lo que ocasiona un aumento en la generación de residuos de diferentes características (Andrews et al., 2012, Radenovic et al., 2013). Uno de estos residuos es un subproducto llamado escoria que es formado por las reacciones químicas entre la materia prima con otras sustancias añadidas al horno y las impurezas oxidadas durante la refinación del material (García et al., 2009).

En otros países las escorias de acería de horno de arco eléctrico son utilizada fundamentalmente como árido para hormigón y morteros y como adición al cemento (Madias, 2015). Las escorias generadas en las industrias de fabricación de acero en

Cuba son consideradas como un material de desecho y depositadas continuamente en los patios de los talleres o en vertederos municipales contaminando el medio ambiente a largo plazo. El aprovechamiento de estas escorias como fuente de materia prima en aplicaciones futuras a nivel nacional conlleva realizar previamente una caracterización química de la misma.

El taller de fundición de la Empresa de Producciones Mecánicas Fabric Aguilar Noriega o empresa “Planta Mecánica” comúnmente llamada, localizada en el municipio Santa Clara, es una de las industrias de nuestro país que, a pesar de estar dotada con el equipamiento industrial necesario para la producción de hierro y acero, no realiza la caracterización química de la escoria que es el residual de mayor volumen obtenido durante la fabricación de acero.

Por lo que se llega a plantear el siguiente objetivo general:

**Objetivo general:** Caracterizar parcialmente la escoria blanca obtenida en la fundición de acero de la Empresa de Producciones Mecánicas Fabric Aguilar Noriega de Santa Clara.

**Objetivos específicos:**

- Evaluar mediante algunos parámetros de verificación el desempeño del método de cuantificación de los contenidos totales de Ca y Mg en escorias blancas mediante Espectrometría de Absorción Atómica (EAA).
- Determinar el contenido de Si, Ca y Mg en muestras de escoria blanca de la Empresa de Producciones Mecánicas Fabric Aguilar Noriega de Santa Clara.

# Capítulo 1

## Marco Teórico

## MARCO TEÓRICO

### **1.1 Características generales de las escorias de la industria siderúrgica**

Todos los años se producen alrededor de 80 millones de toneladas de residuos durante la fabricación de acero, de los cuales 80 % son escorias, polvo y lodos, que pueden ser valorizados como materia prima o productos nuevos (Otegi, 2012).

En el proceso de obtención de acero aparece un producto que sobrenada y flota en la superficie del líquido de las aleaciones férreas, es un sólido que una vez enfriado es extraído del horno y desechado en los patios y vertederos de las industrias; es a este material al que de forma cotidiana se denomina escoria siderúrgica (Reuter et al., 2004). En su formación participan los óxidos resultantes de la oxidación, el mineral de hierro, la caliza, la alúmina, la fluorita, las áreas desgastadas del revestimiento refractario del horno y la suciedad de la chatarra de acero (tierra, arena, grasa) (Morales et al., 2016).

La función de la escoria es proteger al metal frente a la oxidación aislándolo térmicamente, lo cual mejora la eficiencia energética, actuando como fase receptora para la captación de inclusiones perjudiciales en la fase metálica que protege el refractario contra ataques químicos (Otegi, 2012).

#### **1.1.1 Escoria blanca**

La procedencia de la escoria varía dependiendo del proceso del que resulta extraída, si se extrae del proceso de oxidación es denominada escoria negra y escoria blanca cuando se forma en la fase de afino o metalurgia secundaria (Lagneaux, 2009). Las propiedades físicas, químicas y mineralógicas de las escorias blancas están estrechamente relacionadas, y varían en función de cada colada, de la tipología de la escoria, las condiciones locales, las diferencias durante el proceso de fabricación y a las variaciones en la materia prima utilizada en la fundición (Herrero, 2015).

### **1.1.2 Composición química de las escorias blancas**

Existen dos tipos de escoria blanca: la saturada en sílice y la saturada en alúmina, esto varía según el tipo de colada que se lleve a cabo. En general, los óxidos de aluminio y silicio constituyen los óxidos principales del proceso de la escoria blanca, que de forma conjunta suponen aproximadamente el 40 % total (el 60 % restante lo componen el CaO y el MgO), está compuesta también por: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MnO, SO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O y Na<sub>2</sub>O (Hendrik, 2003), el óxido de manganeso (II) (MnO) puede alcanzar niveles significativos, dependiendo del grado del acero producido y el contenido de óxido de hierro (II) (FeO) es bajo (< 5 %). En su trabajo sobre escorias de acería, Shi (2004) afirma que los compuestos de CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO y FeO en las escorias blancas están comprendidas en los rangos 30 a 60, 2 a 35, 5 a 35, 1 a 10 y 0,1 a 15 % respectivamente (Otegi, 2012).

### **1.1.3 Propiedades físicas y mecánicas**

La literatura especializada recoge la apariencia de las escorias blancas bajo el microscopio electrónico de barrido. Estas partículas son masivas y a escala microscópica se disponen en agregados desorientados con una cohesión media-baja, en los que se da una elevada porosidad intergranular y morfología irregular, presentando una superficie específica que se encuentra entre 2,664 y 3,091 cm<sup>2</sup>/g (Herrero, 2015).

El análisis granulométrico confirma la prevalencia de agregados de partículas de tamaños entre 50 y 60 μm, sobre otras más pequeñas de entre 3 y 10 μm; siendo las partículas más elementales menores a 2,5 μm. La distribución final de la granulometría de la escoria blanca es el resultado de un proceso dinámico de deshidratación de ciertos componentes (Herrero, 2015).

La inspección organoléptica de la escoria blanca permite afirmar que se trata de un material de color blanquecino, granular, polvoriento y que se disgrega al tocarlo. Su gran contenido de partículas finas se debe al efecto de pulverización que sufre el material al enfriarse (Lagneaux, 2009).

## **1.2 Aplicaciones o uso de las escorias**

Las escorias tienen múltiples aplicaciones, entre ellas se pueden encontrar su uso en la fabricación de asfalto, por ejemplo; en Argentina se utiliza en la construcción de caminos. En el caso particular de Japón, donde las obras públicas eran las principales consumidoras de escoria, hubo un período en que estas disminuyeron, pero a partir de esto se desarrolló un bloque denominado comercialmente Ferroform donde utilizaban las escorias en la defensa de costas, muelles y escolleras marinas ya que les daba estabilidad a los muelles frente a las olas y un mejor desarrollo de las algas. También puede utilizarse como fertilizante, en Alemania desde hace 15 años se ofrece una amplia variedad de fertilizantes, actualmente solo se promueve “cal de convertidor” con un tamaño de grano de menos de 3 mm y con el 10 a 20 % de humedad (Madias, 2015).

En Cuba actualmente no se aprovechan las escorias, las mismas son acumuladas en los patios de algunas fundiciones en forma de montañas de desechos sólidos y en otros casos se vierten en el medio ambiente en vertederos que se localizan fuera de la ciudad. En la Universidad de Holguín se realizan investigaciones en la búsqueda de nuevos materiales que puedan ser empleados en la construcción (Boza, 2011). En este caso, se estudia la posibilidad de emplear la escoria de la planta de Aceros Inoxidables de la provincia Las Tunas ACINOX, como material aglomerante y como árido. Basándose en resultados de otras investigaciones internacionales referenciadas, se pudo demostrar que el empleo de estos residuos es factible para nuestro territorio

(Boza, 2011), pero antes es necesario realizar la caracterización química de las escorias.

### 1.3 Determinación de errores burdos

Tras la obtención de cualquier dato experimental hay que tener en cuenta que antes de considerarlo se debe verificar su idoneidad puesto que puede haber algún valor considerado anómalo. Un error burdo se puede definir como una observación en un conjunto de datos que parece ser inconsistente de ese conjunto de datos (Ellison et al., 2009, Harvey, 2000). Una de las estrategias para minimizar el efecto de los errores burdos es tratar de identificarlos y distinguirlos de cualquier variación casual, permitiendo al analista inspeccionar los datos sospechosos y si es necesario, corregir o remover los valores erróneos (Ellison et al., 2009).

Con esta finalidad se recurrió al test estadístico de Grubbs (Harvey, 2000). Donde se calculan dos estadígrafos:  $G'_{\min}$  y  $G'_{\max}$ .

$$G'_{\min} = \frac{X_{\text{prom}} - X_1}{S} \quad (\text{Ecuación 1})$$

$$G'_{\max} = \frac{X_n - X_{\text{prom}}}{S} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde:

$X_{\text{prom}}$ : es el valor promedio de los valores replicados.

$X_1$ : es el valor mínimo de los valores replicados.

$X_n$ : es el valor máximo de los valores replicados.

$S$ : es la desviación estándar de los valores replicados.

Si  $G'_{\min}$  y/o  $G'_{\max}$  exceden el valor crítico para un determinado nivel de confianza (usualmente 95 %) los valores probados se consideran errores burdos.

#### **1.4 Verificación de los métodos analíticos**

Antes de ser documentado y demostrado, un método debe ser comprobado en un ensayo adecuado para la tarea analítica específica que se quiere analizar, es decir, el laboratorio debe asegurarse, que el método es el ideal para el fin propuesto. Como requisito de calidad de los métodos analíticos se encuentran la validación y verificación. En este trabajo de diploma se realiza la determinación de algunos parámetros de verificación, con el propósito de examinar la habilidad de un solo laboratorio para realizar el análisis de acuerdo con los parámetros establecidos en la validación. A continuación, se presentan los parámetros de verificación utilizados, así como sus principales criterios de evaluación:

##### **Linealidad:**

La linealidad es la capacidad (dentro de un intervalo dado) para proporcionar resultados que son directamente proporcionales a la concentración del analito en las muestras de examen (Tissue, 2015). El experimento de linealidad involucra una serie de muestras de concentración conocida o una serie de diluciones conocidas de muestras altamente concentradas (Cuadros et al., 2013). Para comprobar la linealidad de un método se realizan distintos análisis estadísticos entre ellos: el análisis de la regresión, las pruebas de hipótesis para la significación estadística de la pendiente y el intercepto, análisis estadístico de los residuales y la prueba de falta de ajuste (LOF en sus siglas en inglés), la selección depende del tipo de método (Ellison et al., 2009, Cuadros et al., 2013).

##### **• Significación estadística de la regresión**

A menudo es necesario emplear una prueba estadística para comprobar si el coeficiente de correlación es significativo, considerando el número de puntos

empleados en el cálculo. El método más simple es calcular el valor de la t de Student usando la siguiente ecuación:

$$t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde:

t: es la t de Student.

n: es el número de puntos empleados para calcular el coeficiente de correlación.

El valor calculado de la t de Student es comparado con el valor tabulado al nivel de confianza deseado (usualmente 95 %), usando una prueba de dos colas para n-2 grados de libertad (Miller y Miller, 2010).

Luego se realiza una prueba de hipótesis donde la hipótesis nula ( $H_0$ ) plantea que la correlación entre la concentración y la absorbancia es significativa y para la hipótesis alternativa ( $H_1$ ) la correlación entre la concentración y la absorbancia no es significativa, si  $t_{exp} > t_{tab}$  se rechaza la hipótesis alternativa aceptándose la hipótesis nula.

- **Significación estadística de la pendiente y del intercepto** (Ellison et al., 2009, Beer et al., 2012).

Normalmente los softwares de cálculo que permiten hacer análisis de regresión dan como resultados una tabla ANOVA para el intercepto y la pendiente. A partir de esta tabla se pueden utilizar los valores de los estadígrafos t de Student y el valor p relacionado para comparar si la pendiente y el intercepto son significativamente diferentes de cero.

En un experimento de calibración la pendiente debe ser diferente de cero ya que es necesario que los valores de las respuestas de la medición y la concentración estén correlacionados, para un 95 % de confianza el valor p debe ser muy pequeño ( $\alpha <$

0,05) y el valor de la t de Student experimental debe ser mucho mayor que el valor crítico. Para esto se realiza una prueba de hipótesis donde  $H_0$  plantea que la pendiente es igual a cero y  $H_1$  que es distinta de cero, si el valor de la t de Student experimental es mayor que el valor de la t crítica se rechaza  $H_0$  y se acepta  $H_1$ . Si el intercepto no es significativamente diferente de cero, el valor de la t Student experimental debe ser menor que el valor crítico y el valor p será mucho mayor que el valor de significación esperado ( $\alpha = 0,05$ ) (Ellison et al., 2009, Cuadros et al., 2013, Jurado et al., 2017, Miller y Miller, 2010).

Los intervalos de confianza para los estimados de la pendiente y el intercepto se calculan a través de las siguientes ecuaciones matemáticas (Ellison et al., 2009, Miller y Miller, 2010):

$$b \pm t \cdot S_b \quad (\text{Ecuación 4})$$

$$a \pm t \cdot S_a \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde:

a y b: son el intercepto y la pendiente respectivamente.

$S_a$  y  $S_b$ : son las desviaciones estándar para los estimados del intercepto y la pendiente respectivamente.

t: es el valor de la t de Student de dos colas al nivel de significación requerido (típicamente  $\alpha = 0,05$ ) y con  $n - 2$  grados de libertad, siendo n el número de observaciones.

- **Prueba de falta de ajuste**

Las pruebas estadísticas tales como Fratio recomendado por la IUPAC, falta de ajuste (LOF, lack-of-fit), la prueba de Mandel y la significación del término cuadrático son pruebas que se proponen para verificar si existe linealidad en una curva de calibración externa (Brüggemann et al., 2006, Jurado et al., 2017, Kutner et al., 2005). El método

más comúnmente empleado y recomendado por la norma ISO es la prueba de falta de ajuste (British Standard Institute, 1996, Kutner et al., 2005, Sanagi et al., 2010, González y Herrador, 2007).

Para realizar la prueba de falta de ajuste, la variación total de las respuestas se descompone en la suma de cuadrados debido a la regresión y la suma de cuadrados de los residuales.

$$SS_{total} = SS_{reg} + SS_{res} \quad (\text{Ecuación 6})$$

A su vez la suma de cuadrados de los residuales se divide en la suma de cuadrados de la falta de ajuste (desviación de la linealidad) y la suma de cuadrados del error puro (a partir de los puntos repetidos) (Jurado et al., 2017, Kutner et al., 2005, González y Herrador, 2007).

$$SS_{res} = SS_{lof} + SS_{pe} \quad (\text{Ecuación 7})$$

Por tanto, la suma de cuadrados total de las desviaciones de  $y_{ij}$  del promedio ( $SS_{total}$ ) se descompone en tres sumas de cuadrados: debido a la regresión (reg), la falta de ajuste y al error puro (pe, por sus siglas en inglés).

$$SS_{total} = SS_{reg} + SS_{lof} + SS_{pe} \quad (\text{Ecuación 8})$$

El estadígrafo para comprobar la falta de ajuste se calcula como:

$$F^* = \frac{\frac{SS_{lof}}{c-2}}{\frac{SS_{pe}}{n-c}} = \frac{MSS_{lof}}{MSS_{pe}} \quad (\text{Ecuación 9})$$

Donde:

$MSS_{lof}$ : cuadrado medio de la falta de ajuste (siglas en inglés).

$MSS_{pe}$ : cuadrado medio del error puro (siglas en inglés).

n: es el número total de observaciones.

c: es el número de niveles de concentraciones.

El estadígrafo  $F^*$  se compara con el valor crítico  $F_{\text{crít}} (1 - \alpha; c - 2, n - c)$ . Si  $F^* \leq F_{\text{crít}}$  se concluye entonces que la regresión es lineal (Kutner et al., 2005). A este tipo de linealidad se denomina linealidad "in-line" (Cuadros et al., 2013, González y Herrador, 2007).

### **Sensibilidad, Límite de detección y límite de cuantificación**

La sensibilidad es el cambio en la respuesta analítica dividido por el correspondiente cambio en la concentración del analito (Tissue, 2015, González y Herrador, 2007), es decir, a un valor dado de la concentración del analito  $Z_0$ :

$$\text{Sensibilidad} = \left( \frac{dY}{dZ} \right) Z_0 \quad (\text{Ecuación 10})$$

Si la calibración es lineal, la sensibilidad es justamente la pendiente (Tissue, 2015, González y Herrador, 2007).

Límite de detección (LD): Es la cantidad o el contenido de un analito que corresponde a la señal de medición más baja que con cierta confianza estadística se puede interpretar como un indicador de que el analito está presente en la solución, pero no es necesaria su exacta cuantificación.

Límite de cuantificación (LC): Es la cantidad más baja de analito en una muestra que puede ser determinada con cierta confianza de forma cuantitativa. A este límite también se le llama límite de determinación.

Los límites de detección y cuantificación comúnmente son expresados en términos de la concentración del analito empleando la función de calibración (Shrivastava y Gupta, 2011):

$$Z_{\text{LOD}} = \frac{Y_{\text{LOD}} - a}{b} \quad (\text{Ecuación 11})$$

donde:

$Z_{\text{LOD}}$ : es la concentración del analito correspondiente al límite de detección.

a: intercepto de la recta obtenido por el método de los mínimos cuadrados.

b: pendiente de la recta obtenida por el método de los mínimos cuadrados.

Considerando intercepto igual a cero el valor del límite de detección sería:

(Shrivastava y Gupta, 2011, González y Herrador, 2007):

$$Z_{LOD} = \frac{3S_{\text{Blanco}}}{b} \quad (\text{Ecuación 12})$$

Para expresar el límite de cuantificación en unidades de concentración se utiliza una ecuación similar a la anterior pero usando un factor de diez en lugar de tres (Shrivastava y Gupta, 2011, González y Herrador, 2007).

### **Precisión**

La precisión es el grado de concordancia entre los valores de una serie repetida de ensayos analíticos efectuados sobre una muestra homogénea obtenidos bajo condiciones específicas, estima la variabilidad de las mediciones y expresa la capacidad del método para dar resultados semejantes cuando se aplica varias veces a una muestra (Tissue, 2015, González et al., 2010). Cuando el estudio de precisión requiere la réplica del análisis sobre una muestra donde se incluye todo el procedimiento analítico, desde la preparación de la muestra hasta la lectura instrumental, se le denomina precisión del método y estos resultados suelen expresarse en términos de coeficiente de variación (Ellison et al., 2009). Dentro del término precisión del método se pueden distinguir tres tipos de estudios:

**Repetibilidad:** Es la medida de la precisión de un método llevada a cabo sobre la base de un número suficiente de determinaciones de una mezcla homogénea del producto, en las mismas condiciones, sobre la misma muestra, por un mismo analista, en el mismo laboratorio con los mismos equipos y reactivos; en un corto intervalo de tiempo, por lo cual evalúa la variabilidad intrínseca del proceso. Para evaluar este

parámetro se podrán aplicar tres metodologías, dentro de las cuales se encuentra realizar un mínimo de seis determinaciones al 100 % de concentración (González y Herrador, 2007, Tissue, 2015, González et al., 2010).

**Precisión intermedia:** Es la medida de la precisión dentro de un laboratorio cuando se emplea una muestra homogénea y se analiza en algunas condiciones diferentes, es decir analista diferente, días diferentes, en equipos diferentes y con diferentes reactivos.

En este trabajo de diploma solo se realiza un estudio de repetibilidad y precisión intermedia, esta última solo considerando como variable independiente los analistas.

La precisión intermedia se puede calcular a partir de (González y Herrador, 2007, González et al., 2010).

$$S_R^2 = S_r^2 + S_B^2 \quad (\text{Ecuación 11})$$

Donde

$S_R^2$ : es la varianza de la precisión intermedia.

$S_r^2$ : es la varianza de la repetibilidad.

$S_B^2$ : es la varianza entre condiciones (analistas).

A partir de estos datos, se calculan las correspondientes desviaciones estándar relativas ( $RSD_r$  y  $RSD_R$ ).

En 1982 Horwitz, diseñó una expresión para predecir el valor esperado de las desviaciones estándar relativa para la reproducibilidad interlaboratorio (Thompson, 2004), donde:

$\% PRSD_R = 2^{(1-0,5 \log C)}$ , siendo  $c$  la concentración del analito en fracciones decimales.

Si  $c < 1,2 \cdot 10^{-7}$  el coeficiente de variación de Horwitz se determina como:  $PRSD_R = 0,22c$ .

Si  $1,2 \cdot 10^{-7} \leq c \leq 0,138$  el coeficiente de variación de Horwitz se determina como:

$$\text{PRSD}_R = 0,02c^{0,8495}$$

Si  $c > 0,1387$  el coeficiente de variación de Horwitz se determina como:

$$\text{PRSD}_R = 0,01c^{0,5}.$$

Para análisis repetidos llevados a cabo por un solo operador en un solo laboratorio en validaciones/verificaciones intralaboratorio  $\% \text{RSD}_r = 0,2$  a  $0,3$  veces  $\% \text{PRSD}_R$  mientras que para la precisión intermedia  $\% \text{RSD}_R = 0,2$  a  $1,0$  veces  $\% \text{PRSD}_R$ .

**Efecto matriz:**

El efecto matriz consiste en una disminución o aumento de la respuesta instrumental del analito debido a la presencia de otros componentes. En otras palabras, para la misma concentración de analito, el análisis de una muestra real o de una disolución estándar del analito puro no proporciona la misma respuesta instrumental. El efecto matriz provoca un error sistemático proporcional, es decir, dependiente de la concentración de analito en la muestra.

La mejor alternativa, sin embargo, para soslayar el efecto matriz es utilizar la técnica de las adiciones de estándar, que consiste en la adición de cantidades conocidas y crecientes del analito a la propia muestra problema, la lectura de las correspondientes respuestas instrumentales y la posterior construcción de la recta de adiciones de estándar. La posterior cuantificación del analito se realiza por extrapolación de la recta de calibrado al punto del eje de abscisas donde la respuesta es cero. El mayor inconveniente de esta técnica es que necesitamos construir una recta de adiciones de estándar para cada muestra que se desee analizar, lo cual supone un incremento sustancial en el volumen de trabajo del laboratorio.

Para determinar si existe efecto matriz se lleva a cabo estudios de comparación de dos funciones de calibración (Fernández, 2011), una función de calibración con patrones y otra obtenida por adición de estándar, para todas las muestras analizadas.

- **Test de comparación de dos rectas de regresión.**

Esta metodología implica la realización de dos experiencias de calibrado: un calibrado con patrones y un calibrado de adición de estándar. A continuación, se comparan ambas funciones de calibrado para conocer la existencia o no de diferencias significativas.

Para llevar a cabo la comparación, se realiza un test de evaluación de la igualdad de pendientes y ordenadas. El estadístico a calcular en cada caso dependerá de la existencia o no de diferencia significativa entre la varianza estimada de los residuos de ambas rectas (Prichard y Barwick, 2007). El procedimiento a seguir es el siguiente:

- **Comparación de las varianzas de ambos calibrados.**

Se comparan mediante un test de F de Snedecor (Fernández, 2011). Las hipótesis consideradas en este test son:

$H_0$ : Varianzas iguales;  $F_{exp} < F_{crítico}$

$H_1$ : Varianzas distintas;  $F_{exp} \geq F_{crítico}$

Este test compara un valor del estadístico F calculado a partir del análisis de la ANOVA con un valor tabulado para  $(n_1-2)$  y  $(n_2-2)$  grados de libertad, con un nivel de significación del 5 %, siendo  $n_1$  y  $n_2$  el número de puntos experimentales de cada una de las funciones de calibrado.

- **Comparación de pendientes.**

Se realiza mediante un test de t Student, según recomienda la norma (Normas Cubanas, 2010). Las hipótesis a tener en cuenta son las siguientes:

$H_0$ : Pendientes iguales  $b_1 = b_2$ ;  $t_{exp} < t_{crítico}$

$H_1$ : Pendientes distintas  $b_1 \neq b_2$ ;  $t_{exp} \geq t_{crítico}$

El estadístico  $t_{exp}$  es diferente en función de la existencia o no de una diferencia estadísticamente significativa entre las varianzas de los residuos. Si existe diferencia

estadísticamente significativa entre las varianzas de los residuos  $t$  será calculado según la ecuación 12:

$$t_{\text{cal}} = \frac{|b_1 - b_2|}{\sqrt{\frac{S_1^2}{\sum (c_1 - \bar{c}_1)^2} + \frac{S_2^2}{\sum (c_2 - \bar{c}_2)^2}}} \quad (\text{Ecuación 12})$$

Donde  $S_1^2$  y  $S_2^2$  representan los valores de la desviación estándar de la regresión para la función de calibración con patrones y la obtenida por adición de estándar, respectivamente.

El valor de  $t$  calculado se compara con un valor de  $t$  tabulado para un nivel de significación del 95 % y  $f$  grados de libertad, calculados según la expresión 13:

$$f = \frac{\frac{S_1^2}{\sum (c_1 - \bar{c}_1)^2} + \frac{S_2^2}{\sum (c_2 - \bar{c}_2)^2}}{\frac{S_1^2}{\sum (c_1 - \bar{c}_1)^2} + \frac{S_2^2}{\sum (c_2 - \bar{c}_2)^2}} \quad (\text{Ecuación 13})$$

Si no existe diferencia significativa entre las varianzas se calcula la desviación estándar ponderada de regresión ( $S_p$ ) a partir de las correspondientes desviaciones estándar del calibrado con patrones ( $S_1^2$ ) y adición de patrón ( $S_2^2$ ):

$$S_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 2)S_1^2 + (n_2 - 2)S_2^2}{n_1 + n_2 - 4}} \quad (\text{Ecuación 14})$$

Donde  $n_1$  y  $n_2$  son el número de datos experimentales de cada uno de los calibrados.

El estadístico a calcular, es el mostrado a continuación:

$$t_{\text{cal}} = \frac{|b_1 - b_2|}{\sqrt{\frac{1}{\sum (c_i - \bar{c})_1^2} + \frac{1}{\sum (c_i - \bar{c})_2^2}}} \quad (\text{Ecuación 15})$$

El valor de  $t_{\text{cal}}$  se compara con el de  $t_{\text{tab}}$  con  $(n_1 + n_2 - 4)$  grados de libertad y un nivel de significación del 5 %, siendo  $n_1$  y  $n_2$  el número de patrones empleados en la preparación de las rectas de calibración comparadas.

### 1.5 Técnicas de caracterización de las escorias

Para la selección de las técnicas de caracterización empleando métodos clásicos se realizó una búsqueda sobre normas cubanas referentes a la determinación de Si, Ca y Mg en materiales de la industria siderúrgica, encontrándose normado un método gravimétrico para la determinación del contenido total de Si en los aceros y hierro fundido, no así para la determinación de Ca y Mg. Por tanto, la determinación de Si empleando el método clásico se realizó según el procedimiento descrito en la norma cubana (Normas Cubanas, 2014) y la determinación de Ca y Mg según el procedimiento químico que realizaba anteriormente la fundición “9 de abril” de Sagua la Grande. Además se determina Ca y Mg por Espectrometría de Absorción Atómica según la norma (Standard Test Method, 2016).

### **Método gravimétrico**

En química analítica, el análisis gravimétrico o gravimetría es un método analítico cuantitativo que consiste en determinar la cantidad proporcionada de un elemento, radical o compuesto presente en una muestra, eliminando todas las sustancias que interfieren y convirtiendo el constituyente o componente deseado en un compuesto de composición conocida, que sea susceptible de pesarse. Los cálculos se realizan con base a las masas atómicas y moleculares y se fundamentan en una constancia en la composición de sustancias puras y en las relaciones estequiométricas de las reacciones químicas. En la gravimetría por volatilización se miden los componentes de la muestra que son o pueden ser volátiles. El método será directo si evaporamos el analito y lo hacemos pasar a través de una sustancia absorbente que ha sido previamente pesada así la ganancia de peso corresponderá al analito buscado; el método será indirecto si volatilizamos el analito y pesamos el residuo posterior a la volatilización así pues la pérdida de peso sufrida corresponde al analito que ha sido volatilizado (Castro et al., 2013).

### **Método volumétrico**

En el análisis volumétrico se mide el volumen de una disolución de concentración exactamente conocida que se necesita para reaccionar de forma completa con el analito (sustancia a analizar). Los métodos volumétricos tienen la misma exactitud que los gravimétricos, pero tienen la ventaja de ser más rápidos y cómodos teniendo una misma naturaleza que permite trabajar con muestras más pequeñas o con disoluciones más diluidas.

Se entiende por disolución patrón a la disolución de concentración conocida que se utiliza para realizar un análisis volumétrico y por valoración al proceso por el cual se añade lentamente una disolución patrón desde una bureta a una disolución de analito hasta que la reacción entre los dos sea completa. El volumen gastado para llevar a cabo la valoración se determina por diferencia entre las lecturas final e inicial de la bureta (Castro et al., 2013).

El punto de equivalencia es el punto de la valoración en el que la cantidad de patrón añadido (reactivo valorante) equivale exactamente a la de analito en la muestra. En este punto se produce un cambio físico asociado a la condición de equivalencia química, normalmente se detecta añadiendo un indicador a la disolución de analito con el fin de obtener un cambio físico observable (punto final) y puede determinarse también a partir de sistemas de medida instrumental. En la región del punto de equivalencia ocurren grandes cambios de la concentración relativa de analito y valorante, estos cambios de la concentración hacen que el indicador cambie de aspecto. En la volumetría, la reacción debe ser completa, rápida, estequiométrica y debe existir un procedimiento sencillo para poner de manifiesto el punto final de la valoración (Skoog et al., 2001).

### **Espectrometría de absorción atómica (EAA)**

La espectrometría de absorción atómica tiene como fundamento la absorción de radiación de una longitud de onda determinada. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles energéticos cuya diferencia en energía corresponda en valor a la energía de los fotones incidentes. La cantidad de fotones absorbidos, está determinada por la ley de Beer, que relaciona ésta pérdida de poder radiante, con la concentración de la especie absorbente y con el espesor de la celda o recipiente que contiene los átomos absorbedores. La muestra puede ser llevada a estados electrónicos de excitación por uno de dos métodos: absorción de energía térmica por llama o absorción de energía radiante por una fuente externa (Londoño et al., 2010). Esta técnica de análisis instrumental es capaz de detectar y determinar en términos cuantitativos la mayoría de los elementos comprendidos en el sistema periódico siendo muy versátil, ya que es capaz de analizar cualquier muestra que se encuentre en disolución o la determinación de elementos trazas (Boschetti, 2010). Como ventajas fundamentales es que su tecnología presenta un moderado precio, suelen ser más rápidos y baratos que los clásicos, los instrumentos analíticos pueden conectarse a computadoras, lo que permite un óptimo control del instrumento y manejo de datos. Sin embargo, se presentan varios tipos de interferencias como son las espectrales, las interferencias químicas, interferencias de ionización y las interferencias físicas al igual que se puede producir el efecto matriz en los procesos de Absorción Atómica (Skoog et al., 2001, Acosta, 2012).

# Capítulo 2

## Materiales y Métodos

### MATERIALES Y MÉTODOS

Para la selección de las técnicas de caracterización empleando métodos clásicos se realizó una búsqueda sobre normas cubanas referentes a la determinación de Si, Ca y Mg en materiales de la industria siderúrgica, encontrándose normado un método gravimétrico para la determinación del contenido total de Si en los aceros y hierro fundido, no así para la determinación de Ca y Mg. Por tanto, la determinación de Si empleando el método clásico se realizó según el procedimiento descrito en la norma cubana (Normas Cubanas, 2014) y la determinación de Ca y Mg según el procedimiento químico que realizaba anteriormente la fundición “9 de abril” de Sagua la Grande. Además se determina Ca y Mg por Espectrometría de Absorción Atómica según la norma (Standard Test Method, 2016).

#### **2.1 Criterios de verificación aplicados al método desarrollado**

Antes de efectuar la determinación de Mg y Ca en la escoria por EAA fue necesario determinar algunos parámetros de verificación analítica: linealidad, límite de detección y límite de cuantificación, precisión y efecto matriz (González y Herrador, 2007, Miller y Miller, 2010).

##### **Linealidad**

Para realizar la prueba de linealidad se prepararon distintas curvas de calibración partiendo de patrones de los metales Mg y Ca marca Merck CertiPur® de 1000 mg/L utilizados para EAA; de aquí se prepararon soluciones de concentración 100 mg/L a partir de las cuales se tomaron diferentes alícuotas para la obtención de la concentración final deseada que se muestran en la Tabla I, en total se prepararon cinco puntos para cada uno de los casos de la curva de calibración graficando la respuesta de la medición (Absorbancia) contra la concentración.

Tabla I Concentración final de los patrones de Ca y Mg para los distintos puntos de la curva de calibración

Elementos	Punto1 (mg/L)	Punto 2 (mg/L)	Punto 3 (mg/L)	Punto 4 (mg/L)	Punto 5 (mg/L)
Ca	5,0	8,0	10,0	15,0	20,0
Mg	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0

**Sensibilidad. Límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC)**

Para hallar los límites de detección y cuantificación se midió la absorbancia del blanco que fue preparado de la misma forma que la muestra, pero sin contenido de la misma, este procedimiento se realizó diez veces para cada uno de los elementos a determinar.

**Precisión: repetibilidad y precisión intermedia**

Para el análisis de la repetibilidad en la precisión del método se tomaron tres puntos de la curva de calibración mínimo, medio y máximo y se procedió a medir la absorbancia para cada uno de los elementos de Ca y Mg, esta medición se realizó seis veces.

La determinación de la precisión intermedia se efectuó de la misma forma que para el análisis de la repetibilidad solamente variando los analistas.

**Efecto Matriz**

Para determinar si existe efecto matriz en la muestra se tomaron alícuotas de todos los patrones utilizados en la curva de calibración, se le añadió 5 mL a cada uno y se enrasó en un volumétrico de 50 mL. Se midió la absorbancia de cada patrón para los elementos a determinar y se realizó un gráfico absorbancia contra concentración, se graficó además otra curva que representa las absorbancias de los patrones con los 5 mL de cada réplica inicial de escoria añadida.

### **2.2 Determinación del Si por el método gravimétrico**

En la determinación de Si por métodos clásicos se utilizaron los reactivos siguientes: ácido clorhídrico concentrado, ácido clorhídrico diluido (1:1), ácido clorhídrico diluido (1:19), ácido nítrico diluido (3:1), ácido fluorhídrico concentrado, ácido perclórico con una densidad igual a 1,67 g/mL (también se puede utilizar ácido perclórico con una densidad igual a 1,54 g/mL) y ácido sulfúrico diluido (1:1). Todos los materiales de vidrio volumétricos fueron de clase A, cristalería corriente de laboratorio, además de los siguientes: Crisoles de platino, horno mufla regulable desde 800 hasta 1100 °C y papel de filtro.

A continuación se describe el procedimiento para la determinación del contenido Si en la escoria según la norma (Normas Cubanas, 2014) este tratamiento se realizó por triplicado.

#### **Ataque ácido de la porción de ensayo y formación del dióxido de silicio hidratado.**

Se pesó 1,0000 g de muestra de escoria en un vaso de precipitado, luego se añadieron 30 mL de HCl concentrado, se puso en una plancha de calentamiento y se cubrió con un vidrio reloj dejándolo calentar suavemente. Cuando la reacción terminó se añadieron 15 mL de HNO<sub>3</sub> (3:1), al terminar esta reacción se añadió agua destilada caliente y se lavó el vidrio reloj de manera que las aguas del lavado cayeran dentro del vaso de precipitado, luego se añadieron 25 mL de HClO<sub>4</sub> con una densidad de 1,67 g/mL y se calentó sin cubrir hasta que aparecieron los primeros humos blancos, se tapó calentándose con los humos durante 20 minutos. Al transcurrir este tiempo se dejó enfriar la disolución y se añadieron 5 mL de HCl concentrado, se volvió a calentar y se adicionaron 100 mL de H<sub>2</sub>O destilada, se siguió calentando hasta disolución de sales, por último, se filtró (Ver anexo 1).

### Filtración y lavado

Después de filtrar la disolución se lavó el vaso de precipitado y papel de filtro con HCl (1:19), HCl (1:1) y agua destilada. Del proceso de filtrado se tomó el filtro con contenido para la determinación de Si y el filtrado para la determinación de Ca y Mg (Ver anexo 1).

### Incineración y pesaje

El papel de filtro con contenido se pasó a un crisol sin tapa, se incineró el papel a 600 °C y después se tapó calcinándose a 1100 °C durante 45 minutos. Después de enfriar el crisol en una desecadora se añadieron 2 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) al crisol y se calentó en una hornilla hasta eliminación de humos. A continuación, se calcinó la muestra en mufla a 800 °C, al finalizar se enfrió en una desecadora y luego se pesó (valor de la masa impura). Se añadieron algunas gotas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) y 5 mL de HF concentrado, se calentó en una hornilla hasta que se secase el crisol, al finalizar se incineró por 10 minutos a 800 °C en la mufla, se dejó enfriar y se pesó (valor de masa pura) (Ver anexo 1).

El contenido de silicio, W<sub>Si</sub>, fue expresado como porcentaje de masa de SiO<sub>2</sub>, por la fórmula siguiente:

$$W_{Si} = \frac{0,4674*(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)*100}{m_0} \quad (\text{Ecuación 16})$$

Donde:

m<sub>0</sub>: es la masa, en gramos, de la porción de ensayo (1,0000 g).

m<sub>1</sub>: es la masa, en gramos, del crisol y del dióxido de silicio impuro.

m<sub>2</sub>: es la masa, en gramos, del crisol y del dióxido de silicio puro.

m<sub>3</sub>: es la masa, en gramos, del crisol y del dióxido de silicio impuro en el ensayo en blanco.

$m_4$ : es la masa, en gramos, del crisol y del residuo después en el ensayo en blanco.

### **Ensayo en blanco**

En paralelo con la determinación, y siguiendo el mismo procedimiento, se realiza un ensayo en blanco utilizando los mismos reactivos que para la determinación de Si sin la muestra a analizar.

Las reacciones fundamentales ocurridas durante el proceso de determinación del Si se muestran a continuación:

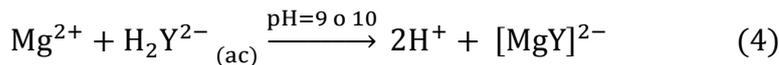
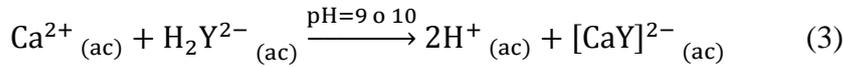


### **2.3 Determinación de Ca y Mg por el método volumétrico**

A cada uno de los filtrados procedentes de las tres réplicas de la determinación de Si se le añadió amoníaco diluido hasta la formación de un precipitado, luego se le añadió HCl concentrado gota a gota hasta que el precipitado desapareció, seguidamente se le añadió una disolución buffer de pH 9 o 10, se calentó la disolución y se filtró. El filtrado se recogió en un volumétrico de 500 mL, se le adicionaron 15 mL de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , se enrasó, se dejó reposar y se filtró desechando los primeros filtrados (Ver anexo 1).

Para la valoración de Ca se tomó una alícuota de 25 mL de cada uno de los tres filtrados y se trasvasó a tres erlenmeyers distintos con el fin de obtener tres réplicas, se le añadieron 50 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada, 5 mL de hidroxilamina, 30 mL de KOH e indicador para calcio (compuesto por calceína, timolftaleína y NaCl) a cada uno de los erlenmeyers, se valoró con EDTA que previamente fue estandarizado tornando la disolución de color verde a lila indicando el punto final de la valoración. Para la determinación de Mg se procedió de la misma forma que para el Ca añadiéndole 50 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada, 5 mL de hidroxilamina, cinco gotas de  $\text{NH}_3$ , 30 mL de buffer de pH 9 o 10 e indicador NET (eriocromo negro T) y se valoró cada réplica con EDTA

que previamente fue estandarizado, en esta determinación el cambio de coloración que indicaba el punto final fue de vino tinto a azul (Ver anexo 1). Las reacciones del proceso de valoración del Ca y Mg se muestran a continuación



El Ca determinado por la valoración complejométrica con el EDTA fue expresado en forma de CaO por la siguiente ecuación:

$$\% \text{ CaO} = \frac{V_o * C_{\text{EDTA}} * V_{\text{EDTA}} * M(\text{CaO})}{m_o * V_1 * 10} \quad (\text{Ecuación 17})$$

Donde:

$V_o$ : volumen de muestra en matraz después del filtrado (500 mL).

$V_1$ : volumen de muestra utilizado en el ensayo (mL).

$M(\text{CaO})$ : Masa molar de óxido de calcio (g/mol).

$C_{\text{EDTA}}$ : concentración de la disolución valorante de EDTA (mol/L).

$V_{\text{EDTA}}$ : volumen de EDTA consumido en la valoración de calcio (mL).

$m_o$ : masa de la porción de ensayo pesada para digerir la muestra (g).

El Mg determinado por la valoración complejométrica con el EDTA fue expresado en forma de MgO por la siguiente ecuación:

$$\% \text{ MgO} = \frac{V_o * C_{\text{EDTA}} * M(\text{MgO}) * (V_3 - V_2)}{m_o * V_1 * 10} \quad (\text{Ecuación 18})$$

Donde:

$V_o$ : volumen de muestra en matraz después del filtrado (500 mL).

$V_1$ : volumen de muestra utilizado en el ensayo (mL).

$M(\text{MgO})$ : Masa molar de óxido de magnesio (g/mol).

$C_{\text{EDTA}}$ : concentración de la disolución valorante de EDTA (mol/L).

$V_{EDTA}$ : volumen de EDTA consumido en la valoración de calcio (mL).

$V_3$ : volumen de EDTA consumido en la valoración de calcio y magnesio conjuntamente.

$m_0$ : masa de la porción de ensayo pesada para digerir la muestra (g).

### **Estandarización de EDTA**

Antes de efectuar la valoración el EDTA fue estandarizado para lo cual se prepararon 250 mL de una disolución patrón de  $Zn^{2+}$  a partir de  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , de concentración molar equivalente 0,05 mol/L.

Se preparó una disolución de EDTA (a partir de la sal disódica) de concentración aproximada a 0,05 mol/L en un volumétrico de 1000 mL. Se tomó una alícuota de 25 mL de  $Zn^{2+}$  y se pasó a un erlenmeyer de 250 mL. Con un gotero se añadió  $NH_3$  concentrado hasta aparición de un precipitado blanco de hidróxido de zinc y luego se continuó con la adición hasta la disolución del mismo, luego se añadió 50 mL de  $H_2O$  y una pizca de NET (negro de ericromo T). Se preparó una bureta con EDTA y se procedió con la estandarización del EDTA hasta que la disolución cambió de color rojo a azul indicando el punto final de la valoración (Castro et al., 2013).

### **2.4 Determinación de Ca y Mg por EAA**

#### **Condiciones experimentales para el desarrollo del método de EAA**

Para las mediciones de la absorbancia en el equipo de Absorción Atómica, se utilizó como guía las condiciones de operación del equipo establecidas en la Tabla II.

Tabla II Condiciones de trabajo del equipo de Absorción Atómica

<b>Condiciones de trabajo</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>
<b>Corriente de la lámpara (mA)</b>	7	7
<b>Longitud de Onda (nm)</b>	422,8	285,3
<b>Ancho de banda (nm)</b>	0,2	0,2
<b>Gas oxidante</b>	30u de aire	30u de aire

<b>Gas combustible</b>	23u de acetileno	20u de acetileno
<b>Quemador</b>	30°	30°
<b>Altura de quemador (mm)</b>	10	10
<b>Tiempo integración (s)</b>	3	3

Para equilibrar la pérdida de sensibilidad se aplicó una corriente catódica de la lámpara espectral menor que la establecida en su fabricación, lo cual aumenta la vida útil de la lámpara y se logra la altura óptima del quemador. Estos procedimientos fueron ajustados a las condiciones de trabajo del Laboratorio de Espectrometría del Centro de Investigaciones Agropecuarias (CIAP) (EAA con llama de Aire/Acetileno), siguiendo el procedimiento experimental descrito a continuación:

Debido a la sensibilidad de estas determinaciones es de suma importancia tener la cristalería debidamente limpia por tanto esta fue sumergida en una mezcla sulfocrómica que contiene 2 L de  $H_2SO_4$  y 50 g de  $K_2Cr_2O_7$  se realizó con el fin de desmineralizar la cristalería, al transcurrir 20 minutos se lavó con abundante agua y luego con agua destilada.

El tratamiento de la muestra de escoria se realizó siguiendo el procedimiento descrito en el epígrafe 2.2 en cuanto al ataque ácido de la porción de ensayo, luego el filtrado obtenido se llevó a un matraz de 250 mL, este procedimiento se realizó por triplicado. En la determinación de Ca y Mg se tomaron alícuotas de 0,5 mL para medir Ca y 50  $\mu$ L para medir Mg y se llevó a matraces de 10 mL. En este procedimiento se utilizaron matraces de 10, 50 y 100 mL, una balanza analítica marca Metler AE 160, un espectrofotómetro de absorción atómica marca Pye UNICAM SP9, Micropipetas de 50  $\mu$ L, 1 y 5 mL, ácido sulfúrico comercial, dicromato de potasio, solución de cloruro de lantano 0.1 %, cloruro de cesio, ácido nítrico concentrado, patrones para EAA marca Merck CertiPur® de 1000 mg/L, ácido clorhídrico concentrado, ácido perclórico concentrado y agua destilada. Las curvas de calibración fueron realizadas

de la misma forma que para el test de linealidad usando los mismos patrones. Los datos obtenidos fueron procesados mediante hojas de cálculo de Microsoft Excel 2016.

Al efectuar la determinación de Ca y Mg por ambos métodos se decidió realizar una comparación de los mismos, para esto se planteó una prueba de hipótesis donde  $H_0: \mu_1 = \mu_2$  y  $H_1: \mu_1 \neq \mu_2$  y se utilizó como estadígrafo la t de Student el cual se calculó de la siguiente manera (Miller y Miller, 2010):

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (\text{Ecuación 19})$$

Donde:

$\bar{x}_1$  y  $\bar{x}_2$  son la media de los valores obtenidos para ambos métodos,

$n_1$  y  $n_2$  son el número de datos para ambos métodos

y S se determinó a partir de:

$$S = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{(n_1 + n_2 - 2)} \quad (\text{Ecuación 20})$$

Este valor de t calculada se comparó con la t tabulada con un 95 % y  $n_1 + n_2 - 2$  grados de libertad si  $t_{\text{exp}} > t_{\text{tab}}$  se rechaza la hipótesis nula considerando que los métodos tienen media estadísticamente diferentes (Miller y Miller, 2010).

# Capítulo 3

## Análisis de los resultados

## ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante los ensayos realizados en la caracterización química de la escoria blanca procedente de la Empresa de Producciones Mecánicas Fabric Aguilar Noriega de la provincia de Villa Clara. Se analizan los resultados obtenidos por métodos clásicos y por EAA en la determinación de los elementos químicos de interés así como, los parámetros estadísticos determinados. Todos los resultados obtenidos fueron sometidos a la comprobación de errores burdos

### 3.1 Resultados de la verificación del método de EAA para la cuantificación de Ca y Mg

Los parámetros establecidos fueron: Linealidad, Límite de detección y Límite de cuantificación, Precisión (Repetibilidad y Precisión intermedia) y Efecto Matriz

#### Análisis de la regresión

En la Figura 3.1 se observa la curva de calibración obtenida en la determinación del contenido total de Ca y Mg en las muestras de escoria blanca.

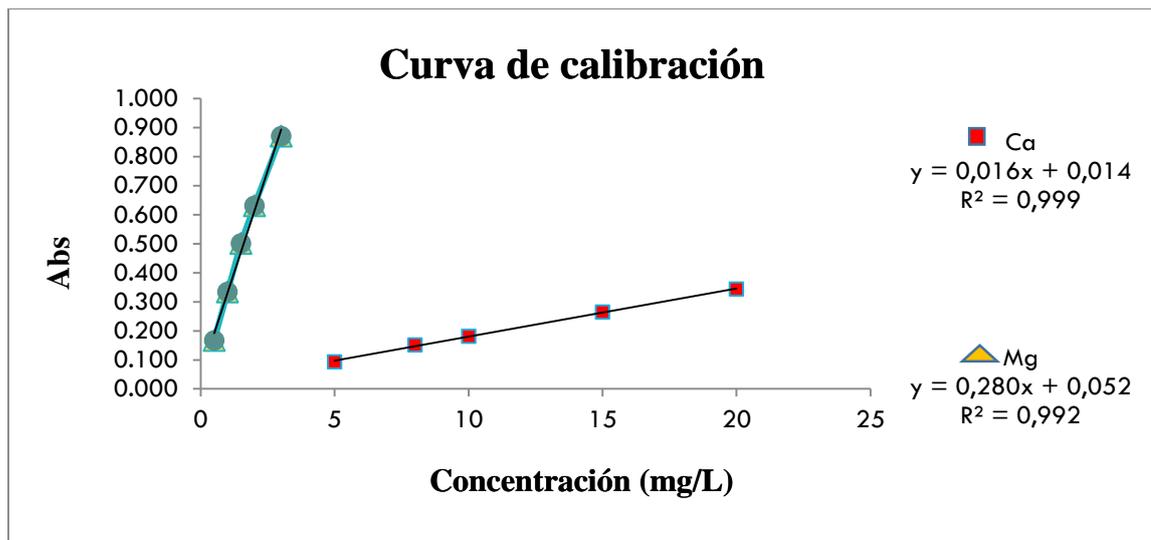


Figura 3.1 Curva de calibración obtenida para el análisis de regresión Ca y Mg.

En la Tabla III se presentan los valores experimentales correspondientes al estudio de linealidad para la determinación del contenido total de Ca y Mg. Para comprobar si la regresión es lineal se procedió a un análisis estadístico apoyado en la construcción de la curva de regresión, el análisis de los residuos, la comprobación de la significación estadística del intercepto y de la pendiente y la prueba de falta de ajuste. En cada caso se reportan los resultados para tres réplicas en cada uno de los 5 puntos de la curva para un total de 15 determinaciones.

Tabla III Análisis de la regresión para la cuantificación de Ca, Mg y Fe

Parámetro	Criterio de aceptación	Ca	Mg
Rango de trabajo (mg/L)	-	5,0 - 20,0	0,5 - 3,0
Coefficiente de correlación (r)	$r > 0,990$	0,999	0,996
Intervalo de confianza de la pendiente ( $b \pm t \cdot S_b$ )	No incluye el cero	$0,0166 \pm 0,0003$	$0,28 \pm 0,02$
Intervalo de confianza del intercepto ( $a \pm t \cdot S_a$ )	Incluye el cero	$0,014 \pm 0,004$	$0,050 \pm 0,03$
Valor F – Fisher (F)	$F_{exp} > F_{crít}$	$F_{exp} = 12892,386$ $F_{crít} = 6,884$	$F_{exp} = 1028,712$ $F_{crít} = 9,725$
t – Student	$t_{exp} > t(0,05, 13)$ $t_{tab} = 2,160$	$t_{exp} = 113,544$	$t_{exp} = 35,859$
Prueba de LOF	$F_{exp} < F_{tab}$	$3,89 < 4,07$	$2,27 < 4,76$

Para comprobar si existe correlación entre los valores de absorbancia y las concentraciones considerando que M(Ca y Mg) se formularon las siguientes hipótesis:

$H_0$ : no existe correlación entre la  $c(M)$  y la absorbancia.

$H_1$ : existe correlación entre la  $c(M)$  y la absorbancia.

Para los elementos de interés se obtuvo que  $t_{exp} > t_{tab}$  para un 95 % de confianza y 13 grados de libertad, se rechaza la hipótesis nula; existe una correlación significativa entre la  $c(M)$  y la absorbancia. Los resultados muestran un buen ajuste de la curva de

calibración a los datos experimentales, debido a que el coeficiente de correlación tiene valor muy próximo a la unidad, lo que significa que existe correlación con una probabilidad elevada.

Con el objetivo de verificar la significación estadística del intercepto se plantearon las siguientes pruebas de hipótesis:

H0: intercepto = 0

H1: intercepto  $\neq$  0

Como  $t_{\text{exp}} > t_{\text{tab}}$  para un 95 % de confianza y 13 grados de libertad, se acepta la hipótesis nula; el intercepto no es significativamente diferente de cero. Lo anterior se corrobora a partir del intervalo de confianza del intercepto el cual incluye el cero, lo cual significa que este parámetro es significativamente igual a cero.

En la evaluación de la significación estadística de la pendiente se alcanzó un resultado diferente demostrándose a partir de la comprobación de las siguientes hipótesis:

H0: pendiente  $\neq$  0

H1: pendiente = 0

Como  $t_{\text{exp}} > t_{\text{tab}}$  para un 95 % de confianza y 13 grados de libertad, se acepta la hipótesis nula; la pendiente es significativamente diferente de cero, es decir existe una relación de proporcionalidad entre los valores de absorbancia y las concentraciones de Ca y Mg.

Para la verificación del modelo, se evaluó la prueba de falta de ajuste (LOF) para determinar la tendencia lineal de los datos a partir de la evaluación del parámetro F de Fisher. Al comparar los valores del test LOF con el valor crítico, se concluye que el método se ajusta al modelo lineal seleccionado, ya que se cumple que  $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$  para Ca y Mg. El test LOF es el análisis recomendado por las normas ISO (González

y Herrador, 2007, Sanagi et al., 2010, Kutner et al., 2005) considerándose un criterio más estricto a la hora de realizar los cálculos.

Para comprobar la homogeneidad de varianza de las absorbancias (homocedasticidad) se representan en la Figura 3.2 y Figura 3.3 el gráfico de los residuales obtenidos para Ca y Mg.

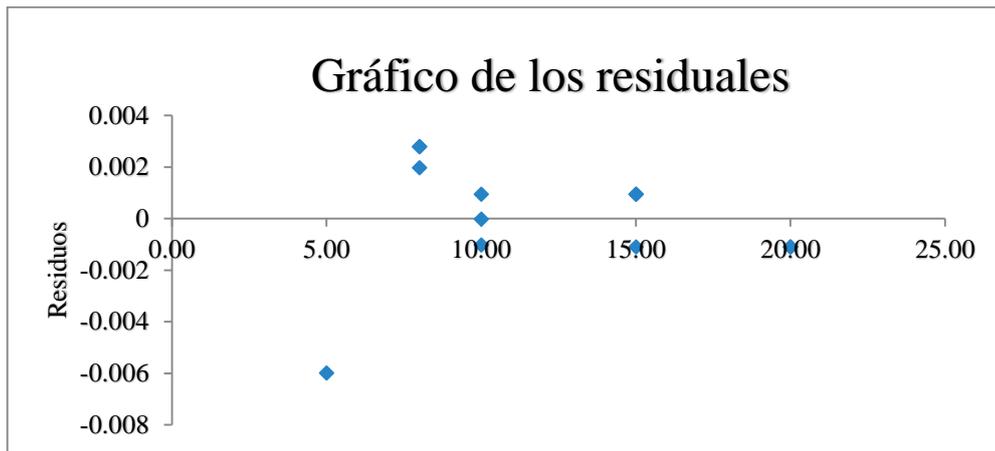


Figura 3.2 Gráfico de los residuales para la determinación de Ca

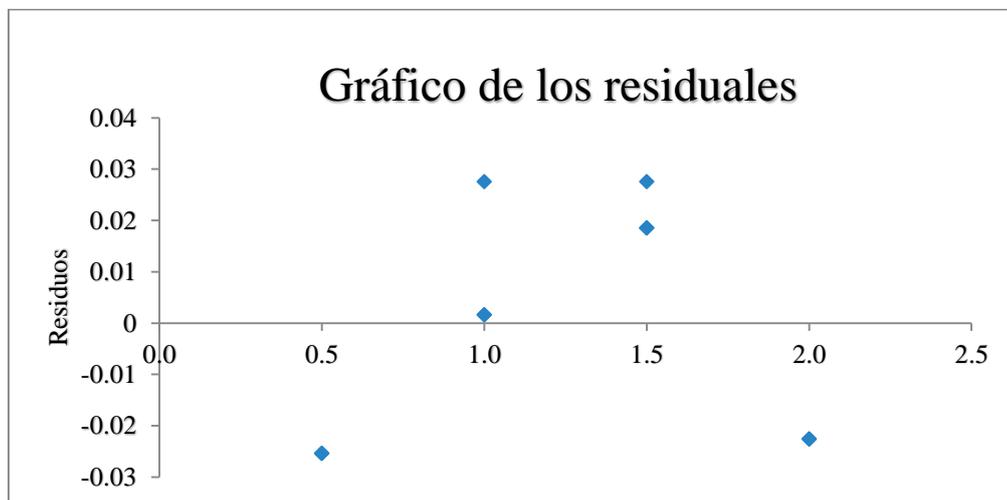


Figura 3.3 Gráfico de los residuales para la determinación de Mg.

Como se observa en ambos casos al graficar los residuales contra las concentraciones se obtienen los puntos distribuidos al azar alrededor del eje x, lo que indica que existe homocedasticidad, reafirmando la existencia de una correlación lineal.

**Sensibilidad, Límite de detección y de cuantificación**

En la tabla siguiente se muestran los valores de los límites de detección y cuantificación para la determinación de los elementos de Ca y Mg.

Tabla IV Límites de detección y cuantificación de Ca y Mg

	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)
<b>L.D</b>	0,08	0,01
<b>L.C</b>	0,25	0,02

Como se puede apreciar estos valores están por debajo del valor mínimo de la curva de calibración. Como para ambos la calibración es lineal, la sensibilidad es justamente la pendiente.

**Análisis de la precisión para cuantificar el contenido de Ca y Mg**

Al realizar los replicados para el análisis de la precisión se tuvo en cuenta que esta se divide en dos parámetros estadísticos: repetibilidad y precisión intermedia. Se realizaron diez determinaciones en tres niveles de concentración: mínimo; medio y máximo para ambos elementos expresados en mg/L.

Para la precisión intermedia, las determinaciones se realizaron en el mismo laboratorio, pero con diferentes analistas, se realizó la comprobación de errores burdos a los datos experimentales obtenidos, para todos los casos  $G_{exp} < G_{critico}$  para un 95 % de confianza, por lo tanto, se acepta la hipótesis nula y se concluye que no existen errores burdos (Anexo 2). En la Tabla V se muestran los resultados de la precisión al determinar el contenido de Ca y Mg.

Tabla V Resultados de los análisis de la precisión de la determinación de Ca y Mg

C (Ca) mg/L promedio		RSD <sub>H</sub>	0.30*RSD <sub>H</sub>	0.66*RSD <sub>H</sub>	CV <sub>experimental</sub>	
					Repetib.	Reprod. e/Analistas
<b>Nivel bajo</b>	0,093	12,56	3,77	8,29	1,07	1,06
<b>Nivel medio</b>	0,181	11,31	3,39	7,47	0,70	0,70

<b>Nivel alto</b>	0,344	10,19	3,06	6,73	0,16	0,16
<b>C (Mg) mg/L promedio</b>		<b>RSD<sub>H</sub></b>	<b>0.30*RSD<sub>H</sub></b>	<b>0.66*RSD<sub>H</sub></b>	<b>CV<sub>experimental</sub></b>	
					<b>Repetib.</b>	<b>Reprod. e/Analistas</b>
<b>Nivel bajo</b>	0,167	17,76	5,33	11,72	0,00	0,03
<b>Nivel medio</b>	0,501	15,05	4,52	9,93	0,25	0,12
<b>Nivel alto</b>	0,871	13056	4,07	8,95	0,06	0,02

Como se puede apreciar todos los valores de coeficiente de variación obtenidos en la práctica están por debajo de los rangos permisibles para los coeficientes teóricos de repetibilidad y precisión intermedia en la determinación del contenido de Ca y Mg, las lecturas de repetibilidad toman valores inferiores a  $2/3$  del coeficiente de Horwitz ( $RSD_H$ ) por lo que se puede afirmar que el por ciento de error aleatorio al realizar los replicados es pequeño. Los resultados alcanzados al calcular la  $RSD_{\text{pronosticada}}$  indican que la incertidumbre es pequeña porque el grado de dispersión es mínimo por lo tanto la precisión correspondiente es elevada. Los resultados experimentales muestran que algunos valores de las desviaciones típicas de la repetibilidad son al menos  $1/2 - 3/4$  del valor de las desviaciones típicas de la reproducibilidad (Normas Cubanas, 2010). Por tanto, se puede afirmar que la cuantificación es reproducible bajo las condiciones de los ensayos realizados.

### **Análisis del Efecto Matriz**

Para decidir si las curvas de calibración con patrones y con adición de estándar difieren significativamente se realizó un test de comparación de dos rectas. Primero se comprobó la igualdad de las varianzas de ambos calibrados mediante la prueba F de Fisher, seguidamente se analizó la igualdad de las pendientes, haciendo uso del estadístico t Student. Los resultados se muestran en la Tabla VI.

Tabla VI Parámetros estadísticos del estudio de comparación de las curvas de calibración

Ca	Pendientes			
	F <sub>exp</sub>	F crítico	t exp	t crítica
<b>Réplica 1</b>	91,726	4,1959	9,37	2,04
<b>Réplica 2</b>	89,689		9,47	
<b>Réplica 3</b>	87,866		9,58	
Mg	Pendientes			
	F <sub>exp</sub>	F crítico	t exp	t crítica
<b>Réplica 1</b>	192,275	4,1959	13,86	2,04
<b>Réplica 2</b>	194,462		13,94	
<b>Réplica 3</b>	198,950		14,10	

Como F calculado es mayor que F crítico (contraste de dos colas) para todas las muestras analizadas, la hipótesis alternativa se toma como cierta y las varianzas de los calibrados difieren significativamente (Jurado et al., 2017).

Se comprobó que el estadístico t calculado resultó mayor que el valor tabulado en todas las muestras analizadas, lo que permite aceptar la hipótesis alternativa y se concluye que las pendientes son estadísticamente diferentes.

Se comprobó que tanto las pendientes como los interceptos de los calibrados con patrones y con adición de patrón sobre muestras reales son estadísticamente diferentes, lo que permite afirmar que existe efecto matriz en las muestras analizadas.

Para la realización del estudio del efecto matriz se procedió como indica el Capítulo I. Las figuras 3.4 – 3.5 ilustran que existen influencias de otros compuestos en la determinación de Ca y Mg en las escorias ya que las rectas no son paralelas para ninguno de los casos.

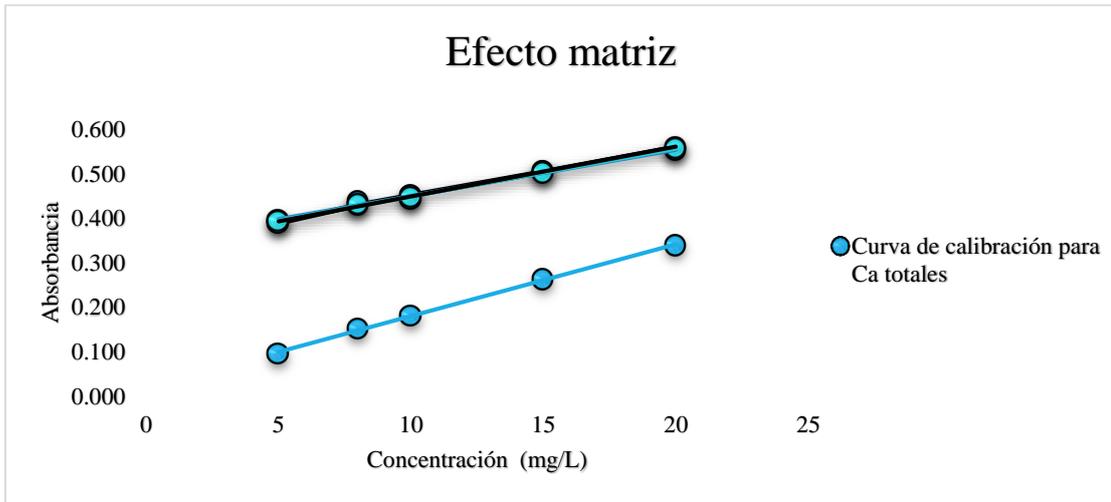


Figura # 3.4 Gráfica del efecto matriz correspondiente a la determinación de Ca.

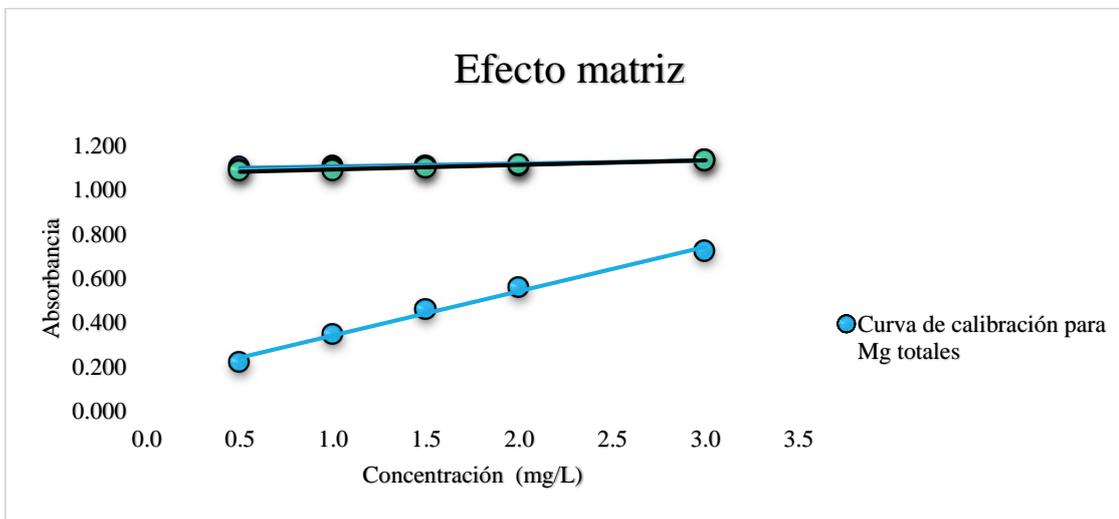


Figura # 3.5 Gráfica del efecto matriz correspondiente a la determinación de Mg.

### 3.2 Análisis de la cuantificación de Si por el método gravimétrico

La determinación del Si fue realizada según la norma (International Organization for Standardization, 2014) como indica la realización de los procedimientos de ensayo en el epígrafe 2.2. En la Tabla VII se exponen los resultados obtenidos expresados en % SiO<sub>2</sub> según la ecuación 14.

Tabla VII Resultados obtenidos del Si expresados en % SiO<sub>2</sub>

<b>Réplicas</b>	<b>% SiO<sub>2</sub></b>
<b>1</b>	27,725
<b>2</b>	15,881
<b>3</b>	24,039
<b>Media</b>	22,55 ± 15,04

El % de SiO<sub>2</sub> que se obtiene para la muestra analizada se corresponde con los valores reportados por varios autores (Mombelli et al., 2015). Se debe tener en cuenta que la composición química de la escoria generada puede variar en función de las diferentes prácticas durante la fabricación incluyendo las variaciones metálicas de la chatarra (Mombelli et al., 2015, Jianga et al., 2018).

### 3.3 Análisis de la determinación de Ca y Mg

En la Tabla VIII se muestran los resultados obtenidos para la cuantificación de Ca y Mg por volumetría según la ecuación 17 y 18 y por EAA expresados en por ciento de CaO y MgO.

Tabla VIII Cuantificación de Ca y Mg expresados en % CaO y % MgO

<b>Réplicas</b>	<b>Método volumétrico</b>		<b>EAA</b>	
	<b>% CaO</b>	<b>% MgO</b>	<b>%CaO</b>	<b>%MgO</b>
<b>1</b>	8,580	20,440	7,455	12,530
<b>2</b>	11,561	21,052	7,457	12,665
<b>3</b>	8,562	20,420	7,119	12,345
<b>Media</b>	8,57 ± 0,02	20,43 ± 0,02	7,34 ± 0,47	12,51 ± 0,39

### 3.4 Comparación de los métodos volumétrico y EAA

En la siguiente tabla se muestran los valores del estadígrafo t obtenidos en la comparación de los métodos volumétricos y EAA

Tabla IX Valores obtenidos para la comparación de métodos

	<b>% CaO</b>	<b>% MgO</b>
<b>t<sub>exp</sub></b>	7,25	46,77
<b>t<sub>tab</sub></b>	4,30	4,30

Los valores de  $t_{exp}$  arrojan resultados superiores a la  $t$  tabulada, al plantear la prueba de hipótesis:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$$

Para  $t_{exp} > t_{tab}$  se rechaza la hipótesis nula indicando diferencia estadística entre las medias de los métodos analizados, por tanto, los resultados escogidos para la determinación de Ca y Mg fueron los obtenidos por el método volumétrico ya que este es mucho más específico que el EAA al presentar este último un efecto matriz que puede interferir durante la medición.

El por ciento de CaO y MgO que se obtiene para la muestra analizada se corresponde con los valores reportados por varios autores (Mombelli et al., 2015, Jianga et al., 2018). Se debe tener en cuenta que la composición química de la escoria generada puede variar en función de las diferentes prácticas durante la fabricación incluyendo las variaciones metálicas de la chatarra.

### Conclusiones

- El método de EAA para la determinación Ca y Mg cumple con los parámetros de desempeño linealidad, límite de detección, límite de cuantificación y precisión, además de presentar un efecto matriz elevado.
- Los resultados obtenidos en la determinación de Si, Ca y Mg, expresados como óxido, en la escoria blanca de la Empresa de Producciones Mecánicas Fabric Aguilar Noriega de Santa Clara por métodos clásicos fueron  $22,55 \pm 15,04$ ;  $8,57 \pm 0,02$  y  $8,57 \pm 0,02$  % respectivamente encontrándose en los rangos reportados en la literatura internacional.

### **Recomendaciones**

1. Realizar en estudios posteriores, la determinación de otros compuestos que pudieran encontrarse en este tipo de escoria.
2. Realizar una verificación más profunda incluyendo la determinación de la veracidad del método.

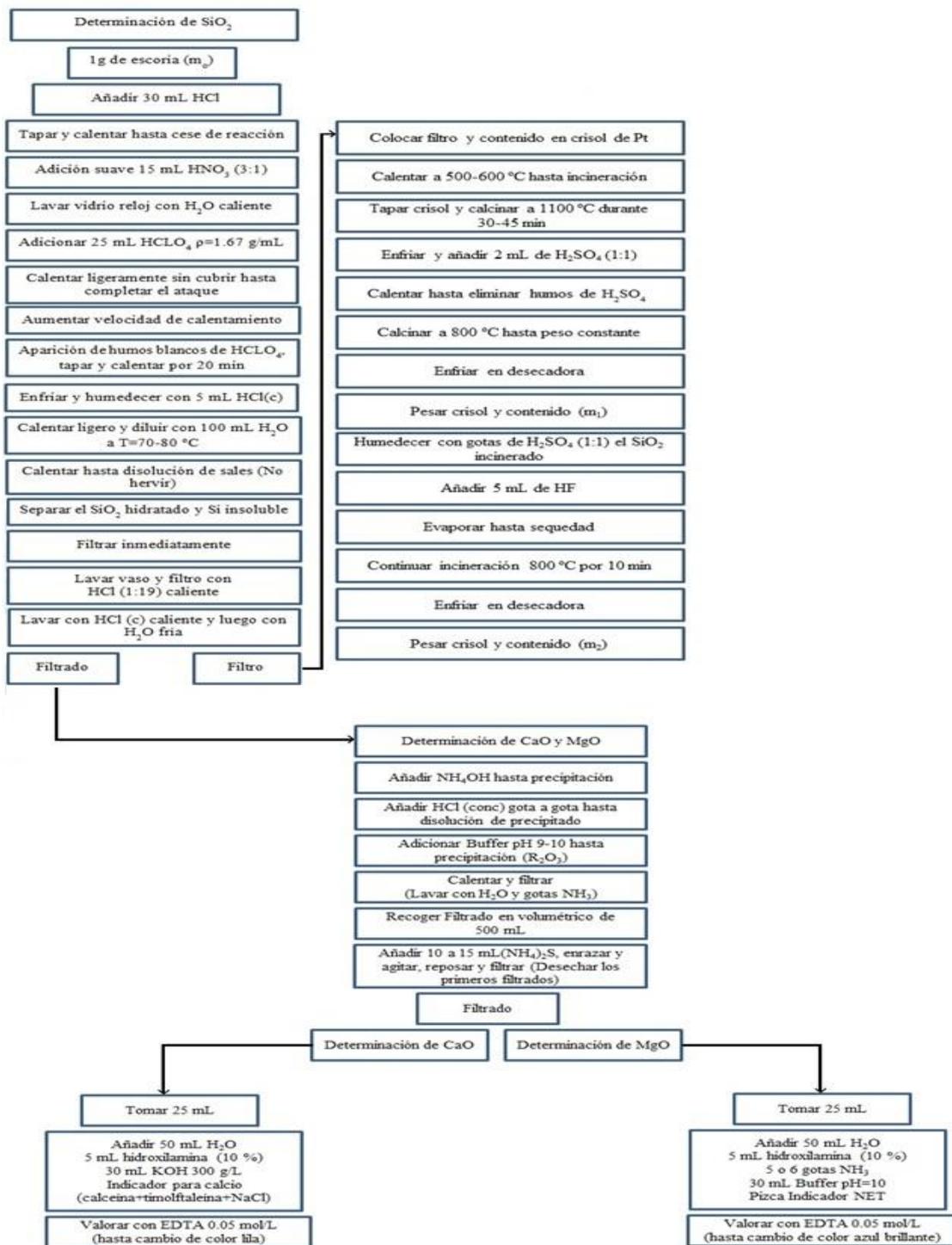
## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACOSTA, I. 2012. *Determinación de plata en muestras geológicas, mediante la técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA)*. Tesis en opción al Título Académico de Máster en Química Analítica, Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas.
- ANDREWS, A., GIKUNOO, E., OFOSU-MENSAH, L., TOFAH, H. y BANSAH, S. 2012. Chemical and Mineralogical Characterization of Ghanaian Foundry Slags. *Journal of Minerals and Materials Characterization y Engineering*, 11, 183-192.
- BEER, J. O. D., NAERT, C. y DECININCK, E. 2012. The quality coefficient as performance assessment parameter of straight line calibration curves in relationship with the number of calibration points. *General Paper*, 14, 265-374.
- BOSCHETTI, W. 2010. *Estratégias analíticas para determinação sequencial de metais em vinhos por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua por chama*. Tesis de Mestría, Universidad Federal de Río Grande del Sur
- BOZA, M. 2011. Utilización de las escorias de acería como material de construcción. *Ciencia y Futuro*, 1, 39-40.
- BRITISH STANDARD INSTITUTE 1996. BS ISO 11095:1996. Linear calibration using reference materials. Londres: BSI.
- BRÜGGEMANN, L., QUAPP, W. y WENNNRICH, R. 2006. Test for non - linearity concerning linear calibrated chemical measurements. *Practitioner's Report*, 11, 625-631.
- CASTRO, M., CARRILLO, I., GRANDA, M., PÉREZ, A., ENAMORADOM, A. y MAQUEIRA, L. 2013. *Química Analítica Equilibrios Homogéneos*, Editorial Universitaria Félix Varela La Habana.
- CUADROS, L., GARCÍA, A. M. y BOSQUES, J. M. 2013. Statistical Estimation of Linear Calibration Range. *Analytical Letters*.
- ELLISON, S. L. R., BARWICK, V. J. y FARRANT, T. J. D. 2009. *Practical statistics for the analytical scientist. A bench guide*, 2da Cambridge, UK, RSC Publishing.
- FERNÁNDEZ, M. 2011. *Desarrollo y validación de métodos analíticos para la determinación de distintas matrices medioambientales de tensioactivos aniónicos derivados de alcoholes: alcoholes sulfatos y etoxisulfatos*. Tesis Doctoral, Universidad de Granada.
- GARCÍA, J., CORRECHER, V., RECIO, L., CRESPO, E., GONZÁLEZ, R. y TORMO, L. 2009. Influence of accumulation of heaps of steel slag on the environment: determination of heavy metals content in the soils. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias*, 82, 267-277.
- GONZÁLEZ, A. y HERRADOR, Á. 2007. A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles. *Trends in Analytical Chemistry*, 26, 227-238.
- GONZÁLEZ, A. G., HERRADOR, M. Á. y ASUERO, A. G. 2010. Intra-laboratory assessment of method accuracy (trueness and precision) by using validation standards. *Talanta*, 82, 1995–1998.
- HARVEY, D. 2000. *Modern Analytical Chemistry*, 1era United States of America, McGraw-Hill Higher Education.
- HENDRIK, G. 2003. Slag-Iron and Steel. *General Sources of Information*, 138.
- HERRERO, T. 2015. *Estudio del efecto de la hidratación de la escoria blanca de acería de HEA: Aplicación en pastas y morteros de cemento*. Tesis doctoral, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Bilbao.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION 2014. ISO 439:1994 Hierro y acero; Determinación del contenido total de silicio — Método gravimétrico. .
- JIANGA, Y., LING, T. C., SHIA, C. y PANB, S. 2018. Characteristics of steel slags and their use in cement and concrete—A review *Resources, Conservation and Recycling*, 136, 187-197.

- JURADO, J. M., ALCÁZAR, A., MUÑIZ-VALENCIA, R., CEBALLOS-MAGAÑA, S. G. y RAPOSO, F. 2017. Some practical considerations for linearity assessment of calibration curves as function of concentration levels according to the fitness-for-purpose approach. *Talanta*, 172, 221–229.
- KUTNER, M. H., NACHTSHEIM, C., NETER, J. y LI, W. 2005. *Applied Linear Statistical Models*, New York, McGraw-Hill/Irwin.
- LAGNEAUX, F. 2009. The Belgian Iron and Steel Industry in the International Context. *Econstor*.
- LONDOÑO, A., GIRALDO, G. y GUTIÉRREZ, Á. 2010. *Métodos analíticos para la evaluación de la calidad fisicoquímica del agua*, Manizales.
- MADIAS, J. 2015. Reciclado de escorias de acería. *Sustentabilidad de la Industria*.
- MILLER, J. N. y MILLER, J. C. 2010. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 6th England, Pearson Education Limited.
- MOFFIT, A. 2010. Hierro y acero. *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo*.
- MOMBELLI, D., MAPELLI, C., BARRELLA, S., DI CECCA, C., LE SAOUT, G. y GARCÍA, E. 2015. The effect of chemical composition on the leaching behaviour of electric arc furnace (EAF) carbon steel slag during a standard leaching. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.
- MORALES, M., CRUZ, A., ALEJO, D., TEJEDA, L., GONZÁLEZ, L., HERNÁNDEZ, E. y ARTILES, F. 2016. Evaluación de la calidad del aire en el proceso de fundición de la Empresa de Producciones Mecánicas “Fabric Aguilar Noriega”. Santa Clara: Empresa de Producciones Mecánicas “Fabric Aguilar Noriega”.
- NORMAS CUBANAS 2010. NC ISO 368:2014 Guía para la validación de métodos de ensayos químicos para alimentos.
- NORMAS CUBANAS 2014. NC ISO 439:2014 Hierro y Acero— Determinación del contenido total de silicio— Método Gravimétrico.
- OTEGI, K. 2012. *Estudio del impacto ambiental por lixiviación de la escoria de acería en capas granulares no ligadas*. Tesis de Maestría, Universidad politécnica de Catalunya.
- PRICHARD, E. y BARWICK, V. 2007. *Quality assurance in analytical chemistry*.
- RADENOVIC, A., MALINA, J. y SOFILIC, T. 2013. Characterization of Ladle Furnace Slag from Carbon Steel Production as a Potential Adsorbent. *Hindawi*, 6.
- REUTER, M., XIAO, M. y BOIN, U. 2004. Recycling and environmental issues of metallurgical slags and salt fluxes. *VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts*.
- SANAGI, M. M., NASIR, Z., LING, S. L., HERMAWAN, D., IBRAHIM, W. A. W. y NAIM, A. A. 2010. A Practical Approach for Linearity Assessment of Calibration Curves Under the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) Guidelines for an In-House Validation of Method of Analysis. *Journal of AOAC International*, 93, 1322–1330.
- SHI, C. 2004. Steel slag-its production, processing, characteristics, and cementitious properties. *Journal of materials in civil engineering*, 16.
- SHRIVASTAVA, A. y GUPTA, V. B. 2011. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. *Chronicles of Young Scientists*, 2, 21–25.
- SKOOG, D. A., HOLLER, F. J. y NIEMAN, T. A. 2001. *Principios de análisis instrumental*, 5 Madrid.
- STANDARD TEST METHOD 2016. ASTM D 3682:06 Standard Test Method for Major and Minor Elements in Combustion Residues from coal Utilization Processes. ASTM International.
- THOMPSON, M. 2004. The amazing Horwitz function. *AMC Technical Brief*.
- TISSUE, B. M. 2015. Glossary of Analytical Terms.

**Anexos:**

Anexo # 1 Diagrama de flujo de la determinación de Si, Ca y Mg por métodos clásicos



Anexo 2. Verificación del método Espectrometría de Absorción Atómica para la determinación de Ca y Mg

a) Análisis de regresión. Determinación de errores burdos

**Prueba de Grubbs**

Conc (Fe) (mg/L)	A 1	A 2	A 3	A <sub>media</sub>	Desv. Estándar	G <sub>máx</sub>	G <sub>mín</sub>	G <sub>crítico</sub> (95 %)
2,0	0,042	0,042	0,041	0,042	0,0005	0,577	1,155	1,154
4,0	0,086	0,086	0,086	0,086	0,0000	0,816	0,816	
6,0	0,122	0,121	0,122	0,122	0,0005	0,577	1,155	
8,0	0,161	0,159	0,160	0,160	0,001	1,000	1,000	
10,0	0,198	0,197	0,198	0,198	0,0005	0,577	1,155	

Prueba de Grubbs								
Conc (Ca) (mg/L)	A 1	A 2	A 3	A <sub>media</sub>	Desv, Estándar	G <sub>máx</sub>	G <sub>mín</sub>	G <sub>crítico</sub> (95 %)
5,0	0,092	0,093	0,093	0,093	0,0005	0,577	1,155	1,154
8,0	0,151	0,151	0,150	0,151	0,0005	0,577	1,155	
10,0	0,183	0,180	0,181	0,181	0,001	1,091	0,873	
15,0	0,264	0,264	0,264	0,264	0,000	0	0	
20,0	0,344	0,344	0,344	0,344	6,7987*10 <sup>-17</sup>	-0,816	0,816	

Prueba de Grubbs								
Conc (Mg) (mg/L)	A 1	A 2	A 3	A <sub>media</sub>	Desv, Estándar	G <sub>máx</sub>	G <sub>mín</sub>	G <sub>crítico</sub> (95 %)
0,5	0,167	0,167	0,167	0,167	0	0	0	1,154
1,0	0,334	0,333	0,334	0,334	0,00057735	0,577	1,155	
1,5	0,503	0,500	0,500	0,501	0,00173205	1,155	0,577	
2,0	0,630	0,631	0,631	0,631	0,00057735	0,577	1,155	
3,0	0,871	0,870	0,870	0,870	0,00057735	1,155	0,577	

## b) Repetibilidad

Prueba de Grubbs										
c (Ca) mg/L	A1	A2	A3	A4	A5	A6	Desv, Estándar	G <sub>máx</sub>	G <sub>mín</sub>	G <sub>crít</sub> (P=0, 05)
5,0	0,092	0,093	0,093	0,093	0,091	0,093	0,0008	0,60	1,79	1,87
10,0	0,183	0,180	0,181	0,180	0,181	0,180	0,001	1,85	0,71	
20,0	0,344	0,344	0,344	0,343	0,343	0,344	0,0005	0,65	1,29	

Prueba de Grubbs										
c (Mg) mg/L	A1	A2	A3	A4	A5	A6	Desv, Estándar	G <sub>máx</sub>	G <sub>mín</sub>	G <sub>crítico</sub> (P=0,05)
0,5	0,167	0,167	0,167	0,167	0,167	0,167	0,00	0,00	0,00	1,87
1,5	0,503	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,001	2,04	0,41	
3	0,871	0,870	0,870	0,871	0,871	0,870	0,0005	0,91	0,91	

- Análisis estadístico

Nivel Bajo	Rep1	Rep2	Rep3	Rep4	Rep5	Rep6	Media
c (Ca)	4,699	4,759	4,759	4,759	4,639	4,759	4,729
CV (%)							1,066

Nivel Medio	Rep1	Rep2	Rep3	Rep4	Rep5	Rep6	Media
c (Ca)	10,181	10,000	10,060	10,000	10,060	10,000	10,050
CV (%)							0,701

Nivel Superior	Rep1	Rep2	Rep3	Rep4	Rep5	Rep6	Media
c (Ca)	19,880	19,880	19,880	19,819	19,819	19,880	19,859
CV (%)							0,157

Nivel Bajo	Rep1	Rep2	Rep3	Rep4	Rep5	Rep6	Media
c (Mg)	0,476	0,476	0,476	0,476	0,476	0,476	0,476
CV (%)							0

Nivel Medio	Rep1	Rep2	Rep3	Rep4	Rep5	Rep6	Media
c (Mg)	1,554	1,545	1,545	1,545	1,545	1,545	1,546
CV (%)							0,254

Nivel Superior	Rep1	Rep2	Rep3	Rep4	Rep5	Rep6	Media
c (Mg)	2,735	2,732	2,732	2,735	2,735	2,732	2,733
CV (%)							0,064

c) Precisión intermedia (Analistas)

$$c (\text{Ca}) = 5,0 \text{ mg/L}$$

A1	A2	A3	A4	A5	A6

Analista1	0,092	0,093	0,093	0,093	0,091	0,093
Analista2	0,093	0,093	0,092	0,092	0,093	0,093

$c(\text{Ca}) = 10,0 \text{ mg/L}$

	<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>	<b>A4</b>	<b>A5</b>	<b>A6</b>
Analista1	0,183	0,180	0,181	0,180	0,181	0,180
Analista2	0,18	0,181	0,183	0,181	0,181	0,18

$c(\text{Ca}) = 20,0 \text{ mg/L}$

	<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>	<b>A4</b>	<b>A5</b>	<b>A6</b>
Analista1	0,344	0,344	0,344	0,343	0,343	0,344
Analista2	0,345	0,343	0,344	0,344	0,343	0,343

- Análisis estadístico

Nivel bajo

	<b>c1 (mg/ L)</b>	<b>c2 (mg/ L)</b>	<b>c3 (mg/ L)</b>	<b>c4 (mg/ L)</b>	<b>c5 (mg/ L)</b>	<b>c6 (mg/ L)</b>	<b>Media</b>	<b>CV<sub>teórico</sub> (%)</b>	<b>CV<sub>exp</sub> (%)</b>
Analista 1	4,699	4,759	4,759	4,759	4,639	4,759	4,729	12,55	1,06
Analista 2	4,699	4,759	4,759	4,759	4,639	4,759			

Nivel medio

	<b>c1 (mg/ L)</b>	<b>c2 (mg/ L)</b>	<b>c3 (mg/ L)</b>	<b>c4 (mg/ L)</b>	<b>c5 (mg/ L)</b>	<b>c6 (mg/ L)</b>	<b>Media</b>	<b>CV<sub>teórico</sub> (%)</b>	<b>CV<sub>exp</sub> (%)</b>
Analista 1	10,18	10,00	10,06	10,00	10,06	10,00	10,05	11,31	0,70
Analista 2	10,00	10,06	10,18	10,06	10,06	10,00			

Nivel superior

	<b>c1 (mg/ L)</b>	<b>c2 (mg/ L)</b>	<b>c3 (mg/ L)</b>	<b>c4 (mg/ L)</b>	<b>c5 (mg/ L)</b>	<b>c6 (mg/ L)</b>	<b>Media</b>	<b>CV<sub>teórico</sub> (%)</b>	<b>CV<sub>exp</sub> (%)</b>

Analista 1	19,88	19,88	19,88	19,81	19,81	19,88	19,85	10,19	0,15
Analista 2	19,94	19,81	19,88	19,88	19,81	19,81			

$$c(\text{Mg}) = 0,5 \text{ mg/L}$$

	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Analista1	0,167	0,167	0,167	0,167	0,167	0,167
Analista2	0,166	0,167	0,167	0,166	0,167	0,167

$$c(\text{Mg}) = 1,5 \text{ mg/L}$$

	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Analista1	0,503	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
Analista2	0,501	0,501	0,502	0,501	0,500	0,500

$$c(\text{Mg}) = 3,0 \text{ mg/L}$$

	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Analista1	0,871	0,870	0,870	0,871	0,871	0,870
Analista2	0,87	0,87	0,87	0,871	0,87	0,871

- Análisis estadístico

Nivel bajo

	c1 (mg/ L)	c2 (mg/ L)	c3 (mg/ L)	c4 (mg/ L)	c5 (mg/ L)	c6 (mg/ L)	Media	CV <sub>teórico</sub> (%)	CV <sub>exp</sub> (%)
Analista 1	0,476	0,476	0,476	0,476	0,476	0,476	0,476	17,75	0,00
Analista 2	0,473	0,476	0,476	0,473	0,476	0,476			

Nivel medio

	c1 (mg/ L)	c2 (mg/ L)	c3 (mg/ L)	c4 (mg/ L)	c5 (mg/ L)	c6 (mg/ L)	Media	CV <sub>teórico</sub> (%)	CV <sub>exp</sub> (%)

Analista 1	1,545	1,545	1,545	1,545	1,545	1,545	1,545	11,31	0,70
Analista 2	1,548	1,548	1,551	1,548	1,545	1,545			

Nivel superior

	<b>c1</b> (mg/L )	<b>c2</b> (mg/L )	<b>c3</b> (mg/L )	<b>c4</b> (mg/L )	<b>c5</b> (mg/L )	<b>c6</b> (mg/L )	<b>Medi a</b>	<b>CV<sub>teóric</sub> o (%)</b>	<b>CV<sub>exp</sub> (%)</b>
Analista 1	2,735	2,732	2,732	2,735	2,735	2,732	2,733	13.56	0.06
Analista 2	2,732	2,732	2,732	2,735	2,732	2,735			