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

**Title:** Partial characterization of the white cast iron slag of the Aguilar Noriega Fabric Production Company of Santa Clara.

Autora: Eliany Nicado Leal a

Especialidad: Licenciada en Química

Categoría docente: -

Grado Científico: Reserva Científica.

a Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos.

Dirección: Carretera a Castillo de Jagua Km 1,5, Ciudad Nuclear,

Código Postal: 59350 AP: 5

Provincia Cienfuegos

**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. 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 por ciento de SiO2, CaO y MgO por métodos clásicos fueron iguales a 22,55 ± 15,04; 8,57 ± 0,02 y 8,57 ± 0,02 respectivamente.

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

**Summary:**

In the present work, the steel smelting white slag of the Aguilar Noriega Fabric Production Company of Santa Clara was partially characterized. 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, a comparison of these methods was made reporting the values obtained by the volumetric method for Ca and Mg. The results expressed in percent of SiO2, CaO and MgO by classical methods were equal to 22,55 ± 15,04; 8,57 ± 0,02 and 8,57 ± 0,02 respectively.

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

**Introducción:**

La industria del acero involucra todos aquellos procesos destinados a la producción de elementos de acero, desde la trasformación 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 [1], [2]. 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 [3]. Para la elaboración de aceros en HAE se utiliza una amplia gama de materias primas que deben ser especiales y cuidadosamente clasificadas [3]. 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 [3], [4]. 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 [5].

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 [6], [7]. 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.

**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 mexicana [8], [9]y la determinación de Ca y Mg según el procedimiento químico que realizaba anteriormente la empresa de fundición “9 de abril” de Sagua la Grande. Además se determina Ca y Mg por Espectrometría de Absorción Atómica según la norma [10]

**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 [11], [12]. 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 [11], [13] .

Con esta finalidad se recurrió al test estadístico de Grubbs [12]. Donde se calculan dos estadígrafos: G´mín y G´máx.

|  |  |
| --- | --- |
| $$G\_{mín}^{'}=\frac{X\_{prom}-X\_{1}}{S}$$ | (1) |
| $$G\_{máx}^{'}=\frac{X\_{n}-X\_{prom}}{S}$$ | (2) |

Donde:

Xprom: es el valor promedio de los valores replicados.

X1: es el valor mínimo de los valores replicados.

Xn: es el valor máximo de los valores replicados.

S: es la desviación estándar de los valores replicados.

Si G´mín y/o G´máx exceden el valor crítico para un determinado nivel de confianza (usualmente 95 %) los valores probados se consideran errores burdos [13].

* **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 [14], [15]

**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 1, 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 1 Concentración final de los patrones de Ca y Mg para los distintos puntos de la curva de calibración

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Elementos | Punto 1 (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 |

**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 y seguidamente se realizó un test de comparación de dos rectas.

* **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 y ácido sulfúrico diluido (1:1). Los materiales a utilizar fueron la cristalería empleada comúnmente en los laboratorios, además de los siguientes materiales: Crisoles de platino, horno mufla regulable desde 800 hasta 1100 ºC y papel de filtro. A continuación se describe el procedimiento para la determinación del contenido de Si en la escoria según la norma mexicana [8] 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 HNO3 (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 HClO4 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 H2O destilada, se siguió calentando hasta disolución de sales, por último, se filtró.

**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.

**Incineración y pesaje**

El papel de filtro con contenido se pasó a un crisol sin tapa, se incineró el papel a 600 ºC y después se tapó calcinándose a 1100 ºC durante 45 minutos. Después de enfriar el crisol en una desecadora se añadieron 2 mL de H2SO4 (1:1) al crisol y se calentó en una plancha de calentamiento hasta eliminación de humos. A continuación, se calcinó la muestra en mufla a 800 ºC, al finalizar se enfrió en una desecadora y luego se pesó (valor de la masa impura). Se añadieron algunas gotas de H2SO4 (1:1) y 5 mL de HF concentrado, se calentó en una hornilla hasta que se secara el crisol, al finalizar se incineró por 10 minutos a 800 ºC en la mufla, se dejó enfriar y se pesó (valor de masa pura).El contenido de silicio, WSi, fue expresado como porcentaje de masa de SiO2, por la fórmula siguiente:

|  |  |
| --- | --- |
| $$W\_{Si}=\frac{0,4674\*(m\_{1}-m\_{2})-(m\_{3}-m\_{4})\*100}{m\_{0}} $$ | (3) |

Donde:

m0: es la masa, en gramos, de la porción de ensayo (1,0000 g).

m1: es la masa, en gramos, del crisol y del dióxido de silicio impuro.

m2: es la masa, en gramos, del crisol y del dióxido de silicio puro.

m3: es la masa, en gramos, del crisol y del dióxido de silicio impuro en el ensayo en blanco.

m4: 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:

|  |  |
| --- | --- |
| $$SiO\_{2}\_{(s)}+6HF\_{(ac)}\rightarrow H\_{2}SiF\_{6}\_{(ac)}+2H\_{2}O\_{(g)}$$ | (1) |
| $$H\_{2}SiF\_{6}\_{(ac)}\rightarrow SiF\_{4}\_{(g)}+2HF\_{(g)}$$ | (2) |

* **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 amoniaco 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 (NH4)2S, se enrasó, se dejó reposar y se filtró desechando los primeros filtrados.

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 H2O 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 H2O destilada, 5 mL de hidroxilamina, cinco gotas de NH3, 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. Las reacciones del proceso de valoración del Ca y Mg se muestran a continuación:

|  |  |
| --- | --- |
| $$Ca^{2+}\_{(ac)}+H\_{2}Y^{2-}\_{(ac)}→2H^{+}\_{(ac)}+\left[CaY\right]^{2-}\_{(ac)}$$ | (3) |
| $$Mg^{2+}\_{(ac)}+H\_{2}Y^{2-}\_{(ac)}→2H^{+}\_{(ac)}+\left[MgY\right]^{2-}\_{(ac)}$$ | (4) |

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

|  |  |
| --- | --- |
| $$\% CaO=\frac{V\_{0}\*C\_{EDTA}\*V\_{EDTA}\*M(CaO)}{m\_{0}\*V\_{1}\*10} $$ | (4) |

Donde:

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

V1: volumen de muestra utilizado en el ensayo (mL).

M (CaO): Masa molar de óxido de calcio (g/mol).

CEDTA: concentración de la disolución valorante de EDTA (mol/L).

VEDTA: volumen de EDTA consumido en la valoración de calcio (mL).

mo: masa de la porción de ensayo pesada para la digestión la muestra (g).

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

|  |  |
| --- | --- |
| $$\% MgO=\frac{V\_{0}\*C\_{EDTA}\*M \left(MgO\right)\*(V\_{3}-V\_{2})}{m\_{0}\*V\_{1}\*10}$$ | (5) |

Donde:

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

V1: volumen de muestra utilizado en el ensayo (mL).

M (MgO): Masa molar de óxido de magnesio (g/mol).

CEDTA: concentración de la disolución valorante de EDTA (mol/L).

VEDTA: volumen de EDTA consumido en la valoración de calcio (mL).

V3: volumen de EDTA consumido en la valoración de calcio y magnesio conjuntamente.

mo: masa de la porción de ensayo pesada para la digestión de 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 Zn2+ a partir de ZnSO₄·7H₂O, 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 Zn2+ y se pasó a un erlenmeyer de 250 mL. Con un gotero se añadió NH3 concentrado hasta la 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 H2O y una pizca de NET (negro de eriocromo 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 [16], [17].

* **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 2.

Tabla 2 Condiciones de trabajo del equipo de Absorción Atómica

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Condiciones de trabajo** | **Ca** | **Mg** |
| **Corriente de la lámpara (mA)** | 7 | 7 |
| **Longitud de Onda (nm)** | 422,8 | 285,3 |
| **Ancho de banda (nm)** | 0,2 | 0,2 |
| **Gas oxidante** | 30u de aire | 30u de aire |
| **Gas combustible** | 23u de acetileno | 20u de acetileno |
| **Quemador** | 30º | 30º |
| **Altura de quemador (mm)** | 10 | 10 |
| **Tiempo integración (s)** | 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 H2SO4 y 50 g de K2Cr2O7 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 anteriormente 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 µL 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 µL, 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 H0: µ1 = µ2 y H1: µ1 ≠ µ2 y se utilizó como estadígrafo la t de Student el cual se calculó de la siguiente manera [15]:

|  |  |
| --- | --- |
| $t=\frac{\overbar{x}\_{1}-\overbar{x}\_{2}}{S\sqrt{\frac{1}{n\_{1}}+\frac{1}{n\_{2}}}}$  | (6) |

Donde:

|  |  |
| --- | --- |
| $$S=\frac{\left(n\_{1}-1\right)S\_{1}^{2}+(n\_{2}-1)S\_{2}^{2}}{(n\_{1}+n\_{2}-2)}$$ | (7) |

Este valor de t calculada se comparó con la t tabulada con un 95 % y $n\_{1}+n\_{2}-2$ grados de libertad si texp > ttab se rechaza la hipótesis nula considerando que los métodos tienen media estadísticamente diferentes [15].

**ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS**

A continuación 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

* **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 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 1 Curva de calibración obtenida para el análisis de regresión Ca y Mg.

En la Tabla 3 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 3 Análisis de la regresión para la cuantificación de Ca y Mg

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Parámetro** | **Criterio de aceptación** | **Ca** | **Mg** |
| **Rango de trabajo (mg/L)** | - | 5,0 - 20,0 | 0,5 - 3,0 |
| **Coeficiente de****correlación (r)** | r > 0,990 | 0,999 | 0,996 |
| **Intervalo de****confianza de la pendiente (b ±t ∙Sb)** | No incluye el cero | 0,0166 ± 0,0003 | 0,28 ± 0,02 |
| **Intervalo de****confianza del****intercepto (a ± t ∙ Sa)** | Incluye el cero | 0,014 ± 0,004 | 0,050 ± 0,03 |
| **Valor F – Fisher (F)** | Fexp>Fcrít | Fexp= 12892, 386Fcrít = 6,884 | Fexp= 1028,712Fcrít= 9,725 |
| **t – Student** | texp> t (0,05, 13) ttab= 2,160 | texp = 113,544 | texp= 35,859 |
| **Prueba de LOF** | Fexp<Ftab | 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:

H0: no existe correlación entre la c(M) y la absorbancia.

H1: existe correlación entre la c(M) y la absorbancia.

Para los elementos de interés se obtuvo que texp > ttab para un 95 % de confianza y 13 grados de libertad, se rechaza la hipótesis nula por tanto 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 ≠ 0

Como texp > ttab 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 [18].

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 ≠ 0

H1: pendiente = 0

Como texp > ttab 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 Fcalculado < Fcrítico para Ca y Mg. El test LOF es el análisis recomendado por las normas ISO [14], [18] considerándose un criterio más estricto a la hora de realizar los cálculos [18].

Para comprobar la homogeneidad de varianza de las absorbancias (homocedasticidad) se representan en la Figura 2 y Figura 3 el gráfico de los residuales obtenidos para Ca y Mg.

Figura 2 Gráfico de los residuales para la determinación de Ca.

Figura 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.

**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 Ca y Mg.

Tabla 4 Límites de detección y cuantificación de Ca y Mg.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | **Ca (mg/L)** | **Mg (mg/L)** |
| **L.D** | 0,08 | 0,01 |
| **L.C** | 0,25 | 0,02 |

 |  |

Como se puede apreciar estos valores están por debajo del valor mínimo de la curva de calibración [19].

**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 Gexp < Gcrítico para un 95 % de confianza, por lo tanto, se acepta la hipótesis nula y se concluye que no existen errores burdos. En la Tabla 5 se muestran los resultados de la precisión al determinar el contenido de Ca y Mg.

Tabla 5 Resultados de los análisis de la precisión de la determinación de Ca y Mg

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **C (Ca) mg/L promedio** | **RSDH** | **0,30\*RSDH** | **0,66\*RSDH** | **CVexperimental** |
| Repetib. | Reprod.e/Analistas |
| **Nivel bajo** | 0,093 | 12,56 | 3,77 | 8,29 | 1,07 | 1,06 |
| **Nivel medio** | 0,181 | 11,31 | 3,39 | 7,47 | 0,70 | 0,70 |
| **Nivel alto** | 0,344 | 10,19 | 3,06 | 6,73 | 0,16 | 0,16 |
| **C (Mg) mg/L promedio** | **RSDH** | **0,30\*RSDH** | **0,66\*RSDH** | **CVexperimental** |
| Repetib. | Reprod.e/Analistas |
| **Nivel bajo** | 0,167 | 17,76 | 5,33 | 11,72 | 0,00 | 0,03 |
| **Nivel medio** | 0,501 | 15,05 | 4,52 | 9,93 | 0,25 | 0,12 |
| **Nivel alto** | 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 (RSDH) por lo que se puede afirmar que el por ciento de error aleatorio al realizar los replicados es pequeño [20]. Los resultados alcanzados al calcular la RSD 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 [21]. 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 comprobándose la igualdad de las varianzas de ambos calibrados mediante la prueba F de Fisher, los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6 Parámetros estadísticos del estudio de comparación de las curvas de Calibración

|  |  |
| --- | --- |
| **Ca** | **Pendientes** |
| Fexp | Fcrítico | texp | tcrítica |
| **Réplica 1** | 91,726 | 4,1959 | 9,37 | 2,04 |
| **Réplica 2** | 89,689 | 9,47 |
| **Réplica 3** | 87,866 | 9,58 |
| **Mg** | **Pendientes** |
| Fexp | Fcrítico | texp | tcrítica |
| **Réplica 1** | 192,275 | 4,1959 | 13,86 | 2,04 |
| **Réplica 2** | 194,462 | 13,94 |
| **Réplica 3** | 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.

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.

* **Análisis de la cuantificación de Si por el método gravimétrico**

La determinación del Si fue realizada según la norma [8] como indica la realización de los procedimientos descrito en el acápite de materiales y métodos. En la Tabla 7 se exponen los resultados obtenidos expresados en % SiO2 según la ecuación 3.

Tabla 7 Resultados obtenidos del Si expresados en % SiO2

|  |  |
| --- | --- |
| **Réplicas** | **% SiO2** |
| **1** | 27,725 |
| **2** | 15,881 |
| **3** | 24,039 |
| **Media** | 22,55 ± 15,04 |

El % de SiO2 que se obtiene para la muestra analizada se corresponde con los valores reportados por varios autores [22]. 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 [22], [23].

**Análisis de la determinación de Ca y Mg**

En la Tabla 8 se muestran los resultados obtenidos para la cuantificación de Ca y Mg por volumetría según la ecuación 4 y 5 y por EAA expresados en por ciento de CaO y MgO.

Tabla 8 Cuantificación de Ca y Mg expresados en % CaO y % MgO

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | **Método volumétrico** | **EAA** |
| **Réplicas** | % CaO | % MgO | %CaO | %MgO |
| **1** | 8,580 | 20,440 | 7,455 | 12,530 |
| **2** | 11,561 | 21,052 | 7,457 | 12,665 |
| **3** | 8,562 | 20,420 | 7,119 | 12,345 |
| **Media** | 8,57 ± 0,02 | 20,43 ± 0,02 | 7,34 ± 0,5 | 12,51 ± 0,4 |

**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 9 Valores obtenidos para la comparación de métodos

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | **% CaO** | **% MgO** |
| **texp** | 7,25 | 46,77 |
| **ttab** | 4,30 | 4,30 |

Los valores de texp arrojan resultados superiores a la t tabulada, al plantear la prueba de hipótesis:

H0: µ1 = µ2

H1: µ1 ≠ µ2

Para texp > ttab 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 [22], [23]. 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 ± 15,04; 8,57 ± 0,02 y 8,57 ± 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.[1]A. Moffit, “Tomo 3: La industria del hierro y el acero,” in *ENCICLOPEDIA DE SALUD Y SEGURIDAD EN EL TRABAJO*, 2012, p. 19.

[2]F. E. Katrak, “Iron and Steel, Future of,” in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2004, pp. 4292–4295.

[3] A. Radenović, J. Malina, and T. Sofilić, “Characterization of ladle furnace slag from carbon steel production as a potential adsorbent,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2013, 2013.

[4] S. Bansah, E. Gikunoo, A. Andrews, L. Ofosu-Mensah, and H. Tofah, “Chemical and Mineralogical Characterization of Ghanaian Foundry Slags,” *J. Miner. Mater. Charact. Eng.*, vol. 11, no. 02, pp. 183–192, 2015.

[5] J. Garcia-Guinea, C. Virgilio, L. Recio-Vazquez, E. Crespo-Feo, R. Gonzalez-Martin, and T. Laura, “Influence of accumulation of heaps of steel slag on the environment: Determination of heavy metals content in the soils,” *An. Acad. Bras. Cienc.*, vol. 82, no. 2, pp. 267–277, 2010.

[6] S. Ghosh, I. Mohanty, and P. Saha, “Contribution of Steel Slags on the Fresh and Harden Properties of Concrete – A Review .,” no. March, 2018.

[7] D. de E. y P. P. COCHILCO, “Mercado Internacional Del Hierro Y Acero,” 2012.

[8] D. G. D. E. Normas, “Fomento Industrial Norma Mexicana Nmx-K-443-1978,” 1978.

[9] F. Goma, “Nuevo método gravimétrico, esencialmente modificado, para la determinación de sílice en silicatos atacables por ácido, basado en los nuevos conocimientos descubiertos en el estudio del comportamiento de los geles de sílice deshidratados en soluciones ácid,” *Mater. Construcción*, vol. 26, no. 164, pp. 89–111, 2013.

[10] ASTM 3682, “Standard Test Method for Major and Minor Elements in Combustion Residues from Coal Utilization Processes,” *ASTM Int.*, vol. 01, no. Reapproved, p. 7, 2006.

[11] V. P. Bravo, S. L. R Ellison, and E. L. F Gjengedal, *Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición*. 2010.

[12] D. Harvey, “Modren analytical chemistry,” p. 368, 2000.

[13] J. N. Miller, “Using the Grubbs and Cochran tests to identify outliers,” *Anal. Methods*, vol. 7, no. 19, pp. 7948–7950, 2015.

[14] A. Gustavo González and M. Ángeles Herrador, “A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 26, no. 3, pp. 227–238, 2007.

[15] J. N. Miller and J. C. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, vol. 6, no. 3. 2010.

[16] P. Moros García, “Técnicas analíticas,” *Eoi*, pp. 0–40, 2007.

[17] C. Gonzales Perez, “Introduccion y conceptos generales de Química analítica,” pp. 1–33, 1999.[18] M. M. Sanagi, Z. Nasir, S. L. Ling, W. Aini, and W. Ibrahim, “Linearity Assessment According To Iupac Guidelines for the Determination of Plasticizers in Plastic Food Packaging By Gas Chromatography,” 2014.

[19] A. Shrivastava and V. Gupta, “Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods,” *Chronicles Young Sci.*, vol. 2, no. 1, p. 21, 2011.

[20] Analytical Methods Committee, “The amazing Horwitz function,” *Anal. Mathods Tech. Briefs*, no. 5, pp. 2–4, 2001.

[21] N. Cubana and Q. P. Alimentos, “Guidelines for Validation of Chemical Testing Methods for Foods,” no. 261, pp. 830–835, 2010.

[22]G. Le Saout, A. Gruttadauria, E. Garcia-Diaz, D. Mombelli, C. Mapelli, and S. Barella, “Effects of Basicity and Mesh on Cr Leaching of EAF Carbon Steel Slag,” *Appl. Sci.*, vol. 9, no. 1, p. 121, 2018.

[23] S. A. Tarawneh, E. S. Gharaibeh, and F. M. Saraireh, “Effect of using steel slag aggregate on mechanical properties of concrete,” *Am. J. Appl. Sci.*, vol. 11, no. 5, pp. 700–706, 2014.