

UNIVERSIDAD NACIONAL

"Campus Omar Dengo"

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESCUELA DE QUÍMICA

DETERMINACIÓN METROLÓGICA DE CROMO HEXAVALENTE SOLUBLE EN CEMENTO
HIDRÁULICO COMERCIALIZADO EN COSTA RICA, EMPLEANDO EL MÉTODO
COLORIMÉTRICO UV-VIS CON DISTINTAS TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, VALIDACIÓN DEL
MÉTODO ANALÍTICO Y EVALUACIÓN DEL PRESUPUESTO DE INCERTIDUMBRE

Trabajo sometido a consideración del Tribunal Examinador de la Escuela de Química, como requisito parcial
para optar por el grado de Licenciatura en Química Industrial

BQ. María Melania Ramírez Quesada

TUTOR

M.Sc. José Pablo Sibaja Brenes

ASESORES

Lic. Jimmy Venegas Padilla

PhD. Bryan Calderón Jiménez

Heredia

Julio, 2022

"Este trabajo de graduación fue aprobada por el Tribunal Examinador de la Escuela de Química de la Universidad Nacional, como requisito parcial para optar al grado de Licenciatura en Química Industrial"

Miembros del Tribunal Examinador del Trabajo Final de Graduación:

	<u>NOMBRE</u>	<u>FIRMA</u>
Decano (representado por)	PhD. Humberto Trimiño Vásquez	_____
Director de la Escuela	M Sc. Yendry Carvajal Miranda	_____
Tutor	M.Sc. José Pablo Sibaja Brenes	_____
Asesor	Lic. Jimmy Venegas Padilla	_____
Asesor	PhD. Bryan Calderón Jiménez	_____
Lector	PhD. Ana Yury Saravia Arguedas	_____
Proponente	B.Q. María Melania Ramírez Quesada	_____

RESUMEN

La cuantificación de Cr (VI) en la matriz cemento es de gran importancia dada la posibilidad de generar problemas en los seres humanos como dermatitis, carcinoma nasal inducida, daños en el ADN, entre otras enfermedades. La vía de ingreso al cuerpo humano es por inhalación y/o contacto directo de los trabajadores del sector construcción. El presente trabajo muestra en primera instancia el proceso de validación analítica de la determinación de Cr (VI) por medio de la técnica de espectrometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis) con la 1,5-difenilcarbazida. Para lo cual, se determinaron los siguientes parámetros de mérito: intervalo de trabajo, sensibilidad analítica, linealidad, LC y LD, así como la incertidumbre de medida, para brindar una mayor información metrológica acerca del desempeño del método. Se obtuvo un LC de $0.0039 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, un LD $0.0013 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ inferior al citado por la Norma Europea UNE-EN-196-10, y un nivel de incertidumbre alrededor de 6.5 % para una muestra preparada en el laboratorio, la cual se empleó específicamente durante la etapa de validación de la técnica de extracción. Cabe destacar que fue de un cemento tipo Portland, cuyo componente principal es el Clinker Por otra parte, el estudio evaluó el impacto de la utilización de la arena ASTM C-778 como técnica alternativa de extracción de mortero y así sustituir la arena estandarizada CEN. Para esto, se utilizaron dos cementos con dos niveles de concentración diferentes (2.01 ± 0.21 y 0.75 ± 0.09) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cr (IV) y así evaluar dichas extracciones a través de tres tipos de tratamientos: oxidado con peroxidisulfito de potasio, no oxidado y método alternativo (pasta). Se observó que la extracción utilizando arena ASTM C-778 tiende a subestimar el contenido de Cr (IV) soluble en agua de cemento cuando las concentraciones son bajas ($< 0.8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), mientras que a concentraciones más elevadas ($\sim 2.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) cercanas al límite permitido por la normativa nacional e internacional no genera diferencias en comparación con la extracción con mortero estándar a base de arena CEN. Al comparar los diferentes tipos de tratamiento se observó que el método alternativo pasta mostró resultados estadísticamente comparables con respecto al mortero estándar para ambos niveles de concentración. Finalmente, se analizaron muestras de cemento comercializadas en Costa Rica con los diferentes tipos de extracción de Cr (IV) soluble en agua de cemento. Los resultados muestran que los cementos Tipo MM/B y Tipo MM/C que se comercializan en Costa Rica, analizados en este estudio, presentan concentraciones entre $(0.70 \pm 0.13) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ y $(1.30 \pm 0.13) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, comprobando que los cementos evaluados cumplen con el límite establecido por la normativa internacional y la reglamentación de Costa Rica.

RECONOCIMIENTOS

Al M.Sc. José Pablo Sibaja Brenes, Lic. Jimmy Venegas Padilla y al PhD. Bryan Calderón Jiménez por haber sido mi tutor y asesores en el presente proyecto de investigación. A los cuales les debo el éxito del mismo y les agradezco su apoyo incondicional en este proceso lleno de aprendizaje y retos que han contribuido con mi crecimiento profesional.

DEDICATORIA

Dedicado a mis padres por darme la vida, el estudio y los valores. Les agradezco todo su esfuerzo para ser una mejor persona y profesional. Además de mi hermano quien ha sido un ejemplo de lucha y esfuerzo para alcanzar todas las metas.

A mi familia, mi esposo Cristian Arias por su apoyo incondicional para alcanzar cada uno de mis metas a pesar de las pruebas que cada una ha conllevado, mis hijos Verónica y Pablo Andrés quienes han sido mi mayor motor en este proceso.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, agradezco a Dios, por el don de la vida y la salud.

A mis padres y hermano, por todo su apoyo y enseñarme a siempre luchar por mis sueños con esfuerzo y dedicación.

A Cristian Arias porque sin su más sincero amor e incondicional apoyo este sueño no sería una realidad.

Al M.Sc. José Pablo Sibaja Brenes, por ser mi tutor y siempre apoyarme en este camino lleno de retos.

Al Dr. Bryan Calderón Jiménez, por ser un excelente profesional, por siempre apoyarme y hacer que siempre aspire alto.

Al Lic. Jimmy Venegas por ser un promotor de mi crecimiento profesional, por su amistad por años y gran ayuda en este proceso.

A todo el personal del DMQ del LCM, gracias por todo el apoyo, colaboración y empatía durante este proceso.

A todo el personal de la Escuela de Química, por todo lo aprendido en el transcurso de la carrera y ser parte de mi formación como profesional.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	3
LISTA DE ABREVIACIONES	11
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	13
1.1. ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN	13
1.2. MARCO TEÓRICO.....	14
1.2.1. Generalidades del cromo y su injerencia en la producción de cemento.....	14
1.2.2. Regulación del contenido de Cr (VI) dada su toxicidad de cemento	15
1.2.3. Determinación de Cr (VI).....	16
1.2.4. Norma EN 196-10 y sus deficiencias metrológicas.....	16
1.3. OBJETIVOS	18
1.3.1. Objetivo General	18
1.3.2. Objetivos Específicos.....	18
CAPITULO II: METODOLOGÍA	19
2.1. REACTIVOS Y DISOLUCIONES DE CALIBRACIÓN.....	19
2.2. EQUIPOS E INSTRUMENTOS	19
2.3. PREPARACIÓN Y MUESTRAS DE CEMENTOS UTILIZADAS EN EL ESTUDIO	23
2.3.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE CEMENTO PARA LA VALIDACIÓN DEL MÉTODO UNE-EN 196-10.....	23
2.3.2 MUESTRAS DE CEMENTO HIDRÁULICO COMERCIALIZADO EN COSTA RICA	24
2.4. EXTRACCIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO DEL CR (VI) SOLUBLE EN AGUA DE CEMENTO TIPO MORTERO Y TIPO PASTA.....	25
2.5. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE CROMO HEXAVALENTE SOLUBLE EN CEMENTO UTILIZANDO ESPECTROMETRÍA UV-VIS	25
2.6. CARACTERIZACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS ARENAS ESTANDARIZADAS DE SÍLICE	26
2.7. VALIDACIÓN DE LA NORMA EN 196-10.....	26
2.8. PROCESAMIENTO DE DATOS Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO	29
CAPITULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
3.1. VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO.....	30

3.1.1.	Linealidad y sensibilidad analítica.....	30
3.1.2.	Límite de detección (LD), Límite de Cuantificación (LC) e Intervalo de trabajo	33
3.1.3.	Evaluación de la precisión del método UV-Vis.....	34
3.1.4.	Exactitud del método UV-Vis.....	35
3.1.5.	Evaluación de la precisión de los procedimientos de extracción	35
3.1.1.	Incertidumbre de medida de Cr (VI) en cemento	36
3.2.	MORTERO DE CEMENTO ESTÁNDAR Y MORTERO DE CEMENTO MODIFICADO....	37
3.3.	MÉTODO DE EXTRACCIÓN DE PASTA.....	39
3.4.	DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE CR (VI) EN CEMENTOS COMERCIALIZADOS EN COSTA RICA.....	40
	CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	45
	CAPITULO V LISTA DE REFERENCIAS	47

INDICE DE TABLAS

TABLA 1. PARÁMETROS INSTRUMENTALES Y CONDICIONES DE FUNCIONAMIENTO DEL ESPECTROFOTÓMETRO UV-VIS.....	22
TABLA 2. PRUEBAS ESTADÍSTICAS UTILIZADAS EN EL ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	28
TABLA 3. RESULTADOS OBTENIDOS EN LA VALIDACIÓN DE LA TÉCNICA ANALÍTICA PARA EL ANÁLISIS DE CR (VI) SOLUBLE EN CEMENTO POR LA TÉCNICA DE ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS	30
TABLA 4. COMPARACIÓN DE LOS MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE CR (VI) EN DIFERENTES TIPOS DE MATRIZ.....	34
TABLA 5. VALORES DE REPETIBILIDAD (SR) OBTENIDOS SEGÚN EL TIPO DE TRATAMIENTOS Y AS UTILIZADOS EN LA EXTRACCIÓN DE CR (VI) SOLUBLE.....	36
TABLA 6. CONCENTRACIÓN DE CR (VI) SOLUBLE PRESENTE EN CEMENTO COMERCIALIZADO EN COSTA RICA, DETERMINADA POR DIFERENTES METODOLOGÍAS DE EXTRACCIÓN.....	37
TABLA 7. CONCENTRACIÓN DE CR (VI) SOLUBLE PRESENTE EN EL CEMENTO COMERCIALIZADO EN COSTA RICA, DETERMINADA MEDIANTE DIFERENTES METODOLOGÍAS DE EXTRACCIÓN ($X \pm U$ EXPANDIDA).	41
TABLA 8. CLASIFICACIÓN DE CEMENTOS SEGÚN LA NORMATIVA TÉCNICA Y NACIONAL DE COSTA RICA.....	43

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. TUBO PARA MUESTREO DE CEMENTO EMPACADO. 1- INTRODUCCIÓN DE LA MUESTRA, 2- ORIFICIO PARA SALIDA DE AIRE.	20
FIGURA 2. ESPECIFICACIONES DIMENSIONALES DEL RECIPIENTE Y PALA AMASADORA DE LA BATIDORA PARA ELABORACIÓN DE MORTEROS [41]. 1: RECIPIENTE, 2: PALANCA. LAS DIMENSIONES Y LAS TOLERANCIAS EN LA FIGURA SON EN MILÍMETROS (MM).	21
FIGURA 3. SISTEMA DE FILTRACIÓN AL VACÍO PARA ANÁLISIS DE CR (VI). 1-MORTERO, 2- EMBUDO DE FILTRACIÓN, 3-SISTEMA DE VACÍO, 4-VASO DE PRECIPITADOS PEQUEÑO, 5- MATRAZ PARA EL FILTRADO, 6-ARENA.	21
FIGURA 4. DIAGRAMA DE PROCESO DE LA METODOLOGÍA DE DETERMINACIÓN DE CR (VI) SOLUBLE EN AGUA DE CEMENTO.	23
FIGURA 5 (A) REGRESIÓN LINEAL OBTENIDA EN DIFERENTES DÍAS DE ANÁLISIS DE CR (VI) SOLUBLE PARA EL TRATAMIENTO CON NO. (B) REGRESIONES LINEALES OBTENIDAS EN DIFERENTES DÍAS DE ANÁLISIS DE CR (VI) SOLUBLE PARA TRATAMIENTO CON O.	31
FIGURA 6. (A) GRÁFICOS DE RESIDUOS OBTENIDOS EN LA REGRESIÓN LINEAL POR OLS PARA O PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CR (VI) SOLUBLE. (B) GRÁFICOS DE RESIDUOS OBTENIDOS PARA NO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CR (VI) SOLUBLE.	32
FIGURA 7. MICROSCOPIA FOCAL DE LAS ARENAS ESTANDARIZADAS EMPLEADAS EN LAS METODOLOGÍAS DE EXTRACCIÓN TIPO MORTERO EMPLEANDO UN MICROSCOPIO RAMAN CON AFM ALPHA 300 AR. A) ARENA ASTM C-778 B) ARENA CEN.	39
FIGURA 8. CONTENIDO DE CR (VI) SOLUBLE PRESENTE EN EL CEMENTO COMERCIALIZADO EN COSTA RICA. LOS DIAGRAMAS DE CAJAS MUESTRAN LA DISTRIBUCIÓN DE VALORES OBTENIDOS EN LAS MEDICIONES. LA COLORACIÓN INDICA EL TIPO DE EXTRACCIÓN EMPLEADA.	42

LISTA DE ABREVIACIONES

AS	Arena estándar
ASTM	Sociedad Americana para Ensayos de Materiales
CSTEE	Comité Científico Europeo de Toxicología, Ecotoxicología y Medio Ambiente (CSTEE, por sus siglas en inglés)
COT	Carbono Orgánico Total
EU	Unión Europea (EU, por sus siglas en inglés)
GUM	Guía para la Expresión de la Incertidumbre de la Medición (GUM, por sus siglas en inglés)
HPDE	Polietileno de Alta Densidad (HPDE, por sus siglas en inglés)
INTECO	Instituto de Normas Técnicas de Costa Rica
IUPAC	Unión Internacional de Química Aplicada y Pura (IUPAC, por sus siglas en inglés)
LC	Límite de cuantificación
LD	Límite de detección
MP	Material Particulado
MRC	Material de Referencia Certificado
NIST	Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, por sus siglas en inglés)

OLS	Modelo de Mínimos Cuadrados Ordinarios (OLS, por sus siglas en inglés)
s	Repetibilidad
s_I	Repetibilidad intermedia
VDZ	Organización de la Industria Cementera Alemana (VDZ, por sus siglas en alemán)

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes y Justificación

La producción del cemento es un proceso de tratamiento intensivo de materiales, cuya materia prima se caracteriza por ser rica en minerales; los cuales con el pasar de los años han sido sustituidos por el procesamiento de los residuos. Por ende, el cemento contiene numerosos elementos traza, por ejemplo, metales pesados como: plomo, cromo, zinc, entre otros [1].

Esta industria ha sufrido cambios a nivel regulatorio ambiental ante el compromiso de disminuir la huella de carbono producto de los combustibles usados en el horno y por el dióxido de carbono liberado durante la producción de clinker [9]. El reglamento técnico del cemento RTCR 383: 2004, establecía las concentraciones máximas permitidas para una serie de elementos traza en los cementos hidráulicos, sin embargo, no se incluía el valor para el cromo hexavalente (Cr (VI)). Además, el reglamento técnico presentaba deficiencias en aspectos técnicos y metodológicos para los laboratorios que brindaban análisis en este tipo de matriz.

Las primeras investigaciones de la composición química del cemento hidráulico costarricense fueron realizadas por Venegas, J., *et al.*, [19] y Calderón, B., *et al.*, [20] quienes determinaron el contenido promedio de los elementos traza: plomo, mercurio y cromo en su composición, e implementaron la metodología de análisis y establecieron la validación de los métodos para analizar este tipo de elementos. Estos estudios, así como las carencias ya expuestas del RTCR 383:2004 [23], propiciaron la aprobación del nuevo reglamento RTCR 479:2015, que actualmente se encuentra vigente [21].

Entre los principales cambios del nuevo reglamento RTCR 479:2015 se cita limitar el contenido de $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ de Cr (VI), inspirado en la Directiva 2003/53/CE de la Unión Europea dado los riesgos toxicológicos consecuentes a su exposición [18]. Todas las normativas vinculantes con la industria cementera tienen que ser respetadas y, además, demostrar el cumplimiento para todo el cemento que sea fabricado o importado en Costa Rica. Lo anterior, demuestra la importancia y la necesidad de contar a nivel nacional con técnicas y métodos analíticos que sean tanto adecuados como robustos para cuantificar el contenido de Cr (VI) soluble en agua en la matriz de cemento.

Con el objetivo de normalizar la cuantificación de Cr (VI), el Instituto de Normas Técnicas de Costa Rica (INTECO) en colaboración de instituciones gubernamentales, el Laboratorio Costarricense de Metrología (LCM), empresa privada, entre otros, realizaron la homologación del método de ensayo EN 196-10 [39]. En la cual se establece el método analítico estandarizado, que simula la preparación de un mortero como se ejecuta en las labores de construcción, para tal efecto emplea una arena estandarizada de sílice (AS) CEN de origen europeo acorde con la norma UNE-196-1 [41]. Debido a la complejidad que conlleva importar este tipo de material a otras latitudes del planeta (por ejemplo, permisos de importación y des almacenamiento aduanero,

así como impuestos, costos de nacionalización, entre otros), en el presente estudio se evidenciará el efecto que podría tener en el desempeño del método con el uso de otro tipo de arenas con características químicas y granulométricas diferentes.

Debido a lo anterior, la presente investigación, además establecerá, mediante una validación *in-house*, la información sobre diversos parámetros de desempeño del método que no son contemplados en la norma EN-196-10 [39] y que son cruciales para los procesos de implementación y validación en sistemas de calidad bajo la norma INTE-ISO/IEC 17025:2017 [40]. Por otra parte, con esta investigación se pretende identificar las diferentes fuentes de incertidumbre que predominan en esta medición química, así como la estimación de la incertidumbre de medida [47], al emplear el método de referencia UNE 196-10 para la cuantificación de Cr (VI) soluble en agua de cemento hidráulico, empleando diferentes tipos de arenas en el proceso de extracción y contrastando los resultados con otros métodos de referencia alternativos como el método de pasta. Aunado a lo anterior, se va a realizar la primera determinación del contenido de Cr (VI) en muestras de cemento hidráulico tomadas directamente del comercio costarricense.

1.2. Marco Teórico

1.2.1. Generalidades del cromo y su injerencia en la producción de cemento

El cromo (Cr) es un metal de transición que tiene diferentes estados de oxidación, desde II hasta VI, inclusive [1]. Se encuentra naturalmente como la especie trivalente, Cr (III), la cual posee la característica de ser un nutriente esencial que colabora con el mantenimiento de lípidos, insulina y metabolismo de la glucosa, e incluso se ha investigado que su consumo permite reducir los niveles de colesterol malo en la sangre y, por lo tanto, minimizar la probabilidad de sufrir ataques cardíacos [2,3]. En contraste, la especie hexavalente del cromo, Cr (VI), proviene principalmente de actividades antropogénicas por lo cual es raramente encontrada en la naturaleza [1]. Se puede encontrar en los procesos de producción de cuero, pinturas de automóviles y edificios, actividades metalúrgicas, oxidación del Cr (III) presente en los fertilizantes con fosfatos, conservantes para madera, torres de enfriamiento, torres de refinamiento de petróleo, incineración de lodos entre otros [1, 4, 5, 6]. La presencia de metales traza en el cemento como, por ejemplo: plomo, plata, cromo, entre otros, provienen de las materias primas naturales y alternativas (residuos, yeso). Específicamente, el Cr resulta del desgaste de los ladrillos refractarios de los hornos y de las materias primas que lo constituyen, siendo esta última la principal fuente de Cr en el cemento. En este tema, estudios realizados por la Asociación de Fábricas Alemanas de Cemento (VDZ, por sus siglas en alemán) establecen las siguientes concentraciones de Cr en cada una de las materias primas utilizadas en la producción de cemento: 14 mg·kg⁻¹ (piedra caliza), 190 mg·kg⁻¹ (ceniza volante), 19 mg·kg⁻¹ (arena), 8.8 mg·kg⁻¹ (yeso) [7]. En la mayoría de los casos anteriores, la especie que prevalece es el Cr (III); sin embargo, se facilita la oxidación del Cr (III) a Cr (VI) durante el proceso de clinkerización en los hornos rotatorios por las altas temperaturas que alcanzan las materias primas, así como la presencia de oxígeno. Adicionalmente, el contenido de Cr (VI) se puede incrementar en la constitución química del cemento cuando se llevan a cabo prácticas de co-procesamiento de

residuos [8], las cuales son prácticas muy habituales en la industria para la obtención de energía térmica en los hornos [9].

El uso de combustibles alternativos presentó el 68.9 % de la demanda total de energía de combustibles de la industria cementera alemana en el 2019. Por ejemplo, se ha reportado que residuos altamente energéticos como lo son las llantas usadas, pueden contribuir con la incorporación del Cr (VI) en el proceso de producción del cemento [8]. El VDZ reporta que, por cada 175 toneladas de llantas usadas para la obtención de energía, se obtiene una magnitud de $28 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, siendo la tercer mayor fuente energética alternativa después del aceite de desecho y de los desechos de la industria textil [7].

1.2.2. Regulación del contenido de Cr (VI) dada su toxicidad en el cemento

En los últimos años, se ha investigado los problemas de salud pública generados por la alta toxicidad de Cr (VI) y la solubilidad en agua presentada en comparación con el Cr (III) [11]. Por ejemplo, estudios epidemiológicos demuestran que la inhalación del Cr (VI) presente en el material particulado (MP) suspendido en el aire, produce cáncer de pulmón y nasal [12, 13].

Adicionalmente, se ha reportado la aparición de carcinoma nasal inducido y daños en el ADN en los trabajadores expuestos al Cr (VI) después de aproximadamente 8 años de exposición en los procesos de galvanizado de los metales [14]. Por otra parte, estudios de exposición oral reportan efectos reproductivos graves en los hombres como la alteración del estado del semen, disminuyendo el conteo de espermatozoides, algo que también se puede presentar en los animales [15, 16].

Específicamente en el cemento, estudios toxicológicos realizados por el Comité Científico Europeo de Toxicología, Ecotoxicología y Medio Ambiente (CSTEE, por sus siglas en inglés) demostraron que la exposición por contacto directo con el agua de cemento o el concreto fresco con concentraciones considerables de Cr (VI) ocasiona dermatitis severa en los trabajadores que laboran en este tipo de industria química [17]. Por lo anterior, la Directiva 2003/53/CE de la Unión Europea (EU, por sus siglas en inglés) estableció la necesidad de regular y limitar el cemento con un contenido mayor a $2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cr (VI) [18]. Además, se estableció que se permitirían concentraciones mayores a $2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cr (VI) de concentración en aquellos casos en donde los procesos sean controlados, cerrados y totalmente automatizados.

El nuevo reglamento RTCR 479:2015, que actualmente se encuentra vigente [21], incluye los requisitos de composición y los parámetros de calidad de las características mecánicas, físicas y químicas de los cementos hidráulicos comercializados en el país. Además, en el RTCR 479:2015 se incluyó la restricción del contenido en $2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, o su equivalente en fracción en masa a 0.000 02 % de Cr (VI) soluble en agua de cementos hidráulicos con base en la normativa europea; sin embargo, no hay registros de verificación en el mercado que demuestren el cumplimiento de dicho requisito. Consecuente a la modificación del reglamento, con el propósito de regular y limitar el contenido de Cr (VI), se desarrolló la norma técnica Norma INTE 06-11-15:2015;

Construcción. Cemento hidráulico Especificaciones y Requisitos [22], la cual es una homologación de la norma europea EN 196-10 [39].

1.2.3. Determinación de Cr (VI)

En este contexto, la determinación cuantitativa del contenido del Cr (VI) usualmente incluye procesos de preconcentración, separación y/o utilización de agentes complejantes [24]. Técnicas de análisis químico tales como la voltamperometría [24, 25], la espectrofotometría de absorción atómica con atomización electrotérmica (ETAAS) [26, 27], la electroforesis [28], la cromatografía de iones [29], la cromatografía líquida de alta eficiencia acoplada a plasma de acoplamiento inductivo con detector de masas (HPLC-ICP-MS) [30, 31, 32, 33], entre otras, han sido utilizadas para la cuantificación de este tipo de especie química. Específicamente, una alta cantidad de estudios publicados indican que la técnica analítica de Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis) como una de las técnicas más confiables y versátiles para la especiación y la cuantificación del Cr (VI) en muestras ambientales, incluyendo aguas residuales [29, 30], agua potable [34, 35] y suelos [36]. Dentro de las ventajas que presenta la espectroscopia UV-Vis con respecto a otras técnicas analíticas, resaltan su marcada sencillez, eficiencia, bajo costo, alta exactitud y precisión mostrada en la cuantificación de metales en bajas concentraciones ($\sim 0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) [29]. Además, diversos autores han reportado el uso y la versatilidad de la 1,5-difenilcarbazida como agente complejante del ion metálico de Cr (VI) para su cuantificación empleando este tipo de técnica espectroquímica [37, 38, 39].

Debido a todo lo anterior, la UE desarrolló la norma EN 196-10, con el objetivo de regular y contar con un método estandarizado para la determinación del contenido de Cr (VI) soluble en agua del cemento [39]. Este método describe el procedimiento para la extracción (mediante la simulación de un mortero) y la cuantificación del Cr (VI) por UV-Vis, empleando la 1,5-difenilcarbazida como agente complejante. Sin embargo, pese a los grandes avances técnicos y metodológicos presentados en la norma EN 196-10, todavía queda pendiente la inclusión de diversos aspectos analíticos y metrológicos que permitan la comparabilidad de los resultados y la implementación de este método en latitudes externas al continente europeo [39].

1.2.4. Norma EN 196-10 y sus deficiencias metrológicas

Específicamente, el método de la norma EN 196-10 no brinda información sobre su límite de detección (LD) y su límite de cuantificación (LC). Tampoco, establece el ámbito de linealidad óptimo de trabajo del método. En términos de repetibilidad, únicamente brinda valores generales sobre la repetibilidad (s_r) y la reproducibilidad (s_R) del método, 0.000 015% y 0.000 040 %, respectivamente. Además, el método no establece información sobre la exactitud ni la incertidumbre de medida del método, los cuales son parámetros de desempeño primordiales desde el punto de vista metrológico, para evaluar la calidad de los resultados brindados al seguir esta metodología. Adicionalmente, es importante destacar que el procedimiento de extracción de este método fue diseñado para emplear arena estandarizada de sílice (AS) de origen europeo (UNE-EN-196-10), aspecto que podría limitar su aplicabilidad en otras regiones del mundo. En este contexto, actualmente la Sociedad

Americana de Ensayos y Materiales (ASTM) emplea otro tipo de AS (ASTM C 33) para realizar pruebas de compresión de mortero (ASTM C 109), la cual podría ser potencialmente utilizada para sustituir la AS europea en la norma EN 196-10. No obstante, dicha AS difiere en características granulométricas con respecto a la AS de la norma europea. Específicamente, Siong *et al.*, [45] estableció que la AS europea presenta una mayor distribución de tamaño de partícula (entre 0.5 μm a 1.0 mm), mientras que la AS ASTM posee una menor distribución de tamaño de partícula (0.300 μm a 0.425 mm). Además, existen métodos alternativos para la extracción del Cr (VI) en el cemento hidráulico que pueden utilizarse para el control de la producción en fábrica, uno de ellos es el método de extracción en la pasta (UNE-196-10). Este método de extracción, a diferencia del método tipo mortero, emplea únicamente agua y cemento. La preparación de la muestra se caracteriza por ser simple, rápida, con un alto rendimiento de extracción y económica porque no requiere el uso de ninguna AS [39].

1.2.5. Validación de la norma EN 196-10

La práctica de la validación permite demostrar la aptitud y la respuesta de un método analítico para medir una cantidad de analito de forma correcta, además, de entender el comportamiento de éste en el tiempo, para así establecer los límites o las capacidades de desempeño analítico que les den una confianza y validez a los resultados obtenidos por un ente generador de información fisicoquímica. Cabe destacar que es de suma importancia realizar el proceso de validación cuando se van a emplear metodologías que se encuentran fuera del alcance previsto o que han sufrido ampliaciones, adaptaciones y/o modificaciones [56, 57, 58, 59]. El proceso de validación de un método se caracteriza por ser minucioso, y el plan de validación se define principalmente por el analito a medir y el rango de concentración. Por otra parte, los parámetros requeridos para validar un método son designados previos a la validación del método con base al tipo de análisis y el objetivo de su uso, una vez definidos los mismos deben ser comprobados en las condiciones de trabajo del laboratorio [42]. Para efectos del presente estudio los parámetros de desempeño que serán evaluados para la validación son: linealidad, límite de detección (LD) límite de cuantificación (LC), ámbito de trabajo, precisión, y estimación de la incertidumbre.

El método de análisis contempla dos tratamientos (oxidativo (O) y no oxidativo (NO)), de tal manera; con el objetivo de eliminar la presencia de interferencias reductoras, se evaluarán los parámetros descritos anteriormente para ambos tratamientos.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

Determinar de forma metrológica el contenido de cromo hexavalente soluble en cemento hidráulico comercializado en Costa Rica, empleando el método colorimétrico UV-Vis con distintas técnicas de extracción, validación del método analítico y evaluación del presupuesto de incertidumbre.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Realizar la validación del método UNE-EN-196 y evaluación del presupuesto de incertidumbre para la cuantificación de Cr (VI) soluble en agua de cemento hidráulico.
- Estudiar el contenido de Cr (VI) soluble en agua de cemento hidráulico extraído con la técnica de mortero, utilizando dos tipos arenas y el método alternativo pasta.
- Cuantificar el contenido de Cr (VI) soluble en agua de cemento hidráulico de uso general comercializado en Costa Rica.

CAPITULO II: METODOLOGÍA

2.1. Reactivos y disoluciones de calibración

Los reactivos químicos utilizados fueron de calidad grado reactivo y no fueron sometidos a una purificación adicional previa a su uso durante los análisis químicos. Todas las muestras y las disoluciones calibradoras se prepararon con agua ultrapura desionizada con una resistividad $\geq 18.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ y una cantidad de COT de $\leq 10 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Las disoluciones calibradoras de Cr (VI) fueron preparadas gravimétricamente a partir del material de referencia (MRC 136e) de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), certificado por el NIST [46]. Dicha preparación contempló la preparación de disoluciones en un ámbito de concentraciones de (0.2 a 1.0) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ de Cr (VI). Adicionalmente, se prepararon blancos analíticos para el ajuste instrumental del espectrofotómetro, acorde con la norma europea UNE-EN-196-10 [39]. Para el desarrollo del método no oxidado se empleó ácido clorhídrico (HCl) $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ para acidificar las disoluciones calibradoras y las muestras, y así, favorecer la generación del complejo colorimétrico para el análisis. Por otra parte, para el tratamiento oxidativo se utilizó como agente oxidante el peroxodisulfato de potasio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), marca Riedel-De Haën y ácido ortofosfórico al 85 % fracción en masa, marca Riedel-De Haën, para generar el medio ácido en el método oxidativo requerido para la obtención de la coloración púrpura deseada. En los procesos de preparación de mortero con el método normalizado EN 196-10 [39], se utilizó arena estandarizada de sílice (AS) tipo CEN, EN 196-1, certificada ISO 679:2009, producida por Societe Nouvelle du Littoral (Francia). Para los procesos de preparación de mortero modificado de la EN 196-10, se empleó la arena estandarizada de sílice (AS) ASTM C-109 acorde con los requerimientos de la ASTM C 778 [47] marca, producida en Ottawa por Gilson Company, Inc.

2.2. Equipos e instrumentos

El agua se purificó con un sistema de destilación marca Barnstead, Mega-Pure® System, modelo MP-6. Seguidamente, para la desionización del agua destilada se utilizó un sistema desionizador marca Millipore, Milli Q, modelo Element A 10. Este sistema contó con cartuchos de intercambio iónico marca Millipore, modelo Ultrapure Ion-Ex™ y un cartucho de purificación Q-Gard®. Las disoluciones calibradoras de Cr (VI) y las muestras fueron preparadas por dilución gravimétrica en una balanza analítica marca Mettler Toledo, modelo XPE205. Las balanzas analíticas se encontraban calibradas y bajo control metrológico en el momento de realizar el estudio para tener la mayor confianza metodológica.

Adicionalmente, durante todos los procesos de almacenamiento y lectura de las muestras como de los patrones, se realizó la medición de las condiciones ambientales (temperatura y porcentaje de humedad relativa) con el equipo marca Thomas Scientific, modelo 1474-A70, previamente calibrado. El muestreo en los sacos de cemento hidráulico comercial se llevó a cabo, empleando un tubo para muestreo de cemento empacado marca ADATEC, modelo 62-L0001, que cumple con las especificaciones de la norma ASTM C 183 [48]. La homogenización de las muestras de cemento se realizó, utilizando una batidora de concreto, marca Rodisa con motor eléctrico que cumple con las especificaciones de la norma ASTM C94 [49].

La Figura 1 muestra una imagen del tubo ranurado para el muestreo de cemento. La preparación de los morteros se realizó con una amasadora de dos velocidades marca Gilson, modelo MA-52X acorde con lo especificado en el método UNE-EN-196-10 [40]. La Figura 2 muestra las especificaciones técnicas de este tipo de amasadoras según lo detallado por la norma europea EN 196-1 [41]. Las mediciones de pH de las muestras luego del proceso de filtración se llevaron a cabo con un medidor de pH previamente calibrado, marca Metrohm, modelo 781, con un electrodo único de vidrio marca Metrohm. Lo anterior, para verificar que tanto las disoluciones calibratoras como las muestras por analizar cumplieran con el valor de pH requerido para la formación del complejo colorimétrico. La filtración de las muestras se llevó a cabo en un sistema de filtración al vacío con filtros de membrana, Millipore Isopore de Policarbonato, Tipo: Plano, con un tamaño de poro de 3.0 μm como se puede apreciar en la Figura 3. Seguidamente, el calentamiento de la muestra durante el procedimiento oxidativo se realizó en una plantilla de calentamiento, marca Cole Parmer, Serie 51450-72, lo anterior para garantizar un calentamiento uniforme.

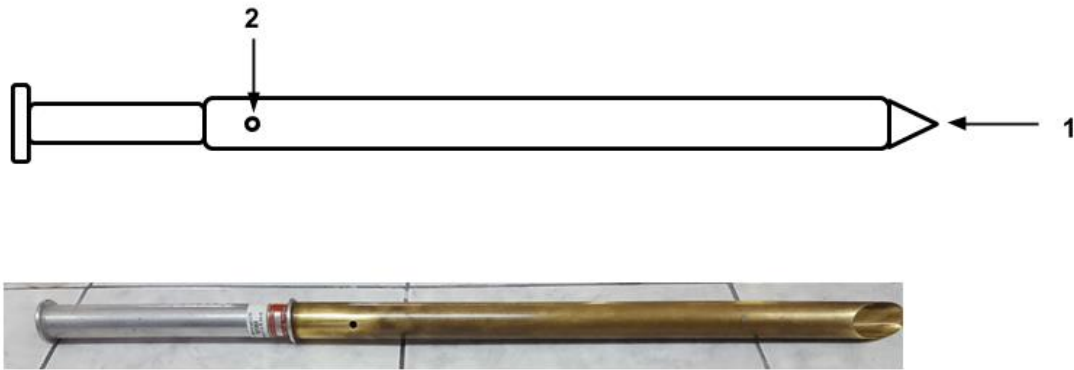


Figura 1. Tubo para muestreo de cemento empacado. 1- Introducción de la muestra, 2- Orificio para salida de aire.

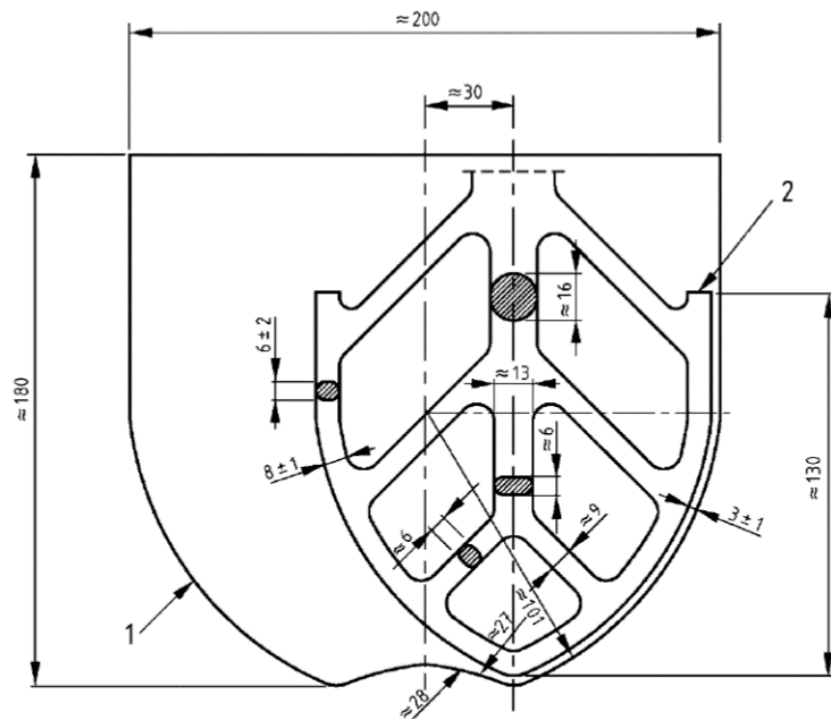


Figura 2. Especificaciones dimensionales del recipiente y pala amasadora de la batidora para elaboración de morteros [41]. 1: Recipiente, 2: Palanca. Las dimensiones y las tolerancias en la figura son en milímetros (mm).

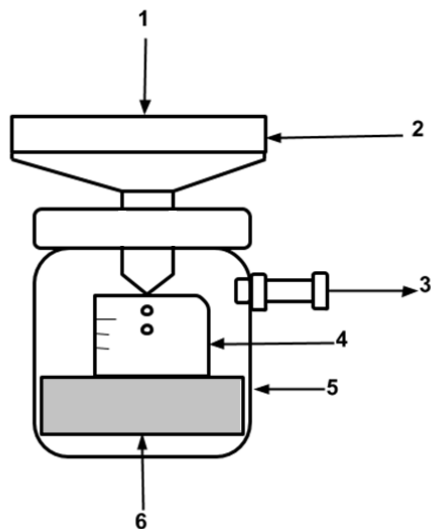


Figura 3. Sistema de filtración al vacío para análisis de Cr (VI). 1-Mortero, 2-Embudo de filtración, 3-Sistema de vacío, 4-Vaso de precipitados pequeño, 5-Matraz para el filtrado, 6-Arena.

Finalmente, las mediciones espectrofotométricas se llevaron a cabo en un espectrofotómetro UV-Vis, marca Perkin Elmer, modelo Lambda 950. Las disoluciones calibradoras y las muestras fueron colocadas en cubetas de vidrio cuadradas con dimensiones de (10 x 10) mm y con un camino óptico de 10 mm. En la Tabla 1 se describen los parámetros instrumentales y las condiciones de operación del espectrofotómetro UV-Vis en la determinación del Cr (VI).

Tabla 1. Parámetros instrumentales y condiciones de funcionamiento del espectrofotómetro UV-Vis

Parámetros instrumentales y condiciones de operación	
Lámpara	Deuterio y Tungsteno
UV-Vis ancho de ranura	2 nm
Ganancia del fotomultiplicador	30
Respuesta del multiplicador	0.2 s
Longitud de onda	540 nm
Trayectoria óptica	10 mm

2.3. Preparación y muestras de cementos utilizadas en el estudio

Para la presente investigación, se planteó un procedimiento investigativo muy robusto que permitiera alcanzar los objetivos planteados. Todas las etapas involucradas en la investigación se ejemplifican en el diagrama de proceso de la Figura 4. El proceso incluye desde la validación y la cuantificación del Cr (VI) hasta el análisis de datos respectivo.

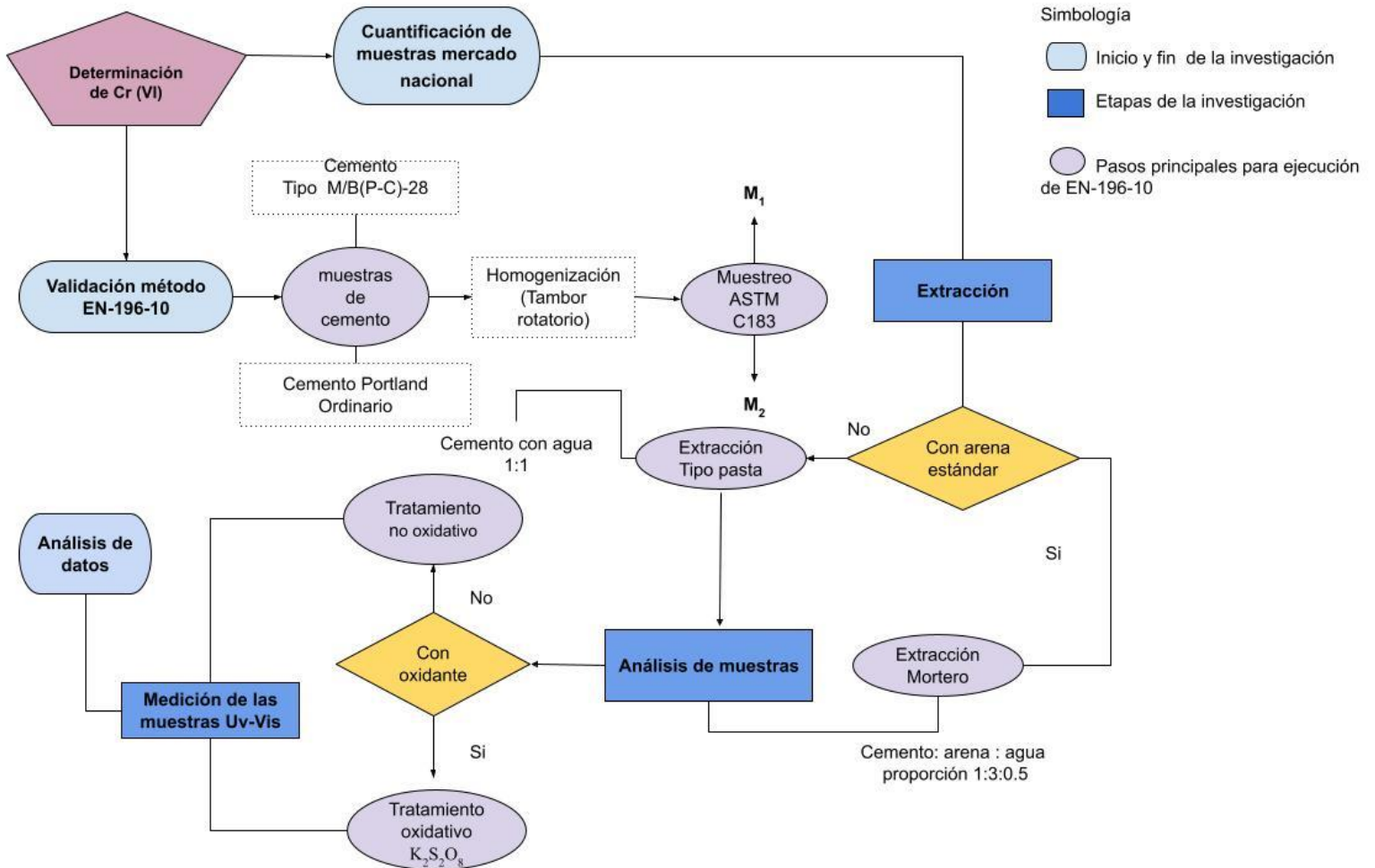


Figura 4. Diagrama de proceso de la metodología de Determinación de Cr (VI) soluble en agua de cemento.

2.3.1 Preparación de las muestras de cemento para la validación del método UNE-EN 196-10

Para la etapa de validación se produjeron dos lotes de cemento a partir de muestras independientes de cementos comerciales producidos en Costa Rica y clasificados como Tipo Mixto Modificado (Tipo MM/B(P-C)-28) y

Tipo I (CPO, Cemento Portland Ordinario), acorde con las especificaciones descritas en las normas RTCR 479:2015 y INTE 06-11-15:2015 [21, 22]. Cada muestra se homogenizó de forma independiente durante 2 h con una batidora de tambor giratorio. Los cementos se codificaron como M_1 y M_2 , obteniendo un total de 85 y 35 submuestras de 1 500 g, respectivamente. Seguidamente, se tomó cada submuestra con un tubo muestreador para cemento empacado (Figura 1) el cual cumplía con las especificaciones de la norma ASTM C183 [48], esto para asegurar que cada una de las submuestras fuesen lo suficientemente representativas para continuar con la cuantificación. Las mismas fueron almacenadas en bolsas dobles de HDPE y sellada térmicamente para conservar y evitar la absorción de humedad del medio. Esta situación afectaría los procesos analíticos subsecuentes. Finalmente, para la validación del método se realizó un muestreo aleatorio de las submuestras de los cementos M_1 y M_2 en la cual se seleccionaron 20 submuestras y 16 submuestras de cada cemento, respectivamente.

2.3.2 Muestras de cemento hidráulico comercializado en Costa Rica

Para la determinación del contenido de Cr (VI) en el cemento comercializado en Costa Rica se seleccionaron muestras de cemento hidráulico Tipo Mixto Modificado (MM). Las muestras fueron facilitadas por el Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales (Lanamme-UCR) y consistieron en sacos de 50 kg de cemento que provenían de un ejercicio de verificación de la calidad del cemento distribuido a nivel nacional. Estas muestras representaban a las empresas y las marcas que se encontraban comercializando cemento en el país durante la ejecución de la presente investigación. El muestreo se realizó con base en el procedimiento descrito por la norma nacional de cemento de Costa Rica [22]. Posteriormente, las muestras se almacenaron en recipientes de HPDE, debidamente sellados e identificados para evitar la adsorción de humedad y garantizar la integridad de la muestra. Cada recipiente contenía una muestra de aproximadamente 10 kg de cemento. Cabe destacar que las muestras fueron almacenadas en un cuarto a una temperatura 24 °C y una humedad de 60 %. Seguidamente, a partir de cada muestra, se preparó una submuestra de aproximadamente 3 500 g, utilizando el tubo para muestreo de cemento empacado (Figura 1), de la misma manera como se realizó durante la etapa de validación. Con esta parte del procedimiento seguido se obtuvieron tres submuestras para cada uno de los cementos analizados.

2.4. Extracción sólido-líquido del Cr (VI) soluble en agua de cemento tipo mortero y tipo pasta

A cada muestra de cemento analizada en las etapas de validación del método y de la cuantificación del Cr (VI) en cemento comercial, se le realizó los siguientes procedimientos de extracciones de forma independiente. El primer procedimiento de extracción evaluado fue el descrito en la norma de referencia UNE-EN-196-10, en la cual se emplea arena estandarizada de sílice (AS) tipo CEN EN 196-1 [41]. La preparación del mortero se realizó mediante una mezcla de cemento, AS y agua desionizada en proporción 1:3:0.5, respectivamente. Posteriormente, se ejecutó la mezcla y el amasado mecánico de cada una de las muestras con la amasadora de dos velocidades descrita en la Figura 2, cronometrando el tiempo para que fuese de 2.5 min en total acorde con el procedimiento de amasado detallado en la UNE-EN-196-10 [39].

El segundo procedimiento de extracción del Cr (VI) se realizó bajo las mismas proporciones y condiciones detalladas anteriormente, variando únicamente el tipo de AS. Para esta modificación se utilizó la extracción AS tipo ASTM C-778 [47]. Seguidamente, se realizó una tercera metodología con el método alternativo descrito en la norma UNE-EN-196-10 [39], en la cual se utilizó la metodología denominada extracción en la pasta, que consiste en mezclar el cemento con agua en una proporción 1:1 con agitación magnética durante 15 min. Finalizado cada proceso extracción del Cr (VI) se procedió con la filtración cuantitativa de cada mezcla hasta obtener un volumen mínimo de 10 mL de extracto como líquido remanente. La filtración se realizó con filtros de membrana, Millipore Isopore de Policarbonato, Tipo: Plano, 3.0 μm tamaño de los poros.

2.5. Determinación del contenido de cromo hexavalente soluble en cemento utilizando espectrometría UV-Vis

El filtrado obtenido de cada procedimiento de extracción detallado anteriormente se analizó mediante la metodología oxidativa y no oxidativa como se detalla en el método de referencia [39], dado que se debe cuantificar con ambas metodologías cuando se desconoce la concentración de Cr (VI) presente en el cemento analizado. Para la metodología no oxidativa se ajustó el líquido remanente a un nivel de pH de 2.5 con la disolución 0.04 mol·L⁻¹ de HCl. Luego, se generó el complejo colorimétrico con la difenilcarbazida y se diluyó gravimétricamente a 50 g con agua destilada. Por otra parte, para la metodología oxidativa, a cada filtrado se le agregó peroxodisulfato de potasio como agente oxidante y ácido ortofosfórico 85 % para acidificar el medio que facilita la coloración púrpura del complejo, seguidamente se calentó cada disolución a 280 °C durante 45 min como se detalla en la UNE-EN-196-10 [39]. Finalizada la oxidación, se generó el complejo colorimétrico con la difenilcarbazida y cada disolución se diluyó gravimétricamente a 50 g con agua destilada.

Para el caso del filtrado de la extracción tipo pasta se analizó de la misma manera que la metodología no oxidativa como se indica en el método de referencia UNE-EN 196-10 [39]. Por otra parte, para el análisis de las muestras comercializadas en Costa Rica, las muestras se extrajeron con la metodología tipo pasta y la metodología oxidativa con ambas AS, como se indicó anteriormente. Luego de 15 min de haber generado el complejo colorimétrico, se procedió a cuantificar el contenido de Cr (VI) soluble por medio de UV-Vis. Los

parámetros instrumentales y las condiciones de operación del espectrofotómetro UV-Vis utilizado se encuentran descritos en la Tabla 1.

2.6. Caracterización de la composición química de las arenas estandarizadas de sílice

La caracterización de la composición química de las AS empleadas se realizó mediante un análisis de fluorescencia de rayos X (XRF, por sus siglas en inglés). Para tal efecto, se midió una masa de 2 g de las AS CEN y ASTM C-778, a cada una se le adicionó como agente aglutinante una mezcla de tetraborato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$): 66.67 %, metaborato de litio (LiBO_2): 32.83 % y bromuro de litio (LiBr): 0.50 %, con el propósito de preparar una perla de aproximadamente 3.3 cm. Lo anterior basado en el método detallado en la ISO/DIS 29581-2 [48]. Seguidamente, el análisis se llevó a cabo a una temperatura de 1 100 °C con un espectrómetro de XRF marca Thermo ARL 9800 XRF/XRD.

2.7. Validación de la norma EN 196-10

El proceso de validación en la presente investigación constó de dos etapas, la primera consistió en la validación del método espectrofotométrico mediante la técnica UV-Vis. Dado el enfoque metrológico empleado se debía asegurar que el equipo y las condiciones experimentales eran las adecuadas para garantizar la calidad de los resultados. La validación en matriz acuosa se realizó con un material de referencia (MRC 136e) de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), certificado por el NIST. A partir de este material se prepararon tres curvas de calibración en un ámbito de concentración de (0.2 a 1.0) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cr (VI) con 5 patrones para los tratamientos O y NO en tres días distintos a las cuales se les realizó la generación de color y se realizó la medición de absorbancia. Cabe destacar que a cada una de las curvas de calibración se le determinó su ecuación de regresión, coeficiente de Pearson y análisis de residuales. Por otra parte, las pruebas estadísticas que se aplicaron en cada uno de los parámetros se detallan en la Tabla 2, con base en las mediciones espectrofotométricas se procedió a evaluar los siguientes parámetros de desempeño.

Linealidad

La linealidad se estimó mediante la prueba estadística de Bartlett para comprobar la normalidad, homocedasticidad e independencia de la regresión. El valor de T se calculó acorde con la literatura [47,48]. Para su evaluación se debía cumplir que $T < \chi^2$, con un 95 % de confianza para considerar que las varianzas en las diversas curvas de calibración sean de tipo homocedástico. Además, con esta prueba se definió el uso del modelo estadístico para el cálculo de la regresión lineal de mínimos cuadrados ordinarios (OLS, por sus siglas en inglés). Seguidamente, la linealidad y el ajuste de los modelos de regresión lineal se confirmó con el cálculo del coeficiente de Pearson en cada una de las regresiones ($r > 0.9995$) [49]. Para este parámetro de validación se evaluó la sensibilidad (análisis de pendientes) mediante una prueba t de Student, adicionalmente se realizó una prueba F para evaluar la igualdad de varianzas de las pendientes obtenidas en cada tratamiento.

Límite de detección (LD), Límite de Cuantificación (LC) e Intervalo de trabajo

La literatura cita una serie de enfoques para estimar el LD y el LC [61], sin embargo, en el presente estudio se utilizó el cálculo basado en la desviación estándar de las señales y la pendiente de la curva de calibración. Seguidamente, el ámbito de trabajo del método se estableció con el LC determinado y la disolución calibradora de mayor concentración en la curva de calibración.

Precisión

Se evaluó la precisión de la técnica espectroquímica para la cuantificación de Cr (VI), utilizando disoluciones acuosas fortificadas. En este contexto, se evaluó la repetibilidad (s) y la repetibilidad intermedia (sI), como un coeficiente de variación, utilizando los resultados de la medición de disoluciones acuosas fortificadas, cuya concentración fue de aproximadamente $0.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cr (VI). Las cuales se analizaron por triplicado en tres días diferentes y, utilizando los tratamientos O y NO. Se utilizó esta concentración dado que corresponde al punto medio de la curva de calibración. Los valores de repetibilidad se aceptaron al ser menores al compáralos con el modelo de Horwitz y parámetro Horrat obtenido para cada uno de los casos acorde a la literatura [53,54].

Exactitud

Esta evaluación se expresó cuantitativamente en términos de recuperación a partir de tres series disoluciones control preparadas en tres días distintos con el MRC 136 e. Se calculó la relación entre la concentración media determinada experimentalmente y la concentración teórica equivalente.

Una vez que validó la técnica espectrofotométrica en la matriz acuosa, la segunda etapa se enfocó en realizar la evaluación de las técnicas de extracción tipo mortero con diferentes AS como se detalla en el apartado 2.4. Propiamente para la extracción se evaluó el parámetro de precisión (S_r) que se encuentra la norma UNE-196-10, la misma la define como una desviación típica de repetibilidad. Cuando se van a comparar los resultados de las determinaciones O y NO, los resultados se deben considerar equivalentes si no difieren más de dos veces la desviación típica de repetibilidad, todo lo anterior para los resultados obtenidos al extraer las muestras con la AS tipo CEN y ASTM C 778 [38].

La norma indica que el valor de repetibilidad debe ser 0.000 015 % en masa. Cabe destacar que dada la complejidad de la matriz el parámetro de exactitud para la extracción queda fuera del alcance previsto dado que no se cuenta con MRC's en la matriz de cemento. Sin embargo; para efectos de aseguramiento de la validez de los resultados siempre que se analizó Cr (VI) se leía una disolución acuosa enriquecida Cr (VI).

Tabla 2. Pruebas estadísticas utilizadas en el análisis de resultados

Identificación	Estadístico	Contraste
Prueba de Bartlett	$T = \frac{(N - k) \cdot \ln s_p^2 - \sum_{i=1}^k (N_i - 1) \cdot \ln s_i^2}{1 + \left(\frac{1}{3 \cdot (k - 1)}\right) \cdot \left(\sum_{i=1}^k \frac{1}{N_i - 1} - \frac{1}{N - k}\right)}$	T < χ^2 , con un 95 %
Coefficiente de Pearson	$r = \frac{Q_{xy}}{\sqrt{Q_{xx} \cdot Q_{yy}}}$	r > 0.999 5
LD	$B_y + 3,3 \cdot s_{y/x}$	Debe ser menor a la concentración del patrón 1 de la curva de calibración
LC	$B_y + 10 \cdot s_{y/x}$	Debe ser menor a la concentración del patrón 1 de la curva de calibración.

Incertidumbre de medida de Cr (VI) en cemento

La estimación de la incertidumbre se basará en el modelo $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ que representa físicamente las cantidades involucradas en el proceso de medición. La Ec. 1 describe el modelo establecido para la cuantificación espectroquímica de Cr (VI) en cemento para ambos tratamientos (O y NO) y también para el método de pasta.

$$\gamma_{Cr(IV)} = \frac{\gamma_{\bar{x}_0} \cdot m_{(H_2O)adicionada} \cdot m_{(H_2O)tomada} \cdot rep}{m_{(H_2O)filtrada} \cdot m_{(muestra)}} \quad \text{Ec.1}$$

Donde $\gamma_{\bar{x}_0}$ es la concentración promedio de Cr (VI) predicha por la regresión lineal, $m_{(H_2O)adicionada}$ masa de agua adicionada inicialmente en el proceso de extracción, $m_{(H_2O)tomada}$ masa de agua utilizada en la extracción de la muestra, $m_{(H_2O)filtrada}$ masa de extracto de la muestra analizada, $m_{(muestra)}$ masa de cemento de la muestra analizada, y rep es un factor de repetibilidad incorporado al modelo para contemplar las componentes de incertidumbre aleatorias (tipo A). Este valor de rep es el cociente de la desviación del conjunto de datos entre el promedio de estos, multiplicado por la raíz del número de datos. Seguidamente, se procederá a identificar cada una de las fuentes de incertidumbres que influyen en la medición [55, 56].

Por último, la combinación de las fuentes de incertidumbre se llevará a cabo mediante el método de Kragten, que consiste en una aproximación numérica fundamentado en las fórmulas generales de la ley de propagación de la incertidumbre de la misma manera que la GUM, mediante el cálculo de las desviaciones típicas, sin violar la condición de independencia mutua. En comparación con el método tradicional de la GUM, el método de Kragten se caracteriza por ser rápido y simple, ya que únicamente necesita los valores de las magnitudes de entrada y sus incertidumbres típicas [57].

2.8. Procesamiento de datos y análisis estadístico

El procesamiento de los datos y el análisis estadístico se ejecutó mediante hojas de cálculo desarrolladas en el programa Microsoft[®] Excel[®]. Seguidamente, la evaluación de los modelos de regresiones lineal por mínimos cuadrados ordinarios (OLS) se realizó, empleando la prueba de Bartlett [50], el coeficiente de Pearson [51], y el análisis gráfico de los residuales. Dichos modelos fueron desarrollados con los algoritmos y los lineamientos descritos por la IUPAC [52]. Finalmente, el análisis gráfico de los resultados obtenidos se hizo con la plataforma RStudio como entorno de desarrollo integrado para el lenguaje de programación R (versión 3.5.3) [53]. Específicamente, se utilizaron los paquetes ggplot2 [54] y Lattice [55].

CAPITULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Validación del método analítico

En el presente estudio se realizó un ejercicio de validación para determinar los parámetros de desempeño que no se especifican en la norma UNE-EN-196-10 y así, tener una mejor descripción de las capacidades del método. Los parámetros de desempeño son de suma importancia para entender con mayor profundidad la capacidad analítica del método para cuantificar Cr (VI) soluble en muestras comerciales de cementos hidráulicos en Costa Rica. Específicamente, se evaluaron los siguientes parámetros: linealidad, ámbito de trabajo, LD, LC y precisión para el método UV-Vis en matriz acuosa. Por otra parte, para el caso de la robustez, se realizaron estudios sobre el impacto que podría ocasionar la utilización de otro tipo de arena estandarizada en los procesos de extracción del método. A continuación, se describe la respectiva discusión de la Tabla 3, es importante mencionar que la misma detalla el valor máximo obtenido para cada uno de los parámetros a partir de las tres regresiones evaluadas para cada tratamiento y para el caso de la sensibilidad analítica y linealidad se muestra el promedio de estas a partir de los datos de cada una de las regresiones se presenta en el Anexo 1.3.

Tabla 3. Resultados obtenidos en la validación de la técnica analítica para el análisis de Cr (VI) soluble en cemento por la técnica de espectrofotometría UV-Vis

Parámetros de Desempeño	Pretratamiento		Norma Europea UNE-EN-196-10
	Oxidativo	No oxidativo	
Intervalo de Trabajo (mg·kg ⁻¹)	0.003 9 a 1.000		0.1 a 1.5
Sensibilidad analítica (kg·mg ⁻¹)	0.732 9	0.725 4	N.E.
Linealidad (Coeficiente de Pearson, r)	0.999 9	1.000	N.E.
LD (mg·kg ⁻¹)	0.001 3	0.001 3	N.E.
LC (mg·kg ⁻¹)	0.003 9	0.003 9	N.E.
Recuperación (%)	100.26	100.98	N.E.

NE: No especificado ni establecido por UNE-EN-196-10.

3.1.1. Linealidad y sensibilidad analítica

Para el caso de la linealidad del método, era importante confirmar si existía una relación lineal entre la absorbancia generada por el complejo Cr (VI)-difenilcarbazida y las concentraciones de Cr (VI) establecidas en el ámbito de trabajo definido. Con el objetivo de corroborar lo anterior, se realizaron tres pruebas estadísticas. En primera instancia se evaluó la homocedasticidad de la varianza de las mediciones de absorbancia obtenidas para cada tipo de tratamiento incluidos en el método UNE-196-10 :O: método oxidativo y NO: método no oxidativo a diferentes concentraciones de las curvas de calibración efectuadas. Lo anterior, se realizó con la prueba de Bartlett [60, 61], en donde para tal efecto, se estimaron los valores de T en un ámbito de concentración de la curva de calibración de (0.2 a 1.0) mg·kg⁻¹ de Cr (VI). En ambos casos, los resultados (TO y TNO) fueron $T < \chi^2$, para un nivel de confianza del 95 %. Por lo tanto, con el resultado obtenido, el comportamiento de las varianzas en las diversas curvas de calibración realizadas fue de tipo homocedástico, con lo que se confirma

que no existe dependencia de la varianza con la concentración de Cr (VI) establecidas en el ámbito de trabajo definido, a como se detalla en la Tabla 3.

Seguidamente, la Figura 5 muestra gráficamente que la linealidad del método se mantiene constante e invariable, independientemente del tratamiento O u NO empleado para las tres curvas de calibración obtenidas en la validación de la técnica analítica. Por otra parte, el análisis gráfico de los residuales (Figura 6) permitió identificar que el modelo de regresión lineal de OLS era el adecuado por la distribución aleatoria para ambos tratamientos analizados. Se pudo apreciar que cada uno de los puntos de calibración de la regresión lineal presentó errores residuales con una distribución aleatoria alrededor de la variable independiente, lo cual es lo esperado para este tipo de análisis estadístico para cada una de las regresiones generadas cada día. Esta aleatoriedad se correlaciona con la tendencia lineal de las regresiones y, los pequeños valores en los residuales obtenidos reflejan la elevada precisión del método [63].

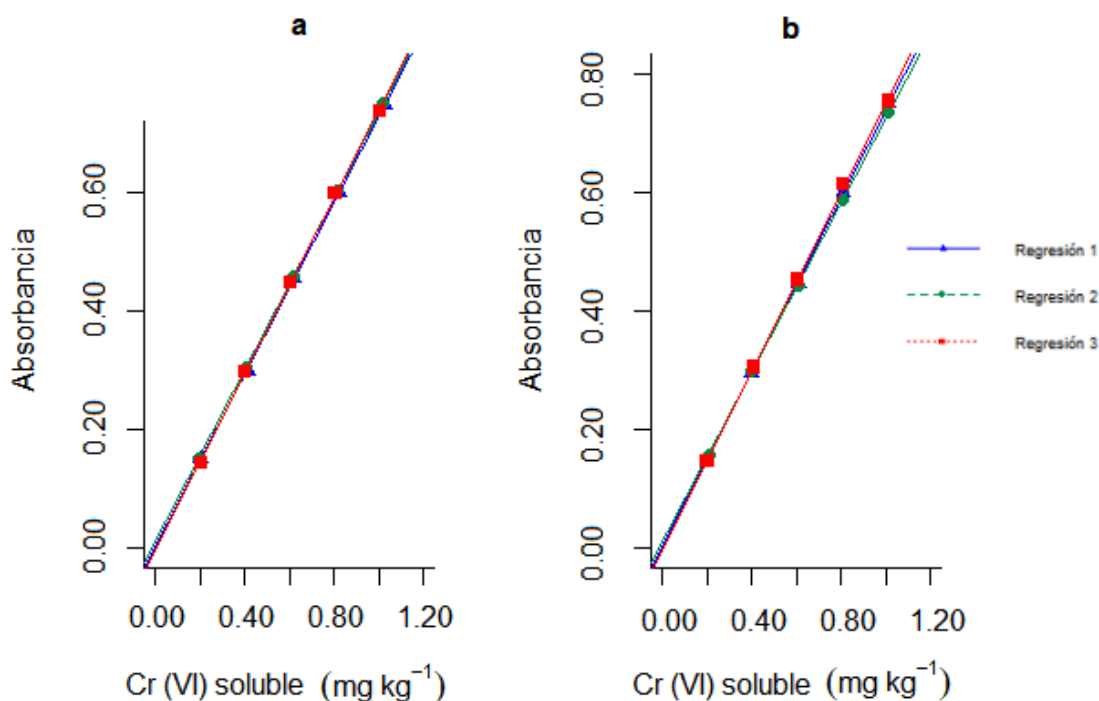


Figura 5 (a) Regresión lineal obtenida en diferentes días de análisis de Cr (VI) soluble para el tratamiento NO.
(b) Regresiones lineales obtenidas en diferentes días de análisis de Cr (VI) soluble para tratamiento O.

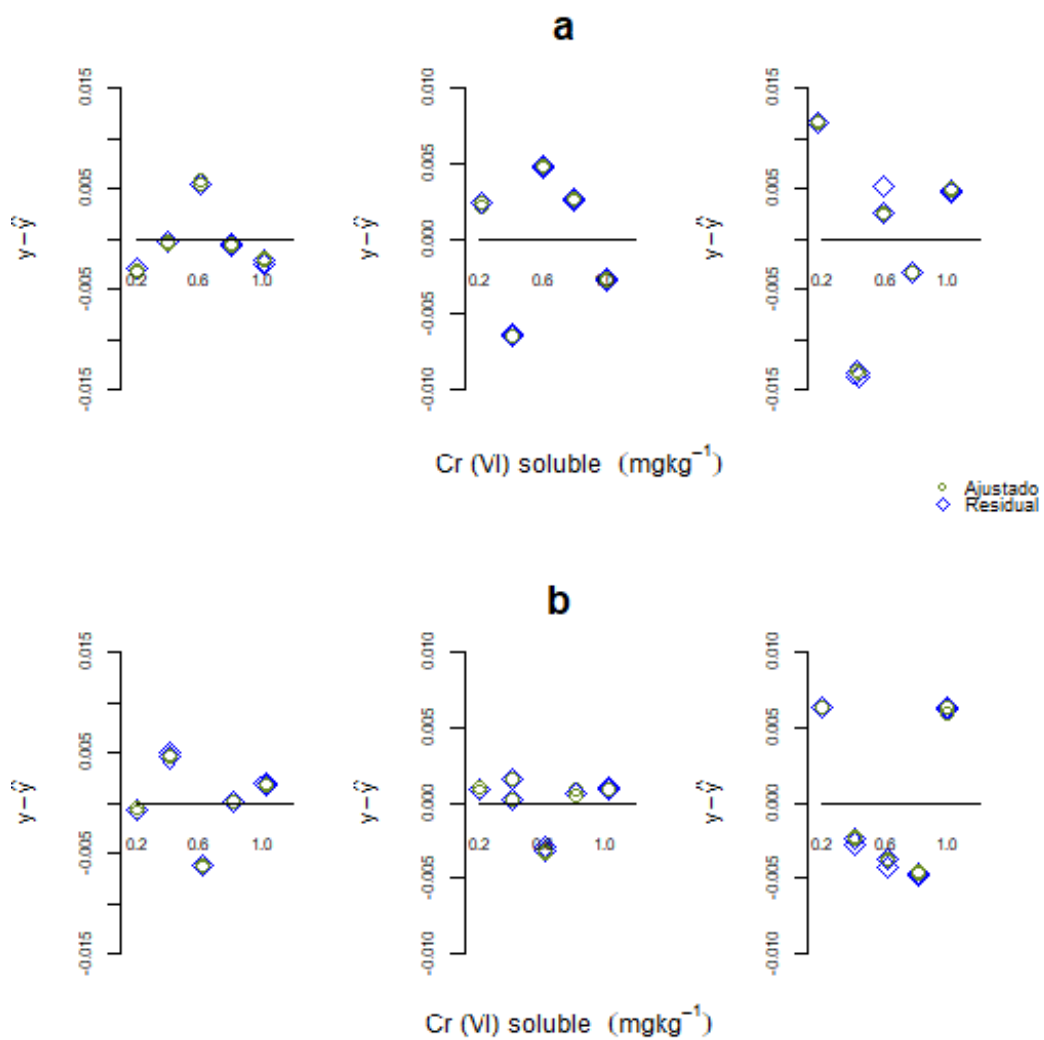


Figura 6. (a) Gráficos de residuos obtenidos en la regresión lineal por OLS para O para la cuantificación de Cr (VI) soluble. (b) Gráficos de Residuos obtenidos para NO para la cuantificación de Cr (VI) soluble.

Adicionalmente, se obtuvo un $r > 0.999$ correspondiente al coeficiente de Pearson en cada una de las regresiones lineales generadas, por lo tanto, se confirma la alta linealidad del método, así como el excelente ajuste del modelo de regresión lineal de mínimos cuadrados ordinario, como se mencionó anteriormente. Otro aspecto relevante para tomar en cuenta fue la evaluación de la sensibilidad analítica (A) del método. En la Figura 5 y en la Tabla 2 se observa que las sensibilidades (las pendientes) de las tres curvas de calibración preparadas en tres días diferentes para cada uno de los tratamientos (O u NO), son estadísticamente iguales dado que presentaron un valor del estadístico de t de Student de $t < t_9$, con un nivel de confianza del 95 %. De tal manera, el método es capaz de diferenciar a las pequeñas variaciones de la concentración del analito en la matriz cemento, con una alta confiabilidad sin importar el tratamiento empleado [61].

En el anexo 1.3 se muestran los valores de pendiente, intercepto y coeficiente para cada una de las regresiones lineales empleadas. Se empleó una prueba F con el objetivo de comprobar la igualdad de las varianzas de las sensibilidades (A) independientemente días, el resultado de la misma fue ($F_{prueba} < F_{crit}$). Por lo tanto, las sensibilidades no presentaron diferencia significativa, con un nivel de confianza del 95 %. Todo lo anterior, permite comprobar que la sensibilidad de la técnica analítica en la matriz acuosa no se ve influenciada por el tipo de tratamiento empleado en la mezcla de cemento para el análisis de Cr (IV) (O y NO), o por el tiempo en que se realiza el análisis

3.1.2. Límite de detección (LD), Límite de Cuantificación (LC) e Intervalo de trabajo

Para la matriz de cemento, el LD obtenido para la concentración de Cr (VI) fue de $0.0013 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ y el LC fue de $0.0039 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Como se aprecia en la Tabla 4, el método validado presenta una mejor capacidad de detección con respecto a otros estudios realizados para la cuantificación de Cr (VI) en matrices menos complejas como lo es en una fase acuosa, con excepción de la metodología realizada por Bartlett *et al.*, [67].

Tabla 4. Comparación de los métodos para la determinación de Cr (VI) en diferentes tipos de matriz.

Método	Matriz	LD (mg·kg ⁻¹)	LC (mg·kg ⁻¹)	Referencia
Espectrofotométrica	Agua	0.030 0	0.090 9*	[64]
Espectrofotométrica	Agua	0.003 9	0.011 8*	[65]
Espectrofotométrica	Agua	0.023 0	0.069 7*	[66]
Espectrofotométrica - DPC	Cemento	0.001 0	0.003 0*	[67]
Espectrofotométrica -VB	Cemento	0.050 0	0.151 5*	[67]
Espectrofotométrica	Cemento	0.001 3	0.003 9	Presente estudio

DPC: difenilcarbazida, VB: Azul de variamina, * Valores calculados a partir de LD, usando la siguiente conversión: LC = 3.03 · LD

El análisis realizado por Bartlett *et al.*, [67] muestra una estimación de LD y de LC menor al obtenido en el presente estudio para la misma matriz. Esta leve diferencia se puede atribuir tanto al uso del reactivo químico difenilcarbazida (DPC) como agente derivatizante, y al uso de la metodología de sistemas de detección con microfluidos. Para el caso específico de la matriz de cemento, como el descrito por Sharma & Sharma [66], se detallan valores de LD semejantes a los obtenidos en el presente estudio. Al comparar los resultados de LD y de LC obtenidos por la metodología realizada en Costa Rica, con los valores alcanzados por otras metodologías y matrices para la cuantificación de Cr (VI), se confirma la alta capacidad de detección y, por consiguiente, de cuantificación del Cr (VI) que posee el método en la matriz de cemento, a pesar de la complejidad de la matriz que se presenta con el tratamiento de la muestra. Finalmente, el ámbito de trabajo del método para la cuantificación de Cr (VI) soluble fue establecido según el punto de calibración inferior correspondiente al LC y el punto superior, que se refiere a la disolución calibradora de mayor concentración. De tal manera, el método presentó un mejor desempeño analítico en un ámbito de trabajo entre 0.003 9 mg·kg⁻¹ a 1.000 mg·kg⁻¹, lo cual demuestra que es posible cuantificar concentraciones de Cr (VI) de forma metrológica en un intervalo de trabajo más extenso al establecido por el método de referencia (Tabla 4).

3.1.3. Evaluación de la precisión del método UV-Vis

En primera instancia se procedió a evaluar la precisión de la técnica espectroquímica para la cuantificación de Cr (VI), para lo cual se utilizaron disoluciones acuosas fortificadas, las cuales no se ven afectadas por posibles efectos de la matriz de cemento y, por lo tanto, permite evaluar el desempeño de la técnica espectroquímica. En este contexto, se evaluó la s y s_l con base en los resultados de la medición de disoluciones acuosas fortificadas con una concentración de $(0.620 0 \pm 0.001 3)$ mg·kg⁻¹ Cr (VI), las cuales corresponden al tercer punto de la curva de calibración generada para el estudio de la linealidad. Para el tratamiento O se obtuvo un valor de

$s = 0.72 \%$ y $s_I = 1.51 \%$. En el caso del tratamiento con NO, el s y el s_I fueron de 0.72% y de 1.31% , respectivamente. Se puede detallar una ligera disminución del s_I en el tratamiento con NO dado que este procedimiento no involucra el calentamiento de las disoluciones, como es el caso del tratamiento O. El calentamiento de las disoluciones podría generar pérdidas de la disolución por evaporación y por eso, una mayor variabilidad de los datos con respecto al s_I .

Cabe destacar que se presentó un aumento del s_I en ambos tratamientos, lo cual confirma que hay un incremento de la dispersión de los datos cuando se toman medidas en días diferentes. A pesar de lo anterior, los valores de s y s_I se consideran aceptables cuando se comparan con los datos obtenidos mediante el modelo de Horwitz [69], que sugiere un valor de 2.15% . Esta magnitud representa un valor mayor a los resultados cuantificados para la determinación de las concentraciones de Cr (VI) en las muestras. Además, de la complejidad del tratamiento oxidativo ya mencionado y a los errores aleatorios que el procedimiento pueda tener [67, 68, 69]. Por otra parte, al comparar los valores intermedios de repetibilidad obtenidos con el parámetro HorRat, se obtuvo un valor menor a 2, por lo que se demuestra que la medición espectroquímica de Cr (VI) tiene valores aceptables de precisión intermedia [70].

3.1.4. Exactitud del método UV-Vis

La exactitud en términos de recuperación obtenida para el tratamiento oxidativo y el tratamiento no oxidativo en matriz acuosa generaron valores promedio de 100.26% y 100.98% , respectivamente. Se realizó una evaluación estadística de estas recuperaciones promedio (R_{promedio}) de las tres curvas de calibración generadas mediante una prueba t de Student, con una hipótesis nula H_0 : $R_{\text{promedio}} = 100 \%$. Para ambos tratamientos con un 99% de confianza $t < t_9$; de tal manera se acepta la hipótesis nula y en promedio la recuperación de las disoluciones control fue de 100% .

3.1.5. Evaluación de la precisión de los procedimientos de extracción

Adicionalmente, se evaluó la precisión del método de extracción en matriz de cemento acorde con la norma UNE-196-10 [39], para los tratamientos O y NO con AS tipo CEN y la norma ASTM C 778. Para el estudio se utilizaron dos lotes de cemento con diferente concentración de Cr (VI), el M_1 (0.72 ± 0.12) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ y el M_2 (2.01 ± 0.21) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Como se observa en la Tabla 5, se obtuvo un S_r inferior al establecido en la Norma Europea UNE-EN-196-10 para ambos cementos (M_1 y M_2), incluso si se utilizan tratamientos con O u NO o si se emplean diferentes AS. Este comportamiento también se observó en la precisión del método alternativo de pasta. Es importante destacar que para la concentración establecida en el alcance del método de referencia (cemento M_2) se obtuvo valores de S_r iguales independientemente del AS y el tratamiento (O y NO) utilizado.

Sin embargo, para el caso del cemento M_1 , la considerable disminución de la concentración de Cr (VI) en las muestras de cemento hace que la repetibilidad (S_r) sea menos consistente cuando se utilizan AS (CEN y ASTM

C 778) y diferentes tratamientos (O y NO). Todo lo anterior, influye de manera significativa en el presupuesto de incertidumbre de la medición. Por último, cabe señalar que el método con mejor S_r es el método "pasta", y puede deberse a que el método de extracción es más sencillo dado que no involucra a ningún tipo de AS en la mezcla.

Tabla 5. Valores de repetibilidad (S_r) obtenidos según el tipo de tratamientos y AS utilizados en la extracción de Cr (VI) soluble.

AS	Tratamiento	S_r^*	
		M ₁ (mg kg ⁻¹)	M ₂ (mg kg ⁻¹)
CEN		0.15	0.26
ASTM	O	0.09	0.25
UNE-EN-196-10		0.30	0.30
CEN		0.14	0.09
ASTM	NO	0.11	0.09
UNE-EN-196-10		0.15	0.15
Pasta	-	0.10	0.11

* La repetibilidad (s_r) se informa como una desviación estándar expresada en unidades de mg kg⁻¹. Para comparar los valores reportados en esta tabla con las unidades establecidas en la Norma UNE 196-10 se deben multiplicar los valores por un factor de 1×10^{-4} , obteniendo unidades de % (m / m).

3.1.1. Incertidumbre de medida de Cr (VI) en cemento

El cálculo de la incertidumbre de medición para el valor promedio de Cr (VI) de los cementos M₁ y M₂ se muestran en los anexos 1 y 2. Las bajas concentraciones de cemento M₁ comprometen la cuantificación del método cuando se analizan muestras de cemento por debajo de la concentración de la primera disolución de calibración, donde los intervalos de confianza del modelo OLS son más amplios. Lo anterior, incrementa la contribución a la incertidumbre por la regresión lineal (~ 63 %), de tal manera se consideran menos precisos. Por el contrario, las muestras del cemento M₂ absorbieron una señal similar a la disolución del tercer calibrador, donde los límites de confianza tienden a ser más estrechos. Esto significa que, para concentraciones relativamente altas el aporte de la incertidumbre por la regresión se minimiza y la contribución de la incertidumbre por la repetibilidad se incrementa, por lo tanto, se puede afirmar que predomina el componente aleatorio [63, 74]. Cabe destacar que, las fuentes gravimétricas de incertidumbre no aportan significativamente en el presupuesto de incertidumbre, reduciendo así la incertidumbre final de la medida, como se observa con detalle en los anexos 1.1 y 1.2. Con base en lo expuesto anteriormente se puede afirmar que la concentración de Cr (VI) presente en la muestra y el tratamiento (O y NO) utilizado influye de manera directa en las incertidumbres expandidas obtenidas en la medición de los cementos M₁ y M₂ como se detalla en la Tabla 6.

En términos generales, cuando la concentración de Cr (VI) está por debajo de una concentración aproximada de $0.8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, independientemente del tipo de AS que se emplee con el tratamiento NO, se reporta incertidumbres expandidas significativamente grandes, con valores entre (40 a 50) %. Por lo tanto, el método no presenta una inadecuada aptitud a concentraciones fuera del alcance para el que fue previsto. Caso contrario cuando la concentración de Cr (IV) es superior a los $2.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, la incertidumbre disminuye drásticamente, con valores entre un (3 a 4) %. Este efecto se observa en menor proporción para el tratamiento oxidativo. Por último, es importante destacar el mínimo efecto sobre la incertidumbre que tiene el método alternativo de "pasta" debido a la concentración de analito presente en el cemento. Todo lo anterior se observa en detalle en la Tabla 6.

Tabla 6. Concentración de Cr (VI) soluble presente en cemento comercializado en Costa Rica, determinada por diferentes metodologías de extracción.

Tipo de Arena	Tipo de Tratamiento	$\gamma_{Cr(IV)}, \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$			
		Cemento M_1^*	U ($\gamma_{Cr(IV)}$), %	Cemento M_2^*	U ($\gamma_{Cr(IV)}$), %
CEN	O	0.72 ± 0.12	16.6	2.13 ± 0.15	7.0
ASTM		0.47 ± 0.12	25.5	2.18 ± 0.18	8.3
CEN	NO	0.23 ± 0.11	47.8	1.70 ± 0.07	4.1
ASTM		0.31 ± 0.13	41.9	2.03 ± 0.07	3.4
Pasta	-	0.75 ± 0.09	12.0	2.15 ± 0.11	5.1

* ($\bar{x} \pm U$; $k = 2$)

3.2. Mortero de cemento estándar y mortero de cemento modificado

Se evaluó la capacidad de extracción del método mortero al emplear la AS tipo ASTM C-778 para la extracción de Cr (VI) en sustitución de la AS tipo CEN. A este mortero se le denominó mortero de cemento modificado. En la Tabla 6 se muestran los resultados de Cr (VI) para los cementos M_1 y M_2 según el tratamiento de extracción (NO, O y pasta) y el tipo de AS utilizado. Adicionalmente, se detalla que para los dos cementos evaluados se cuantificó una mayor concentración de Cr (VI), independientemente del tipo de AS. Por otra parte, con base en el cálculo de incertidumbre realizado se puede afirmar que el cemento M_1 con el método de extracción con mortero de cemento modificado y el tratamiento con NO difieren estadísticamente de los resultados obtenidos con el método de extracción con mortero de cemento estándar y el tratamiento con O.

A pesar de los procesos realizados para garantizar la homogeneidad de las muestras preparadas, los datos del tratamiento NO para ambos cementos (M_1 y M_2) presentaron una mayor dispersión, como se observa en la

Tabla 5. Lo anterior se puede atribuir a que la determinación del contenido Cr (VI) depende de la distribución del tamaño de grano del material [76]. Además, cabe destacar la complejidad de la matriz de cemento, dado que se le incorporan diversos metales tales como: calcio (Ca), aluminio (Al), hierro (Fe), entre otros durante los procesos involucrados para su producción como son la trituración, la molienda y la clinkerización de las materias primas [77]. Específicamente para el caso del Fe, se ha reportado su posible interferencia en la cuantificación de Cr (VI) mediante la técnica UV-Vis con DPC como agente complejante [77].

Para los cementos M_1 y M_2 con la AS ASTM C-778 se reportó mayor concentración de Cr (VI) en comparación con la CEN. Lo anterior, puede atribuirse a un fenómeno de adsorción dado que el contenido de Cr (VI) proporciona la fuerza motriz necesaria para superar la resistencia de transferencia de masa del adsorbato entre la disolución y la fase sólida [78]. Este fenómeno de adsorción se favorece para el cemento M_1 por su baja contenido de Cr (VI), lo anterior se traduce en una mayor variabilidad e incertidumbre de los resultados respecto a los obtenidos con el cemento M_2 .

Adicionalmente, la subestimación ya mencionada fue más significativa en el lote de mayor concentración (M_2) y puede ser atribuida a que el mortero con AS tipo CEN crea una mezcla con mayor capacidad reductora del Cr (VI). Esta hipótesis se basa en que la AS es el único componente del mortero que difiere entre los métodos de extracción NO. La diferencia de los resultados obtenidos en este caso se puede atribuir a un fenómeno de adsorción asociado con las posibles modificaciones en la superficie de las AS por la presencia de óxidos alcalinos, pH básicos de la disolución de contacto que provoca la protonación de los óxidos [80].

Los resultados de la composición química de las arenas estandarizadas utilizadas se muestran el anexo 1.4. Las arenas presentaron únicamente diferencias en el contenido de óxidos de hierro, aluminio, calcio y potasio. Adicionalmente, la superficie y la morfología de las arenas estandarizadas fueron estudiadas, utilizando microscopía focal (Figura 7). Las micrografías muestran que la AS ASTM C-778 tuvo una geometría más suavizada con bordes menos pronunciados y un área superficial más regular en comparación con la AS CEN. Por lo tanto, las posibles impurezas y las estructuras amorfas del sílice presentes en la AS tipo CEN podrían contribuir con el desarrollo de reacciones de reducción del Cr (VI), como lo describen Oh *et al.* y Gheju [80, 81] cuando hay presencia de Fe (0) o Fe (II) y sílice amorfo. No obstante, es importante destacar que la presente investigación no realizó estudios adicionales para comprobar dicha hipótesis debido al alcance de la investigación, por lo que es necesario realizar investigaciones científicas que permitan tener mayor conocimiento sobre estas posibles reacciones de reducción según el tipo de AS en la arena ASTM C-778.

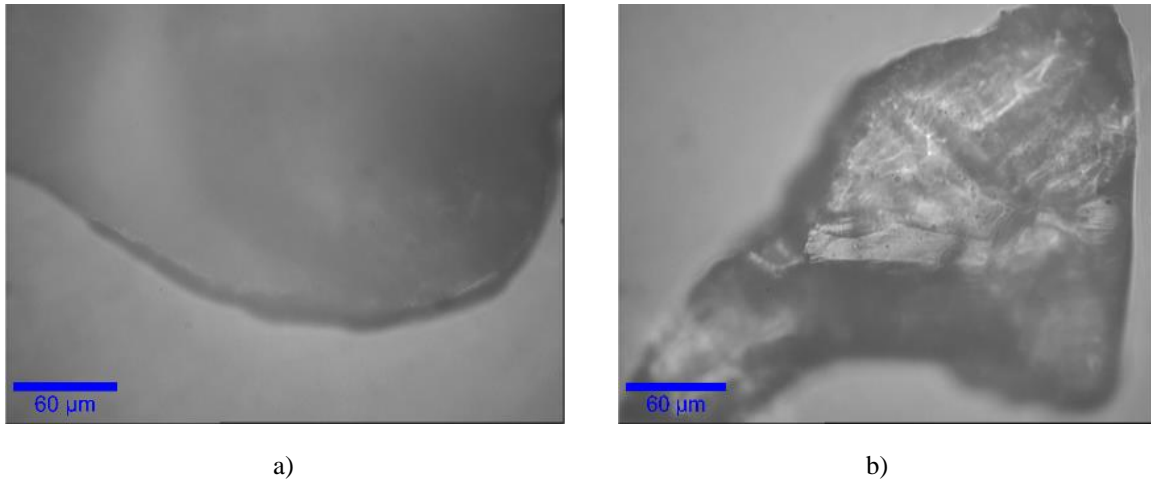


Figura 7. Microscopía focal de las arenas estandarizadas empleadas en las metodologías de extracción tipo mortero empleando un Microscopio RAMAN con AFM ALPHA 300 AR. a) Arena ASTM C-778 b) Arena CEN

La aplicación del tratamiento O del método de referencia UNE-196-10 [39] fue de suma importancia dado que las concentraciones de Cr VI, en ambos lotes (M_1 y M_2), fueron más altas con el tratamiento O con respecto al tratamiento NO. Por lo tanto, se demostró su capacidad para eliminar la presencia de interferencias reductoras. De tal manera, la implementación y la validación de ambos tratamientos (O y NO) es crucial para la identificación de muestras que hayan sido modificadas con la adición de estos agentes reductores.

3.3. Método de extracción de pasta

Uno de los resultados más relevantes obtenidos en el presente estudio proviene de la aplicación de la alternativa “extracción en pasta” para la cuantificación de Cr (VI) en cementos M_1 y M_2 . Específicamente, este método se caracteriza por su simplicidad y su economía, dado que no requiere la adición de AS. Por lo tanto, como no hay adición de AS en el proceso de extracción, la prueba no es susceptible de interferencia por la interacción del Cr (VI) con este material, como se mencionó anteriormente.

En este estudio es posible comparar de forma confiable los resultados obtenidos en cada uno de los morteros de cemento (CEN & ASTM), según los tratamientos (O y NO), debido a que se incluye el estudio de la estimación de la incertidumbre de medida y las fuentes de incertidumbre de cada método. De esta forma, es posible afirmar que para ambos cementos analizados no hubo diferencia significativa con un 95 % de confianza entre el contenido de Cr (VI) obtenido con el método de mortero de cemento estándar con tratamiento O en comparación con el método de pasta alternativa, como se muestra en Tabla 6. Únicamente se ha empleado este método

alternativo en Eslovaquia y se ha reportado concentraciones de $2.46 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ los cuales superan la concentración máxima permitida por la directiva española [59].

Adicionalmente, con base en los resultados obtenidos se puede afirmar que es posible utilizar el método alternativo de pasta para cuantificar el contenido de Cr (VI) en cementos de tipo modificado mixto con evidencia metrológica. Sin embargo, es importante resaltar que el método de extracción de pasta tiene limitaciones analíticas que deben ser controladas mediante un programa que asegure la validez y la confiabilidad de los resultados. Una posible aplicación de este método de pasta podría ser controlar el contenido de Cr (VI) durante el proceso de fabricación del cemento o como herramienta de calidad para los mecanismos de inspección y verificación que permitan su uso, ya que la presencia de agentes reductores fácilmente podría provocar una subestimación del Cr (VI) en cementos [78].

Finalmente, este método pasta podría ser utilizado en desarrollos metrológicos como la caracterización de muestras (ítems) para su uso en ensayos de aptitud, comparaciones inter laboratorios y producción de materiales de referencia dado su gran potencial analítico con el objetivo de mejorar la confianza y seguridad de las mediciones de los trabajadores expuestos al Cr (VI) en el cemento.

3.4. Determinación del contenido de Cr (VI) en cementos comercializados en Costa Rica

La presente investigación brinda por primera vez datos confiables de la cuantificación del contenido de Cr (VI) en cementos comercializados en Costa Rica. Para ello, se analizaron siete muestras de cemento Tipo Mixto Modificado (MM) con tratamiento O, empleando ambas AS y con la extracción tipo pasta. Se eligió este cemento debido a que es el producto más utilizado para desarrollar proyectos constructivos, los cuales se caracterizan por una operación no automatizada, de tal modo que existe un mayor riesgo de sufrir lesiones dérmicas por la exposición al Cr (VI) [12, 13, 14]. En la Tabla 7 se resume el contenido promedio de Cr (VI) soluble de las muestras analizadas, en donde se dio una variación de la concentración de Cr (VI), con un intervalo entre $(0.70 \text{ a } 1.30) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Un aspecto de gran relevancia es que las tres técnicas de extracción empleadas reportan concentraciones similares. En particular cabe destacar una alta similitud entre las concentraciones de Cr (VI), y sus respectivas incertidumbres, del método mortero modificado empleando el tratamiento O y la extracción tipo pasta. Para este ámbito de concentración y el enfoque metrológico de estimación de la incertidumbre de medida se puede concluir que los resultados de los tres métodos de extracción fueron estadísticamente comparables como se observa la Figura 8.

Tabla 7. Concentración de Cr (VI) soluble presente en el cemento comercializado en Costa Rica, determinada mediante diferentes metodologías de extracción ($x \pm U$ expandida).

Código de muestra	Concentración Cr (VI) ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) ¹		
	CEN oxidado	ASTM oxidado	Pasta
A	0.95 ± 0.15	1.10 ± 0.26	1.00 ± 0.11
B	0.79 ± 0.11	0.76 ± 0.21	0.86 ± 0.11
C	1.300 ± 0.088	1.30 ± 0.13	1.300 ± 0.083
D	0.770 ± 0.087	0.70 ± 0.13	0.890 ± 0.070
E	0.79 ± 0.20	0.72 ± 0.11	0.950 ± 0.068
F	< LD ²	< LD ²	< LD ²
G	< LD ²	< LD ²	< LD ²

¹ Factor de cobertura ($k = 2$), ² LD = $0.0013 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

El contenido de Cr (VI) soluble en los cementos puede deberse a la composición química de las materias primas, así como de las prácticas de producción que se realizan a nivel industrial, que generarían un impacto directo en el producto final [83]. En particular, la literatura cita que el clínker es una de las principales fuentes de Cr (VI) como consecuencia del proceso oxidativo del cromo elemental presente en las materias primas a temperaturas que oscilan entre (1400 y 1500) °C. Específicamente, el cromo a diferencia de otros metales pesados como el plomo y el mercurio, no se volatiliza y se incorpora al clínker por su alto punto de fusión y alta estabilidad a altas temperaturas. Por otra parte, otras fuentes de Cr (VI) que pueden haber influido en los resultados obtenidos son el proceso de molienda con piezas o accesorios de acero que sufren desgaste y el co-procesamiento utilizado para minimizar los costos durante el proceso de clinkerización, ya que el rozamiento de piezas metálicas hace que se puedan generar material particulado fino que se adhiere e incorpora al cemento que se está procesando [9, 83].

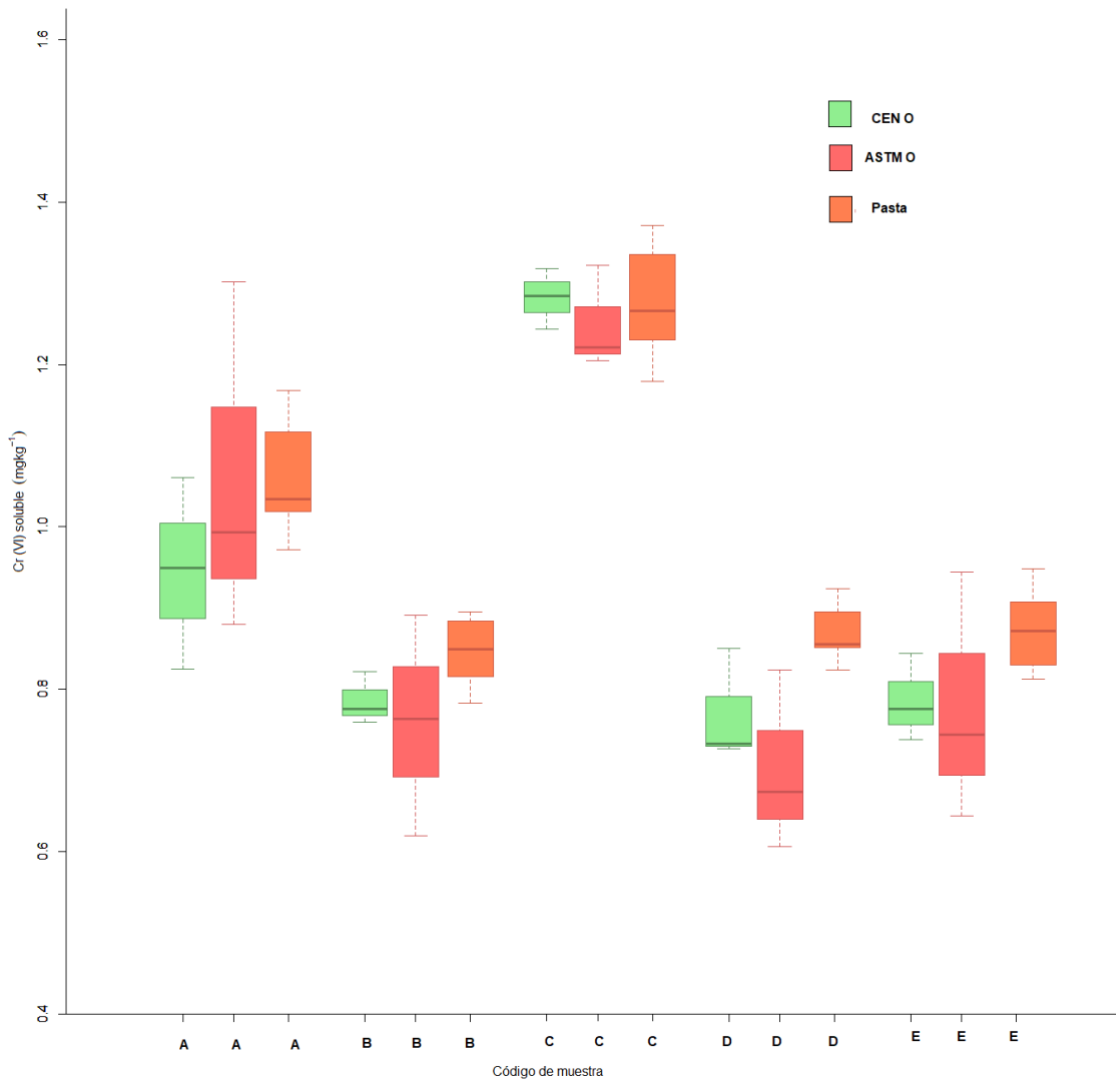


Figura 8. Contenido de Cr (VI) soluble presente en el cemento comercializado en Costa Rica. Los diagramas de cajas muestran la distribución de valores obtenidos en las mediciones. La coloración indica el tipo de extracción empleada.

La concentración máxima obtenida de Cr (VI) está significativamente por debajo en comparación con las concentraciones máximas en cementos reportadas en otros países, como los cementos australianos, suecos y españoles dado que no todos cumplen la normativa en comparación a los cementos que se comercializan en Costa Rica, donde se puede asegurar que a pesar de las diferencias en las concentraciones reportadas, todas las muestras cumplen con la normativa vigente y minimizan los riesgos de dermatitis y complicaciones de salud asociadas con la exposición al Cr (VI) es decir, ninguna muestra del cemento comercializado en Costa Rica excede los 2 mg·kg⁻¹ [18]. [84, 85, 86]. Lo anterior, se puede atribuir a que estas investigaciones emplearon cementos tipo Portland, los cuales se caracterizan por contener entre (95 y 100) % de clínker. Este tipo de cemento es homólogo con el cemento Tipo I, acorde con la a normativa costarricense [21]. En contraste, los cementos analizados en la presente investigación fueron del Tipo MM, cuya composición de clínker no supera el 79 %, como observa en la Tabla 8.

Tabla 8. Clasificación de cementos según la normativa técnica y nacional de Costa Rica

Código de muestra	Tipo de Cemento	Composición, % ¹		
		Clínker	Escoria/Humo de sílice/Puzolana/ Caliza	Componentes minoritarios adicionales
A	MM/B (P-C)	65 a 79	21 a 35	0 a 5
C				
B	MM/C (P-C)	45 a 64	36 a 55	0 a 5
D				
E				
F	MM/A E-C)	80 a 94	06 a 20	0 a 5
G				

¹ Basada en la norma INTE 06-11-15: 2015.

La concentración de Cr (VI) estimada para las muestras A y C es más alta que la presente en las muestras B, D y E, lo cual es consistente con la influencia directa del contenido de clínker en la concentración de Cr (VI) cuantificada. Es importante resaltar que, de los siete cementos hidráulicos evaluados, las muestras F y G presentaron concentraciones inferiores al LD de la técnica analítica (0.001 3 mg·kg⁻¹). Esta situación se presentó a pesar de ser un cemento tipo MM / A cuya composición de clínker se encuentra entre (80 a 94) % [21]. Por lo cual se concluye que estas muestras podrían haber tenido un agente reductor que minimizara el contenido de Cr (VI) soluble. La eficacia de los agentes reductores empelados en el proceso productivo no depende únicamente de su potencial de reducción estándar, sino también de variables tales como: la cinética de reacción, la termodinámica y el pH [82]. Varios estudios han informado del uso de minerales de hierro, así como del uso actual de compuestos de azufre como sustancias reductoras de Cr (VI) [82, 87, 88, 89, 90]. Magistri y Padovani

(2005) establecieron que el sulfuro de hierro (II) (FeS) logra hasta un 100 % de reducción y el tiosulfuro un 80 % con un pH ácido. Cabe destacar que a pesar de haber empleado el tratamiento O para contrarrestar los posibles agentes reductores las condiciones ácidas en las cuales se realiza el mismo, se pudo haber potencializado y el contenido de Cr (VI) de las muestras F y G se hubiese minimizado hasta tal punto que no se cuantificó mediante el método analítico validado [82].

Adicionalmente, las muestras F y G son del cemento tipo MM / A (EC) en el cual se ha observado en otras investigaciones [91] que si se obtiene un alto contenido de Cr (VI) ($9.29 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) y se agrega un 0.3 % de tiosulfato como agente reductor, el contenido residual de Cr (VI) obtenido es aproximadamente $0.002 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Por lo tanto, si las muestras F y G tuvieran una mayor concentración de agente reductor, su contenido de Cr (VI) podría ser menor que el LC del método validado, lo que lo hace completamente consistente con los resultados obtenidos. Por otro lado, niveles tan bajos de Cr (VI) son extremadamente inusuales, porque las materias primas y el proceso de fabricación del cemento siempre contribuirán con un contenido de Cr (VI) de alrededor de ($6 \text{ a } 14 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) [87], reforzando la hipótesis que este cemento fue modificado con algún tipo de agente reductor diferente a los agentes en donde el método con el tratamiento con O es capaz de eliminar.

CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La presente investigación demuestra que el contenido de cromo hexavalente soluble en cemento hidráulico puede ser determinado de forma metrológica empleando la técnica de espectrometría (UV-Vis) mediante la 1,5-difenilcarbazida, dado su simplicidad y confiabilidad.

Los resultados obtenidos durante la validación del método demuestran que la técnica de espectrometría (UV-Vis) puede ser utilizada para la cuantificación del contenido de Cr (VI) en cemento hidráulico del tipo Mixto Modificado con un enfoque metrológico acorde con los requisitos analíticos establecidos.

Los coeficientes de Pearson obtenidos en las curvas de calibración indicaron que los tratamientos presentaron una bondad de ajuste adecuada con el modelo de regresión lineal. Además, la homocedasticidad en las varianzas de los puntos de calibración, para ambos métodos O y NO a través de la prueba Bartlett demostró que el modelo matemático de calibración más adecuado fue el de mínimos cuadrados ordinarios (OLS). También, se demostró que la linealidad y la sensibilidad del método no son afectados por el tipo de tratamiento empleado (O y NO).

Las incertidumbres expandidas promedio con un factor de cobertura 2 para el contenido promedio de Cr (VI) fue de aproximadamente 28.8 % y 6.5 % para el lote M₁ y M₂, respectivamente. Además, para el rango de aplicación del método, repetibilidad fue la componente con mayor aporte en la estimación de la incertidumbre de medida.

Al comparar los resultados obtenidos con los diferentes métodos de extracción se evidenció que es posible emplear la AS ASTM C778 en sustitución de la CEN cuando se utiliza tratamiento O, debido a que el contenido de Cr (VI) soluble extraído y cuantificado para ambos métodos de extracción fueron estadísticamente comparables.

Los resultados de concentración de Cr (VI) obtenidos con la arena tipo CEN con tratamiento O tuvieron un valor de $(0.72 \pm 0.12) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ y con el método de extracción de "Pasta" $(0.75 \pm 0.09) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, lo cual demostró que ambos métodos de extracción fueron estadísticamente comparables. Por consiguiente, es posible usar el método alternativo de pasta para cuantificar con forma confiable el contenido de Cr (VI) presente en cementos de tipo MM sin presencia de agentes reductores que afecten al método.

Los cementos comercializados en Costa Rica presentaron una concentración promedio de Cr (VI) soluble en agua de cemento entre (0.70 ± 0.13) y $(1.300 \pm 0.083) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

La cuantificación de Cr (VI) en los cementos hidráulicos de Costa Rica mostraron estar por debajo de los límites establecidos por RTCR 479:2015 ($\leq 2.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cr (VI)), por lo que se puede asegurar debido a su medición metrológica que los cementos evaluados en este estudio cumplen con RTCR 479:2015.

Se recomienda generar nuevos proyectos de investigación dirigidos al uso del método pasta para la caracterización de muestras (ítems) y su posible uso en ensayos de aptitud, comparaciones inter laboratorios o producción de materiales de referencia, dado la simplicidad de la técnica de extracción y economía en recursos al no requerir AS.

Se recomienda extender el presente estudio a otros tipos de cemento como, por ejemplo: Modificado con Caliza (Tipo MC), Modificado con Escoria de Alto Horno (Tipo ME) entre otros; con el objetivo de comparar de forma más amplia el desempeño de la AS ASTM C778 en sustitución de la CEN, así como el uso del método alternativo.

Se recomienda realizar estudios en temas relacionados con la presencia de agentes reductores durante el proceso productivo y así determinar las limitaciones del método de ensayo.

CAPITULO V LISTA DE REFERENCIAS

[1] Saha, R., Nandi, R., & Saha, B. (2011). *Sources and toxicity of hexavalent chromium* *J. Coord. Chem*, 64(10), 1782–1806.

[2] Alvarado, A; Blanco, R., & Mora, E. (2002). *El cromo como elemento esencial en los humanos*. *Revista Costarricense de Ciencias Médicas*, 55-68. http://www.scielo.sa.cr/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0253-29482002000100006&lng=en&tlng=es.

[3] Lewicki, S., Zdanowski, R., Krzyżowska, M., Lewicka, A., Dębski, B., Niemcewicz, M, Goniewicz, M. (2014). *The role of Chromium III in the organism and its possible use in diabetes and obesity treatment*. *Ann Agric Environ Med*, 21(2), 331-335. <https://doi.org/10.5604/1232-1966.1108599>

[4] Medeiros M.G., Rodrigues A.S, Batoréu M.C., Laires A., Rueff J., Zhitkovich A. (2003). *Elevated levels of DNA-protein crosslinks and micronuclei in peripheral lymphocytes of tannery workers exposed to trivalent chromium*. *Mutagenesis*, 18(1), 19–24. <https://doi.org/10.1093/mutage/18.1.19>

[5] Lawson, P. S., Sterritt, R. M., & Lester, J. N. (1984). *Factors affecting the removal of metals during activated sludge wastewater treatment II. The role of mixed liquor biomass*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol*, 13(4), 391–402. <https://doi.org/10.1007/bf01056254>

[6] J.E. McLean, B.E. Bledsoe. (1992). *Environmental Protection Agency, EPA/540/S-92/018:1-20*.

[7] VDZ “Umweltdaten der deutschen Zementindustrie”- Update. (Verein Deutscher Zementwerke e.V. <https://www.vdz-online.de/en/knowledge-base/publications/environmental-data-of-the-german-cement-industry-2019>

[8] Achternbosch, M.; Bräutigam, K.R.; Hartlieb, N.; Kupsch, C.; Richers, U.; Stemmermann, P.; Gleis, M. (2003). *Heavy metals in cement and concrete resulting from the co-incineration of wastes in cement kilns with regard to the legitimacy of waste utilisation* *Institut für Technikfolgenabschätzung und Systemanalyse (ITAS)*. <https://doi.org/10.5445/IR/270055717>

- [9] Baidya, R., Ghosh, S. K., & Parlikar, U. V. (2016). *Co-processing of Industrial Waste in Cement Kiln – A Robust System for Material and Energy Recovery*. *Procedia Environ. Sci.*, 31, 309–317. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.041>
- [10] Tchounwou P.B., Yedjou C.G., Patlolla A.K., Sutton D.J. (2012) *Heavy Metal Toxicity and the Environment*. In: Luch A. (eds) *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology. Experientia Supplementum, vol 101*. Springer, Basel. https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- [11] Salnikow, K., & Zhitkovich, A. (2008). *Genetic and Epigenetic Mechanisms in Metal Carcinogenesis and Cocarcinogenesis: Nickel, Arsenic, and Chromium* *Chem Res Toxicol*, 21(1), 28–44. <https://doi.org/10.1021/tx700198a>
- [12] Proctor, D. M., Suh, M., Mittal, L., Hirsch, S., Valdes Salgado, R., Bartlett, C., Crump, K. (2015). *Inhalation cancer risk assessment of hexavalent chromium based on updated mortality for Painesville chromate production workers*. *J Expo Sci Env Epid y*, 26(2), 224–231. <https://doi.org/10.1038/jes.2015.77>
- [13] Deng, Y., Wang, M., Tian, T., Lin, S., Xu, P., Zhou, L., Dai, Z. (2019). *The Effect of Hexavalent Chromium on the Incidence and Mortality of Human Cancers: A Meta-Analysis Based on Published Epidemiological Cohort Studies*. *Front. Onco*, 9. <https://doi.org/10.3389/fonc.2019.00024>
- [14] Zhang, X.-H., Zhang, X., Wang, X.C., Jin, L.F., Yang, Z.P., Jiang, C.X., Zhu, Y.M. (2011). *Chronic occupational exposure to hexavalent chromium causes DNA damage in electroplating workers*. *BMC Public Health*, 11(1). <https://doi.org/10.1186/1471-2458-11-224>
- [15] Duffus, John. (2002). *Effect of Cr (VI) Exposure on Sperm Quality*. *Ann Occup Hyg*. 46. 269-70. <https://doi.org/10.1093/annhyg/mef041>
- [16] Pizent, A., Tariba, B., & Živković, T. (2012). *Reproductive Toxicity of Metals in Men*. *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*, 63(Supplement-1). <https://doi.org/10.2478/10004-1254-63-2012-2151>

- [17] Buters, J., and Biedermann, T. (2017). *Chromium (VI) Contact Dermatitis: Getting Closer to Understanding the Underlying Mechanisms of Toxicity and Sensitization!* *J. Invest. Dermatol*, 137(2), 274–277. <https://doi.org/10.1016/j.jid.2016.11.015>.
- [18] Directiva 2003/53/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 18 de junio de 2003. Limitación de la comercialización y el uso de determinadas sustancias y preparados peligrosos (nonilfenol, etoxilatos de nonilfenol y cemento)
- [19] Venegas Padilla, J., Calderon Jiménez, B., Sibaja Brenes, J. P., Salazar Delgado, J., & Rodríguez Castro, E. (2017). *Content of heavy metals and chemical composition of the hydraulic cement marketed in Costa Rica. Ingeniería*, 27(1), 75-95. <http://dx.doi.org/10.15517/jte.v27i1.26894>
- [20] Calderon-Jiménez, B., Padilla-Venegas, J., Sibaja-Brenes, J. P., Salazar-Delgado, J., & Castro, E. R. (2016). *Determinación del contenido de plomo, cromo y mercurio total a nivel traza en matriz de cemento mediante las técnicas analíticas de FAAS, GFAAS y CVAAS: Validación del método de ensayo. Métodos y materiales*, 6(1), 18-34. <https://revistas.ucr.ac.cr/index.php/materiales/article/view/29700>
- [21] Decreto Ejecutivo N° 39414-MEICS-S, Reglamento Técnico RTCR 479:2015 Materiales de Construcción, Cementos Hidráulicos, publicado en La Gaceta No. 1 del 04 de enero de 2016 y sus reformas.
- [22] Instituto de Normas Técnicas de Costa Rica (INTECO), Norma INTE 06-11-15:2015; Construcción. Cemento hidráulico Especificaciones y Requisitos, editorial INTECO: Costa Rica, 2015; pp 10, 18-21.
- [23] Decreto N° 32253 El Presidente de la República y el Ministerio de Economía, Industria y Comercio (MEIC), RTCR 383:2004 Cementos Hidráulicos. Especificaciones, Costa Rica, 2004, pp 6.
- [24] Wyantuti, S., Ishmayana, S., & Hartati, Y. W. (2015). *Voltammetric Determination of Cr (VI) Using Gold Nanoparticles-modified Glassy Carbon Electrode. Procedia Chem*, 16, 15–23. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2015.12.010>

- [25] Stojanović, Z., Koudelkova, Z., Sedlackova, E., Hynek, D., Richtera, L., & Adam, V. (2018). *Determination of chromium (VI) by anodic stripping voltammetry using a silver-plated glassy carbon electrode. Anal. Methods, 10(24), 2917–2923* <https://doi.org/10.1039/c8ay01047a>
- [26] Potgieter-Vermaak, Sanja & Panichev, Nikolay & Potgieter, J.H. & Panicheva, S. (2003). *Determination of hexavalent chromium in South African cements and cement-related materials with electrothermal atomic absorption spectrometry. Cem Concr Res. 33. 1589-1593.* [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00132-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00132-7)
- [27] B. Yang and Z. Fan, (2012). *Speciation analysis of chromium in natural water samples by electrothermal atomic absorbance spectrometry after separation/preconcentration with nanometer zirconium phosphate, Analyst Chem., 67, 443–447.* <https://doi.org/10.1134/S1061934812050140>
- [28] Li Lin, JinPing Zheng & JiHong Sun. (2014). *Speciation of Chromium in Capsules by Capillary Electrophoresis–Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry, Anal. Lett., 47:14, 2406-2416.* <https://doi.org/10.1080/00032719.2014.908387>
- [29] Onchoke, K. K., Janusa, M. A., & Sasu, S. A. (2015). *Evaluation of the performance of a rural municipal wastewater treatment plant in Nacogdoches, East Texas (USA). Chem Ecol, 31(6), 567–582.* <https://doi.org/10.1080/02757540.2015.1029463>
- [30] Vacchina, V., de la Calle, I., & Séby, F. (2015). *Cr (VI) speciation in foods by HPLC-ICP-MS: investigation of Cr (VI)/food interactions by size exclusion and Cr (VI) determination and stability by ion-exchange on-line separations. Anal. Bioanal. Chem., 407(13), 3831–3839.* <https://doi.org/10.1007/s00216-015-8616-3>
- [31] Drinčić, A., Zuliani, T., Ščančar, J., & Milačič, R. (2018). *Determination of hexavalent Cr in river sediments by speciated isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. Sci. Total Environ., 637-638, 1286–1294.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.112>
- [32] Jabłońska-Czapla, M., Szopa, S., Grygoyć, K., Łyko, A., & Michalski, R. (2014). *Development and validation of HPLC–ICP-MS method for the determination inorganic Cr, As and Sb speciation forms and its*

application for Plawniowice reservoir (Poland) water and bottom sediments variability study. *Talanta*, 120, 475–483. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.11.092>

[33] Guerrero, M. M. L., Alonso, E. V., Pavón, J. M. C., Cordero, M. T. S., & de Torres, A. G. (2012). *On-line preconcentration using chelating and ion-exchange minicolumns for the speciation of chromium(iii) and chromium(vi) and their quantitative determination in natural waters by inductively coupled plasma mass spectrometry*. *J Anal at Spectrom*, 27(4), 682. <https://doi.org/10.1039/c2ja10290k>

[34] Ma, J.; Yuan, D; Byrne, R (2014). “Flow injection analysis of trace chromium (VI) in drinking water with a liquid waveguide capillary cell and spectrophotometric detection”, *Environ. Monit. Assess.*, 186, 367–373. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3381-2>

[35] Rahman, G. M. M., Kingston, H. M. S., Towns, T. G., Vitale, R. J., & Clay, K. R. (2005). *Determination of hexavalent chromium by using speciated isotope-dilution mass spectrometry after microwave speciated extraction of environmental and other solid materials*. *Anal. Bioanal. Chem.*, 382(4), 1111–1120. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-3203-7>

[36] Cascaret, D.; Pérez, R.; Aguilera, I. y Calzado, O. (2010). *Validación interna del método espectrofotométrico por adecuación, para la determinación de cromo (VI) en aguas residuales*. *Revista Cubana de Química*, 3, p. 9-13.

[37] Pflaum, R. T., & Howick, L. C. (1956). *The Chromium-Diphenylcarbazide Reaction I*. *J. Am. Chem. Soc.*, 78(19), 4862–4866. <https://doi.org/10.1021/ja01600a014>

[38] Stancheva, K. A., Bogdanov, B. I., Georgiev, D. P., Hristov, Y. H., Markovska, I. G. (2013). *Spectrophotometric Determination of Hexavalent Chromium Content in Commercial Cement – an Assessment of the Optimal Conditions for the Analysis of Chromium (VI)*. *Eurasian J. Anal. Chem.* 8(1), 10-16.

[39] Comité técnico ASN/CTN 80 Cementos y Cales, *UNE-EN 196-10 Métodos de ensayo de cemento: Parte 10: Determinación del contenido de cromo (IV) soluble en agua en cemento*, editorial Asociación Española de Normalización y Certificación (ASNOR): España, 2008; pp 1-40.

- [40] INTE/ISO/IEC 17025:20017 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración.
- [41] Norma Europea EN 196-1. Métodos de ensayo de cemento Parte 1 Determinación de Resistencias Mecánicas Noviembre, 2005.
- [42] Guide EURACHEM- CITAC Guide: 2000.Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement.
- [43] Chauhan, A., Bharti Mittu, B., Chauhan P (2015) *Analytical Method Development and Validation: A Concise Review. J Anal Bioanal Tech* 6: 233. <https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000233>
- [44] IUPAC Recommendations. Pure & Appl. Chem. 1995, 67: 1699-1723
- [45] Lim, S. K., Tan, C. S., Chen, K. P., Lee, M. L., Lee, W. P. (2013). *Effect of different sand grading on strength properties of cement grout. Construction and Building Materials*, 38, 348–355. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.08.030>
- [46] National Institute of Standards and Technology (2000) Certificate of Analysis, Standard Reference Material 136 e, Oxidimetrix Standard, Mallinckrodt. Inr, St Louis Missorin, 18 April.
- [47] ASTM C 778-13, Standard Specification for Standard Sand, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, USA.
- [48] ASTM C 183/C183M-16 Standard Practice for Sampling and the Amount of Testing of Hydraulic Cement, Copyright ASTM International.
- [49] ASTM C94/C94M -19a Standard Specification for Ready-Mixed Concrete.
- [50] Bartlett Conover, W., Johnson, M. E. & Johnson, M. (1981), ‘A Comparative Study of Tests for Homogeneity of Variances, with Applications to the Outer Continental Shelf Bidding Data’, *Technometrics*, 23(4), 351-361. <https://doi.org/10.2307/1268225>
- [51] Winer, M. D., & Achen, C. H. (1983). *Interpreting and Using Regression. J. Policy Anal. Manag.* 3(1), 152. <https://doi.org/10.2307/3324049>

- [52] IUPAC Recommendations. Pure & Appl. Chem. 1995, 67: 1699-1723
<http://www.cma4ch.org/chemo/ftp/7004x0993.pdf>
- [53] R Core Team. (2019). R: A Language and Environment for Statistical Computing. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing. Obtenido de <https://www.R-project.org/>
- [54] Ggplot2: Wickham, H. (2016). ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis. Package versión 3.2.1 Springer-Verlag New York. <https://ggplot2.tidyverse.org>
- [55] Lattice, Sarkar, D. (2008). Lattice: Multivariate Data Visualization with R. Package version 3.2.1 <http://lmdvr.r-forge.r-project.org>
- [56] INTE/ISO/IEC 17025:20017 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración.
- [57] Guide EURACHEM- CITAC Guide: 2000. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement.
- [58] Chauhan A, harti Mittu B, Chauhan P. (2015). Analytical Method Development and Validation: A Concise Review. J. Anal. Bioanal. Tech. 6: 233. <https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000233>
- [59] Sayago, A., & Asuero, A. G. (2004). Fitting Straight Lines with Replicated Observations by Linear Regression: Part II. Testing for Homogeneity of Variances. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 34(3-4), 133–146. <https://doi.org/10.1080/10408340490888599>
- [60] Danzer, K., & Currie, L. A. (1998). Guidelines for calibration in analytical chemistry. Part I. Fundamentals and single component calibration (IUPAC Recommendations 1998). Pure Appl. Chem, 70(4), 993–1014. <https://doi.org/10.1351/pac199870040993>
- [61] Baralkiewicz, D., Pikošz, B., Belter, M., Marcinkowska, M. (2013). *Speciation analysis of chromium in drinking water samples by ion-pair reversed-phase HPLC–ICP-MS: validation of the analytical method and evaluation of the uncertainty budget. Accreditation Qual. Assur., 18(5), 391–401.* <https://doi.org/10.1007/s00769-013-1002-y>
- [62] Miller, N. J., & Miller, C. J. (2002). Estadística y Quimiometría para Química Analítica, 4ta edición, editorial Prentice Hall: España; pp 44-62, 114, 115-118, 119-121, 123, 125-127, 130-132, 135- 137, 139

- [63] Miller JC, Miller JN York: Ellis Horwood. (1993). *Statistics for analytical chemistry*. Ellis Horwood PTR Prentice Hall Analytical Chemistry Serie.
- [64] Nagaraj, P., Aradhana, N., Shivakumar, A., Shrestha, A. K., & k Gowda, A. (2008). *Spectrophotometric method for the determination of chromium (VI) in water samples*. *Environ. Monit. Assess.*, *157*(1-4), 575–582. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0557-2>
- [65] Lace, A., Ryan, D., Bowkett, M., & Cleary, J. (2019). *Chromium Monitoring in Water by Colorimetry Using Optimised 1,5-Diphenylcarbazide Method*. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, *16*(10), 1803. <https://doi.org/10.3390/ijerph16101803>
- [66] Sharma, R.; Sharma, D.K. (2017). *A new method in estimation of total hexavalent chromium in Portland pozzolan cement*. *Mater. de Construccion*. *67* [326], e116. <https://doi.org/10.3989/mc.2017.03116>
- [67] Bartlett, J. W., & Frost, C. (2008). *Reliability, repeatability and reproducibility: analysis of measurement errors in continuous variables*. *Ultrasound Obstet Gynecol*, *31*(4), 466–475. <https://doi.org/10.1002/uog.5256>
- [68] Almeida, O. P., Marcial, S. P. S., Gouveia, F. P. P., & Carneiro, G. (2016). *Validation of a Chromatographic Analytical Method for Quantification of Benzimidazole Incorporated in Nanostructured Lipid Formulations*. *J Braz Chem Soc*. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160168>
- [69] Horwitz, W. (1982). *Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs*. *Anal. Chem.*, *54*(1), 67–76. <https://doi.org/10.1021/ac00238a002>
- [70] Horwitz, William & Albert, Richard. (2006). *The Horwitz Ratio (HorRat): A Useful Index of Method Performance with Respect to Precision*. *Journal of AOAC International*. *89*. 1095-109. <https://doi.org/10.1093/jaoac/89.4.1095>.
- [71] Meyer, V. R. (2007). *Measurement uncertainty*. *Journal of Chromatography A*, *1158*(1-2), 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.02.082>.
- [72] Guía para la calibración de los instrumentos para pesar de funcionamiento no automático 2009 0. (2009), 0–88

- [73] Calderón J, B., Estimación de la Incertidumbre en Mediciones Químicas: Un Ejemplo Práctico y Simple, Ingeniería, 2013, 23; pp 123-127
- [74] Kümmel, A., Bonate, P. L., Dingemanse, J., & Krause, A. (2018). *Confidence and Prediction Intervals for Pharmacometric Models. CPT: Pharmacometrics & Systems Pharmacology*, 7(6), 360–373. <https://doi.org/10.1002/psp4.12286>
- [75] Caulcutt, R., Boddy, R. (1995), *Statistics for Analytical Chemists*, 1st edition, editorial J. W. Arrowsmith Ltd: Great Britain; pp 60-61, 68.
- [76] Skowroń, Jolanta & Konieczko, Katarzyna. (2016). *Związki chromu(VI) – w przeliczeniu na Cr(VI). Dokumentacja proponowanych dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Principles and Methods of Assessing the Working Environment. 32. 13-120.* <https://doi.org/10.5604/1231868X.1205475>.
- [77] Stec, K. (2017). *Problems of Determining the Content of Cr(VI) in Raw Materials and Materials Containing Chromite Ore. Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 47(6), 469–473. <https://doi.org/10.1080/10408347.2017.1334533>
- [78] Mamlouk, M., & Zaniewski, J. (1998). *Materials for civil and construction engineers.*
- [79] Yadav, S., Srivastava, V., Banerjee, S., Weng, C.-H., & Sharma, Y. C. (2013). *Adsorption characteristics of modified sand for the removal of hexavalent chromium ions from aqueous solutions: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. CATENA*, 100, 120–127. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2012.08.002>
- [80] Oh, Y. J., Song, H., Shin, W. S., Choi, S. J., & Kim, Y.-H. (2007). *Effect of amorphous silica and silica sand on removal of chromium (VI) by zero-valent iron. Chemosphere*, 66(5), 858–865. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.034>
- [81] Gheju, M. (2018). *Progress in Understanding the Mechanism of Cr VI Removal in Fe⁰-Based Filtration Systems. Water*, 10(5), 651. <https://doi.org/10.3390/w10050651>
- [82] Magustri, M; Padovani, D. Chromate reducing agents. Cement Standards OSHA Training Institute (OTI), 2005-10-ICR-OTI-05. October 2005 49-56, Mapei, Spa Italy.

- [83] Taylor, H. F. W. (1997). *Cement Chemistry*, 2nd Edition, Thomas Telford, London, <https://doi.org/10.1680/cc.25929>
- [84] Tandos, R., & Aarts, B. (1993). *Chromium, nickel and cobalt contents of some Australian cements. Contact Derm.*, 28(4), 201–205. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0536.1993.tb03401.x>
- [85] Frías, M., & Sánchez, M. I. (1995). *Determination and quantification of total chromium and water-soluble chromium contents in commercial cements. Cem Concr Res*, 25(2), 433–439. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00029-1](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00029-1)
- [86] Wahlberg, J. E., Lindstedt, G., & Einarsson, O. (1977). *Chromium, cobalt and nickel in Swedish cement, detergents, mould and cutting oils. Berufs-Dermatosen*, 25(6), 220–228.
- [87] Buerge, I. J. & Hug, S. J. (1997). *Kinetics and pH dependence of chromium (VI) reduction by iron (II). Environ. Sci. Technol* 31 (5), 1426–1432. <https://doi.org/10.1021/es960672i>
- [88] Batchelor, B., Schlautman, M., Hwang, I. & Wang, R. (1998) *Kinetics of Chromium (VI) Reduction by Ferrous Iron (No. ANRCP– 1998–13). Amarillo National Resource Center for Plutonium, Amarillo, TX, USA.* <https://doi.org/10.2172/290853>
- [89] Hwang, I., Batchelor, B., Schlautman, M. A. & Wang, R. (2002) *Effects of ferrous iron and molecular oxygen on chromium (VI) redox kinetics in the presence of aquifer solids. J. Hazard. Mater* 92 (2), 143–159. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00006-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00006-7)
- [90] Pettine, M., Barra, I., Campanella, L. & Millero, F. J. (1998). *Effect of metals on the reduction of chromium (VI) with hydrogen sulfide. Water Res* 32 (9), 2807–2813. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00011-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00011-6)
- [91] Martauz, P. (2016). *Fungistatic Properties of Granulated Blastfurnace slag and related slag-containing cements, Ceramics - Silikaty* 60(2), 19–26. <https://doi.org/10.13168/cs.2016.0003>

ANEXO 1

Anexo 1.1 Presupuesto de incertidumbre para la determinación del contenido de Cr (VI) en el cemento hidráulico para M₁, mediante el procedimiento de extracción con mortero NO.

Símbolo	Valor x_i	Unidad de medida	Incertidumbre típica $u(x_i)$	Contribuciones $u_i^2(y)$ $= c_i^2 \cdot u^2(x_i)$	Contribución relativa (%) ¹
$\gamma_{\bar{x}_0}$	0.055 5	mg·kg	0.012 69	0.003 9	85.46
$m_{H_2O \text{ tomada}}$	49.554 9	g	0.000 26	$2.04 \cdot 10^{-12}$	0.00
$m_{H_2O \text{ adicionada}}$	225.22 0	g	0.006 67	$9.08 \cdot 10^{-11}$	0.00
$m_{H_2O \text{ filtrada}}$	5.0379 2	g	0.000 20	$9.40 \cdot 10^{-11}$	0.00
m_{muestra}	450.005	g	0.006 67	$6.89 \cdot 10^{-12}$	0.00
rep	1	mg·kg	0.094 24	0.000 7	14.54
			$\sum [u_i^2(y)]$	0.005	
			$u_c(y)$	0.068	
			$U; k = 2$	0.14	

¹ Contribuciones relativas (%) $\leq 10^{-8}$ fueron consideradas como una contribución de cero por ciento.

Anexo 1.2. Presupuesto de incertidumbre para la determinación del contenido de Cr (VI) en el cemento hidráulico para M2, mediante el procedimiento de extracción con mortero NO.

Símbolo	Valor x_i	Unidad de medida	Incertidumbre típica $u(x_i)$	Contribuciones $u_i^2(y) = c_i^2 \cdot u^2(x_i)$	Contribución relativa (%) ¹
$\gamma_{\bar{x}_0}$	0.426 4	mg·kg	0.002 91	0.000 22	18.45
$m_{H_2O \text{ tomada}}$	52.244 1	g	0.000 26	$1.18 \cdot 10^{-10}$	0.00
$m_{H_2O \text{ adicionada}}$	225.015	g	0.006 67	$4.22 \cdot 10^{-09}$	0.00
$m_{H_2O \text{ filtrada}}$	5.086 9	g	0.000 20	$7.78 \cdot 10^{-09}$	0.00
m_{muestra}	450.001	g	0.006 67	$1.05 \cdot 10^{-09}$	0.00
rep	1	mg·kg	0.014 34	0.000 99	81.55
			$\sum [u^2_i(y)]$	0.001	
			$u_c(y)$	0.035	
			$U; k = 2$	0.070	

¹ Las contribuciones relativas (%) $\leq 10^{-8}$ fueron consideradas como una contribución de cero por ciento.

Anexo 1.3 Pruebas estadísticas, pendientes e intercepto de las regresiones lineales de calibración utilizadas en la validación.

Método	Réplica	Prueba de Bartlett ¹		r ²	Pendiente	Intercepto	Prueba t para intercepto ¹	
		χ^2_{critico}	<i>T</i> <i>estimado</i>				<i>t</i> critico	<i>t</i> <i>estimado</i>
	1		6.60	0.999 9	0.735 1	0.015 7		3.48
	2		6.60	0.999 8	0.733 6	0.027 3		3.06
Oxidado		11.14			0.729 9		2.10	
	3		9.48	1.000		-0.031		1.36
	1		9.48	1.000	0.725 8	0.014		2.1
Sin oxidar	2	11.14	9.48	1.000	0.722 4	0.011 4	2.10	2.1
	3		9.48	1.000	0.727 9	-0.027		2.43

¹ Prueba para un nivel del 95 % de confianza.

Anexo 1.4 Composición química porcentual de óxidos de las arenas estándar CEN y ASTM utilizadas para extracción del Cr (VI) soluble en agua de cemento hidráulico obtenidas por análisis de espectrofotometría por fluorescencia de rayos (XRF).

<u>Composición química (%)</u>	<u>Tipo de AS</u>	
	<u>Arena ASTM</u>	<u>Arena CEN</u>
<u>SiO₂</u>	<u>96.4</u>	<u>95.5</u>
<u>Al₂O₃</u>	<u>ND</u>	<u>0.42</u>
<u>Fe₂O₃</u>	<u>0.32</u>	<u>0.42</u>
<u>CaO</u>	<u>0.09</u>	<u>0.16</u>
<u>MgO</u>	<u>0.45</u>	<u>0.50</u>
<u>MnO</u>	<u>0.04</u>	<u>0.05</u>
<u>SO₃</u>	<u>0.08</u>	<u>0.09</u>
<u>K₂O</u>	<u>0.03</u>	<u>0.23</u>
<u>Na₂O</u>	<u>1.57</u>	<u>1.58</u>
<u>Cr₂O₃</u>	<u>0.11</u>	<u>0.13</u>
<u>P₂O₅</u>	<u>0.66</u>	<u>0.67</u>
<u>TiO₂</u>	<u>0.13</u>	<u>0.15</u>
<u>LOI¹</u>	<u>0.04</u>	<u>0.10</u>

¹ LOI: Contenido de materia orgánica, ND: No detectado