



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

VALIDACIÓN DE POLAROGRAFÍA DIFERENCIAL  
DE PULSOS PARA PROPONERSE COMO MÉTODO  
ALTERNO PARA LA DETERMINACIÓN DE CROMO  
HEXAVALENTE EN LA  
NOM-147/SEMARNAT/SSA1-2004.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICA FARMACÉUTICA BIÓLOGA

P R E S E N T A

Laura Esperanza Cristobal Legorreta



**CD..MX.**

**2018**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

---

## **JURADO ASIGNADO:**

PRESIDENTE:                    Profesor: Ricardo Flores Hernández  
VOCAL:                            Profesor: Agueda Elena Ceniceros Gómez  
SECRETARIO:                    Profesor: Ceferina Ignacio Vicente  
1er. SUPLENTE:                Profesor: Luis Alejandro Diaz Flores  
2° SUPLENTE:                    Profesor: Luis Gerardo Martínez Jardines

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO DE BIOGEOQUÍMICA AMBIENTAL, FACULTAD DE QUÍMICA.**

### **ASESOR DEL TEMA:**

Dra. Águeda Elena Ceniceros Gómez

### **SUPERVISOR TÉCNICO:**

Dr. Luis Gerardo Martínez Jardines

### **SUSTENTANTE:**

Laura Esperanza Cristóbal Legorreta

---

## **Agradecimientos académicos**

Este proyecto fue apoyado por el *Colegio de Profesores de la Facultad de Química y la sección 024 de AAPAUNAM* mediante la cátedra Adolfo García Osuna, abril 2018.

A mis asesores: Dra. Agueda Elena Cenicerros Gómez y al Dr. Gerardo Martínez Jardines por su valioso apoyo y colaboración en el desarrollo de este proyecto.

Al Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental de la Facultad de Química por permitirme desarrollar este proyecto en sus instalaciones, y al personal técnico:

Q. Leiny Karla López Hernández y a la Q.F.B. Hilda Reyna Inés Roldán Armas por su apoyo en los análisis experimentales.

Al Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Geología, Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM) de la UNAM, por el apoyo otorgado para realizar gran parte de los análisis.

Al grupo de trabajo del LANGEM: Dr. Francisco Martín Romero, Q.F.B. Fabiola Vega García, M. en C Daniel Ramos Pérez y a la M. en C. Alicia Santana Silva por el apoyo en el trabajo experimental realizado.

A los miembros del jurado por su observaciones y tiempo dedicado a la revisión de este trabajo

---

---

# Contenido

Introducción.....	10
Objetivos .....	12
Objetivo general.....	12
Objetivos particulares .....	12
Capítulo 1. Antecedentes Generales.....	13
1.1 Generalidades del cromo.....	13
1.1.1 Química del cromo.....	13
1.1.2 Fuentes de obtención de Cromo.....	15
1.2 Toxicidad del Cromo.....	16
1.3 Normatividad para Cromo hexavalente.....	18
1.4 Características de los suelos .....	21
1.4.1 Características de la materia orgánica del suelo. ....	22
1.4.2 Composición de la materia orgánica.....	24
1.5 Métodos de análisis de Cr <sup>(VI)</sup> .....	27
1.5.1 Técnicas electroquímicas .....	28
1.5.2 Polarografía .....	29
1.5.3 Espectrofotometría de UV-Vis .....	33
1.6 Validación de métodos analíticos .....	35
1.6.1 Desarrollo del método.....	36
1.6.2 Parámetros de desempeño de un método (Eurachem, 2005). ....	36
Capítulo 2. Parte experimental .....	42
2.1 Equipos.....	42
2.2 Materiales .....	42
2.3 Reactivos .....	42

---

---

2.4 Metodología .....	43
2.4.1 Caracterización de los suelos .....	43
2.4.2 Validación de los métodos de Polarografía diferencial de pulsos (PDP) y espectrofotometría de UV-Vis para cuantificar Cr <sup>(VI)</sup> .....	44
2.4.3 Preparación de muestras de suelos para la determinación de Cr <sup>(VI)</sup> por medio de Digestión alcalina. ....	45
2.4.4 Cuantificación de Cr <sup>(VI)</sup> por ambas técnicas analíticas validadas. ....	45
2.4.5 Estudio de interferencias debidas a la materia orgánica .....	45
Capítulo 3. Resultados y discusión .....	46
3.1 Caracterización de los suelos .....	46
3.2 Validación de polarografía diferencial de pulsos.....	50
3.3 Validación de espectrofotometría de UV-Visible.....	55
3.4 Determinación de Cr <sup>(VI)</sup> por espectrofotometría de UV-Vis .....	61
3.4.1 Efecto de la dilución .....	61
3.5 Determinación de Cr <sup>(VI)</sup> por Polarografía diferencial de pulsos .....	64
3.6 Comparación de ambas técnicas analíticas.....	65
Capítulo 4. Conclusiones .....	68
Glosario .....	69
Capítulo 5. Bibliografía .....	72
Capítulo 6. Anexo.....	76
6.1 Validación del método de polarografía diferencial de pulsos.....	76
6.2 Validación del método por espectrofotometría de UV-vis .....	78

---

---

## Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades de la materia orgánica (Stevenson, 1982).....	23
Tabla 2. Estrategia de investigación para validar ambas técnicas analíticas, se muestran los parámetros, la metodología y el criterio de aceptación (Eurachem, 2005).....	44
Tabla 3.Clave asignada a cada tipo de suelo y materia orgánica. ....	46
Tabla 4. Concentraciones totales de los suelos obtenidas por FRX. ....	47
Tabla 5. Concentraciones totales mediante digestión ácida y posterior lectura por ICP-OES (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004). ....	47
Tabla 6. Valores obtenidos de pH y conductividad eléctrica para los suelos y la muestra de materia orgánica.....	48
Tabla 7. Cantidad de carbono fácilmente oxidable y orgánico total presente en cada suelo, así como la cantidad de materia orgánica. ....	49
Tabla 8. Condiciones del equipo de polarografía ....	50
Tabla 9. Valores obtenidos para los límites de detección y cuantificación. ....	51
Tabla 10. Parámetros obtenidos de la curva de calibración.....	52
Tabla 11. Valores obtenidos para la precisión reportados como repetibilidad y reproducibilidad.....	54
Tabla 12. Valores de exactitud obtenidos en sistema y en la matriz de suelo.....	54
Tabla 13. Condiciones de operación del equipo de espectrofotometría de UV-Visible.....	55
Tabla 14.Valores obtenidos para el límite de detección y cuantificación del método espectrofotométrico en disolución. ....	56
Tabla 15.Valores determinados para el intervalo lineal y de trabajo en el método espectrofotométrico.....	57
Tabla 16. Precisión de la repetibilidad y de la reproducibilidad. ....	58
Tabla 17. Exactitud obtenida a partir de los recobros en sistema y en matriz de suelo. ....	59
Tabla 18. Recobros obtenidos por el método espectrofotométrico, de los suelos de estudio adicionados.....	60
Tabla 19. Resultados obtenidos en la determinación de Cr <sup>(VI)</sup> en muestras de suelo CLLE-A adicionadas a distintos niveles de materia orgánica por UV-Vis.....	62

---

---

Tabla 20. Resultados obtenidos en la determinación de Cr <sup>(VI)</sup> por el método polarográfico a pH 7.5 y pH 10 (extracto de la digestión alcalina) en muestras de suelo adicionadas y a distintos niveles de materia orgánica. ....	64
Tabla 21. Comparación de los recobros obtenidos de Cr <sup>(VI)</sup> a cada nivel de materia orgánica por ambos métodos analíticos. ....	66
Tabla 22. Valores de los blancos para determinar el LD y LC. ....	76
Tabla 23. Valores obtenidos en cada repetición para el cálculo de repetibilidad. .	77
Tabla 24. Valores obtenidos en cada repetición para el cálculo de reproducibilidad. ....	78
Tabla 25. Valores obtenidos de los blancos para el cálculo de LD y LC. ....	78
Tabla 26. Valores obtenidos de cada repetición en condiciones de reproducibilidad. ....	80
Tabla 27. Valores obtenidos de cada repetición en condiciones de repetibilidad...	80



---

---

## Índice de figuras

Figura 1. Diagrama de Pourbaix para Cr (Rayner-Canham & Overton, 2010). ....	14
Figura 2. Diagrama de predominancia de las especies de Cr <sup>(VI)</sup> , se muestra la dependencia sobre el pH y la concentración de cromo (Rayner-Canham & Overton, 2010).....	15
Figura 3. División de la materia orgánica del suelo y sustancias húmicas. (Hayes & Swift, 1978) .....	25
Figura 4. Modelo estructural en dos dimensiones de las sustancias húmicas (Schulten & Schnitzer, 1993).....	27
Figura 5. Clasificación de técnicas electroquímicas transitorias (Baeza & García, 2011). .....	29
Figura 6. Programa de perturbación aplicado en polarografía diferencial de pulsos (Baeza & García, 2011).....	30
Figura 7. Ejemplo de polarograma obtenido por polarografía diferencial de pulsos (Henze, 2003) .....	31
Figura 8. Diagrama de bloques del sistema de medición de equipo de polarografía. ....	32
Figura 9. Diagrama esquemático de un electrodo de gota de mercurio. ....	32
Figura 10. Esquema que ilustra el principio de la medición espectrofotométrica (Harris, 1992). ....	34
Figura 11. Diagrama de bloques de un espectrofotómetro de doble haz (Harris, 1992).....	35
Figura 12. Polarograma correspondiente a un estándar de Cr <sup>(VI)</sup> en ausencia de matriz. ....	51
Figura 13. Curva de calibración para el método polarográfico, se observa el intervalo de trabajo de 0.5-10 mg/L Cr <sup>(VI)</sup> .....	53
Figura 14. Espectro de absorción de cromo hexavalente en agua (negro) y el de una muestra con 3% de MO (rojo) ambos adicionados a la misma concentración de Cr <sup>(VI)</sup> . ....	55
Figura 15. Gráfica de concentraciones de Cr <sup>(VI)</sup> en un intervalo de 0.25 a 2.0 mg/L, para determinar el intervalo lineal. ....	58

---

---

Figura 16. Curva de recobro contra el contenido de materia orgánica presente en los suelos de estudio.....	60
Figura 17. Gráfica de porcentaje de materia orgánica contra el recobro obtenido de Cr <sup>(VI)</sup> en muestras de suelo adicionadas. Se compara la influencia de la dilución propuesta contra la indicada en el método normado.....	63
Figura 18. Gráfica comparativa de los recobros obtenidos de Cr (VI) a pH 7.5 y pH 10 en muestras adicionadas y a distintos niveles de materia orgánica por polarografía.....	65
Figura 19. Comparación de los dos métodos analíticos en la determinación de Cr (VI) a distintos niveles de materia orgánica en cuanto a los recobros obtenidos en muestras de suelo adicionadas.....	67
Figura 20. Curva de calibración en un intervalo de 0.25-100 mg/L para determinar el intervalo lineal.....	76
Figura 21. Polarograma obtenido de la curva de calibración.....	77
Figura 22. Curva de calibración en un intervalo de 0 - 7.5 mg/L para determinar el intervalo lineal del método espectrofotométrico.....	79
Figura 23. Espectro de la curva de calibración.....	79

---

---

## Introducción

La contaminación ambiental por cromo hexavalente es un problema que está creciendo cada vez más en países en desarrollo (Banu, y otros, 2017) . El cromo hexavalente puede encontrarse en aire, suelo y agua después de ser liberado por las industrias que usan cromo, tal como industrias involucradas en el curtido de pieles, producción textil y en la manufactura de productos basados en cromo. El problema de salud más común que presentan los trabajadores expuestos al cromo involucra al tracto respiratorio. Estos efectos en la salud incluyen irritación del revestimiento de la nariz y problemas de respiración como asma y tos. Los trabajadores también han desarrollado alergias a los compuestos del cromo. *The International Agency for Research on Cancer (IARC)* ha determinado que los compuestos de cromo hexavalente son carcinogénicos para humanos (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2008)

Actualmente, en México existen problemas graves de contaminación por  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ , en el estado de Guanajuato en áreas cercanas a la ciudad de León, hay una gran cantidad de tenerías, y además una planta que produce cromatos. En el año 1978 se registró un problema de contaminación por  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  en el Estado de México; una planta ubicada en Lechería produjo durante 20 años cromatos y dicromatos, la mayor parte de los residuos fueron dispersados en los alrededores, contaminando suelos y aguas superficiales, cuando por presión de los vecinos esta planta fue clausurada, se recolectaron la mayor parte de los desechos y se confinaron en un cementerio industrial, no obstante, una gran parte del cromato que se mezcló con los suelos aledaños no pudo ser recolectado y continua causando problemas (Castro Díaz, 2009).

Para poder plantear las soluciones pertinentes a los problemas ambientales de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  en suelo es necesario su cuantificación de forma confiable. En la actualidad en México se cuenta con la norma oficial mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 que establece los métodos oficiales para cuantificar la concentración de los elementos potencialmente tóxicos (EPT's), incluido el  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ . Posteriormente con los resultados determinar si se cumple con la concentración objetivo a la que se debe remediar un suelo. El método propuesto por dicha norma, una vez extraído el  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$

---

---

del suelo por medio de una digestión alcalina, se basa en la reacción de óxido reducción entre  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  y la 1,5-difenilcarbazida en medio ácido, generando  $\text{Cr}^{(\text{III})}$  y la 1,5-difenilcarbazona. Esta reacción forma un complejo de color violeta con máximo de absorción en 540 nm que se cuantifica por UV-Visible (SEMARNAT/SSA1, 2007). Es un método de bajo costo, selectivo y sensible; ampliamente utilizado en matrices sencillas como agua. Este método tiene limitaciones en matrices complejas, como suelos y/o sedimentos contaminados, se han informado y documentado múltiples problemas cuando este método se aplica a este tipo de matrices complejas, como interferencias en presencia de materia orgánica. La presencia de agentes reductores que coexisten en la matriz disminuye los recobros, dando resultados falsos negativos para  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  (Denwei, Yusheng, & Kingston., 1998) , en suelos tóxicos para el ambiente y la población. La polarografía diferencial de pulsos se usa para determinar la concentración de cromo hexavalente en agua natural, agua de residuos y en extractos. El método puede cuantificar cromo hexavalente en forma confiable en concentraciones dentro del intervalo de 1.0 mg/L a 5 mg/L. Las concentraciones mayores se pueden determinar por un proceso de dilución (US EPA, 1986). La ventaja de una técnica electroquímica es que se puede especiar el  $\text{Cr}^{(\text{III})}$  y el  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  y además la preparación de la muestra es mínima.

En el presente trabajo se propone el desarrollo y validación del método de polarografía diferencial de pulsos para la determinación de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  en muestras de suelos y su comparación con el método de espectroscopía UV-Vis. También se evaluará la influencia de la materia orgánica, la cual se reporta como interferente en el método de espectroscopía de UV- Vis para la determinación de cromo hexavalente en ambos métodos. En este aspecto, este estudio proporcionará información sobre la eficiencia y confiabilidad de polarografía diferencial de pulsos en términos de, intervalo de trabajo, límites de detección y cuantificación, precisión y exactitud e interferencias con materia orgánica para determinar  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ , y de esta manera examinar la viabilidad de la propuesta de un método electroquímico como alternativa en la norma oficial mexicana.

---

## Objetivos

### Objetivo general

- Desarrollar y validar un método polarográfico como alternativa en la determinación de cromo hexavalente en muestras de suelos contaminados.

### Objetivos particulares

- Validación del método de polarografía diferencial de pulsos y el método espectrofotométrico UV-Visible
- Comparar el método polarográfico validado y el método espectrofotométrico validado en la cuantificación de Cr<sup>(VI)</sup> en una matriz del tipo de suelo.
- Estudiar las interferencias debidas a la materia orgánica en la cuantificación de Cr<sup>(VI)</sup> tanto en el método polarográfico como en el espectrofotométrico.

---

---

# Capítulo 1. Antecedentes Generales

## 1.1 Generalidades del cromo

El cromo es un elemento que naturalmente se encuentra en rocas, animales, plantas y suelo, donde existe en combinación con otros elementos formando varios compuestos. Los tres estados de oxidación en los que se puede encontrar naturalmente son:  $\text{Cr}^{(0)}$ ,  $\text{Cr}^{(III)}$  y  $\text{Cr}^{(VI)}$ . Pequeñas cantidades de  $\text{Cr}^{(III)}$  son necesarias para la salud humana. El cromo es ampliamente utilizado en el proceso de manufactura para hacer varias aleaciones de metales como el acero inoxidable. Puede encontrarse en algunos productos de consumo, como el tratamiento de madera con dicromato de cobre, el curtido de pieles con sulfato de cromo y utensilios de cocina de acero inoxidable (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2008).

El cromo fue descubierto por Nicolas-Louis Vauquelin en 1797, en el plomo rojo de Siberia un mineral también conocido como *crocoita*,  $\text{PbCrO}_4$ . En 1798, él aisló el nuevo metal por reducción de  $\text{CrO}_3$  con carbón a alta temperatura. Fourcroy sugirió el nombre de cromo (del griego *chroma*, color) para el nuevo elemento porque sus compuestos eran coloridos (Rollinson, 1973).

### 1.1.1 Química del cromo

El cromo (Cr), es un metal de transición, tiene número atómico 24. Es el 17vo elemento más abundante en la corteza terrestre. Sus estados de oxidación conocidos van de -2 a +6. En el ambiente, sin embargo, los únicos estados de oxidación estables son +3 y +6 (Sedlazeck, Hölen, Müller, Mischitz, & Gieré, 2017).

Bajo condiciones oxidantes,  $\text{Cr}^{(VI)}$  es el estado de oxidación termodinámicamente más estable del cromo. En agua, el  $\text{Cr}^{(VI)}$  se encuentra como cromato, ya sea  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  bajo condiciones ácidas, o en su forma desprotonada  $\text{HCrO}_4^-$  y  $\text{CrO}_4^{2-}$  a valores más altos de pH (figura 1). En aguas naturales, donde el intervalo de pH típicamente se encuentra entre 3 y 10, las especies más abundantes son  $\text{HCrO}_4^-$  y  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

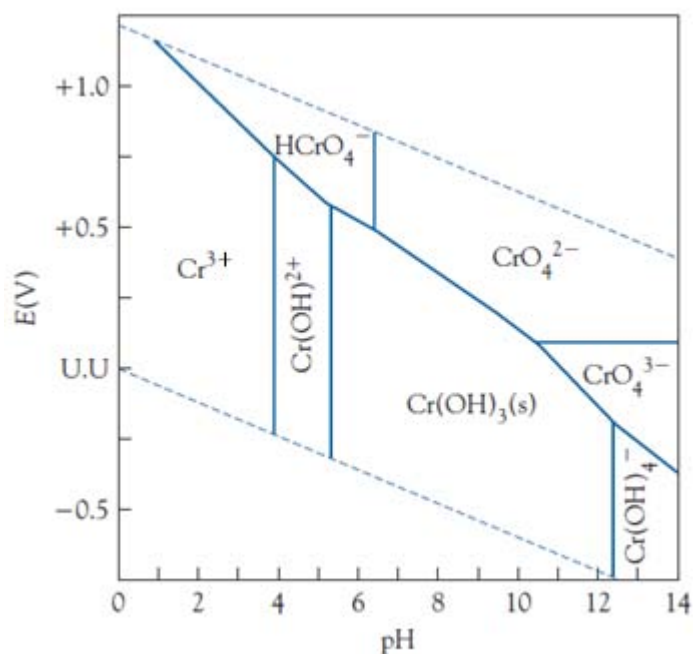


Figura 1. Diagrama de Pourbaix para Cr (Rayner-Canham & Overton, 2010).

El ión cromato se dimeriza a dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) a altas concentraciones de cromo en el agua (figura 2). El cromato es un agente oxidante fuerte y se reduce fácilmente en la presencia de donadores de electrones como lo es el hierro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) o el sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) y otros iones con bajo potencial de reducción. Si el  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  es reducido, se convertirá más comúnmente en un catión trivalente o  $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$  neutro. Ante cambios de pH, el  $\text{Cr}(\text{III})$  se hidroliza y polimeriza. En solución el  $\text{Cr}(\text{III})$  forma iones  $\text{Cr}^{3+}$  así como complejos:  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_4$  y  $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ . Las especies predominantes a  $\text{pH} < 4$  es  $\text{Cr}^{3+}$ . A pH mayor de 4, el  $\text{Cr}^{3+}$  se hidroliza como  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$  siendo más estable. Las especies neutras de  $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$  tienen un amplio intervalo de estabilidad, desde pH 6 a 12 y es por lo tanto la especie que prevalece en muchas de las aguas naturales. Sin embargo, la especiación predominante puede diferir de estos sistemas ideales debido a la formación de diferentes complejos con otros iones en solución (Sedlazeck, Hölen, Müller, Mischitz, & Gieré, 2017).

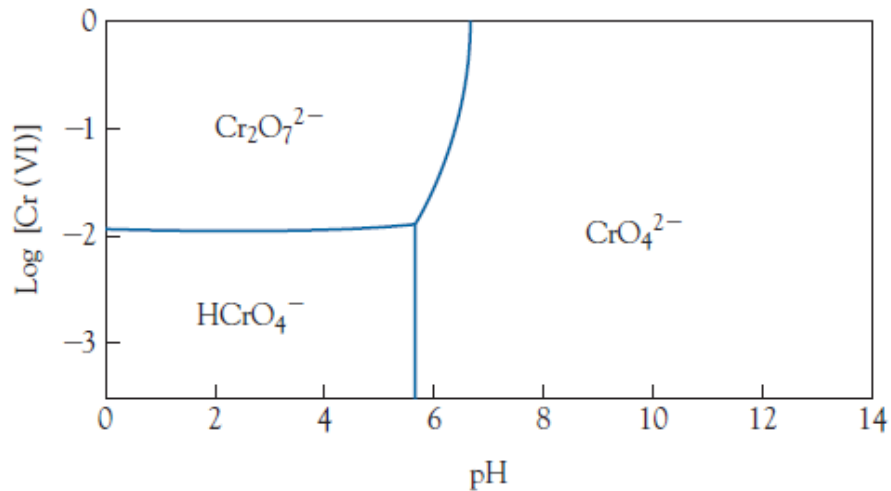


Figura 2. Diagrama de predominio de las especies de  $\text{Cr}^{VI}$ , se muestra la dependencia con el pH y la concentración de cromo (Rayner-Canham & Overton, 2010).

### 1.1.2 Fuentes de obtención de Cromo

El único mineral importante de cromo es la cromita. La composición ideal de la cromita,  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ , debería contener 68% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y 32% de  $\text{FeO}$ ; sin embargo los grados más altos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que contienen los minerales son de 42-56%, 10-26%  $\text{Fe}$ , y tienen cantidades variantes de otras sustancias como magnesia, alúmina y sílice.

Unos cinco años después del descubrimiento del cromo, el proceso comercial de la manufactura de cromatos fue desarrollado. Andreas Kurtz, un pupilo de Vauquelin, comenzó con la manufactura en Londres en 1816. En 1822 trasladó sus operaciones a Manchester donde producía bicromatos y pigmentos de cromo como el cromato de plomo, el cual fue uno de los pigmentos amarillos más importantes (en Estados Unidos, el color de los autobuses escolares). El teñido con compuestos de cromo comenzó en 1820. El curtido con cromo fue inventado por Friedrich Knapp en 1858, el cual comenzó a comercializarse en 1884. El uso de la cromita como refractario comenzó en 1879, lo que dio paso al uso en la metalurgia que llegó a ser importante alrededor de 1910. El cromo y los compuestos de cromo se producen a partir de la cromita (Rollinson, 1973).

El cromo metálico se produce comercialmente por la reducción de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con aluminio, silicio o carbón, o por electrólisis ya sea de  $\text{CrO}_3$  o soluciones de alumbre



---

de cromo. El electrolito para el proceso de la electrólisis del alambre de cromo se obtiene de disolver ferrocromo. Esta aleación, la cual es ampliamente usada en la manufactura de aceros aleados, se produce de la reducción de la cromita con carbón en un horno eléctrico. El cromo producido por un proceso aluminotérmico es 97-99% puro; la mayor impureza es el hierro.

Los siguientes son algunos usos de los productos químicos de cromo: agente de curtido: sulfato básico de cromo ( $\text{Cr}^{\text{III}}$ ), pigmentos:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (óxido de cromo verde),  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (verde de Guignet),  $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (zinc amarillo),  $4\text{ZnO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (inhibidor de la corrosión),  $\text{PbCrO}_4$  (amarillo naranja),  $\text{PbCrO}_4$  con  $\text{PbSO}_4$  (pigmento amarillo "limón" o "primula"), en catálisis :  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con otros óxidos, conservadores de madera: cromatos solubles, bengalas:  $\text{BaCrO}_4$ , entre otros (Rollinson, 1973).

La disposición no adecuada de los metales pesados representa la mayor fuente de los problemas de contaminación. El cromo es ampliamente usado en algunas industrias, como se mencionó anteriormente. Las aguas residuales de estas industrias contienen cromo y sus compuestos en concentraciones mucho mayores de los límites permisibles (Abubeah, Altaher, & Khalil, 2015).

## 1.2 Toxicidad del Cromo

La biodisponibilidad de un elemento está determinada por su forma química. El estado de oxidación y la solubilidad son factores particularmente importantes para la biodisponibilidad. En este aspecto el cromo es de especial interés porque puede ser un nutriente esencial o un agente carcinogénico. La deficiencia en la dieta de cromo trivalente ha sido asociado con problemas en el metabolismo del azúcar en humanos, y la inhalación moderada de algunos compuestos insolubles de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  ha sido relacionada la incidencia de cáncer de pulmón (Katz, 1991).

El cromo es un elemento traza esencial en la dieta de los humanos. Es pobremente absorbido, y la concentración de cromo en varios tejidos y fluidos normalmente es bastante baja. Hace un cuarto de siglo se propuso el rol bioquímico del cromo trivalente en el metabolismo de la glucosa (Schwarz & Mertz, 1956).

---

---

Subsecuentemente, un factor de tolerancia a la glucosa fue identificado como un complejo de Cr<sup>(III)</sup> con niacina y tres aminoácidos.

La información disponible muestra que los compuestos de cromo trivalente son mucho menos tóxicos que los de cromo hexavalente. La carcinogenicidad de varios compuestos de Cr<sup>(VI)</sup> en modelos humanos y animales está bien documentada (Katz, 1991).

El problema de salud más común en trabajadores expuestos a cromo hexavalente involucra el tracto gastrointestinal. Estos efectos a la salud incluyen irritación del revestimiento nasal, problemas de respiración (asma, tos, dificultad para respirar, jadeos). Los trabajadores también han desarrollado alergias a compuestos de cromo hexavalente, los cuales pueden causar dificultad en la respiración y erupciones en la piel.

Las concentraciones de cromo en aire que pueden causar estos efectos pueden ser distintas para los diferentes tipos de compuestos de cromo, con efectos que ocurren a mucho menores concentraciones de cromo (VI) comparado con cromo (III). Sin embargo, las concentraciones que causan problemas respiratorios en trabajadores son al menos 60 veces mayor que los niveles encontrados normalmente en el ambiente. Los problemas de tracto respiratorio observados en trabajadores han sido vistos en animales expuestos a cromo en aire.

Los principales problemas observados en animales seguidos de la ingestión de compuestos de cromo hexavalente, son en el estómago, el intestino delgado (irritación y úlcera) y la sangre (anemia). Los compuestos de Cr<sup>(III)</sup> son mucho menos tóxicos y no aparentan causar estos problemas (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2008).

The International Agency for Research on Cancer (IARC) ha determinado que los compuestos de cromo hexavalente son carcinogénicos para los humanos.

En trabajadores expuestos a Cr<sup>(VI)</sup>, la inhalación de cromo hexavalente ha mostrado que causa cáncer de pulmón. En animales de laboratorio, los compuestos de Cr<sup>(VI)</sup> han causado tumores en el estómago, tracto intestinal y pulmón. El daño al esperma

---

---

y al sistema reproductor masculino también han sido observados en animales de laboratorio expuestos a Cr<sup>(VI)</sup>.

### **1.3 Normatividad para Cromo hexavalente**

A nivel internacional el gobierno federal desarrolló regulaciones y recomendaciones para proteger la salud pública. La US EPA (United States Environmental Protection Agency), la OSHA (Occupational Safety and Health Administration) y la FDA (Food and Drug Administration) son algunas de las agencias que han desarrollado regulaciones para las sustancias tóxicas. Hay leyes que pueden obligar a que se cumplan dichas regulaciones. Agencias como la ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) y la NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) son dos organizaciones federales que desarrollaron recomendaciones para sustancias tóxicas, las cuales no son obligatorias.

Las regulaciones y recomendaciones pueden ser expresadas en “no exceder” los niveles. Esto se refiere a que los niveles de sustancias tóxicas en aire, agua, suelo, o alimentos no sobrepasen valores críticos. Estos valores críticos usualmente se basan sobre los niveles que afectan a los animales, luego se ajustan a los niveles que protegerían a los humanos. Algunas veces dichos niveles difieren en cantidad dependiendo de la organización federal debido principalmente a que se usan diferentes tiempos de exposición (8 horas de trabajo o 24 horas diarias), diferentes animales de estudio, u otros factores (Agency for toxic substances and disease registry., 2012).

En México, la encargada de establecer los límites permisibles para metales potencialmente tóxicos en suelos es la Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Específicamente a través de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por metales pesados incluyendo el cromo hexavalente, así como las concentraciones límite para suelos.

En virtud de que los elementos regulados pueden estar presentes en el suelo de manera natural y en ocasiones en concentraciones tales que pueden representar un riesgo para la salud de la población humana o de los ecosistemas, es importante

---

establecer criterios para determinar la contaminación antropogénica en suelos y en su caso las concentraciones de remediación. Como se mencionó anteriormente en el ámbito internacional estos criterios toman como base las evaluaciones de riesgo a la salud evaluadas en animales, también los valores de fondo y el riesgo ambiental.

Cuando las concentraciones de estos elementos en un suelo específico son mayores que las denominadas concentraciones de referencia, se pueden realizar estudios particulares para determinar las concentraciones específicas en suelos, que no representen un riesgo mayor. Estos estudios particulares determinan la movilidad y biodisponibilidad de los elementos normados y los parámetros de exposición reales en el sitio evaluado, a partir de las características propias del suelo de estudio.

Considerando el tipo y las dimensiones de las áreas afectadas y con la finalidad de atender situaciones específicas, la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 se estructuró considerando dos escenarios: a) Extensión afectada menor o igual a 1000 m<sup>2</sup>, b) Extensión afectada mayor a 1000 m<sup>2</sup>. El primer escenario aplica generalmente para accidentes, emergencias o eventos de contaminación que deben resolverse inmediatamente y que de acuerdo con la experiencia registrada por las empresas, en la mayoría de los casos el área contaminada es menor a 1000 m<sup>2</sup> con base en las dimensiones de la superficie y la inminencia de riesgo, se deben aplicar criterios generales de remediación, los cuales no requerirán de estudios o procesos de toma de decisiones que impliquen retraso en los tiempos de respuesta. En el segundo escenario que aplica generalmente a eventos contaminantes que se presentan de manera deliberada o fortuita, continua o súbita, en extensiones mayores a los 1000 m<sup>2</sup>, es necesario conocer cómo se presentó el derrame, descarga, filtración, depósito o transferencia del contaminante al suelo y de éste a algún receptor. Para ello se debe desarrollar un modelo conceptual que permita identificar la presencia de población humana potencialmente expuesta, las fuentes de contaminación, los mecanismos de liberación y de transporte de los contaminantes, las rutas y vías de exposición, así como establecer el área de estudio. Cabe mencionar, que estos escenarios no son excluyentes del tipo de evento.

---

---

Con la información del modelo conceptual, el responsable puede seleccionar entre cuatro opciones para establecer, una vez determinada la existencia de contaminación, la concentración objetivo de la remediación:

- ❖ Remediar hasta las concentraciones de referencia totales establecidas que para  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  son 280 mg/kg en suelos de uso agrícola, residencial o comercial y de 510 mg/kg para suelos de uso industrial. Estas concentraciones se obtuvieron de la bibliografía internacional, en estudios realizados con base en la metodología de evaluación de riesgo a la salud, para evaluar y remediar sitios contaminados. En el cálculo se emplearon valores de toxicidad con factores de exposición estándar. Estas concentraciones de referencia que se consideran protegen al ser humano, se basan en rutas de exposición directas para las cuales se han desarrollado métodos, modelos y supuestos específicos, bajo condiciones particulares de uso de suelo y no consideran impactos al acuífero o ecológicos.
- ❖ Remediar hasta las concentraciones de fondo. Para ello se obtendrá el valor de las concentraciones de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  que se encuentran de manera natural en el sitio o entorno.
- ❖ Remediar hasta las concentraciones específicas totales. Aplicable cuando existe población humana potencialmente expuesta a al contaminante. Para su obtención se debe determinar el riesgo a la salud y al ambiente.
- ❖ Remediar hasta concentraciones de referencia de la fracción soluble que para el caso de cromo hexavalente aplica lo siguiente:
  - a) Cuando el acuífero no es vulnerable, el valor de la concentración inicial (soluble, adsorbida y precipitada), se obtiene de aplicar el método de la digestión alcalina para cromo hexavalente, que expresado en mg/kg, deberá ser menor o igual al valor de 280 mg/kg.
  - b) b. Cuando el acuífero sea vulnerable. El valor de la concentración inicial (soluble, adsorbida y precipitada), se debe obtener de aplicar el método de digestión alcalina para cromo hexavalente, expresado en mg/L deberá de ser menor a 2 mg/L.

Aplicable cuando no existe población humana potencialmente expuesta. Estas concentraciones tienen como fundamento científico el que la fracción geodisponible, que se denomina “soluble”, corresponde a iones solubles y/o partículas de tamaño pequeño (<0.45) micrómetros), que pueden moverse a través de los poros del suelo y subsuelo, y representar un riesgo potencial para los cuerpos de agua y por lo tanto al medio ambiente. Cuando el suelo se disperse por aire a zonas donde las condiciones ambientales del suelo o cuerpos de agua puedan causar la

---

---

solubilización de los metales y metaloides que contiene, deberán llevarse a cabo acciones preventivas para evitar su dispersión eólica y/o hídrica.

Con base en lo anterior, la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales y La Secretaria de Salud procedieron a elaborar la Norma Oficial Mexicana que establece criterios para determinar concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio, vanadio y sus compuestos inorgánicos; así como los criterios de remediación (SEMARNAT/SSA1, 2007).

### **1.4 Características de los suelos**

Los suelos son medios porosos creados en la superficie de la tierra a través de procesos de desgaste mediados por fenómenos biológicos, geológicos e hidrológicos. Desde un punto de vista químico, los suelos son sistemas abiertos, multicomponentes, biogeoquímicos, que contienen sólidos, líquidos y gases. Dichos sistemas abiertos son medios de intercambio tanto de materia como de energía con la atmósfera, biosfera e hidrosfera que los rodea. Estos flujos de materia y energía de los suelos son altamente variables en tiempo y espacio, pero son esenciales ya que son los que causan el desarrollo de los perfiles del suelo y gobiernan los patrones de la calidad del suelo (Sposito, 2008).

Los suelos se consideran como mezclas heterogéneas de aire, agua, sólidos orgánicos e inorgánicos y microorganismos. La química de los suelos involucra las reacciones químicas que involucran estas fases. Las reacciones químicas entre los sólidos en suelo y los que están en solución en el suelo son de gran influencia en el crecimiento de las plantas y la calidad del agua (Sparks, 2003).

La química del suelo se ha centrado tradicionalmente sobre las reacciones en suelos que afectan el crecimiento y nutrición en plantas. Sin embargo, comenzando en 1970 y ciertamente en 1990, aumentó la preocupación acerca de los contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos en agua y en suelo, y su impacto sobre plantas, animales y la salud humana, el énfasis de la química de suelos es ahora la química ambiental del suelo (Sparks, 2003).

---

Los elementos mayoritarios en suelos son aquellos que se encuentran en concentraciones mayores a 100 mg/kg, todos los demás son los denominados elementos traza. Los elementos mayoritarios incluyen a O, Si, Al, Fe, C, K, Ca, Na, Mg, Ti, N, S, Ba, Mn y P, en orden decreciente de concentración (Sparks, 2003)

#### **1.4.1 Características de la materia orgánica del suelo.**

Similar a los componentes inorgánicos del suelo, la materia orgánica (MO) presente en el suelo juega un rol significante en la química del suelo. A pesar de extensos e importantes estudios, la estructura molecular y la química de la materia orgánica no es bien conocida. Además, debido a la variabilidad y la relación cercana con arcilla mineral y óxidos de metales, la química y las reacciones que sufre con metales y compuestos orgánicos es compleja (Sparks, 2003).

Humus y materia orgánica se pueden encontrar como sinónimos, e incluyen los compuestos orgánicos totales en suelos, excluyendo tejidos vegetales y animales no descompuestos. La MO es una mezcla de residuos de plantas y animales en diferentes estados de descomposición, sustancias sintetizadas microbiológicamente y/o químicamente debido a la descomposición de sus productos, y los cuerpos de organismos vivos o muertos y sus restos en descomposición. El humus incluye sustancias húmicas además de productos de resíntesis de microorganismos los cuales son estables y son parte del suelo.

La materia orgánica está presente en el suelo en un intervalo de concentraciones entre 0.5 a 5% en masa en una base en peso sobre la superficie horizontal de suelos minerales. En regiones de las praderas, la MO puede tener valores hasta de 5% mientras que en suelos arenosos el contenido es menor a 1%. Incluso en estos niveles bajos, la reactividad de la materia orgánica es elevada y puede producir efectos sobre las reacciones químicas del suelo. La cantidad de materia orgánica presente en el suelo depende de cinco factores de la formación del suelo: tiempo, clima, vegetación, material y topografía. Estos cinco factores determinan el nivel de equilibrio de la materia orgánica después de un periodo de tiempo. Por supuesto, estos factores varían dependiendo del suelo, y así la materia orgánica se acumula en diferentes cantidades, por lo tanto, las cantidades son variables para cada tipo de suelo (Sparks, 2003). Algunas de las propiedades generales de la materia

orgánica del suelo y sus efectos sobre las propiedades químicas y físicas del suelo están dadas en la tabla 1.

*Tabla 1. Propiedades de la materia orgánica (Stevenson, 1982).*

<b>Propiedad</b>	<b>Observaciones</b>	<b>Efectos sobre el suelo</b>
Color	El color oscuro típico de algunos suelos es debido a la materia orgánica.	Puede facilitar el calentamiento.
Retención de agua	La materia orgánica puede retener hasta 20 veces su peso en agua.	Ayuda a prevenir el secado y la contracción de los suelos. Puede mejorar significativamente las propiedades de retención de humedad de suelos arenosos.
Combinación con arcillas minerales	Cementa las partículas del suelo en unidades estructurales llamadas agregados.	Permite el intercambio de gases. Estabiliza la estructura. Incrementa la permeabilidad.
Quelación	Forman complejos estables con $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ y otros cationes polivalentes.	Puede aumentar la disponibilidad de micronutrientes a plantas.
Solubilidad en agua	La insolubilidad de la materia orgánica es debida a la asociación con arcillas. La asociación con sales de cationes divalentes y trivalentes con materia orgánica la hace insoluble. La materia orgánica aislada es parcialmente soluble en agua.	Poca materia orgánica se pierde por lixiviación.
Acción amortiguadora del pH	La materia orgánica presenta propiedades ligeramente amortiguadoras en intervalos ácidos, neutros y alcalinos.	Ayuda a mantener reacciones uniformes en el suelo.
Intercambio catiónico	La acidez total de las fracciones aisladas de humus va de 300 a 1400 cmol/kg	Puede incrementar la capacidad de intercambio catiónico del suelo. Del 20 a 70% de intercambio catiónico en algunos suelos es debido a la materia orgánica.
Mineralización	Los productos de degradación de la materia orgánica: $\text{CO}_2$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ y $\text{SO}_4^{2-}$ .	Como recurso de nutrientes elementales para el crecimiento de plantas.



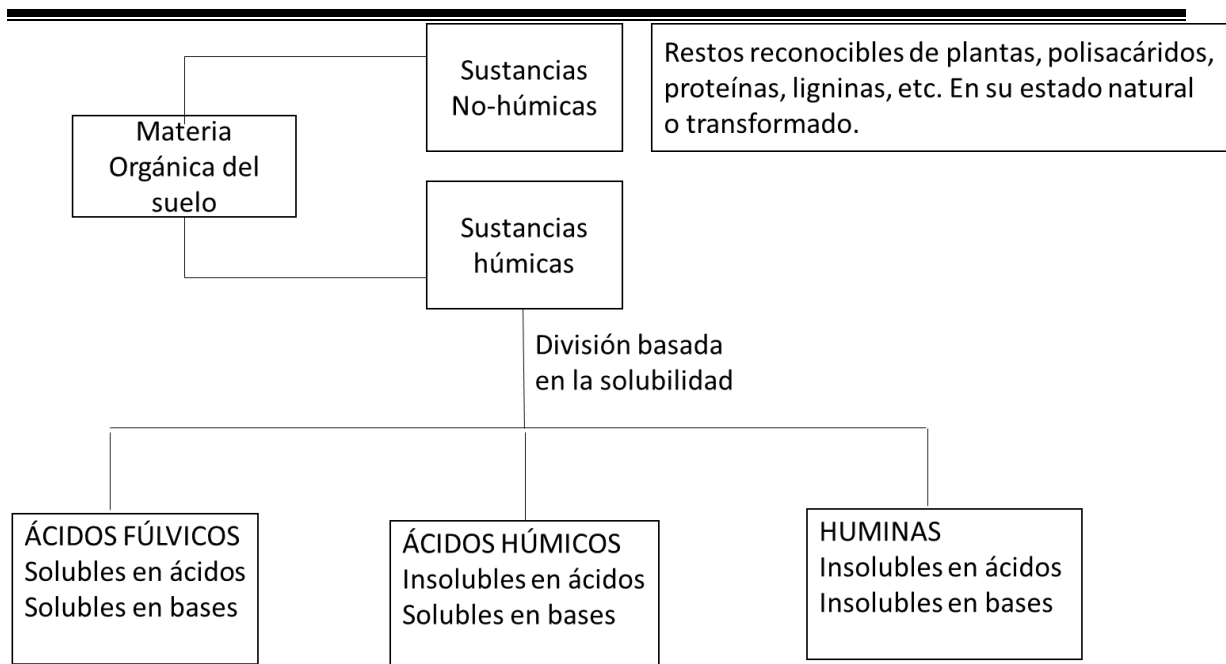
---

### 1.4.2 Composición de la materia orgánica

Los constituyentes principales de la materia orgánica presente en el suelo son: C (52-58%), O (34-39%), H (3.3-4.8%) y N (3.7-4.1%), otros elementos predominantes son P y S. La composición elemental de los ácidos húmicos de varios tipos de suelos es muy similar. La mayoría de los grupos presentes en la materia orgánica son compuestos similares a las ligninas y proteínas, con otros grupos, en cantidades decrecientes comenzando por las hemicelulosas y compuestos solubles en alcohol y éter mientras que la mayoría de los demás constituyentes son insolubles en agua, solubilizándose sólo en bases fuertes (Sparks, 2003).

La materia orgánica del suelo consiste en sustancias húmicas y no húmicas. Las sustancias no húmicas tienen propiedades físicas y químicas reconocibles y consisten en carbohidratos, proteínas, péptidos, aminoácidos, grasas, ceras y ácidos de bajo peso molecular. Estos compuestos son fácilmente atacados por microorganismos del suelo y permanecen en el suelo sólo por un tiempo breve.

Las sustancias húmicas se pueden definir como “una categoría general de sucesos naturales, biogénicos, sustancias orgánicas heterogéneas que generalmente pueden ser caracterizadas por ser de color amarillo a negro, de alto peso molecular y refractarias” (Aiken, McKnight, & Wershaw, 1985). Son amorfas, parcialmente aromáticas, son polielectrolitos, materiales que no tienen características físicas ni químicas asociadas con compuestos orgánicos bien definidos. Las sustancias húmicas pueden subdividirse en ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y huminas (Figura 3). Las definiciones para los ácidos húmicos están basadas clásicamente sobre su solubilidad en ácidos o bases.



*Figura 3. Clasificación de la materia orgánica del suelo y sustancias húmicas. (Hayes & Swift, 1978)*

Se han propuesto varios mecanismos para explicar la formación de los ácidos húmicos en el suelo. La teoría clásica de Selman Waksman, también llamada teoría de la lignina, dice que los ácidos húmicos son ligninas modificadas que quedan como residuo después del ataque microbiano. Las ligninas modificadas están caracterizadas por perder grupos metoxilo ( $\text{OCH}_3$ ) y la presencia de o(orto)-hidroxifenoles y la oxidación de cadenas alifáticas laterales a grupos  $\text{COOH}$ . Estas ligninas se someten a más modificaciones y resultan primero en ácidos húmicos y luego en ácidos fúlvicos (Sparks, 2003).

Los ácidos húmicos son extremadamente comunes y se encuentran en suelos, agua, aguas residuales, composta, sedimentos marinos, en carbón, entre otros. Aunque no son perjudiciales no es deseable su presencia en el agua potable.

#### **1.4.2.1 Estructura molecular de la materia orgánica del suelo.**

Mientras que se conoce la composición elemental y los grupos funcionales de las sustancias húmicas, en definitiva, el conocimiento sobre la estructura básica de la materia orgánica es un enigma. Algunas estructuras han sido propuestas, y cada una de ellas se caracteriza por presentar grupos funcionales similares y la presencia de componentes alifáticos y aromáticos.

---

Usando técnicas avanzadas como espectroscopia de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  ( $^{13}\text{C}$  NMR), se han obtenido espectros de suelos que muestran: C parafínico,  $\text{OCH}_3\text{-C}$ , aminoácidos-C, C en carbohidratos y estructuras alifáticas que contienen grupos OH, C aromáticos, C fenólicos y C en grupos  $\text{CO}_2\text{H}$ . Basado en los espectros se ha observado que la aromaticidad rara vez excede el 55%, siendo la alifaticidad más alta que la aromaticidad. Estudios con Py-FIMS (Pyrolysis-field ionization mass spectrometry) han arrojado la presencia de carbohidratos, fenoles, monómeros de lignina, dímeros de lignina, alcanos, ácidos grasos, metilnaftalenos, metilfenantrenos, y compuestos de N. Los carbohidratos, material proteínico (aminoácidos, péptidos y proteínas) y lípidos (alcanos, alquenos, ácidos grasos saturados e insaturados, mono-, di- y tri-ésteres) se encuentran estrechamente unidos a la materia orgánica del suelo por los compuestos aromáticos. A partir de los estudios anteriores se propuso una estructura en dos dimensiones para las sustancias húmicas en la cual los anillos aromáticos están unidos covalentemente por cadenas alifáticas (Figura 4). El oxígeno está presente como carboxilos, fenoles, alcoholes, hidroxilos, ésteres, éteres y cetonas. Mientras que el nitrógeno está presente como estructuras heterocíclicas y como nitrilos. La composición elemental es  $\text{C}_{308}\text{H}_{328}\text{O}_{90}\text{N}_5$ ; tiene peso molecular de 5.540 Da y un análisis elemental de 66.6% C, 6.0% H, 26% O y 1.3%N. El esqueleto de C tiene alta microporosidad conteniendo vacíos de diferentes dimensiones que pueden atrapar y enlazar otros compuestos orgánicos (carbohidratos, material proteínico) e inorgánicos (arcilla mineral y óxidos metálicos) y agua. Se asume que los carbohidratos y materiales proteínicos se adsorben sobre los huecos que están en las superficies externas y que los puentes de hidrógeno afectan significativamente su movilización (Sparks, 2003).

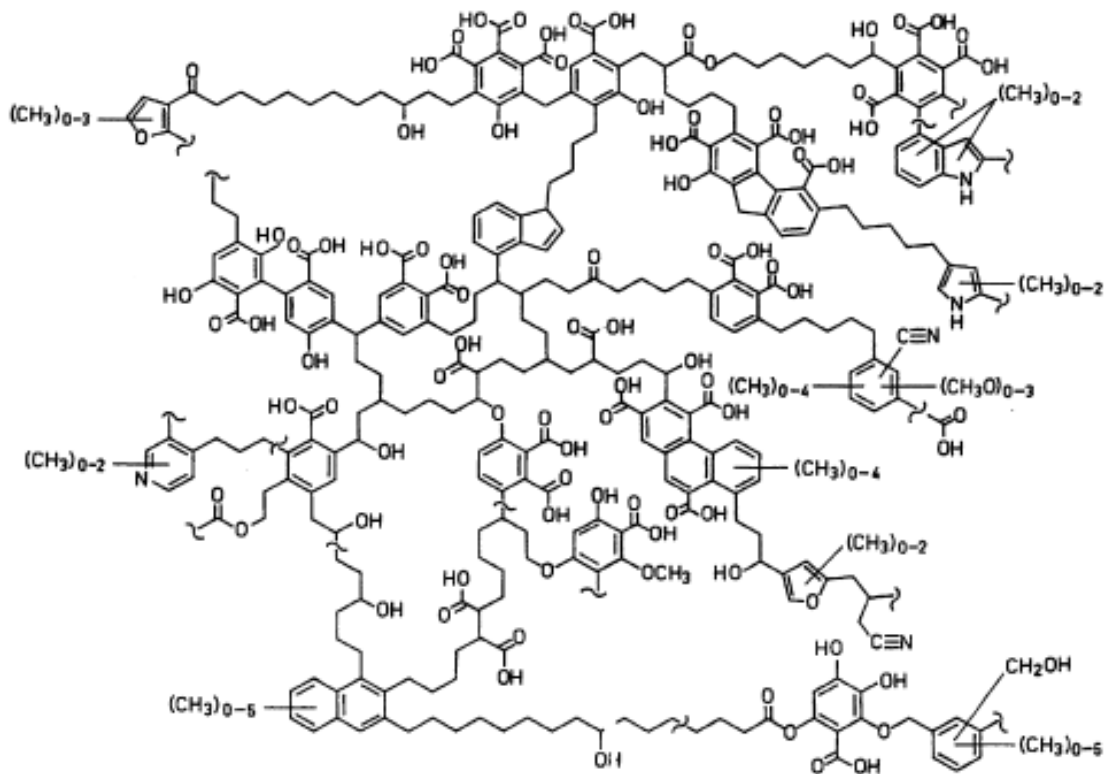


Figura 4. Modelo estructural en dos dimensiones de las sustancias húmicas (Schulten & Schnitzer, 1993).

### 1.5 Métodos de análisis de Cr<sup>(VI)</sup>

El análisis específicamente de la especie d Cr<sup>(VI)</sup> en muestras ambientales de suelo generalmente requiere dos pasos importantes: extracción y detección. Un procedimiento óptimo de extracción debe extraer completamente el Cr<sup>(VI)</sup> de los compuestos de cromo en suelos sin alterar la distribución de las especies (Denwei, Yusheng, & Kingston., 1998). El método propuesto en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 utiliza una digestión alcalina para la extracción de cromo hexavalente en sus formas soluble, adsorbida y precipitada. Las muestras son digeridas utilizando una solución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.28 M/ NaOH 0.5 M y calentando a 90-95°C por 60 min para disolver el Cr<sup>(VI)</sup> y evitar su reducción a Cr<sup>(III)</sup>. Para cuantificar Cr<sup>(VI)</sup> total en una matriz sólida se deben satisfacer tres criterios: 1) la solución de extracción debe solubilizar todas las formas de Cr<sup>(VI)</sup>, 2) Las condiciones de extracción no deben inducir la reducción del Cr<sup>(VI)</sup> natural a Cr<sup>(III)</sup>, y 3) El método no debe causar la oxidación de Cr<sup>(III)</sup> natural contenido en la muestra a Cr<sup>(VI)</sup>. Este

---

---

método indicado en la NOM-147 reúne estos tres criterios para un amplio tipo de matrices sólidas. Bajo las condiciones alcalinas de la extracción se presenta una mínima reducción del  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  u oxidación del  $\text{Cr}^{(\text{III})}$  natural (SEMARNAT/SSA1, 2007).

En cuanto al método de cuantificación, se utiliza un método espectrofotométrico basado en la reacción de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  con difenilcarbazida, éste método es el sugerido como un método apropiado para la detección de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  en la Norma Oficial Mexicana. Comparado con otros métodos de detección, como son cromatografía acoplada con detectores elementales y métodos electroquímicos. El método normado provee una sensibilidad razonable, así como selectividad y reproducibilidad a un bajo costo. Los métodos de detección basados en la reacción de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  con la difenilcarbazida han sido ampliamente utilizados en la cuantificación de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  en muestras de agua y algunas otras matrices por la detección de la absorbancia del producto rojo-violeta,  $\text{Cr}^{(\text{III})}$ -difenilcarbazona, a 540 nm en solución a pH 2. Sin embargo, varios problemas han sido reportados cuando este método se aplica a algunos tipos de matrices complejas. Por ejemplo, cuando hay cantidades elevadas de agentes reductores que coexisten en la muestra, puede resultar en bajos recobros. Se ha reportado que el método normado causa errores falsos negativos de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ , en matrices complejas (Dengwei, Yusheng, & kingston., 1998).

### **1.5.1 Técnicas electroquímicas**

La electroquímica analítica puede definirse como el estudio de los procesos de reacción que ocurren en la interfase conductor – disolución, generados espontáneamente o por medio de una perturbación externa, con el objetivo de resolver un problema de tipo químico.

Los procesos de reacción son el conjunto de eventos que ocurren antes, durante y después de imponer una perturbación del tipo eléctrico. De todos los procesos de reacción, el principal es la reacción electroquímica y la magnitud de su respuesta dependerá de los demás eventos que la acompañen. Éstos transcurren durante la imposición de la perturbación y dependen del tiempo y la manera en que ésta se mantiene. Al cesar la perturbación se alcanza un nuevo estado de equilibrio. De acuerdo con el tipo de perturbación que se imponga será el tipo de respuesta que se manifestará y de ella dependerá el tipo de información que se obtendrá para

caracterizar a las moléculas, las reacciones al electrodo, la cantidad de analito y la forma en que acontece dicha transformación. Si se impone una diferencia de potencial se obtendrá una corriente de electrólisis; en cambio, si se impone una corriente constante la respuesta se manifestará por medio de un cambio de potencial en la interfase conductor – disolución. Las técnicas electroquímicas pueden dividirse dependiendo de la manera en que se realizan mediciones y la perturbación del sistema de acuerdo con el siguiente diagrama (Figura 5).

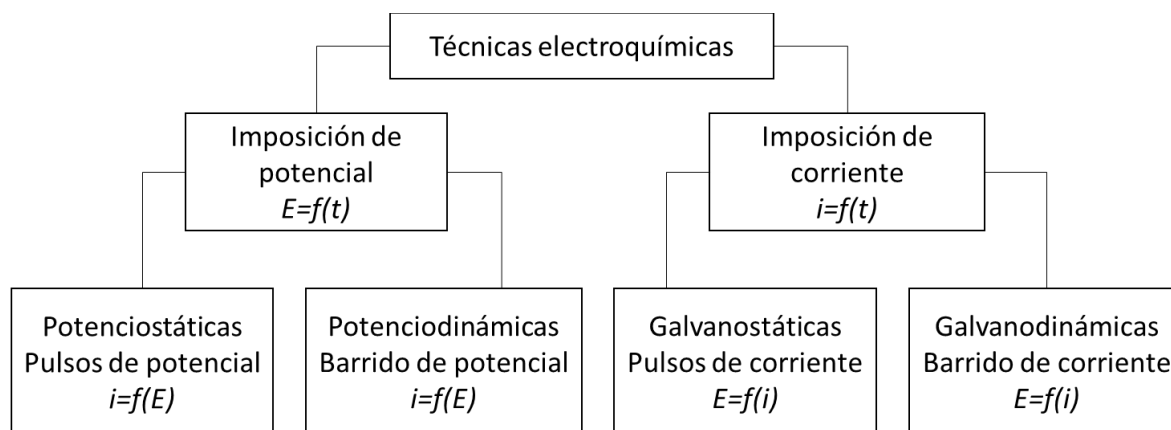


Figura 5. Clasificación de técnicas electroquímicas transitorias (Baeza & García, 2011).

## 1.5.2 Polarografía

La polarografía es un método analítico basado en la medición de la corriente-potencial en celdas electroquímicas. La señal analítica es la corriente, normalmente una corriente faradaica, la cual fluye a través de la celda durante la reacción del analito en una pequeña superficie del electrodo de trabajo. El analito puede ser un anión, un catión o una molécula. El fundador de este método, Jaroslav Heyrovský, introdujo el electrodo de gota de mercurio como electrodo de trabajo (Henze, 2003).

### 1.5.2.1 Polarografía diferencial de pulsos

En esta técnica no se utiliza un barrido lineal de potencial. En lugar de ello, se aplica una rampa de potencial con las siguientes características (Baeza & García, 2011):

- ❖ La aplicación de un potencial constante durante un intervalo de tiempo relativamente amplio ( $0.5 \leq t \leq 4.0$ ).
- ❖ Después de este tiempo, se impone un nuevo pulso de potencial ( $10 \leq E \text{ mV} \leq 100$ ) superior al anterior por un intervalo de tiempo muy pequeño ( $5 \leq t \text{ ms} \leq 100$ ).

- ❖ Al término de este tiempo se regresa a un potencial superior al de inicio para comenzar otro nuevo ciclo.

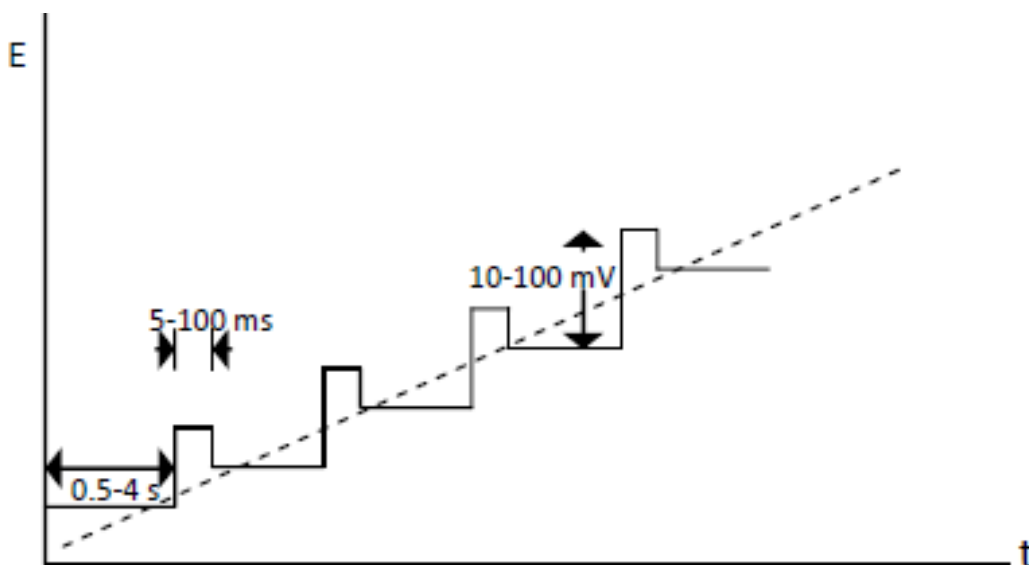
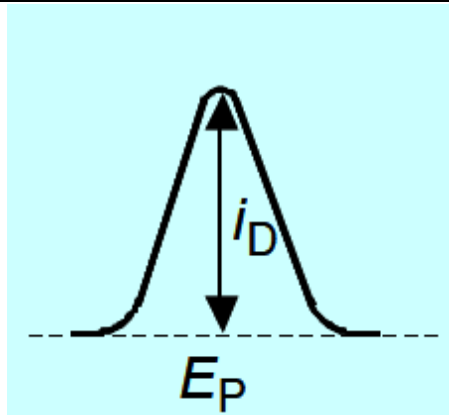


Figura 6. Programa de perturbación aplicado en polarografía diferencial de pulsos (Baeza & García, 2011).

En la Figura 6 se muestra la rampa de potencial aplicada para esta técnica con respecto a la línea de avance de potencial.

La corriente se mide dos veces en cada caída de la gota de mercurio, antes de cada pulso y al final del pulso. La diferencia entre las mediciones ( $\Delta i$ ) se grafica directamente contra el potencial y se producen polarogramas en forma de pico (figura 7), debido a que el  $\Delta i$  es mayor por posibles alteraciones en la región del potencial de media onda. La formación de esta diferencia también conduce a una mayor reducción de la contribución de la corriente capacitiva y por lo tanto un incremento en la sensibilidad. En la polarografía diferencial de pulsos la altura del pico es proporcional a la concentración del analito (Henze, 2003).



*Figura 7. Ejemplo de polarograma obtenido por polarografía diferencial de pulsos (Henze, 2003) .*

### **1.5.2.2 Instrumentación**

El área de medición involucra al potencióstato con electrónica analógica, un amplificador de corriente, un convertidor digital- analógico (DAC) y uno analógico digital (ADC) así como controles para las válvulas de gas y el agitador. Otros componentes son la celda de medición con tres electrodos y un agitador. El potencióstato controla el potencial (Henze, 2003).

Así como la celda de medición incluye a los electrodos de trabajo y de referencia, también incluye el electrodo auxiliar. La técnica de los tres electrodos es usada para compensar la caída del potencial óhmico en la solución de muestra y es un nuevo desarrollo para la técnica clásica de dos electrodos. La adición del electrodo de referencia significa que el flujo de corriente entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo es ampliamente suprimido. Como resultado el flujo de corriente se da entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar, por lo que el electrodo de referencia sólo actúa como un punto de referencia para definir el potencial en el electrodo de trabajo (Henze, 2003).

Los electrodos de referencia normalmente usados en la práctica son electrodos de segundo tipo, el más importante actualmente es el de plata/cloruro de plata, además del electrodo de calomel.

Un esquema del sistema de medición de polarografía se muestra en la figura 8.



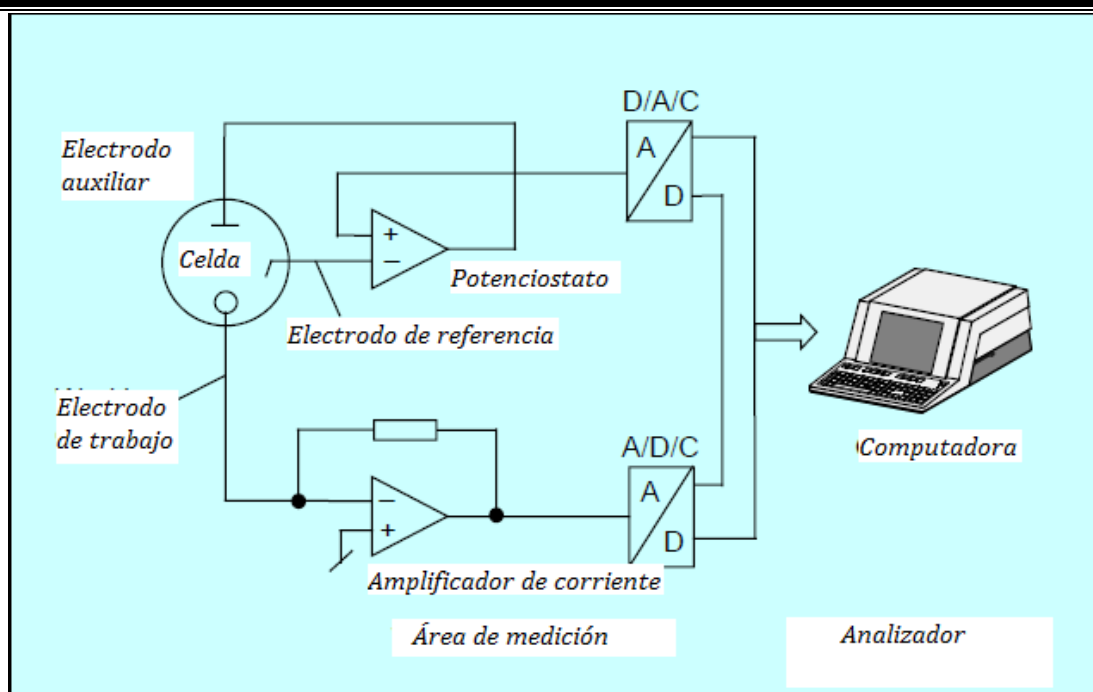


Figura 8. Diagrama del sistema de medición de polarografía (Henze, 2003)

Los tipos de electrodos de trabajo más importantes son los electrodos de mercurio de válvula controlada (figura 9). Estos consisten en capilares relativamente estrechos conectados a reservorios de mercurio. El flujo de mercurio está controlado por una válvula. Está abierta brevemente (20 -200 ms) para la formación de la gota y cierra inmediatamente de tal manera que se obtiene una gota de mercurio individual y rápidamente, con un área superficial constante, en cada repetición.

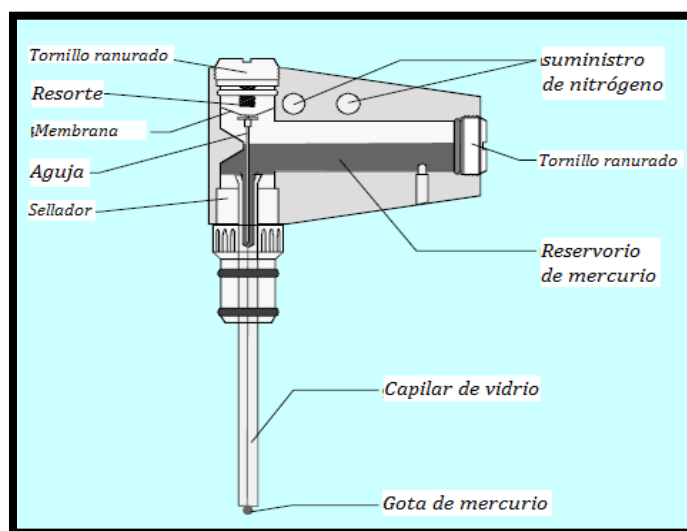


Figura 9. Diagrama esquemático de un electrodo de gota de mercurio (Henze, 2003)

---

### 1.5.3 Espectrofotometría de UV-Vis

La absorción y emisión de energía radiante que realizan las moléculas y los átomos constituye el fundamento de muchos procedimientos en química analítica. Los datos obtenidos aportan información tanto cualitativa como cuantitativa. El término espectrofotometría se refiere al uso de la luz para medir las concentraciones de sustancias químicas (Harris, 1992).

Los principios que rigen la absorción de la radiación se aplican a todas las regiones del espectro electromagnético. La absorción se mide determinando la disminución de potencia experimentada por un haz de radiación como resultado de las interacciones con las especies absorbentes situadas en la trayectoria de dicho haz.

La ley de Lambert-Beer establece que a una  $\lambda$  dada, en la que pueda ocurrir absorción, al aumentar la concentración de la disolución ( $c$ ) de absorbente, disminuirá la cantidad de luz transmitida:

$$A = k * b * c$$

Donde  $k$  (es la llamada absorptividad o coeficiente de extinción. En el caso de emplear concentraciones molares ( $c$ , mol/L) la ley sería:

$$A = \varepsilon * b * c$$

Donde  $\varepsilon$  es el coeficiente de extinción molar ó la absorptividad molar.

La constante  $k$ ,  $a$ , ó  $\varepsilon$ , es una medida relativa de la intensidad de absorción de un compuesto.

La ley de Lambert-Beer establece que la absorbancia es proporcional a la concentración de las especies absorbentes. Esto se verifica muy bien en el caso de las soluciones diluidas ( $\leq 0.01$  M) de la mayoría de las sustancias. Las fallas aparentes de la ley de Lambert-Beer en soluciones con concentraciones altas pueden atribuirse a cambios en las especies absorbentes o en las propiedades de la solución. Conforme una solución se vuelve más concentrada, las moléculas de soluto interaccionan entre sí debido a su proximidad. De ello resulta que la gráfica de absorbancia en función de la concentración deja de ser una línea recta (Harris, 1992).

---

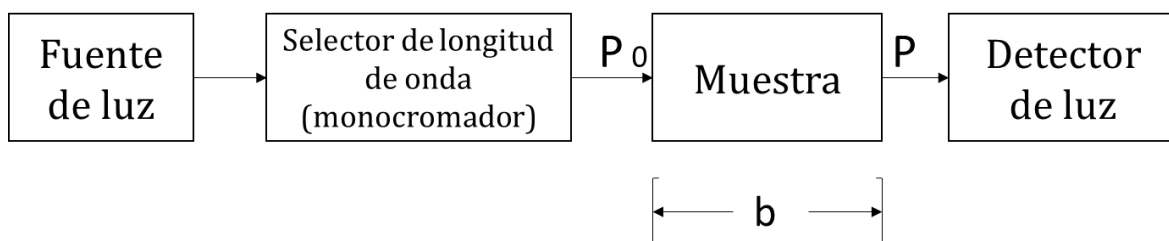
### 1.5.3.1 Instrumentación

Los instrumentos que miden la absorbancia o la transmitancia de una disolución se componen de cinco elementos básicos:

- ❖ Fuente estable de energía radiante.
- ❖ Selector de longitudes de onda (para aislar una determinada región de longitudes de onda de la fuente)
- ❖ Cubetas transparentes para la muestra.
- ❖ Detector de radiaciones o transductor para convertir la energía radiante en eléctrica.
- ❖ Dispositivo de lectura.

Los componentes descritos anteriormente se pueden combinar de distintas maneras para fabricar docenas de instrumentos para realizar medidas de absorción.

En la figura 10 se ilustra el principio de la medición espectrofotométrica.



*Figura 10. Esquema que ilustra el principio de la medición espectrofotométrica (Harris, 1992).*

En estos equipos la luz de una fuente continua pasa a través del monocromador, que selecciona una banda estrecha de longitudes de onda del haz incidente. Esta luz monocromática atraviesa una muestra de espesor  $b$ , y se mide la potencia radiante de la luz que sale. Debido a que el haz de luz sigue un camino único a través de una sola muestra se llama espectrofotómetro de haz simple. En un espectrofotómetro de doble haz, la luz pasa alternadamente por las celdas de muestra y de referencia. Esto se realiza mediante un motor que hace girar un espejo dentro y fuera de la trayectoria de la luz (figura 11) (Harris, 1992).

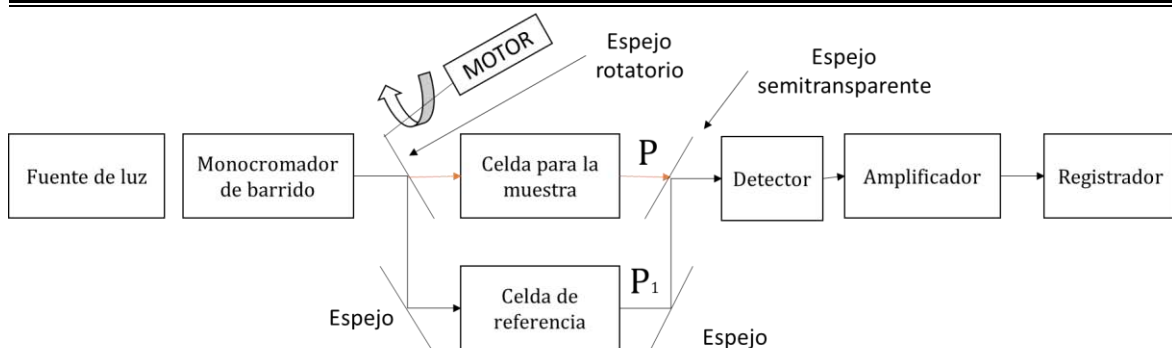


Figura 11. Diagrama de bloques de un espectrofotómetro de doble haz (Harris, 1992).

Para que un compuesto pueda ser analizado por espectrofotometría, debe absorber luz, y esta absorción debe ser distinguible de otras absorciones de especies presente en la muestra. La espectrofotometría de UV-Visible se llama así debido a que las muestras se analizan en la región del ultravioleta al visible (280 a 780 nm) (Harris, 1992).

### 1.6 Validación de métodos analíticos

La validación de un método es un requisito importante en la práctica del análisis químico (Eurachem, 2005). La validación es la confirmación, a través del examen y el aporte de evidencias objetivas, de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto (COPANT-ISO/IEC 17025:2005, 2006). Se puede interpretar la validación de un método como el proceso de definir una necesidad analítica y confirmar que el método en cuestión tiene capacidades de desempeño consistentes con las que requiere la aplicación. Ésta implica la necesidad de evaluar la capacidad de desempeño del método.

En el proceso de validación del método está implícito que los estudios para determinar los parámetros de desempeño se realizan usando equipos dentro de especificaciones, que están trabajando correctamente y que están calibrados adecuadamente. Asimismo, el operador que realiza los estudios debe ser técnicamente competente en el campo de trabajo bajo estudio y debe poseer suficiente conocimiento sobre el trabajo a realizar con el fin de que sea capaz de tomar decisiones apropiadas a partir de las observaciones hechas mientras avanza el estudio (Eurachem, 2005).

---

---

El laboratorio debe validar los métodos no normalizados, los métodos que diseña o desarrolla, los métodos normalizados empleados fuera del alcance previsto, así como las ampliaciones y modificaciones de los métodos normalizados, para confirmar que los métodos son aptos para los fines previstos. La validación debe ser tan amplia como sea necesario para satisfacer las necesidades del tipo de aplicación o del campo de aplicación dados. El laboratorio debe registrar los resultados obtenidos, el procedimiento utilizado para la validación y una declaración sobre la amplitud del método para el uso previsto (COPANT-ISO/IEC 17025:2005, 2006).

### **1.6.1 Desarrollo del método**

El desarrollo de un método puede tomar varias formas. Desde un extremo, el método se puede adaptar a partir de un método existente realizando cambios menores de tal manera que sea adecuado a su nueva aplicación. Al otro extremo, el químico analítico puede iniciar con algunas ideas burdas y aplicar su experiencia y su pericia para diseñar un método adecuado. Esto puede involucrar una innovación importante basada en una explotación novedosa de las propiedades conocidas del analito o mensurando. Claramente, esto involucra más trabajo y, al menos inicialmente, un cierto grado de duda de si el método será exitoso (Eurachem, 2005).

### **1.6.2 Parámetros de desempeño de un método (Eurachem, 2005).**

#### **1.6.2.1 Confirmación de la identidad y la selectividad/especificidad.**

Los métodos analíticos constan de una etapa de medición la cual puede ser o no precedida de una etapa de separación. Es necesario establecer que la señal producida en la etapa de medición o alguna otra propiedad medida, la cual se atribuye al analito, se debe únicamente al analito y no a la presencia de algo química o físicamente similar o que surja como una coincidencia. Esta es la confirmación de la identidad. La interferencia de otros compuestos en la medición del analito dependerá de la etapa de separación y de la selectividad/especificidad de la etapa de medición. La selectividad y la especificidad son medidas que garantizan la confiabilidad de las mediciones en presencia de interferencias. La especificidad se considera generalmente que es cuando se tiene el 100% de la selectividad pero el

---

acuerdo no es universal. Es bastante difícil establecer que nada interfiere ya que siempre existe la posibilidad de encontrar alguna interferencia no reconocida hasta el momento. Habrá casos en que ciertas interferencias químicas podrían ser identificadas por un método en particular pero que la probabilidad de encontrarlas en la vida real es improbable. El analista debe decidir en qué punto es razonable terminar de buscar interferencias. Estos parámetros se aplican a los análisis tanto cuantitativo como cualitativo.

### **1.6.2.2 Límite de detección (LD)**

Cuando se analizan mediciones a niveles bajos del analito o de la propiedad relacionada, como en el análisis de trazas, es importante saber cuál es la concentración más baja del analito o el valor de su propiedad relacionada que puede detectarse confiablemente por el método. La importancia de determinar esto y los problemas implícitos, surgen del hecho que la probabilidad de detección no cambia repentinamente de cero a la unidad cuando se cruza el umbral. Los problemas han sido investigados estadísticamente con detalle y se ha propuesto una gama de criterios de decisión. El término “límite de detección” no es aceptado ampliamente, aunque se usa en varios documentos sectoriales. La ISO utiliza como término general “valor mínimo detectable de la variable de estado definida” el cual en química se traduce como la “concentración neta mínima detectable”. La IUPAC es cautelosa en el uso de “límite de detección” prefiriendo “valor (verdadero) mínimo detectable”. Normalmente, para propósitos de validación es suficiente proporcionar un indicativo del nivel al cual la detección resulta problemática.

Donde:

$$LD = 3 s$$

### **1.6.2.3 Límite de cuantificación (LC).**

El límite de cuantificación estrictamente es la concentración más baja del analito que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión de repetibilidad y veracidad. También se define por diversas convenciones como la concentración del analito correspondiente al valor del blanco de muestra más 5, 6 o 10 desviaciones estándar de la media del blanco. Algunas veces también se conoce como “límite de

---

---

determinación”. El LC es un valor indicativo y no deberá usarse en la toma de decisiones.

Donde:

$$LC = 10 s$$

Ni el LD o el LC representan niveles a los cuales la cuantificación es imposible. Es simplemente, que el tamaño de las incertidumbres asociadas se hace comparable con el resultado real en la región del LD.

#### **1.6.2.4 Intervalo de trabajo e intervalo lineal.**

Para cualquier tipo de método cuantitativo es necesario determinar el intervalo de concentraciones del analito o los valores de la propiedad relacionada, sobre los cuales el método puede aplicarse. Esto se refiere al intervalo de concentraciones del analito o los valores de la propiedad relacionada, de las disoluciones medidas realmente más que de las muestras originales. En el extremo inferior del intervalo de concentración, los factores limitantes son los valores del límite de detección y/o cuantificación. En el extremo superior del intervalo de concentración las limitaciones serán impuestas por varios efectos que dependen del sistema de respuesta del instrumento.

Dentro del intervalo de trabajo puede existir un intervalo de respuesta lineal. Dentro del intervalo lineal la señal de respuesta tendrá una relación lineal con la concentración del analito o del valor de la propiedad relacionada. La extensión de este intervalo puede establecerse durante la evaluación del intervalo de trabajo. Para hacer esto, puede ser suficiente una inspección visual de la línea y de los residuales.

#### **1.6.2.5 Exactitud**

La “exactitud” expresa la cercanía de un resultado al valor verdadero. La validación de un método busca cuantificar la exactitud probable de los resultados evaluando tanto los efectos sistemáticos como los aleatorios sobre los resultados. Normalmente la exactitud se estudia en dos componentes: la “veracidad” y la “precisión”. La veracidad (de un método) es una expresión de que tan cercana se encuentra la media de un conjunto de resultados (producidos por el método)

---

respecto del valor real. Normalmente, la veracidad se expresa en términos de sesgo. La “precisión” es una medida de que tan cercanos están los resultados unos con respecto a los otros y por lo general se expresa mediante medidas tal como la desviación estándar la cual describe la dispersión de los resultados.

Donde:

$$Exactitud (\%) = 100 - \left( \frac{(valor\ verdadero - valor\ obtenido)}{valor\ verdadero} \right) * 100\%$$

#### **1.6.2.6 Precisión**

Normalmente, la “precisión” se determina para circunstancias específicas las cuales en la práctica pueden ser muy variadas. Las medidas de precisión más comunes son la “repetibilidad” y la “reproducibilidad”. Éstas representan las dos medidas extremas de precisión que pueden obtenerse. La repetibilidad (la precisión más pequeña esperada) dará una idea de la clase de variabilidad esperada cuando un método se ejecuta por un solo analista, con un equipo en un período corto de tiempo, es decir, es la clase de variabilidad que se espera entre resultados cuando una muestra se analiza por duplicado. Si la muestra se analiza por varios laboratorios para fines comparativos, entonces una medida de precisión más significativa a usarse es la reproducibilidad (ésta es la medida de precisión más grande normalmente encontrada, a pesar de que formalmente se excluye la variación con respecto del tiempo). Puede ser que para algunos casos particulares sea más útil una medida intermedia de la precisión, por ejemplo la precisión medida entre diferentes analistas, en períodos de tiempo prolongados. dentro de un solo laboratorio. Esto algunas veces se conoce como “precisión intermedia”, pero las condiciones exactas deberán ser especificadas. La precisión se determina por lo general en términos de la desviación estándar o la desviación estándar relativa. Tanto la reproducibilidad como la repetibilidad dependen generalmente de la concentración del analito y deben determinarse a varias concentraciones y de ser pertinente, deberá establecerse la relación entre la precisión y la concentración del analito. La desviación estándar relativa (DER) puede ser más útil en este caso puesto que la desviación estándar (s) dividida por la concentración es prácticamente



---

---

constante dentro del intervalo de interés, a condición de que este no sea demasiado grande.

Donde:

$$DER(\%) = \left( \frac{S}{Promedio} \right) * 100\%$$

#### **1.6.2.7 Repetibilidad**

A partir de la desviación estándar de repetibilidad es útil calcular el límite de repetibilidad el cual permite al analista decidir si es significativa la diferencia entre análisis duplicados de una muestra determinados bajo condiciones de repetibilidad.

#### **1.6.2.8 Reproducibilidad**

A partir de la desviación estándar de reproducibilidad es útil calcular el límite de reproducibilidad, el cual permite al analista decidir si es significativa la diferencia entre análisis duplicados de una muestra determinados bajo condiciones de reproducibilidad.

#### **1.6.2.9 Sensibilidad**

Ésta es efectivamente la pendiente de la curva de respuesta, es decir, el cambio en la respuesta del instrumento que corresponde a un cambio en la concentración del analito. Cuando se ha establecido que la respuesta es lineal con respecto a la concentración (o sea, dentro del intervalo lineal del método) y se ha determinado la intersección de la curva de respuesta, la sensibilidad es un parámetro útil para calcular y usar en fórmulas de cuantificación.

#### **1.6.2.10 Recobro**

Los métodos analíticos no siempre miden todo el analito de interés presente en la muestra. Los analitos pueden estar presentes en una variedad de formas en las muestras de las cuales no todas son de interés para el analista. El método debe entonces diseñarse deliberadamente para determinar solamente una forma específica del analito. No obstante, la incapacidad de un método para determinar todo el analito presente puede reflejar un problema inherente. De cualquier forma, es necesario evaluar la eficiencia del método para detectar todo el analito presente.

---

---

Debido a que usualmente no se conoce la cantidad de un analito en particular que está presente en una porción de prueba, es difícil estar seguros de que tan exitoso ha sido el método para extraer el analito de la matriz. Una forma de determinar la eficiencia de extracción es agregar a una matriz porciones de prueba con el analito a varias concentraciones, después se extraen las porciones de prueba fortificadas y se mide la concentración del analito. Un problema inherente a este proceso es que el analito introducido de este modo no estará tan fuertemente ligado como aquél que se encuentra naturalmente en la porción de prueba de matriz y por consiguiente, la técnica dará una impresión irrealmente alta de la eficiencia de extracción. Sin embargo, ésta es la forma más común de determinar la eficiencia de recuperación y está reconocida como una forma aceptable de hacerlo. Aun así, los inconvenientes de la técnica deberán tenerse en cuenta. Alternativamente es posible realizar estudios de recuperación sobre materiales de referencia adecuados.

Donde:

$$\text{Recobro (\%)} = 100 - \left( \frac{(\text{Cantidad adicionada} - \text{Cantidad recuperada})}{\text{Cantidad adicionada}} \right) * 100\%$$

---

## Capítulo 2. Parte experimental

### 2.1 Equipos

- Polarógrafo Metrohm 797 VA Computrace.
- Espectrofotómetro de UV-Vis, Thermo Scientific, Modelo Evolution 201
- Bloque de calentamiento para digestión, Hot Block, Modelo SC154
- Espectrómetro de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado con detector óptico (ICP-OES), Agilent Technologies, Modelo 5100.
- Estufa de secado y calentamiento, Binder, modelo FD 240.
- Equipo portátil de FRX Niton, Thermo Scientific, modelo XL3t600
- Agitador orbital análogo, Thermo Barnstead, modelo MAXQ200
- Medidor de conductividad eléctrica, Oakton, serie 926153
- Potenciómetro, Ultra Basic, serie UP2509C172
- Balanza analítica, OHAUS, Modelo Adventurer Pro, serie 8029381159
- Enfriador Vertical 1 puerta, Ojeda, Modelo RVP500
- Molino de plantas, Nutribullet, serie 231PO4211502270
- Molino de discos, Pulverisette 9

### 2.2 Materiales

- Material volumétrico tipo A
- Pipetas automáticas de 20-200  $\mu\text{L}$ , 100-1000  $\mu\text{L}$  y 500-5000  $\mu\text{L}$ .
- Matraces Erlenmeyer de 250 mL
- Embudos de filtración rápida
- Tubos de digestión
- Termómetro
- Celdas de cuarzo con 1cm de paso óptico

### 2.3 Reactivos

- $\text{HNO}_3$ , J T. Baker, 65.2%
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Sigma Aldrich, pureza 99.95-100.05%
- $\text{NaOH}$ , Sigma Aldrich, pureza 99.99%
- $\text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  Sigma Aldrich, pureza 99%
- $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , J.T. Baker, 100.1%
- $\text{KH}_2\text{PO}_4$  J.T: Baker 100%
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  J.T. Baker, 99.5%
- $\text{NH}_4\text{Cl}$  J.T. Baker 99.5%
- $\text{NH}_4\text{OH}$  J.T. Baker 30%
- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Sigma Aldrich, 95-98%.
- $\text{H}_3\text{PO}_4$  J.T. Baker, 98%
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  Sigma Aldrich, pureza 99%
- S-Difenilamina J. T. Baker, técnico.
- S-Difenilcarbazida, Alianza química mexicana, pureza 99%
- Agua Milli Q, con una resistividad  $\geq 18.1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ . Todas las menciones de agua se refieren a este tipo.

- 
- Standard reference material 2710a Montana 1 soil, National Institute of Standards and Technology.
  - Standard reference material TILL 4PP soil, National Institute of Standards and Technology.
  - SiO<sub>2</sub>, Aldrich Chemical Company, Inc. Pureza 99.999%

## **2.4 Metodología**

### **2.4.1 Caracterización de los suelos**

#### ❖ Preparación de muestras de suelos

Las muestras se secaron a 30°C durante 12 horas una vez secas se molieron y tamizaron (tamaño de partícula 0.42 mm). (Secretaría de Economía, 2016)

#### ❖ Determinación de pH y conductividad eléctrica

Se prepararon suspensiones de las muestras, para ello se pesaron 5 g de muestra y se les adicionó 50 mL de agua, la mezcla se mantuvo en agitación durante una hora, se dejó reposar una hora más, con ayuda de un conductímetro y un potenciómetro previamente calibrados se determinó la conductividad eléctrica y el pH de cada muestra (ISO 10390:2005, 2015).

#### ❖ Determinación de concentraciones totales por Fluorescencia de rayos X

Las muestras con tamaño de partícula menor a 250 µm fueron analizadas con un equipo portátil de fluorescencia de rayos X. Las lecturas se realizaron en modo suelo y por triplicado, se reporta el promedio. Se utilizaron dos materiales de referencia certificados y un blanco para verificar el equipo. (US EPA, 2007).

#### ❖ Determinación de materia orgánica

Se pesó aproximadamente 0.1 g de muestra y se colocó en un matraz de 250 mL, se adicionaron 10 mL de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0.5 N y 20 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, la mezcla se agitó durante un minuto y se dejó reposar por 30 min, se adicionaron 100 mL de agua, 10 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y 0.5 mL de difenilamina, se agitó. La mezcla se valoró con FeSO<sub>4</sub> 0.5 N (Centro de Calidad Ambiental, 1992).

## 2.4.2 Validación de los métodos de Polarografía diferencial de pulsos (PDP) y espectrofotometría de UV-Vis para cuantificar Cr<sup>(VI)</sup> .

En ambos casos se siguieron las directrices que se indica en la Eurachem (2005) para obtener los parámetros de validación de cada técnica.

Los parámetros evaluados en cada técnica son: límite de detección, límite de cuantificación, intervalo de trabajo, exactitud usando un material de referencia certificado, precisión como repetibilidad y reproducibilidad y adicionalmente se evaluó la exactitud del método en presencia de matriz. En la Tabla 2 se muestra el resumen del parámetro a determinar con la metodología seguida y el criterio de aceptación

*Tabla 2. Estrategia de investigación para validar ambas técnicas analíticas, se muestran los parámetros, la metodología y el criterio de aceptación (Eurachem, 2005).*

Parámetro	Metodología	Criterio de aceptación
Límite de detección (LD)	Análisis independiente de 10 blancos $LD = 3 s$	Cumplir con el límite establecido en la NOM-147 SEMARNAT/SSA1-2004.
Límite de cuantificación (LC)	Análisis independiente de 10 blancos $LC = 10 s$	Cumplir con el límite establecido en la NOM-147 SEMARNAT/SSA1-2004.
Intervalo de trabajo	Curva de calibración	Coefficiente de correlación $r > 0.995$
Exactitud	Se analizó un material de referencia certificado	Recobro $100\% \pm 5\%$
Repetibilidad	7 repeticiones de concentración de 0.5 mg/L para Espectrofotometría de UV-vis y 2.3 mg/L para PDP, en ausencia de matriz, en un solo día	DER (desviación estándar relativa) $\leq 3\%$
Reproducibilidad	7 repeticiones de concentración de 0.5 mg/L para E. de UV-vis y 2.3 mg/L para PDP, en ausencia de matriz, en días distintos	DER $\leq 3\%$
Exactitud en presencia de matriz (Confirmación de matriz)	7 repeticiones de concentración 0.5 mg/L en presencia de matriz de suelo	Recobro $100\% \pm 20\%$

---

---

### **2.4.3 Preparación de muestras de suelos para la determinación de Cr<sup>(VI)</sup> por medio de Digestión alcalina.**

Se pesó aproximadamente 1.25g de muestra en un tubo de digestión, se adicionó 25 mL de la disolución de digestión (NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 200 mg de MgCl<sub>2</sub> y 0.25 mL de disolución de buffer de fosfatos (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) se mantuvo en agitación durante 5 min sin calentamiento posteriormente se calentó a 95°C durante 60 min, las muestras se filtraron por gravedad y se ajustó el pH a 7.5 con HNO<sub>3</sub> al 10% , debido a la aparición de un precipitado las muestras se volvieron a filtrar por gravedad y se llevó a volumen de 50 mL. Los extractos se preservaron a 4 °C hasta su análisis (SEMARNAT/SSA1, 2007).

### **2.4.4 Cuantificación de Cr<sup>(VI)</sup> por ambas técnicas analíticas validadas.**

#### ❖ Polarografía

La determinación se realizó usando directamente el extracto alcalino. La determinación se realiza por adiciones de estándar, se colocó en la celda 9.0 mL de agua y 0.5 mL de electrolito soporte (NH<sub>4</sub>Cl/ NH<sub>4</sub>OH), se adicionaron 0.2 ml del extracto de digestión y alícuotas de 0.2 mL de los estándares de 1, 10 y 100 mg/L (US EPA, 1986).

#### ❖ Espectrofotometría de UV-Visible

En un matraz volumétrico de 10 mL se adicionó 1mL del extracto de digestión 0.2 mL de difenilcarbazida, 0.2 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 10% y se llevó a volumen con agua, la mezcla se dejó reposar aproximadamente 10 min y se realizó la lectura en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 540 nm (SEMARNAT/SSA1, 2007).

### **2.4.5 Estudio de interferencias debidas a la materia orgánica**

En un tubo de digestión se pesó el suelo blanco (CLLE-SLC) y la materia orgánica a razón de 1.7, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12 y 15% de MO en el suelo. A cada tubo se le adicionó una alícuota de 1 mL del estándar de Cr<sup>(VI)</sup> de 500 mg/L. A los suelos adicionados se les realizó digestión alcalina y se cuantificó el Cr<sup>(VI)</sup> por ambos métodos analíticos.

---

---

## Capítulo 3. Resultados y discusión

### 3.1 Caracterización de los suelos

Las propiedades físicas de cada suelo se determinaron mediante un análisis de fertilidad realizado con anterioridad en el laboratorio. En la tabla 3 se muestran los tres tipos de suelos utilizados en el desarrollo del proyecto y adicionalmente una muestra de materia orgánica denominada CLLE-MO utilizada para el estudio de interferencias, esta última se caracterizará del mismo modo que los suelos.

*Tabla 3. Clave asignada a cada tipo de suelo y materia orgánica.*

Clave	Tipo de suelo
CLLE -SLC	Arcilloso
CLLE-SLE	Arenoso
CLLE-SLA	Limoso
CLLE-MO	Materia orgánica

Se consideró utilizar tres suelos distintos para verificar si el tipo de suelo era un factor importante en la cuantificación de Cr<sup>(VI)</sup>, para ello fue necesario caracterizar dichos suelos y la materia orgánica, se realizó el análisis de concentraciones totales de los elementos enlistados en la tabla 4 por Fluorescencia de rayos X (FRX), esta técnica nos da un resultado rápido (30-120s) y sin destrucción de la muestra (Yuanda, Weindorf, & Wentai, 2011), pero con algunas limitaciones como por ejemplo sólo es capaz de identificar razonablemente bien los elementos con peso atómico mayor a 19.

Adicionalmente, se determinaron las concentraciones totales por medio de una digestión ácida y su determinación por ICP-OES según los métodos establecidos para el análisis de suelos (SEMARNAT/SSA1, 2007) (tabla 5).

Tabla 4. Concentraciones totales de los suelos obtenidas por FRX.

<b>Analito</b>	<b>As</b>	<b>Ba</b>	<b>Ca</b>	<b>Cr</b>	<b>Co</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>
(mg/kg)							
LD	9	90	330	65	40	25	75
CLLE-MO	14.5	<LD	59545.7	87.8	54.3	98.1	12803.9
CLLE-SLA	<LD	424.6	11267.8	119.7	98.5	38.6	45889.0
CLLE-SLC	6.7	1708.3	6380.2	111.1	<LD	26.4	21561.7
CLLE-SIE	<LD	449.4	25461.3	121.1	143.6	27.4	32833.4
<b>Analito</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Rb</b>	<b>Sb</b>	<b>Sc</b>	
(mg/kg)							
LD	55	50	8	4	30	90	
CLLE-MO	340.3	<LD	33.2	24.6	<LD	331.1	
CLLE-SLA	1187.8	55.8	14.3	25.5	<LD	52.9	
CLLE-SLC	202.3	60.1	<LD	19.4	15.4	<LD	
CLLE-SIE	746.7	83.4	14.0	26.5	19.7	173.7	
<b>Analito</b>	<b>Sr</b>	<b>Sn</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Zn</b>	<b>Zr</b>	
(mg/kg)							
LD	7	20	100	20	15	5	
CLLE-MO	283.6	<LD	2680.7	85.6	241.1	82.1	
CLLE-SLA	242.7	<LD	6051.1	194.1	130.9	225.9	
CLLE-SLC	113.2	<LD	3688.0	177.2	31.2	137.8	
CLLE-SIE	435.9	19.5	4850.4	133.6	104.1	198.1	

<LD: Menor al límite de detección, LD: límite de detección.

Tabla 5. Concentraciones totales mediante digestión ácida y posterior lectura por ICP-OES (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004).

<b>Analito</b>	<b>Al</b>	<b>As</b>	<b>Ba</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>K</b>
mg/kg						
LD (mg/kg)	73.75	2.50	2.50	1.25	62.50	3.75
CLLE-MO	10012.5	15.0	128.6	119.9	18801.5	6096.1
CLLE-SLA	13583.0	5.0	232.3	22.5	10486.9	629.5
CLLE-SLC	10350.4	5.0	1847.7	11.2	13454.3	430.7
CLLE-SLE	12365.7	<LD	68.8	6.3	9617.8	540.7
<b>Analito</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>V</b>	<b>Zn</b>
mg/kg						
LD (mg/kg)	3.75	1.25	1.25	2.50	1.25	2.50
CLLE-MO	4694.1	300.9	25.0	26.2	22.5	177.3
CLLE-SLA	1723.7	978.0	21.2	12.5	78.7	84.9
CLLE-SLC	661.7	54.9	8.7	8.7	13.7	13.7
CLLE-SLE	7171.5	199.0	33.8	5.0	25.0	22.5



Se observa en las tablas 4 y 5 que Al y Fe son de los elementos que están presentes en mayor proporción en los suelos y la muestra de MO debido a la presencia de feldespatos, al igual que K y Ca, lo que concuerda con lo reportado en la literatura del contenido elemental en suelos (Sparks, 2003). También se observa en la tabla 4 la presencia de Cr, se debe recalcar que FRX no distingue las diferentes especies de Cr, los valores encontrados para los 3 suelos estudiados se encuentran entre 111.1 y 121.1 mg/kg, se ha reportado que la cantidad de cromo total presente en suelos es alrededor de 70 mg/kg y 100 mg/kg asociado principalmente a las rocas ultrabásicas (ultramáficas y máficas), encontrándose el más alto contenido en los sedimentos arcillosos (Vellez, 1992).

En el caso de la muestra de materia orgánica se observa que el contenido de Cr total es 87.8 mg/kg con presencia de Al, Fe, K, Mg y Ti en cantidades elevadas, que principalmente se encuentran formando complejos con sustancias húmicas que componen a la MO. Los constituyentes principales de la MO son C (52-58%), O (34-39%), H (3.3-4.8%), y N (3.7-4.1%) así como P y S (Sparks, 2003), en este estudio no se realizó un análisis de dichos elementos ya que las técnicas usadas no los determinan.

Adicionalmente se realizó la caracterización fisicoquímica para determinar su acidez y cantidad de iones presentes (tabla 6).

*Tabla 6. Valores obtenidos de pH y conductividad eléctrica para los suelos y la muestra de materia orgánica.*

muestra	pH	conductividad eléctrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
CLLE-SLA	5.9	104
CLLE-SLE	6.8	50
CLLE-SLC	5.8	78
promedio	6.3	70
CLLE-MO	7.6	4100

Se observa que el pH de los 3 suelos se encuentra entre 5.8 y 6.8, son ligeramente ácidos y los valores de conductividad eléctrica son en promedio 70  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , la conductividad indica principalmente la salinidad del suelo, se observa que es un valor de conductividad bajo así que la fuerza iónica también lo es (Sparks, 2003), en cuanto a la materia orgánica (CLLE-MO) su pH es de 7.6 y la conductividad es

---

alta, el pH de la materia orgánica depende de los grupos funcionales que estén presentes, el pH que presentó la MO se debe principalmente a la presencia de grupos quinónicos, fenólicos y enólicos (Sparks, 2003).

En el caso de la determinación de Cr<sup>(VI)</sup> se ha reportado que una de las interferencias encontradas para la cuantificación por la técnica de espectroscopía UV-Visible es la presencia de materia orgánica (Dengwei, Yusheng, & Kingston., 1998). Por lo que se determinó la cantidad presente de materia orgánica, como carbono fácilmente oxidable, que se define como el carbono que reacciona completamente con el agente oxidante, los resultados se muestran en la tabla 7.

*Tabla 7. Cantidad de carbono fácilmente oxidable y orgánico total presente en cada suelo, así como la cantidad de materia orgánica.*

Muestra	Carbono fácilmente oxidable (%)	Materia orgánica (%)
CLLE-SLA	8.5	14.7
CLLE-SLE	5.0	8.6
CLLE-SLC	1.0	1.7
CLLE-MO	57.4	99.0

El método utilizado se basa principalmente en la oxidación del carbono con K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a condiciones de temperatura elevadas. Para estimar el contenido de materia orgánica se debe emplear el factor de Van Bemmelen el cual resulta de la suposición de que la materia orgánica contiene un 58% de C (Heaton, Fullen, & Bhattacharyya, 2016)

Se observa que cada tipo de suelo tiene distintos niveles de materia orgánica, la cantidad de materia orgánica presente en los suelos depende de los factores a los que estuvo expuesto el suelo cuando se formó, como son el clima, la vegetación la topografía el tiempo entre otros (Sparks, 2003). El suelo CLLE-SLA es el que tiene mayor contenido de MO; mientras que el suelo CLLE-SLC es el que tiene la menor cantidad.

---

---

### 3.2 Validación de polarografía diferencial de pulsos

En primer lugar, se realiza la validación del método electroquímico, en la tabla 8 se enlistan las condiciones de operación utilizadas

*Tabla 8. Condiciones del equipo de polarografía*

Modo:	Diferencial de pulsos
Electrodos:	Electrodo de gota de mercurio (DME) -Trabajo, Ag/AgCl-referencia, Platino- auxiliar
Velocidad de barrido (V/s)	0.01
Amplitud de pulso (mV)	-50
Tiempo de goteo (s)	1
Tiempo de deareación	240 s inicial, 30 s entre adiciones
Potencial de inicio (V)	-0.2
Potencial final (V)	-0.4
Paso de voltaje (V)	0.005

Las condiciones del equipo se determinaron experimentalmente y con base en el método EPA 7198. Un ejemplo del polarograma obtenido bajo dichas especificaciones se muestra en la figura 12. Es importante mencionar que no se observaron picos debidos a interferencias aún en presencia de la matriz de suelo para los tres tipos de suelos empleados; arcilloso, arenoso y limoso.

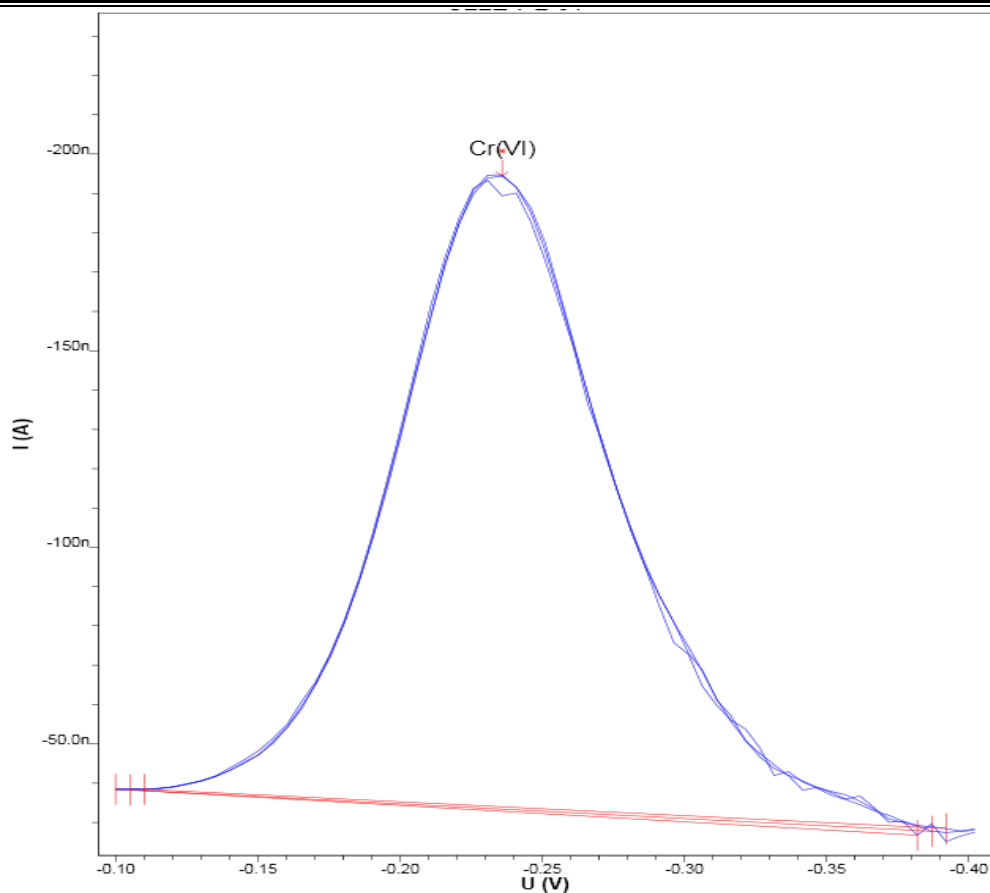


Figura 12. Polarograma correspondiente a un estándar de  $Cr^{(VI)}$  en ausencia de matriz.

Se establecieron como parámetros de la validación el intervalo de trabajo, sensibilidad, el límite de detección, límite de cuantificación, precisión como repetibilidad y reproducibilidad y la exactitud de la medición.

En la tabla 9 se muestran los resultados para los límites de detección y cuantificación estimados en solución mg/L y en base seca mg/kg.

Tabla 9. Valores obtenidos para los límites de detección y cuantificación en disolución y en base seca.

Parámetro	mg/L	mg/kg
Límite de detección	0.03	1.5
Límite de cuantificación	0.13	5.3

---

---

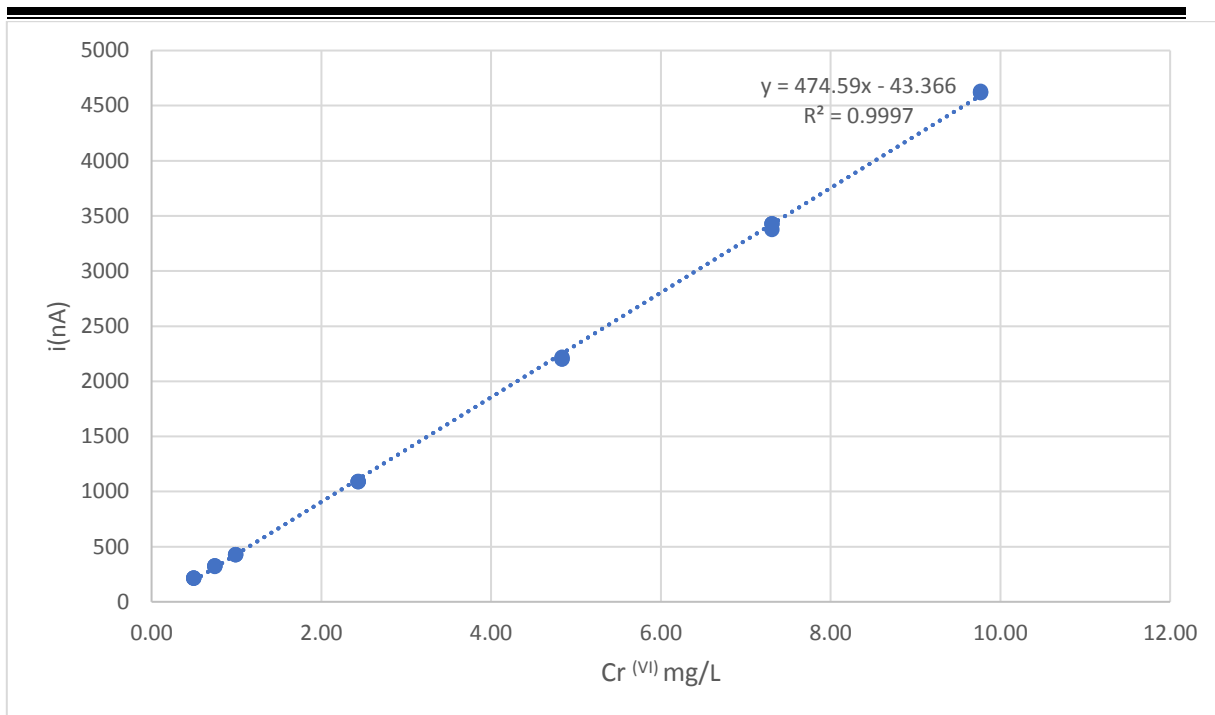
En esta validación se estimó la concentración mínima detectable por el equipo de polarografía (límite de detección), calculando la desviación estándar de la lectura de diez blancos independientes y multiplicando por 3, según lo reportado en la tabla 2 se obtuvo el valor que indica que a esa concentración las determinaciones de Cr<sup>(VI)</sup> podrían no ser confiables, al considerar diez veces la desviación estándar se obtuvo el límite de cuantificación que es el valor mínimo cuantificable de cromo hexavalente por el método polarográfico (Eurachem, 2005).

Estos valores son adecuados para poder determinar los límites referidos en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 que indican que un suelo contaminado con Cr<sup>(VI)</sup> debe ser remediado, ya que corresponden a 280 mg/kg para suelos de uso agrícola/residencial y 510 mg/kg de Cr<sup>(VI)</sup> para suelos de uso industrial.

El intervalo de trabajo se determinó adicionando blancos en concentraciones equidistantes. Los resultados indican que la respuesta es lineal en el intervalo de 0.25 a 10.0 mg/L como se muestra en la tabla 10 el coeficiente de correlación cumple con el criterio de linealidad establecido en el plan de validación

*Tabla 10. Parámetros obtenidos de la curva de calibración.*

<b>Parámetro</b>	
Intervalo de trabajo	0.5-10.0 mg/L
Coeficiente de correlación ( $r^2$ )	0.9997
pendiente: sensibilidad	474.59



*Figura 13. Curva de calibración para el método polarográfico, se observa el intervalo de trabajo de 0.5-10 mg/L Cr<sup>(VI)</sup>.*

Considerando las concentraciones de referencia totales de Cr<sup>(VI)</sup> para suelos de uso agrícola/residencial y uso industrial, indicados (SEMARNAT/SSA1, 2007), se plantearon los valores de concentración en la curva de calibración en un intervalo de 0.25-10 mg/L de Cr<sup>(VI)</sup>. La curva de calibración mostró un comportamiento lineal en todo el intervalo, por lo que se concluyó que el intervalo de trabajo para el método era de 0.25-10.0 mg/L de Cr<sup>(VI)</sup>, un ejemplo de la curva se expone en la figura 13;, se consideró  $r^2 < 0.995$  como criterio de aceptación de la linealidad, la  $r^2$  obtenida fue de 0.9997, se consideró que la respuesta del equipo de polarografía es directamente proporcional a la concentración de Cr<sup>(VI)</sup> en todo el intervalo de trabajo.

En la tabla 11 se muestran los resultados de repetibilidad y reproducibilidad que son los parámetros que nos darán la evidencia de la precisión del método de medición electroquímico.

*Tabla 11. Valores obtenidos para la precisión reportados como repetibilidad y reproducibilidad.*

<b>Precisión</b>	<b>DER %</b>
Repetibilidad	1.3
Reproducibilidad	0.7

Para considerar que el método polarográfico es preciso se calculó la repetibilidad de siete blancos fortificados, las condiciones de repetibilidad se establecieron como: mismo analista, día y equipo. Con el resultado obtenido se puede considerar que no hay variabilidad debida a errores aleatorios que influyan de manera importante sobre las determinaciones. También se consideró la reproducibilidad del método para detectar posibles errores sistemáticos, la variante que se agregó fue el tiempo de análisis, en esta ocasión fue en días distintos en largos intervalos de tiempo. Como se observa en la tabla 11 el valor de %DER (desviación estándar relativa) obtenido fue menor a 3% (criterio de aceptación, ver tabla 2), así que se consideró que el método no presenta diferencia significativa entre el análisis de muestras duplicadas independientes en días distintos (Eurachem, 2005).

Por último, se determinó la exactitud del método de medición en solución y con presencia de matriz, para evaluar la matriz se realizó todo el proceso desde la extracción por medio de digestión alcalina de una muestra adicionada con Cr<sup>(VI)</sup> los resultados se presentan en la tabla 12. Los valores de % de recobro cumplen con el criterio de aceptación establecido.

*Tabla 12. Valores de exactitud obtenidos en sistema y en la matriz de suelo.*

<b>Exactitud</b>	<b>%</b>
Recobro en sistema	104
Recobro en matriz	94

Se concluye que el método de polarografía cumple con los criterios establecidos y es apto para determinar Cr<sup>(VI)</sup> en suelos de acuerdo a los límites que indica la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para definir si un suelo contaminado con Cr<sup>(VI)</sup> se debe remediar.

### 3.3 Validación de espectrofotometría de UV-Visible

El segundo método de medición que se validó es espectroscopía UV-Visible, el método es el autorizado en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para cuantificar el  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  en suelos contaminados.

En la Tabla 13 se muestran las condiciones del equipo UV-Visible para la determinación de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$

Tabla 13. Condiciones de operación del equipo de espectrofotometría de UV-Visible.

<b>Longitud de onda</b>	540 nm
<b>Lámpara</b>	Tungsteno
<b>Sistema fotométrico</b>	Doble haz

Las condiciones de operación se ajustaron a las reportadas en la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004. El espectro de absorción no presentó picos interferentes aún en presencia de matriz y fue el característico y reportado para  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  con un máximo de absorción en 540 nm (Figura 14).

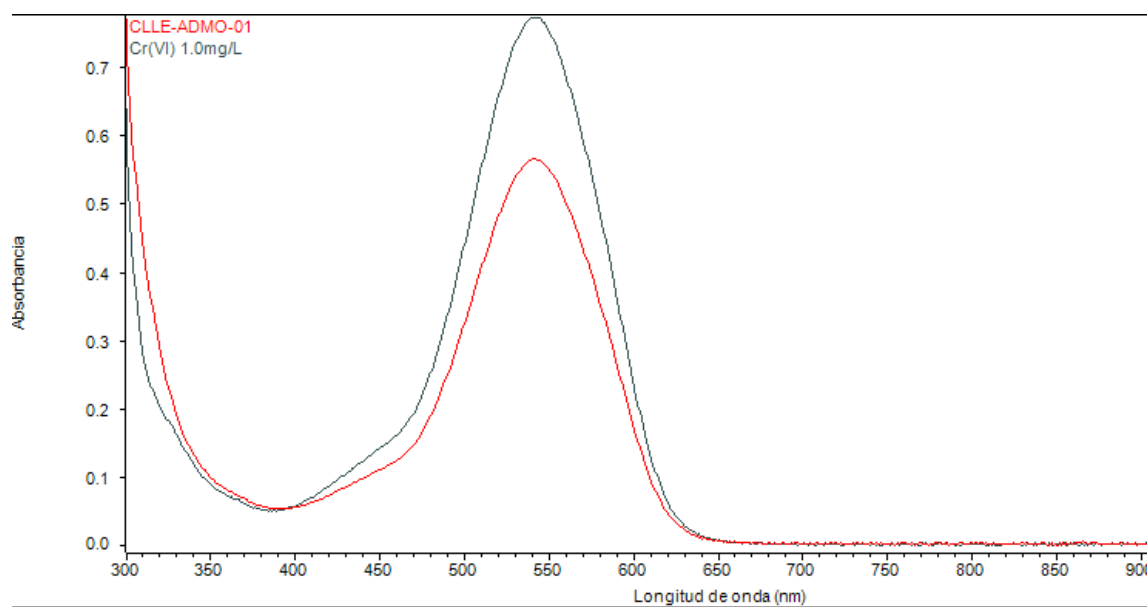


Figura 14. Espectro de absorción de cromo hexavalente en agua (negro) y el de una muestra con 3% de MO (rojo) ambos adicionados a la misma concentración de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ .



---

---

De la figura 14 destaca que la presencia de materia orgánica disminuye la intensidad de la señal lo que se traduce en bajos recobros de Cr<sup>(VI)</sup>. Con este resultado se observa la interferencia debida a la MO y se puede considerar la necesidad de realizar una curva de calibración en presencia de matriz, sin embargo debe ser con la misma cantidad de MO en cada caso, lo que se traduciría en hacer adiciones de estándar para la determinación de Cr<sup>(VI)</sup> en cada muestra a determinar.

En la siguientes secciones se presentan los resultados de los parámetros de validación del método de espectrofotometría UV-Vis para la determinación de Cr<sup>(VI)</sup> en disolución.

*Tabla 14. Valores obtenidos para el límite de detección y cuantificación del método espectrofotométrico en disolución y en base seca.*

<b>Parámetro</b>	<b>mg/L</b>	<b>mg/kg</b>
Límite de detección	0.02	0.7
Límite de cuantificación	0.05	2.0

El LD y LC se calcularon de la misma manera que para polarografía (tabla 2) resalta que el límite de cuantificación es mucho más bajo que para el método polarográfico, este aspecto no es muy importante debido a que las muestras que deberán ser analizadas involucrarían cantidades de Cr<sup>(VI)</sup> elevadas, por lo que no es necesario que los límites de cuantificación sean tan bajos.

El intervalo lineal y de trabajo se obtuvieron por medio de curvas de calibración y se ajustaron por mínimos cuadrados.

---

Tabla 15. Valores determinados para el intervalo lineal y de trabajo en el método espectrofotométrico.

Parámetro	
Intervalo de trabajo	0.05 - 2.0 mg/L
Coeficiente de correlación ( $r^2$ )	0.9995
pendiente	0.783

Se observa que el intervalo lineal es mucho más estrecho que para polarografía debido principalmente a la naturaleza de la técnica espectrofotométrica ya que la señal es fácilmente saturable. Por lo que, se estableció el intervalo de trabajo de solamente de 0.05 a 2.0 mg/L de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  donde se observó que la respuesta era directamente proporcional a la concentración de cromo hexavalente (figura 15), el hecho de que el intervalo de trabajo sea pequeño involucra mayor manipulación de la muestra, debido a tener que aplicar un proceso de dilución mayor a los extractos obtenidos de la digestión alcalina, las concentraciones esperadas conforme a los límites permitidos por la Norma oficial son de 7 -12.75 mg/L de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  en los extractos, considerando que las muestras analizadas se encuentran fuera del intervalo de trabajo, será necesario aplicar dilución a las muestras en la mayoría de los casos.

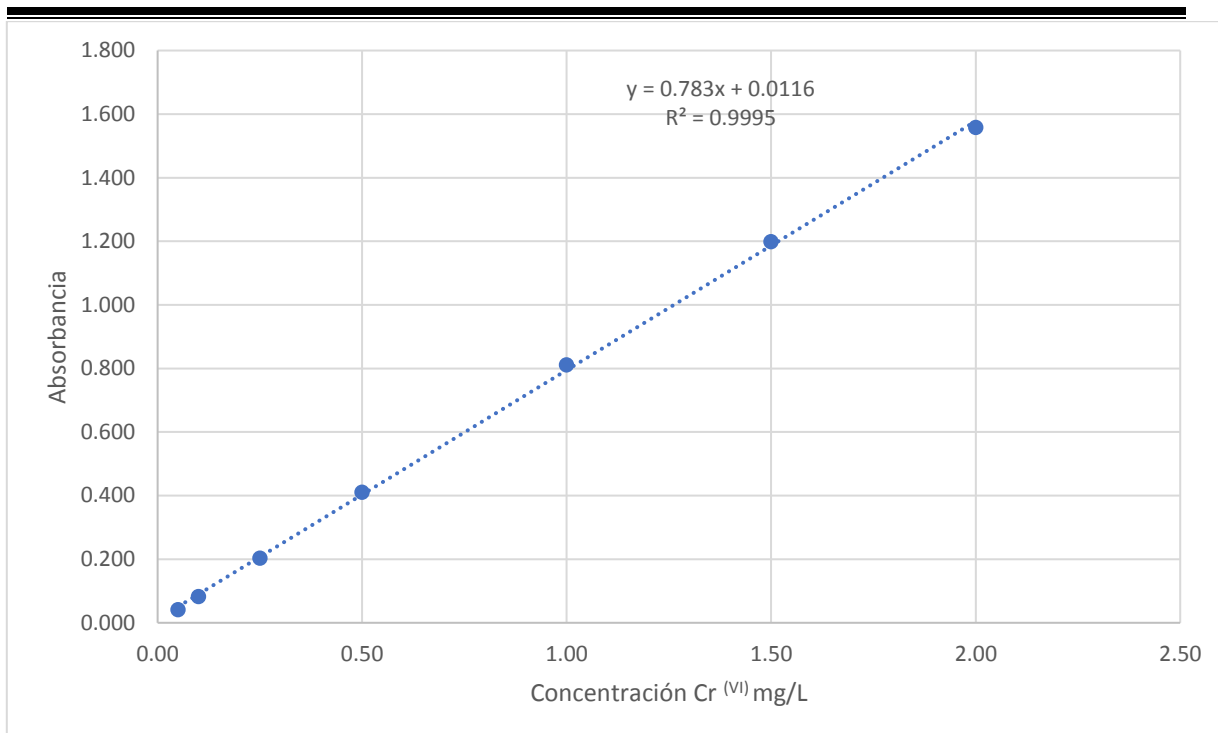


Figura 15. Gráfica de concentraciones de Cr<sup>(VI)</sup> en un intervalo de 0.25 a 2.0 mg/L, para determinar el intervalo lineal.

La pendiente es de 0.783 que indica la sensibilidad del método, este método es menos sensible que el electroquímico, por lo que no se observan tan fácilmente los cambios entre los niveles de concentración.

Se obtuvo la precisión del método de medición, los resultados se muestran en la tabla 16.

Tabla 16. Precisión de la repetibilidad y de la reproducibilidad.

Precisión	DER%
Repetibilidad	1.5
Reproducibilidad	2.1

El método es adecuado en cuanto a las condiciones de repetibilidad establecidas (mismo analista, día y equipo), la desviación estándar relativa (DER) fue menor a 3% por lo que se consideró como repetible, en cuanto a la reproducibilidad las variantes principales fueron el día de análisis y las disoluciones utilizadas para preparar la curva de calibración y las muestras, ya que se prepararon en cada

---

---

ocasión. La DER fue de 2.1, valor por debajo del criterio de aceptación. Se puede considerar que el método es preciso.

Por último, se evaluó la exactitud del método en el sistema de medición y en presencia de matriz, en este caso se usó como matriz el suelo arcilloso (CLLE-SLC) que presentó una cantidad de MO de 1.7 % los resultados se muestran en la tabla 17.

*Tabla 17. Exactitud obtenida a partir de los recobros en sistema y en matriz de suelo.*

<b>Exactitud</b>	<b>%</b>
Recobro en sistema	91
Recobro en matriz	78

Como se mencionó anteriormente el punto crítico de la validación era asegurar que se obtenían buenos recobros ( $100 \pm 20$  %) en presencia de matriz, que es el principal problema reportado en la cuantificación por espectrofotometría de UV-Vis debido a la presencia de ácidos fúlvicos y ácidos húmicos, ya que a pH bajo estos compuestos pueden reducir el  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  a  $\text{Cr}^{(\text{III})}$ , la presencia de ácido ftálico, ácido tartárico y fenoles disminuyen los recobros en un 3.5%, 3.4% y 2.6% respectivamente (Denwei, Yusheng, & Kingston., 1998), también puede haber interferencia con elementos como molibdeno, vanadio y mercurio (US EPA, 1992).

Es importante mencionar que en este caso el tratamiento del suelo blanco (CLLE-SLC) adicionado fue el mismo que para polarografía, el extracto obtenido de la digestión alcalina se analizó conforme al método propuesto en la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004.

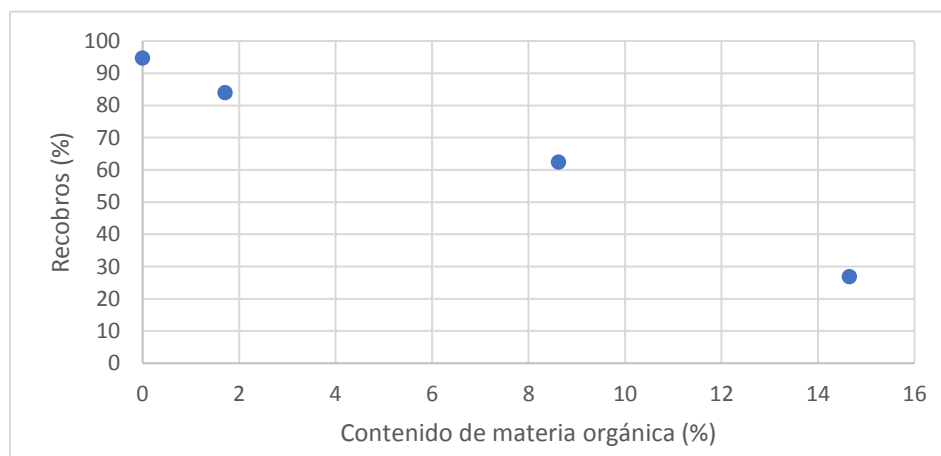
Durante la experimentación en la determinación de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  por UV-Visible se realizó una única modificación, el cambio del factor de dilución ya que se utilizó una dilución 1/10 en vez de 9.5/10 como indica dicha norma, esta modificación se planteó para aumentar la dilución en la medición ya que es conocido que el efecto de dilución disminuye las interferencias de matriz.

El recobro obtenido fue menor al 80% no cumple con el criterio de aceptación, se plantea la posibilidad de un error sistemático debido a la presencia de matriz que principalmente se atribuye al contenido de materia orgánica. Para descartar que el error se debiera al sistema de digestión alcalina y la medición por UV-Vis, se evaluó el método completo es decir la preparación y la medición de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  por espectrofotometría utilizando un blanco de agua adicionado con 1 mg/L de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ , el recobro obtenido para el blanco adicionado fue de 91 %, por lo que se puede considerar que el error en la medición no es debido al proceso de digestión y la medición, sino a la presencia de la matriz. Por lo que se concluye que el método espectrofotométrico no fue exacto en presencia de matriz de suelo.

Una vez validados ambos métodos analíticos y caracterizados los suelos se realizó un estudio presuntivo para evaluar la influencia de la materia orgánica en la determinación de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ ; para lo cual se adicionaron los tres suelos con una cantidad estándar de cromo hexavalente, a los suelos adicionados se les realizó una digestión alcalina y se cuantificó el contenido de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  por ambas técnicas analíticas y se calculó el % de recobro (tabla 18).

*Tabla 18. Recobros obtenidos por el método espectrofotométrico de las muestras des suelos de estudio adicionados con  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ .*

<b>muestra</b>	<b>MO (%)</b>	<b>Recobros (%)</b>
<b>Blanco</b>	0.0	95
<b>CLLE-SLA</b>	14.7	27
<b>CLLE-SLE</b>	8.6	62
<b>CLLE-SLC</b>	1.7	84



*Figura 16. Curva de recobro contra el contenido de materia orgánica presente en los suelos de estudio.*

---

Con los resultados obtenidos por el método espectrofotométrico se trazó una curva del recobro de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  contra el porciento de materia orgánica contenida en cada suelo, se observó una tendencia en la que a mayor contenido de materia orgánica menor era el recobro obtenido (figura 16) . Considerando que en el análisis de elementos inorgánicos totales los tres suelos presentan características similares se consideró que la única variable era el nivel de materia orgánica. A partir de ello se decidió realizar un estudio con el suelo que presentó menor contenido de materia orgánica (CLLE-SLC), con el fin de hacer adiciones a distintos niveles de MO y observar el comportamiento de ambos métodos.

### **3.4 Determinación de $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ por espectrofotometría de UV-Vis**

#### **3.4.1 Efecto de la dilución**

Con los resultados obtenidos se planteó hacer una evaluación adicional del método de UV-Vis, considerando la materia orgánica como interferente principal. Se realizó la adición del suelo blanco a niveles crecientes de materia orgánica (1.7, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12 y 15%) considerando la cantidad de MO presente normalmente en el suelo (Sparks, 2003), con el fin de conocer el punto exacto donde el método ya no da buenos recobros y por lo tanto deja de ser confiable.

La cuantificación de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  se realizó conforme al método indicado en la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004, se consideró la dilución indicada en la norma de 9.5/10 y adicionalmente las muestras se trataron con una dilución 1/10 con el fin de ver si los recobros mejoraban, debido a que entre más diluida la muestra el efecto de matriz podría disminuir, aunado a que la concentración de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  de los suelos contaminados una vez en el extracto, se encuentran entre 7 y 12.75 mg/L (SEMARNAT/SSA1, 2007) y tal concentración sale del intervalo de trabajo del método espectrofotométrico, lo que permite plantear una dilución mayor en la medición.

Los resultados obtenidos para la determinación espectrofotométrica evaluando ambos factores de dilución con muestras de suelos adicionados con 10 mg/L de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  se observan en la tabla 19.

Tabla 19. Resultados obtenidos en la determinación de  $Cr^{(VI)}$  en muestras de suelo (CLLE-SLC) adicionadas a distintos niveles de materia orgánica por UV-Vis y evaluando factores de dilución 1/10 y 9.5/10.

Muestra	%MO	Cr <sup>(VI)</sup> (mg/L)		Recobro %	
		Dilución 1/10	Dilución 9.5/10	Dilución 1/10	Dilución 9/510
Blanco adicionado	0	9.1	9.5	91	95
Suelo blanco adicionado	1.7	7.8	7.9	78	79
CLLE-ADMO-01	3	7.5	4.2	75	42
CLLE-ADMO-02	4	7.4	3.6	74	36
CLLE-ADMO-03	5	6.4	4.0	64	40
CLLE-ADMO-04	6	6.3	3.7	63	37
CLLE-ADMO-05	7	6.1	3.5	61	35
CLLE-ADMO-06	8	5.8	3.0	58	30
CLLE-ADMO-07	9	5.5	3.5	55	35
CLLE-ADMO-08	10	4.6	2.8	46	28
CLLE-ADMO-09	12	3.4	2.5	34	25
CLLE-ADMO-10	15	1.5	1.3	15	13

Estos resultados se muestran en la siguiente gráfica (figura 17) donde se comparan los recobros obtenidos conforme a la cantidad de materia orgánica adicionada en la muestra considerando las 2 diluciones aplicadas, se observa que una dilución mayor a la indicada en el método normado da mejores recobros, lo que indica que la interferencia debida a MO disminuye. Por otro lado, destaca que los recobros obtenidos son bajos y se observa una tendencia en la que a mayor materia orgánica menor es el recobro. Se observó que se obtienen mejores recobros con la dilución 1/10. En la Figura 17 se observa que para cumplir con un recobro de 80% la máxima cantidad de MO es de 1.7% no importando la dilución empleada, por lo que el método espectrofotométrico no es adecuado en presencia de MO. Esto confirma lo que se encuentra reportado para la determinación de  $Cr^{(VI)}$ , en presencia de agentes

reductores que coexisten en la muestra, como lo es la materia orgánica, el método espectrofotométrico presenta bajos recobros y por lo tanto puede causar resultados falsos negativos de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ , esto en matrices complejas (Dengwei, Yusheng, & Kingston., 1998).

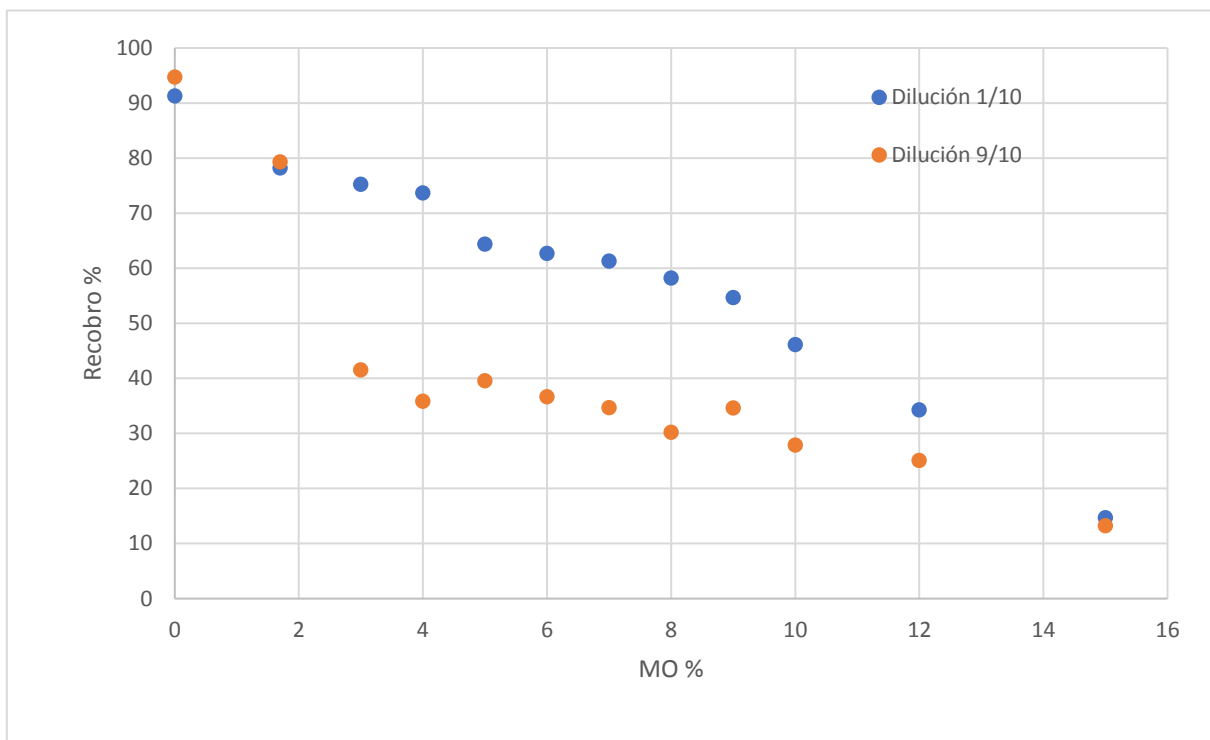


Figura 17. Gráfica de porcentaje de materia orgánica contra el recobro obtenido de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  en muestras de suelo adicionadas. Se compara la influencia de la dilución propuesta contra la indicada en el método normado.



### 3.5 Determinación de Cr<sup>(VI)</sup> por Polarografía diferencial de pulsos

Para considerar que el método polarográfico es más adecuado en la determinación de Cr<sup>(VI)</sup> en suelos en comparación del método normado, fue necesario considerar que la materia orgánica no era una interferencia en la lectura de las muestras y si era así, hasta qué nivel de materia orgánica presente en las muestras eran confiables los resultados obtenidos, de esta manera el método se sometió al mismo procedimiento aplicado a espectrofotometría de UV-vis, el suelo blanco se adicionó a distintos niveles de materia orgánica y con 10 mg/L de Cr<sup>(VI)</sup> en cada caso, a los suelos adicionados se les aplicó digestión alcalina, la metodología se realizó por duplicado. Adicionalmente, se estudió el efecto del pH en la determinación de Cr<sup>(VI)</sup> por el método electroquímico. En uno de los casos se omitió el ajuste de pH con el fin de probar si se podía omitir ese paso durante el método extractivo y así eficientizar el tiempo ya que el paso de ajuste de pH a 7.5 y re-filtrado es uno de los más tardados durante el proceso de digestión. Los extractos se analizaron conforme al método EPA 7198 (US EPA, 1986). Los resultados obtenidos se observan en la siguiente tabla:

*Tabla 20. Resultados obtenidos en la determinación de Cr<sup>(VI)</sup> por el método polarográfico a pH 7.5 y pH 10 (extracto de la digestión alcalina) en muestras de suelo adicionadas y a distintos niveles de materia orgánica.*

Muestra	MO (%)	Cr <sup>(VI)</sup> mg/L		Recobro (%)	
		pH 7.5	pH 10	pH 7.5	pH 10
Blanco adicionado	0.0	9.4	9.7	94	97
Suelo blanco adicionado	1.7	10.69	8.3	107	83
CLLE-ADMO-01	3.0	9.8	7.5	98	75
CLLE-ADMO-02	4.0	9.2	7.3	92	73
CLLE-ADMO-03	5.0	8.8	6.8	88	68
CLLE-ADMO-04	6.0	8.6	-	86	-
CLLE-ADMO-05	7.0	8.4	-	84	-
CLLE-ADMO-06	8.0	8.3	4.8	83	48
CLLE-ADMO-07	9.0	8.2	-	82	-
CLLE-ADMO-08	10.0	6.7	-	67	-
CLLE-ADMO-09	12.0	6.3	3.9	63	39
CLLE-ADMO-10	15.0	4.1	1.8	41	18

En la figura 18 se comparan los recobros obtenidos a cada pH, destaca que a pH 7.5 los recobros son mayores con valores superiores al 80% aun con 9 % de MO,

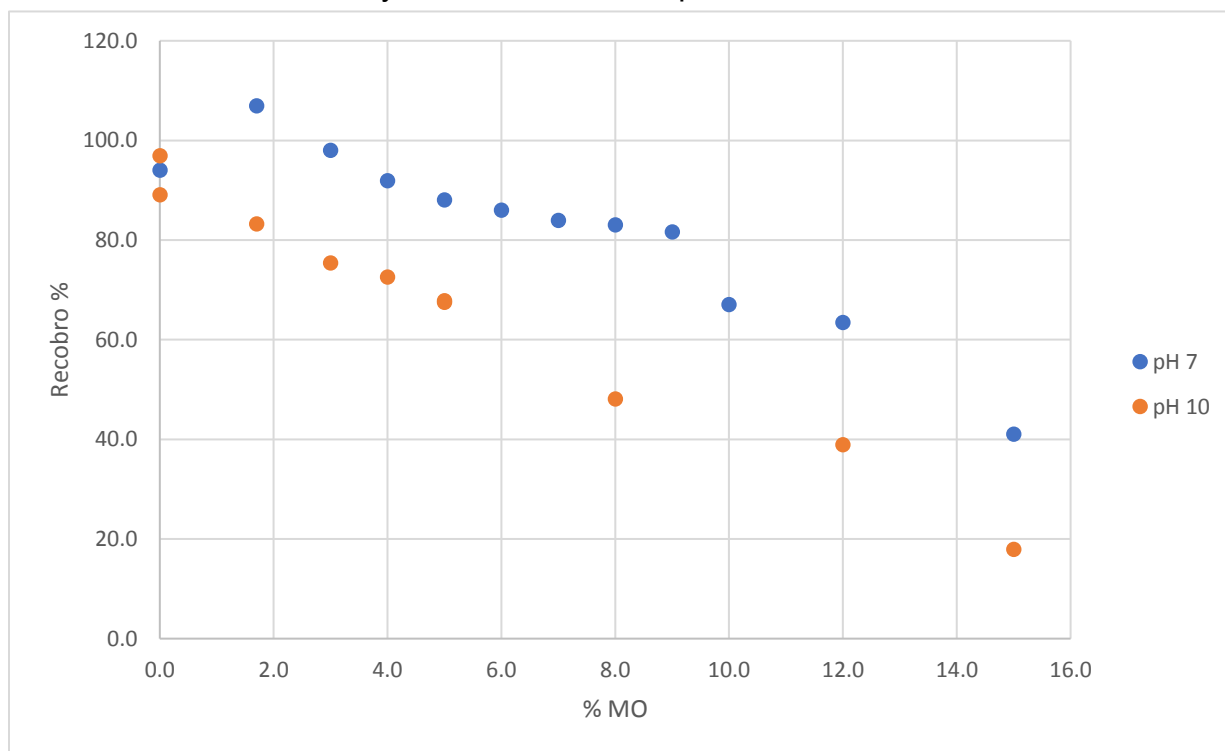


Figura 18. Gráfica comparativa de los recobros obtenidos de  $Cr^{(VI)}$  a pH 7.5 y pH 10 en muestras adicionadas y a distintos niveles de materia orgánica por polarografía.

en el caso de pH 10 se obtienen buenos recobros únicamente hasta un máximo de 2% de MO. Así que se descarta la posibilidad de poder omitir el paso de ajuste de pH como se indica en el método de la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004.

### 3.6 Comparación de ambas técnicas analíticas.

Con los resultados obtenidos, se establecieron las condiciones óptimas para la cuantificación de  $Cr^{(VI)}$  por ambos métodos, para el método polarográfico se consideró trabajar a pH 7.5, como indica el método extractivo indicado en la Norma oficial. En el caso de espectrofotometría de UV-Vis se realizó la modificación de la dilución, se trabajó con la dilución 1/10. Considerando dichos cambios para ambos métodos, se cuantificó el  $Cr^{(VI)}$  presente en las muestras de suelo adicionadas con MO, la cantidad de  $Cr^{(VI)}$  se mantuvo constante a razón de 10 mg/L en el extracto.

Los resultados obtenidos por ambos métodos se reportan en la tabla 21.

Tabla 21. Comparación de los recobros obtenidos de Cr<sup>(VI)</sup> en función del nivel de materia orgánica por ambos métodos analíticos.

Muestra	%MO	Cr <sup>(VI)</sup> mg/L en el extracto		recobro %	
		UV-Vis	polarografía	UV-Vis	polarografía
Blanco adicionado	0.0	9.1	9.4	91	94
Suelo blanco adicionado	1.7	7.8	10.7	78	107
CLLE-ADMO-01	3.0	7.5	9.8	75	98
CLLE-ADMO-02	4.0	7.4	9.2	74	92
CLLE-ADMO-03	5.0	6.4	8.8	64	88
CLLE-ADMO-04	6.0	6.3	8.6	63	86
CLLE-ADMO-05	7.0	6.1	8.4	61	84
CLLE-ADMO-06	8.0	5.8	8.3	58	83
CLLE-ADMO-07	9.0	5.5	8.2	55	82
CLLE-ADMO-08	10.0	4.6	6.7	46	67
CLLE-ADMO-09	12.0	3.4	6.3	34	63
CLLE-ADMO-10	15.0	1.5	4.1	15	41

En la figura 19 se comparan ambos métodos en cuanto a los recobros obtenidos de Cr<sup>(VI)</sup> en las muestras adicionadas, se observa la tendencia que ambos métodos analíticos presentan, a mayor contenido de materia orgánica menor recobro de Cr<sup>(VI)</sup>. Aun así, se observa que el método polarográfico tiene recobros mayores al 80% hasta altos niveles de materia orgánica (9%) considerando que el valor normal de MO en suelos es de 5% (Sparks, 2003) se considera que el método es confiable al menos para suelos que tienen contenido de MO menor a 9%. En cuanto a espectrofotometría de UV-Vis se observa que los recobros están por debajo del 80% desde un 2% de MO, considerando que no sería confiable en la cuantificación de Cr<sup>(VI)</sup> en presencia de MO.

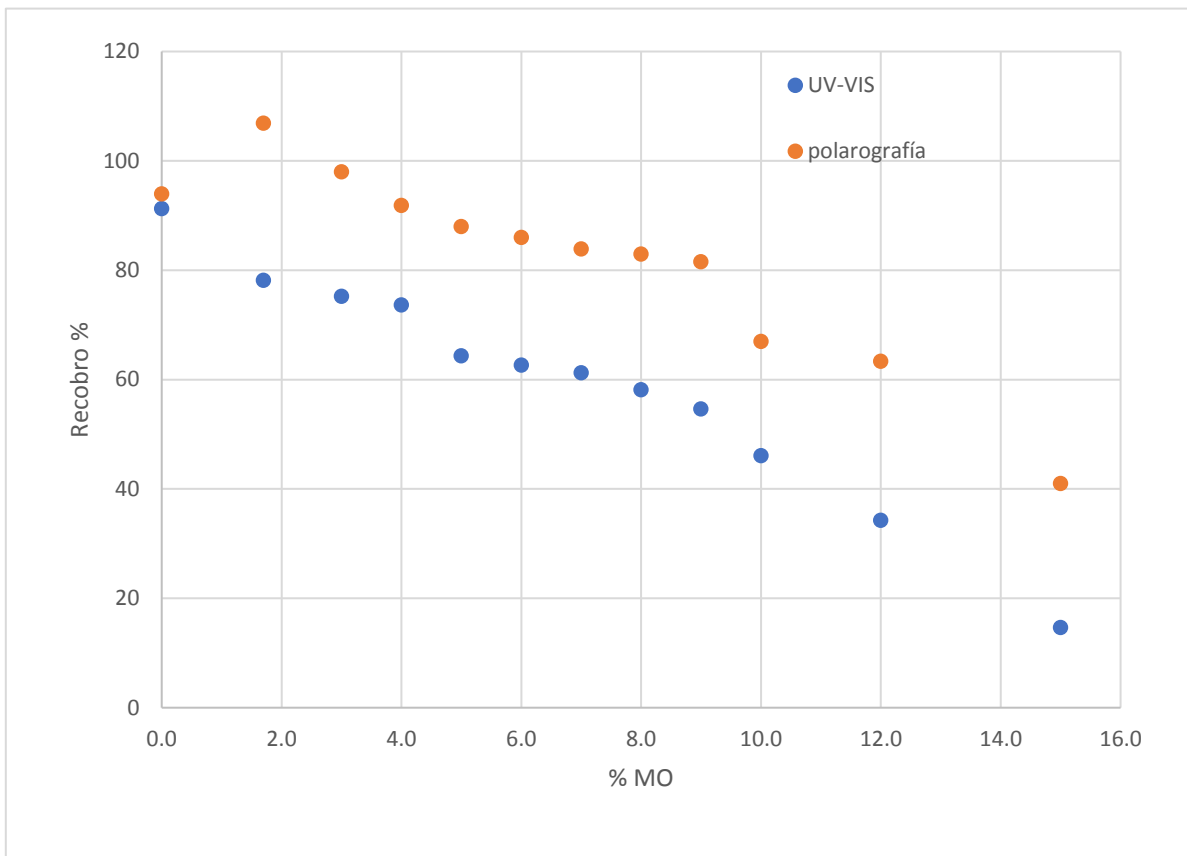


Figura 19. Comparación de los dos métodos analíticos en la determinación de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  a distintos niveles de materia orgánica en cuanto a los recobros obtenidos en muestras de suelo adicionadas.

Con los resultados obtenidos se puede considerar que el método polarográfico resultó exacto en la determinación de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  en muestras de suelos con niveles de materia orgánica hasta de 9%, dicho método fue preciso en cuanto a repetibilidad y reproducibilidad. El método por espectrofotometría de UV-Vis no fue exacto en presencia de materia orgánica, presentó precisión y exactitud adecuadas cuando las determinaciones se realizaron solo en disolución, el método podría ser adecuado para matrices no complejas como agua.

De la comparación de ambos métodos se obtuvo que el método polarográfico es más exacto en presencia de la matriz de suelo y con contenidos de materia orgánica de hasta 9%, en comparación de espectrofotometría de UV-Vis que deja de ser exacto en presencia de matriz.

---

## Capítulo 4. Conclusiones

- ❖ Se validó el método polarográfico obteniendo que es adecuado para la determinación de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  en disolución, se obtuvieron los parámetros de intervalo de trabajo, límites de detección y cuantificación. Además de que el método polarográfico es preciso y exacto en disolución.
- ❖ El método polarográfico es adecuado con respecto a la precisión y exactitud en muestras con matriz de suelo y con niveles de materia orgánica hasta del 9%.
  
- ❖ Se validó el método de espectrofotometría de UV-Vis, obteniendo que es adecuado para la determinación de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  en disolución, se obtuvieron los parámetros de intervalo de trabajo, límites de detección y cuantificación. Adicionalmente, el método de espectrofotometría de UV-Vis es preciso y exacto en disolución.
- ❖ El método de espectrofotometría de UV-Vis no fue exacto en presencia de matriz cuando se tiene presencia de materia orgánica mayor al 2%.
- ❖ En el método de espectrofotometría de UV-Vis establecido en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 se plantea una modificación en la disolución del extracto a 1/10 que disminuye las interferencias de matriz.
- ❖ Se compararon ambos métodos analíticos validados, el método polarográfico presentó mejores recobros que espectrofotometría de UV-Vis en muestras de suelos adicionadas en presencia de materia orgánica.
  
- ❖ El método polarográfico es más confiable en la cuantificación de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  para muestras de suelos con respecto al método normado de UV-Vis.
  
- ❖ El método polarográfico es una alternativa viable para la determinación de  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  en suelos contaminados, disminuyendo las interferencias debidas a la materia orgánica.

---

## Glosario

### ***Adecuación al propósito***

Grado al cual los datos producidos por un proceso de medición permiten a un usuario tomar decisiones técnica y administrativamente correctas para un propósito establecido.,

### ***Curva de Calibración***

Representación gráfica de la señal de medición como una función de la cantidad de analito.,

### ***Desviación Estándar***

Es una medida del grado de dispersión de los valores alrededor de una media en una distribución de valores.,

### ***Error (de Medición)***

El resultado de una medición menos el valor verdadero del mensurando. Nota

Puesto que un valor verdadero no puede determinarse, en la práctica se utiliza un valor verdadero convencional.,

### ***Error Aleatorio***

Resultado de una medición menos la media que resultaría de un número infinito de mediciones del mismo mensurando realizadas bajo condiciones de repetibilidad.,

### ***Error Sistemático***

Media que resultaría de un número infinito de mediciones del mismo mensurando realizadas bajo condiciones de repetibilidad menos un valor verdadero del mensurando.,

### ***Especificidad***

La especificidad es la capacidad de determinar el analito inequívocamente en presencia de componentes los cuales se espera que estén presentes. Comúnmente, esto puede incluir

impurezas, degradantes, matriz, etc,

### ***Exactitud***

Es la proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y el valor de referencia aceptado. La cantidad referida a las diferencias entre la media de una serie de resultados o un resultado individual y el valor el cual se acepta como valor verdadero o correcto para la cantidad medida.,

### ***Intervalo (de Medición – de Trabajo)***

Conjunto de valores del mensurando para los cuales se pretende que el error de un instrumento de medición caiga dentro de límites especificados,

### ***Límite de Cuantificación***

(El contenido) igual o mayor que el menor punto de concentración en la curva de calibración.,

### ***Límite de Detección***

La menor concentración del analito en una muestra que puede detectarse, pero no necesariamente cuantificarse bajo las condiciones establecidas de la prueba,

### ***Linealidad***

Define la habilidad del método para obtener resultados de la prueba proporcionales a la concentración del analito. Se deduce que el intervalo lineal es el intervalo de concentraciones del analito dentro del cual los resultados de prueba obtenidos por el método son proporcionales a la concentración del analito.,

---

**Material de Referencia**

Material o sustancia en la cual uno o más valores de sus propiedades son suficientemente homogéneos y bien definidos como para ser utilizados en la calibración de aparatos, en la evaluación de un método de medición o para asignar valores a otros materiales,

**Material de Referencia Certificado**

Material de referencia acompañado de un certificado, en el cual uno o más valores de sus propiedades están certificados por un procedimiento que establece trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual se expresan los valores de la propiedad y en el que cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre con un nivel declarado de confianza,

**Mensurando**

Magnitud particular sujeta a medición,

**Método de Medición**

Secuencia lógica de operaciones, descrita genéricamente, utilizada en el desarrollo de las mediciones.,

**Precisión**

Es la proximidad de concordancia entre los resultados de pruebas independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas.,

**Reacción electroquímica**

Definida como la transferencia de carga interfacial, sea de naturaleza iónica o electrónica,

**Recobro**

La fracción de analito adicionada a una muestra de prueba (muestra fortificada o adicionada) previa al análisis que es determinada efectivamente por el método,

**Recuperación / Recobro**

La fracción de analito adicionada a una muestra de prueba (muestra fortificada o adicionada) previa al análisis que es determinada efectivamente por el método,

**Repetibilidad**

Precisión en condiciones de repetibilidad, es decir, condiciones según las cuales los resultados independientes de una prueba se obtienen con el mismo método, sobre objetos de prueba idénticos, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipo y dentro de intervalos de tiempo cortos,

**Reproducibilidad**

Precisión bajo condiciones de reproducibilidad, es decir, condiciones según las cuales los resultados de prueba se obtienen con el mismo método, sobre objetos de prueba idénticos, en diferentes laboratorios, por diferentes operadores, usando diferentes equipos.,

**Selectividad**

La capacidad de un método para determinar exactamente y específicamente el analito de interés en presencia de otros componentes en una matriz de muestra bajo las condiciones de prueba establecidas,

**Sensibilidad**

El cambio en la respuesta de un instrumento de medición dividido por el correspondiente cambio del estímulo,

**Sesgo**

La diferencia entre el valor esperado de los resultados de prueba y un valor de referencia aceptado. Caracteriza al error sistemático en un procedimiento analítico dado y es la desviación (positiva

---

o negativa) de la media de los resultados analíticos con respecto al valor verdadero (conocido o aceptado),

**Trazabilidad**

Propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón por medio de la cual éstos pueden ser relacionados, con una incertidumbre determinada, a referencias establecidas, generalmente patrones nacionales o internacionales, a través de una cadena ininterrumpida de comparaciones,

**Validación**

Confirmación mediante examen y suministro de evidencia objetiva de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto.,

**Validación de un Método**

El proceso de establecer las características de desempeño y limitaciones de un método y la identificación de las influencias que pueden modificar esas características y hasta qué punto. ¿Qué analitos puede determinar el método, en qué matrices, en presencia de qué interferencias? ¿En esas condiciones, qué niveles de precisión y de exactitud pueden alcanzarse,



---

## Capítulo 5. Bibliografía

- Abubeah, R., Altaher, H., & Khalil, T. E. (2015). Removal of hexavalent chromium using two innovative adsorbents. *Environmental Engineering and Management Journal*, 1621-1634.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2008). Toxicological profile for chromium. *Environmental Toxicology Branch*, 51-214.
- Agency for toxic substances and disease registry. (2012). *Chromium*. Atlanta: Division of toxicology and human health sciences.
- Aiken, G. R., McKnight, D. M., & Wershaw, R. L. (1985). *Humic substances in soil, sediments and water*. New York: John Wiley and Sons (Interscience).
- Baeza, A., & García, A. d. (2011). *Principios de electroquímica analítica. Colección de documentos de apoyo*. CDMX: UNAM.
- Banu, S. K., Stanley, J. A., Sivakumar, K. K., Arosh, J. A., Taylor, R. J., & Burghardt, R. C. (2017). Chromium VI- Induced developmental toxicity of placenta is mediated through spatiotemporal dysregulation of cell survival and apoptotic proteins. *Reproductive Toxicology. Developmental Origins of Disease*, 171-190. doi:10.1016/j.reprotox.2016.07.006
- Castro Díaz, J. (02 de Febrero de 2009). A 30 años del cierre de Cromatos de México 60 mil toneladas de residuos aún nos rodean. *La Jornada*.
- Centro de Calidad Ambiental. (1992). *Norma Mexicana NMX-AA-21-1985 Protección al ambiente-Contaminación del suelo-Residuos sólidos municipales-Determinación de materia orgánica*. Ciudad de México: Diario Oficial de la Federación.
- COPANT-ISO/IEC 17025:2005. (2006). *NMX-EC-17025-IMNC-2006. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración*. Instituto Mexicano de Normalización y Certificación A.C.

- 
- Dengwei, H., Yusheng, L., & Kingston., H. M. (1998). Determination and correction of analytical biases and study on chemical mechanisms in the analysis of Cr(VI) in soil samples using EPA protocols. *Environmental Science and Technology.*, 3418-3423.
- Denwei, H., Yusheng, L., & Kingston., H. M. (1998). Determination and correction of analytical biases and study on chemical mechanisms in the analysis of Cr(VI) in soil samples using EPA protocols. *Environmental Science and Technology Volume: 32*, 3418-3423. doi:10.1021/es971029e
- Eurachem. (2005). *Métodos analíticos adecuados para su propósito, Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados*. Qro., México: Centro Nacional de Metrología.
- Harris, D. C. (1992). *Análisis químico cuantitativo*. México: Grupo editorial Iberoamérica S.A. de C.V.
- Hayes, M. H., & Swift, R. S. (1978). *The chemistry of soil organic colloids, in "The chemistry of soil constituents"*. New York: John Wiley and Sons.
- Heaton, L., Fullen, M., & Bhattacharyya, R. (2016). Critical analysis of the Van Bemmelen conversion factor used to convert soil organic matter data to soil organic carbon data. comparative analyses in a UK Loamy Sand soil. *Espaço Aberto, PPGG - UFRJ.*, 34-44.
- Henze, G. (2003). *Introduction to Polarography and Voltammetry*. Switzerland: Metrohm.
- ISO 10390:2005. (2015). *International Organization for Standardization*. Obtenido de ISO 10390:2005 Soil quality- Determination o pH: <https://www.iso.org/standard/40879.html>
- Katz, S. A. (1991). The Analytical Biochemistry of Chromium. *Environmental Health Perspectives*, 13-16.

- 
- Rollinson, C. L. (1973). *The chemistry of Chromium, Molybdenum and Tungsten*. Pergamon International Library of Science, Technology, Engineering and Social Studies.
- Schulten, H. R., & Schnitzer, M. (1993). Chemical model structures for soil organic matter and soils. *Soil Sci.*, 115-130.
- Schwarz, K., & Mertz, W. (1956). Chromium (III) and the glucose tolerance factor. *Arch. Biochem. Biophys.*, 292-295.
- Secretaría de Economía. (2016). *NMX-AA-132-SCFI-2010, Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra*. Ciudad de México: Diario Oficial de la Federación.
- Sedlazeck, P., Hölen, D., Müller, P., Mischitz, R., & Gieré, R. (2017). Mineralogical and geochemical characterization of a chromium contamination in an aquifer- A combined analytical and modeling approach. *Applied Geochemistry*, 44-56.
- SEMARNAT/SSA1. (2007). *NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio*. Ciudad de México: Diario Oficial de la Federación.
- Sparks, D. L. (2003). *Environmental Soil Chemistry*. USA: Elsevier Science.
- Sposito, G. (2008). *The Chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, Inc.
- Stevenson, F. J. (1982). *Humus Chemistry*. John Wiley and Sons, Inc.
- US EPA. (1986). *Test method 7198: Chromium, hexavalent (Differential pulse polarography)*. Washington, DC, US: United States Environmental Protection Agency.
- US EPA. (1992). Method 7196A. Chromium hexavalent (colorimetric).

---

US EPA. (2007). *SW-846 Test Method 6200: Field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soils and sediment*. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency.

Vellez, L. M. (1992). *Método de especiación de cromo (VI) y cromo (III) para extractos de suelo con alto contenido de materia orgánica natural*. Tesis de Maestría. CDMX, Ciudad Universitaria: UNAM.

Yuanda, Z., Weindorf, D. C., & Wentai, Z. (2011). Characterizing soils using a portable X-ray fluorescence spectrometer: 1. Soil texture. *Geoderma*, 167-177. doi:10.1016/j.geoderma.2011.08.010

---

## Capítulo 6. Anexo

### 6.1 Validación del método de polarografía diferencial de pulsos.

Tabla 22. Valores de los blancos para determinar el LD y LC.

blanco	I (nA) (-)
1	220.3
2	216.9
3	220.7
4	227.4
5	225.91
6	226.6
7	230.3
8	229.2
9	235.4
10	237.7
Desviación std	6.57
promedio	227.042
LD (mg/L)	0.04
LC (mg/L)	0.13
LD (mg/kg)	0.04
LC (mg/kg)	0.13

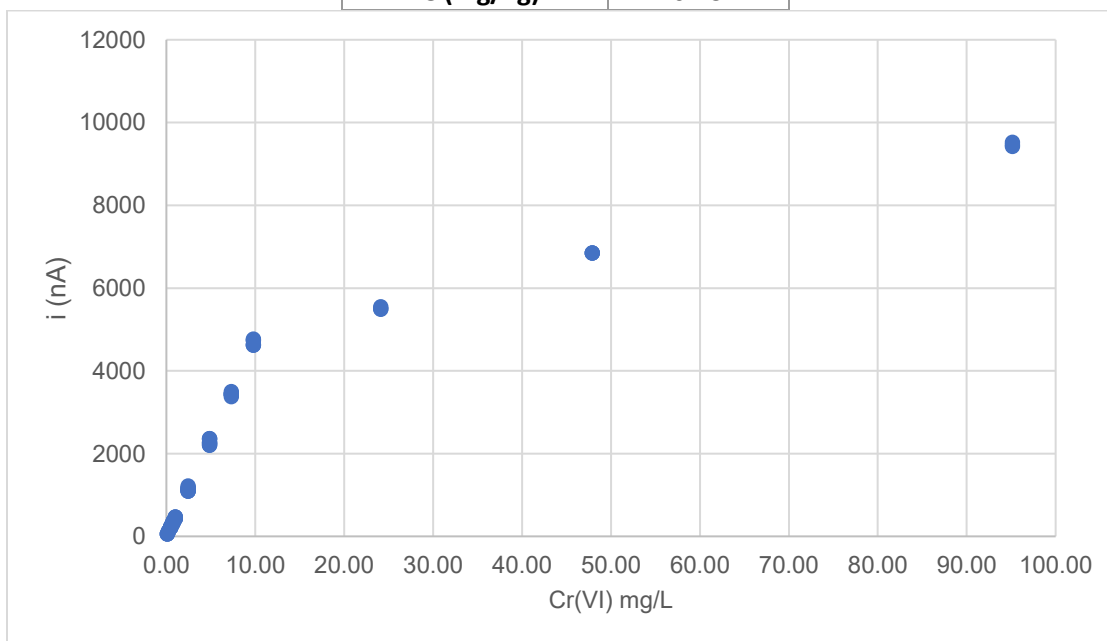


Figura 20. Curva de calibración en un intervalo de 0.25-100 mg/L para determinar el intervalo lineal.

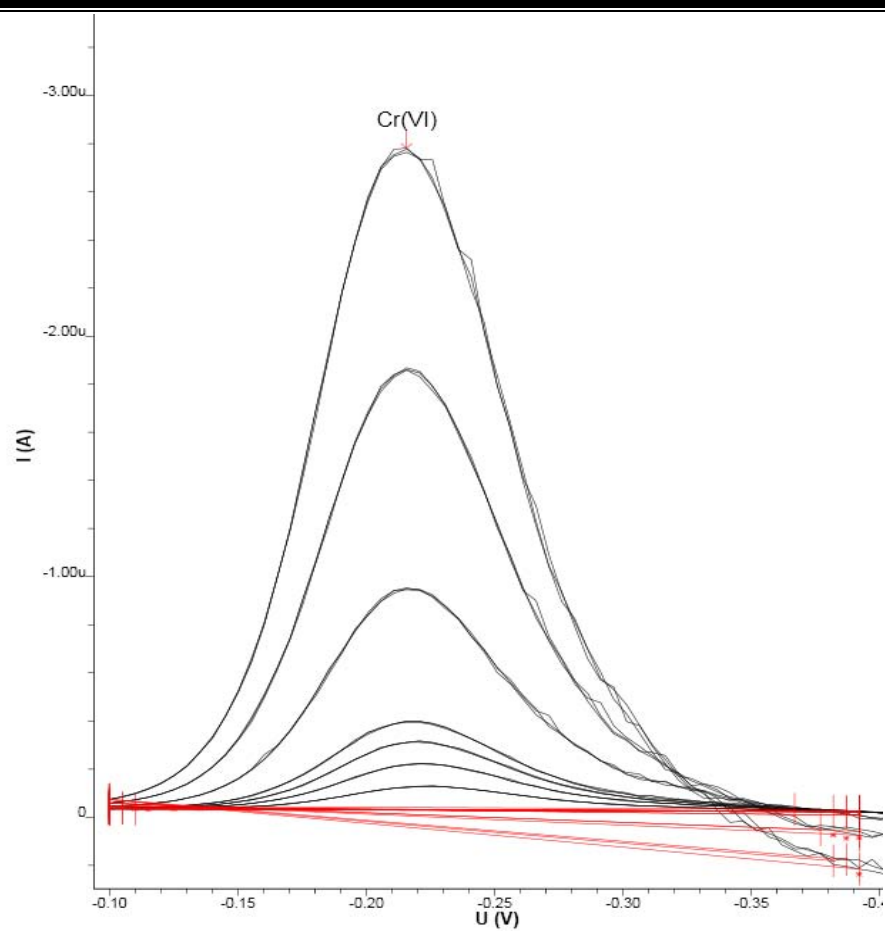


Figura 21. Polarogramas obtenidos de la curva de calibración.

Tabla 23. Valores obtenidos en cada repetición para el cálculo de repetibilidad.

repetición	[Cr(VI) mg/L]
1	2.3
2	2.4
3	2.4
4	2.3
5	2.4
6	2.4
7	2.4
desviación std	0.0
promedio	2.3
DER %	1.3

---

Tabla 24. Valores obtenidos en cada repetición para el cálculo de reproducibilidad.

Repetición	[Cr(VI) mg/L]
1	2.4
2	2.4
3	2.3
4	2.3
5	2.4
6	2.4
7	2.4
desviación std	0.02
promedio	2.4
DER %	0.7

## 6.2 Validación del método por espectrofotometría de UV-vis

Tabla 25. Valores obtenidos de los blancos para el cálculo de LD y LC.

Blanco	Absorbancia
1	0.000
2	-0.013
3	0.001
4	0.001
5	-0.001
6	-0.002
7	-0.002
8	-0.003
9	-0.002
10	-0.001
promedio	-0.002
desviación std	0.004
LD (mg/L)	0.02
LC (mg/L)	0.05
LD (mg/kg)	0.68
LC (mg/kg)	2.05

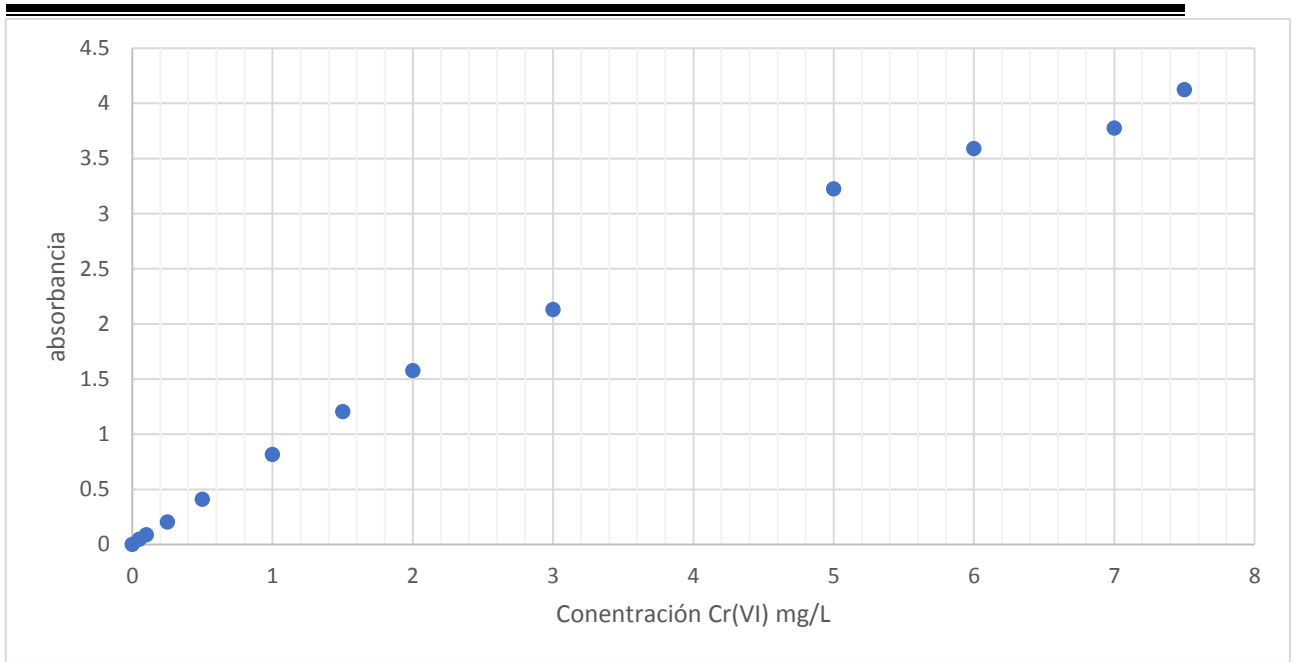


Figura 22. Curva de calibración en un intervalo de 0 - 7.5 mg/L para determinar el intervalo lineal del método espectrofotométrico

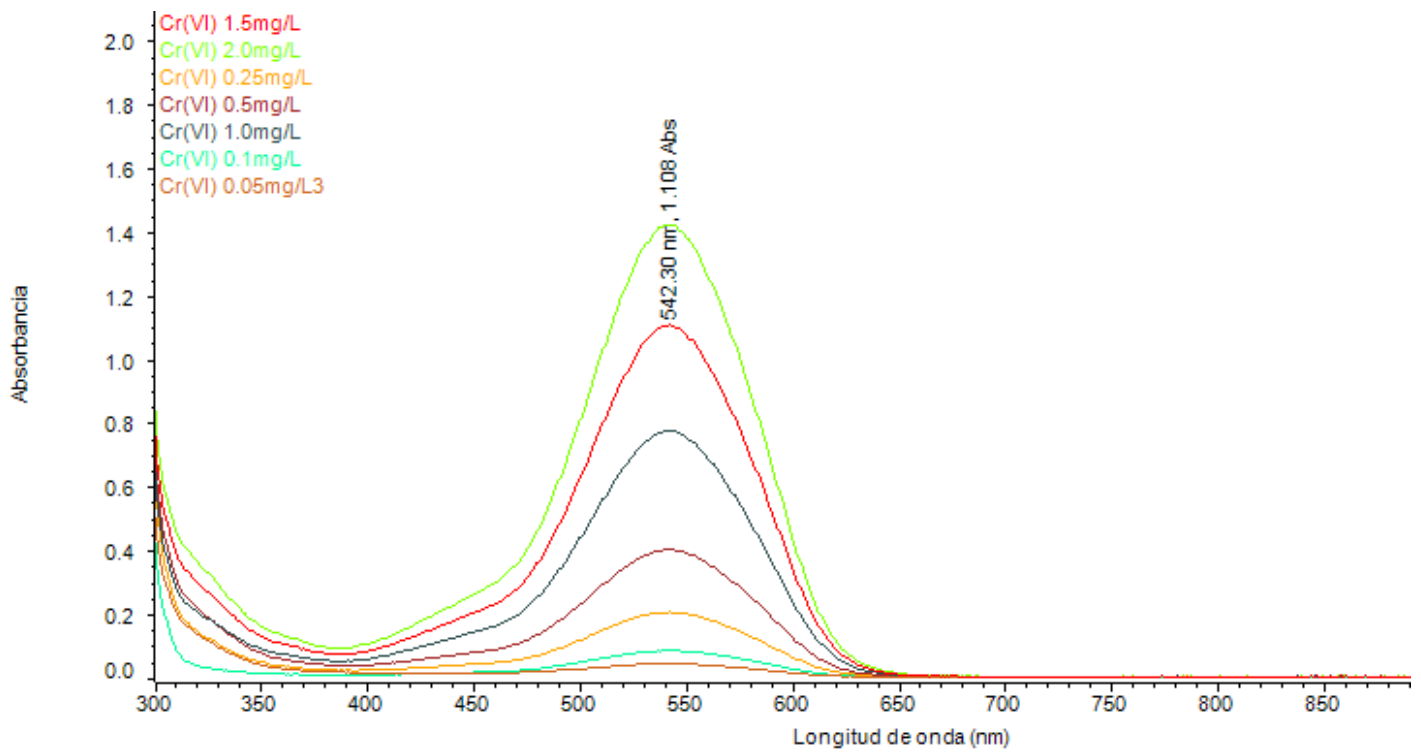


Figura 23. Espectros de la curva de calibración.



---

Tabla 26. Valores obtenidos de cada repetición en condiciones de reproducibilidad.

Repetición	[Cr(VI) mg/L]
1	0.51
2	0.51
3	0.49
4	0.51
5	0.50
6	0.52
7	0.52
<b>promedio</b>	0.51
<b>Desviación std</b>	0.01
<b>DER %</b>	2.12

Tabla 27. Valores obtenidos de cada repetición en condiciones de repetibilidad.

Repetición	[Cr(VI) mg/L]
1	0.51
2	0.50
3	0.52
4	0.52
5	0.53
6	0.51
7	0.51
<b>promedio</b>	0.52
<b>Desviación std</b>	0.01
<b>DER %</b>	1.50