

**Universidad Central «Marta Abreu» de Las Villas
Facultad de Química - Farmacia
Departamento de Licenciatura en Química**



**Tesis presentada en opción al Título Académico de
Licenciado en Química**

Trabajo de Diploma

**«Evaluación de los contenidos de álcalis totales en clínker, zeolita y
cemento puzolánico por Espectrometría de Absorción Atómica»**

Autor: Elaine Rodríguez Contreras

Tutores: Lic. Juan Ribalta Quesada

Dr. C. Adrián Alujas Díaz

Junio 2016

PENSAMIENTO

“Utilícese toda la ciencia necesaria para un desarrollo sostenido, sin contaminación. Páguese la deuda ecológica y no la deuda externa. Desaparezca el hambre y no el hombre.”



Fidel Castro Ruz

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mi familia por todos los años de apoyo y ayuda incondicional, por sus consejos y desvelos y por ser ellos mi bastón cuando sentía que podía caerme.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco en primer lugar a mi otro padre Ángel Mollineda, mi Molli, que siempre supo instruirme y que sin su colaboración no hubiese podido finalizar esta investigación.

A mi mamá y a mi papito el Guaji que me apoyaron hasta el final y soportaron vientos y mareas para que mi futuro estuviera bien encaminado.

A mi abuela Olimpia que sufrió a la par mía las penas que me agobiaban y no permitió que el sueño y el cansancio le impidiesen acompañarme a estudiar.

A mi hermano David le agradezco su paciencia y cariño aun cuando no lo merecía.

A mi hermano Eldis Daniel por escucharme y liberarme del estrés con sus chistes.

A mi papá, mi abuela Carmen y mi tía Elimey por apoyarme y mantenerse junto a mí a pesar de la distancia.

A mis tíos y mis primos y al resto de mi familia por estar luchando conmigo hasta el final y estar atentos a mi quehacer diario.

A Rafael por quererme y hacer que yo ocupe un espacio importante de su vida.

A mi tutor Juan Ribalta que me ayudó a realizar esta tesis y me abrió las puertas de su hogar desinteresadamente.

A todas las amistades que he reunido en mis jornadas de estudiante, en especial mis amigos del aula que son mi otra familia, a mis amigos del diario y mis amigas de toda la vida imposibles de olvidar que siempre les he dado razones para saber quiénes son.

A mi amiga Danielly que me escuchó cuando necesitaba que alguien me oyera y nunca dudó en darme sus consejos y su ayuda.

A mi madrina y su familia que forman parte de mi vida y son imprescindibles para mí.

A todos los profesores que han trabajado de una manera u otra en mi formación desde el Círculo Infantil hasta la Universidad que sin sus experiencias y la educación que me inculcaron no se habría hecho realidad mis aspiraciones de ser una profesional.

A todas las personas que aportaron su granito de arena para que hoy mis sueños se realicen,

Muchas Gracias.

GLOSARIO.

Notación simplificada	Fórmula química	
A	Al_2O_3	
S	SiO_2	
C	CaO	
M	MgO	
F	Fe_2O_3	
$\bar{\text{S}}$	SO_3	
H	H_2O	
K	K_2O	
N	Na_2O	
T	TiO_2	
P	P_2O_5	
$\bar{\text{C}}$	CO_2	
Abreviatura	Composición química	Nomenclatura de las fases
C_3S	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (Ca_3SiO_5)	Alita
C_2S	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (Ca_2SiO_4)	Belita
C_3A	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$)	Aluminato
C_4AF	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ [$\text{Ca}_4(\text{Al}_x\text{Fe}_{(x-1)})_4\text{O}_{10}$]	Alumino – ferrita o ferrita
$\text{C}\bar{\text{S}} \cdot 2\text{H}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Yeso
CH	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Portlandita
CSH	variable	Silicato de calcio hidratado
AFt	$\text{C}_3(\text{A},\text{F}) \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	Aluminoferritatrisulfato
$3\text{C} \cdot \text{A} \cdot 3\text{C}\bar{\text{S}} \cdot 32\text{H}$	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	Etringita
AFm	$\text{C}_3(\text{A},\text{F}) \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Aluminoferritamonosulfato

RESUMEN

El presente trabajo se basa en la evaluación de los contenidos de álcalis totales, específicamente sodio y potasio, en clínker, zeolita y cemento puzolánico por el método de Espectrometría de Absorción Atómica combinado con un proceso de digestión completa con cuatro ácidos: fluorhídrico, perclórico, bórico y clorhídrico como alternativa para suplir carencias de otros métodos aplicados con los mismos fines. Se realizó un análisis de linealidad, límites de detección y cuantificación, precisión y veracidad que confirma la verificación de los materiales de referencia estudiados lo que posibilita la determinación de estos elementos en muestras de clínker, zeolita y cemento puzolánico. Se obtuvieron resultados satisfactorios en las determinaciones realizadas con los parámetros estadísticos preestablecidos; sin embargo, el análisis de la veracidad para cuantificar los contenidos de potasio en la zeolita como patrón presenta dificultades que pueden estar relacionadas con errores instrumentales o por influencia de la matriz compleja. Aunque existieron algunos inconvenientes en los resultados, esta investigación crea las bases para una validación posterior de los materiales estudiados y posibilita la utilización de ellos en futuros proyectos donde se aplique la Espectrometría de Absorción Atómica como método rutinario en la determinación de estos álcalis en muestras como las evaluadas.

ABSTRACT

This work is based on the evaluation of the total alkali content, particularly sodium and potassium, clinker, zeolite and pozzolan cement by the Atomic Absorption Spectrometry method, combined with a complete digestion process with four acids: hydrofluoric, perchloric, boric and hydrochloric as an alternative to supply other methods deficiencies applied with the same objectives. A linearity analysis, detection and quantitation limits, accuracy and reliability verification confirming reference materials studied which enables the determination of these elements in samples of clinker, pozzolanic cement and zeolite was performed. Satisfactory results were obtained in the made determinations with pre-established statistical parameters; however, the accuracy analysis to quantify the content of potassium in zeolite as a pattern, presents difficulties that may be related to instrumental errors or influence of the complex matrix. Although there were some drawbacks in the results, this research creates the basis for further validation of the studied materials and gives the possibility to use them in future projects where Atomic Absorption Spectrometry is applied as a routine method in the determination of these alkalis in samples as the evaluated ones.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I. VALORACIÓN DE TEORÍAS SOBRE CEMENTO, SUS DERIVADOS Y EL MÉTODO DE ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA	4
1.1 Cemento Portland	4
1.2 Materiales puzolánicos. Materiales zeolíticos como puzolanas.....	8
1.3 Álcalis en los cementos.....	12
1.4 Determinación de los contenidos de álcalis totales.....	17
CAPÍTULO II. APLICACIÓN DE ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA PARA DETERMINAR ÁLCALIS TOTALES EN CLÍNKER, ZEOLITA Y CEMENTO PUZOLÁNICO	22
2.1. Descripción del procedimiento de digestión de la muestra.....	22
2.2 Materiales empleados en la aplicación del método de Espectrometría de Absorción Atómica.....	23
2.2.1 Condiciones experimentales para el desarrollo del método de Espectrometría de Absorción Atómica.....	23
2.2.2 Reactivos, equipos y utensilios de trabajo en el laboratorio	24
2.3 Verificación de los parámetros estadísticos empleados para la determinación de sodio y potasio en clínker, zeolita y cemento puzolánico por el método de Espectrometría de Absorción Atómica	25
2.3.1 Linealidad	25
2.3.2 Precisión	30
2.3.3 Límites de detección y cuantificación	31
2.3.4 Veracidad.....	32
2.3.5 Determinación de los contenidos de sodio y potasio en muestras de clínker, zeolita y cemento puzolánico.....	33
CAPÍTULO III. DESCRIPCIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN CUANTO A LOS CONTENIDOS DE ÁLCALIS TOTALES EN CLÍNKER, ZEOLITA Y CEMENTO PUZOLÁNICO POR EL MÉTODO DE ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA	35
3.1. Selección de la longitud de onda de trabajo para la determinación de sodio y potasio por Espectrometría de Absorción Atómica.....	35

3.2 Estudio del comportamiento estadístico de clínker, zeolita y cemento puzolánico mediante el método de Espectrometría de Absorción Atómica.....	36
3.2.1 Cuantificación de los contenidos de sodio y potasio en materiales de referencia de clínker, zeolita y cemento puzolánico	36
3.2.2 Determinación de los contenidos de sodio y potasio en muestras de clínker, zeolita y cemento puzolánico.	50
CONCLUSIONES	52
RECOMENDACIONES	53
BIBLIOGRAFÍA RERERENCIADA Y CONSULTADA	
ANEXOS	

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Uno de los materiales que más se utiliza en el mundo desde la antigüedad hasta la actualidad en la mayoría de las actividades constructivas, de reparaciones o mantenimientos de obras civiles, ingenieras, hidráulicas, entre otras, es el cemento. Desde los primeros cementos Portland producidos en 1824 por Joseph Aspdin, el desarrollo tecnológico para su producción se convierte en un proceso de mejora continua en aras de su consolidación y en busca de minimizar sus costos y efectos negativos.

A pesar de los beneficios que ofrece el cemento a la humanidad, este material posee como principales desventajas la contaminación que produce al medio ambiente así como altos insumos energéticos que se deben asumir para su obtención. El impacto ambiental negativo que genera su fabricación involucra la emanación de gases de efecto invernadero a la atmósfera, en lo fundamental, dióxido de carbono (CO_2).

Ante la inminente tarea que afronta el hombre por reducir el calentamiento global y mitigar el cambio climático, el uso de adiciones minerales como sustitución parcial del clínker del cemento Portland constituye una de las formas principales de obtención de cementos más ecológicos y eficientes. Muchos países al carecer de derivados industriales de uso común para este propósito, explotan yacimientos minerales que poseen acción puzolánica.

En los últimos años, estudios realizados con relación a las tobas zeolíticas demuestran su eficacia como material natural puzolánico. Como otros materiales de esta denominación, el reemplazo del clínker del cemento Portland por zeolitas naturales se considera que puede optimizar las propiedades mecánicas del hormigón (material compuesto a base del cemento Portland) y provocar un mejoramiento de la microestructura del cemento endurecido.

En Cuba se encuentran en la región central y oriental depósitos potenciales de tobas zeolitizadas de origen volcánico que se caracterizan por presentar varios tipos de fases cristalinas, donde se destacan las zeolitas tipo clinoptilolita por ser las más abundantes, ejemplar que constituye uno de los materiales de estudio en la presente tesis.

Resulta conveniente enfatizar que a pesar de ser el hormigón un material durable, existen procesos químicos, físicos y una amplia gama de factores climáticos que pueden deteriorarlo. Entre los procesos químicos que pueden afectar el hormigón, la reacción álcalis-sílice representa el mayor problema de durabilidad de este material.

La reacción perjudicial entre la solución de poros alcalina del hormigón y varias formas metaestables de sílice contenidas en muchos agregados reactivos naturales y sintéticos implica un costoso y significativo mantenimiento y reconstrucción para las infraestructuras de hormigón en todo el mundo (Rajabipour et al., 2015).

Los álcalis no solo se encuentran en reacción con agregados reactivos y no reactivos, también están presentes como carbonatos, aluminatos y de preferencia sulfatos en el clínker y llegan a formar parte de la composición de los materiales cementicios suplementarios, de ahí la importancia de conocer el contenido de álcalis totales en estos materiales a pesar de ser un requisito opcional para la composición de los cementos.

Según la norma ASTM International (2009), la determinación de álcalis totales debe realizarse por el método de fotometría de llama o absorción atómica. El ensayo de estos métodos es conveniente para cementos hidráulicos descompuestos por el ácido clorhídrico y no debe usarse para cementos que contienen grandes cantidades de materiales insolubles en ácido, por ejemplo, cementos puzolánicos.

Al contener, el cemento en estudio, adiciones minerales insolubles en ácido clorhídrico en esta investigación se utiliza una descomposición diferente a la normada, en este caso, digestión completa con el empleo de cuatro ácidos: fluorhídrico (HF), perclórico (HClO₄), bórico (H₃BO₃) y clorhídrico (HCl).

En la fábrica de cemento “Carlos Marx” de Cienfuegos se elaboran y controlan materiales cementicios de distribución nacional y extranjera. Para la determinación de álcalis en el control de parámetros de calidad de sus producciones, utilizan la Fluorescencia de Rayos X como método rutinario al ser ventajoso por su rapidez, exactitud y precisión. A pesar de emplearse patrones de calibrado en el desarrollo de este método, los resultados obtenidos no son satisfactorios, factores como el efecto

matriz pueden impedir que se alcance la exactitud requerida para los análisis cuantitativos.

Ante elementos ligeros como sodio y potasio, la Fluorescencia de Rayos X pierde sensibilidad; las dificultades en la detección y medición aumentan de manera progresiva a medida que los números atómicos se hacen menores de 23 (Skoog et al., 2001). Estas limitaciones de la Fluorescencia de Rayos X permiten que el empleo de un método como Espectrometría de Absorción Atómica pueda ser de utilidad ventajosa para estos análisis.

A partir de la situación problemática descrita se considera como **problema científico**: ¿es posible evaluar los contenidos de álcalis totales por el método de Espectrometría de Absorción Atómica combinado con una digestión ácida completa en clínker, zeolita y cemento puzolánico?

Como posible solución al problema científico definido, se plantea como **hipótesis** de investigación que: la aplicación del método de Espectrometría de Absorción Atómica combinado con una digestión ácida completa permite la evaluación de los contenidos de álcalis totales en zeolita, clínker y cemento puzolánico.

El problema científico y la posible solución que se definen posibilitan enunciar como **objetivo general**: evaluar los contenidos de álcalis totales en clínker, zeolita y cemento puzolánico por el método de Espectrometría de Absorción Atómica.

Para alcanzar el objetivo general trazado se considera necesario cumplir los siguientes **objetivos específicos**:

- Identificar las condiciones óptimas para lograr la digestión ácida completa de clínker, zeolita y cemento puzolánico.
- Verificar la linealidad, límites de detección y cuantificación, precisión y veracidad en los materiales de referencia de clínker, zeolita y cemento puzolánico para determinar los contenidos de álcalis totales por el método de Espectrometría de Absorción Atómica.
- Determinar los contenidos de álcalis totales en muestras de clínker, zeolita y cementos puzolánico por el método de Espectrometría de Absorción Atómica.

CAPÍTULO I

CAPÍTULO I. VALORACIÓN DE TEORÍAS SOBRE CEMENTO, SUS DERIVADOS Y EL MÉTODO DE ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

1.1 Cemento Portland

En los comienzos del período de la civilización los edificios se construyeron al colocar un bloque de piedra pesada sobre otro, los cuales estaban unidos por la fuerza de fricción. Con el desarrollo de la humanidad se comienzan a emplear los diferentes tipos de mezcla.

La cal se aplica desde hace 300 años antes de Cristo por los romanos y los griegos. La tecnología para la utilización de la cal se basó en mezclarla con arena y agua. El mortero que se obtuvo se mezcló y comprimió lo cual aseguró una alta densidad, de esta manera en el interior de los edificios actuales todavía se conservan morteros de hidróxido de calcio no carbonatados. En la antigua Roma no solo la tecnología de producción de mortero de cal estuvo bien desarrollada, sino también la cal hidráulica se destinó para la producción de hormigón (Kurdowski, 2014).

Sobre el hormigón se conoce que es probable fueran los griegos los primeros en usar las mezclas hidráulicas para su producción. Las grandes construcciones romanas de hormigón preservadas hasta nuestros tiempos son el Coliseo (82 años antes de Cristo), el Panteón (123 años antes de Cristo) y el teatro en Pompeya para 20 mil espectadores (75 años antes de Cristo).

El yeso encuentra una amplia aplicación en el antiguo Egipto. Este material se aprovechó como mortero y para estucar la decoración, por ejemplo en la tumba de Tutankamón.

Griegos y romanos supieron las propiedades de algunos depósitos volcánicos. Las rocas provenientes de estos depósitos se molieron y mezclaron con cal y arena lo cual aportó a los morteros no solo una alta fortaleza sino también alta durabilidad ante las influencias del agua, incluso agua de mar. Los griegos aplicaron para este propósito tobas volcánicas de la isla de Santorin (en la actualidad tierra de Santorin), y los romanos aplicaron, a su vez, los diferentes materiales crudos y las tobas del

golfo napolitano. El origen del mejor material estuvo en Pozzuoli (Puteoli), por lo cual se le dio el nombre de puzolana (Kurdowski, 2014, Rosell et al., 2006).

Lea declara por primera vez el nombre “cemento” según el lenguaje Latín o el Antiguo Francés para denominar los materiales que hoy se conocen como puzolanas artificiales. Después este nombre es usado para los morteros producidos de tres componentes y luego se utiliza en la minería (Hewlett, 2004, Kurdowski, 2014).

A los romanos, debemos también el nombre de “cemento hidráulico” cuando ellos definen las mezclas que se endurecen bajo el agua y gracias a la reacción con ella. Para definir bien su composición, a algunos de los materiales mezclados se les denomina cementos puzolánicos.

Joseph Aspdin, que en 1824 patenta el método de producción de mezclas a partir de la fusión quemada de caliza y arcilla, se reconoce como uno de los padres fundadores del cemento Portland ya que utiliza este nombre por primera vez debido a que su color se parecía al de la piedra de Portland (Montalvo, 2015).

El cemento Portland (CP) es un cemento hidráulico, que fragua y desarrolla resistencia mecánica como resultado de la hidratación, es decir, de las reacciones entre el agua y los compuestos presentes en el cemento y es incluso capaz de hacerlo bajo ella. Es producido por pulverización del clínker y está compuesto en lo esencial por silicatos cristalinos hidráulicos de calcio, y comúnmente contiene agua, sulfato de calcio, hasta un 5% de caliza, y aditivos procesados (Nelson y Guillot, 2006, ASTM International, 2007).

El CP se fabrica al calentar una mezcla de caliza y arcilla u otros materiales de similar composición y reactividad en última instancia, a una temperatura final de alrededor de 1450 °C. Ocurre una fusión parcial y se producen los nódulos de clínker. El clínker se mezcla con un determinado por ciento de sulfato de calcio (casi siempre yeso, pero puede estar en reemplazo parcial o total de otras formas de sulfato de calcio) y la mezcla resultante se muele hasta una fina granulometría para elaborar el cemento (Taylor, 1997).

La composición típica del clínker es de 67% CaO, 22% SiO₂, 5% Al₂O₃, 3% Fe₂O₃ y 3% otros componentes, y contiene cuatro fases principales usuales, llamadas alita,

belita, aluminato y ferrita (Tabla I). También pueden estar presentes en menores cantidades otras fases como los sulfatos alcalinos y óxidos de calcio (Taylor, 1997).

Tabla I. Composición de las fases minerales más importantes del clínker de CP según Nelson y Guillot (2006) y Kurdowski (2014)

Fase mineral	% en masa
alita	55-65
belita	15-25
aluminato	8-14
ferrita	8-12

La alita es el constituyente más importante del clínker del CP, del que representa entre 50-70%. Es silicato tricálcico modificado en composición y estructura cristalina por la incorporación de iones, sobre todo Mg^{2+} , Al^{3+} y Fe^{3+} . Reacciona con relativa rapidez con el agua y en los cementos Portland es de las fases constitutivas la más importante para el desarrollo de su resistencia mecánica.

La belita constituye 15-30% del clínker en el CP. Es silicato dicálcico modificado por la incorporación de iones y por lo general está presente como el polimorfo P. Reacciona despacio con agua, contribuyendo poco a la dureza durante los primeros 28 días, pero tiene mayor influencia a mayores edades. A un año, las resistencias mecánicas obtenidas por la alita y la belita puras son comparables bajo las mismas condiciones.

La fase aluminato conforma 5-10% del clínker en el CP. Es aluminato tricálcico modificado en su composición y a veces también en la estructura por la incorporación de iones sobre todo Si^{4+} , Fe^{3+} , Na^{+} y K^{+} . Reacciona rápido con el agua y puede causar un indeseado fraguado rápido; a menos que se adicione un agente controlador del fraguado. El agente controlador del fraguado más común es el yeso.

La fase ferrita comprende 5-15% del clínker en el CP. La alumino-ferrita-tetracálcica se encuentra modificada en la composición por la variación en la proporción de Al/Fe y la incorporación de iones. La velocidad a la que reacciona con agua es un poco

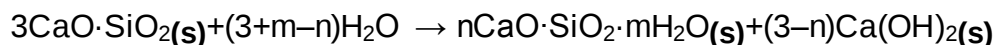
variable, quizás debido a las diferencias en la composición u otras características; pero en general al principio es alta y baja o muy baja a mayores edades (Taylor, 1997).

La hidratación del cemento es muy compleja debido a la interferencia de diversos procesos y la interacción mutua entre las diferentes fases del clínker en la reacción con agua. Es la combinación de todos los procesos físicos y químicos que tienen lugar después del contacto del cemento anhidro con agua (Stark, 2011, Kurdowski, 2014).

Al igual que los componentes del CP, los productos de las reacciones son también impuros. En dependencia de las composiciones de las materias primas y de las características del proceso de fabricación de un CP particular, cada una de las sustancias o fases presentes contienen otros elementos químicos en forma de disoluciones sólidas que alteran sus reactividades (Nelson y Guillot, 2006, Hewlett, 2004).

Durante la hidratación del CP a temperatura ambiente la alita reacciona con el agua para dar lugar a la formación de Ca(OH)_2 (también conocido como CH) y silicatos de calcio hidratados que de forma genérica se denotan como CSH. El término “fase CSH” se emplea para indicar los silicatos de calcio hidratados amorfos o en esencia amorfos de fórmula general $n\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, donde n y m pueden variar sobre un amplio rango (Hewlett, 2004).

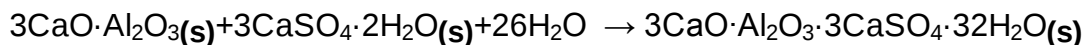
La fase CSH se forma como resultado de la reacción de la alita con agua durante la hidratación del CP de acuerdo a la siguiente reacción química:



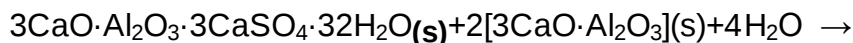
La belita reacciona de manera similar a la alita y da como resultado productos de composiciones químicas y estructuras similares.



En presencia de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ la fase aluminato reacciona y se forma etringita, una fase tipo AFt.



Cuando todo el $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ha sido consumido en la reacción con la fase aluminato, la etringita formada al inicio reacciona con aluminato de calcio adicional y se forma alumino-ferrita-monosulfato, una fase AFm.



Bajo condiciones comparables los productos de hidratación formados durante la hidratación de la fase alumino-ferrita son similares en muchos aspectos a los que se forman durante la hidratación de la fase aluminato (Dilnesa et al., 2014).

Las ecuaciones de reacción planteadas han sido idealizadas, pues la composición variable de los productos de hidratación, y su tendencia a modificar su constitución en dependencia de la solución de poros, impiden asignarles una estequiometría fija (Díaz, 2010).

1.2 Materiales puzolánicos. Materiales zeolíticos como puzolanas

La contemporánea industria del cemento ha enfrentado el desafío de elaborar materiales más sustentables y durables sin sacrificar las propiedades mecánicas del producto final. Una de las alternativas más desarrolladas en el proceso convencional de producción es la mezcla de materiales cementicios suplementarios con el CP (Snellings et al., 2010).

Debido a que la producción de cemento es responsable de cerca de un cinco por ciento de la emisión de CO_2 global, el reemplazo de una cantidad específica de clínker con estos materiales, siempre y cuando sean de bajo contenido de carbono (por ejemplo: productos industriales desechados como cenizas volantes, humo de sílice, escorias de altos hornos o un material natural crudo que requiera un pequeño proceso como tobas, metacaolín, caliza, etc.), permite una disminución proporcional en el costo económico y medioambiental del producto obtenido (Ludwig y Zhang, 2015, Gartner y Hirao, 2015).

Los materiales finamente divididos sin propiedades cementicias añadidas a los hormigones para cambiar algunas de sus características en estado fresco o endurecido, se consideran materiales cementicios suplementarios (MCS). Estos materiales, también llamados adiciones minerales, se pueden clasificar según el tipo de reacción en la que participan como: materiales hidráulicos latentes, materiales puzolánicos y materiales de relleno (Lam, 2010, Kurdowski, 2014).

Los materiales hidráulicos latentes, cuando se activan, reaccionan de manera directa con agua similar a como ocurre en el CP, mientras que los materiales puzolánicos reaccionan con hidróxido de calcio en presencia de humedad; a pesar de esas diferencias ambos materiales forman fases hidratadas, en lo principal la fase C-S-H (Kurdowski, 2014, ASTM International, 2007).

Los materiales de relleno se consideran, como regla, inertes y no reaccionan en la pasta de CP. Sin embargo adiciones minerales que se creyeron durante mucho tiempo como materiales inertes, reaccionan con algunos de los componentes del CP o de sus productos de hidratación como por ejemplo la piedra caliza (Rossen, 2010, Lothenbach et al., 2008, ASTM International, 2007).

Un MCS contribuye al desarrollo de la fuerza compresiva por reacción con los productos de hidratación del CP y agua para formar productos de hidratación que posean una escasa solubilidad y que rellenen los espacios de poros ocupados antes por el agua (Snellings y Scrivener, 2015).

La adición hidráulica o puzolánica produce que las pastas de estos cementos tengan diferentes propiedades como por ejemplo, la velocidad del desarrollo de la fuerza (fuerza temprana), calor de hidratación, la resistencia a los factores de corrosión, además que aporta significativas mejoras a la durabilidad del cemento y puede mitigar la vulnerabilidad al ataque químico o a la reacción álcali-agregado (Kurdowski, 2014, Snellings et al., 2010)

Muchas de las puzolanas conocidas y utilizadas a nivel mundial, hoy se desarrollan en Cuba con el fin de producciones de cementos más durables, de mejores propiedades físicas y de mayor resistencia mecánica. Entre los materiales puzolánicos que se evalúan y emplean en construcciones cubanas existen estudios

de cenizas de residuos agroindustriales obtenidas por la combustión de paja o bagazo de caña y la cáscara de arroz utilizadas como puzolanas artificiales, así como minerales arcillosos calcinados que se explotan como materiales cementicios suplementarios aunque no en toda su distribución y disponibilidad regional (Díaz, 2010, Lam, 2010).

Los vidrios volcánicos y las tobas, incluso aquellas con algún grado de meteorización, componen algunos de los minerales industriales cubanos de origen ígneo empleados como puzolanas naturales. Por la disponibilidad de estas puzolanas y las características geológicas del país son los minerales zeolíticos los de mayor posibilidad de utilización como MCS (Lam, 2010).

En Cuba existen depósitos potenciales de tobas zeolitizadas de origen volcánico, principalmente en la región central (Villa Clara, Sancti Spíritus y Cienfuegos) y oriental (Santiago de Cuba y Holguín). Estos materiales también se han localizado en la región occidental de la isla (Pinar Río y La Habana), aunque en cantidades menores (Varela et al., 2006, Ramírez et al., 2009).

Indagaciones efectuadas en dos depósitos cubanos (Carolinan y Los Congos) concluyen que las fases cristalinas más abundantes son las zeolitas tipo heulandita-clinoptilolita, aunque en otras localidades se ha encontrado en menor grado la mordenita, por ejemplo el yacimiento de Tasajeras. Existen otros depósitos cubanos como La Castilla, Las Pulgas, y Caimanes de tipo clinoptilolita (Ver Figura 1) (Association, 2014, Varela et al., 2006).

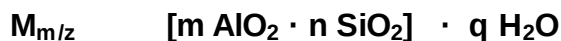


Figura 1. Mapa que ilustra los principales yacimientos de zeolitas en Cuba, la flecha indica el yacimiento Carolinas de donde proviene la zeolita en estudio

Varios de estos yacimientos se estudian actualmente para la utilización de la zeolita como material de construcción, como árido ligero, basados fundamentalmente en su bajo peso volumétrico, como adición en la producción de cementos mezclados y en la producción de un aglomerante alternativo base cal (cemento romano) dada su actividad puzolánica (Rosell et al., 2006).

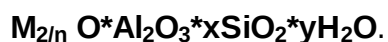
Algunos autores como Poon et al. (1999) y Smith (1984) opinan que las zeolitas pertenecen al grupo de los aluminosilicatos pero a criterio de la autora una definición más completa es que las zeolitas y los materiales semejantes a ellas no se consideran una familia de sólidos cristalinos simplemente definible, se caracterizan por una estructura de canales y cavidades de dimensiones moleculares (0.2-1.2 nm) que puede estar interrumpida por grupos OH^- y F^- que ocupan los vértices de tetraedros enlazados con tetraedros adyacentes (Fuentes y Rivero, 1988, Carballo, 1993, Liguori et al., 2015) (Ver estructura de la zeolita estudiada en el Anexo A).

Son muchos los autores que se dedicaron a recopilar representaciones estructurales de las zeolitas, uno de ellos fue Meier (1986) que refleja en su artículo la siguiente formulación química:



cationes	esquema	fase
intercambiables	aniónico	solvente

Smith (1984) basado en la estructura de las zeolitas caracterizada por canales y vacantes interconectadas y ocupadas por moléculas de agua y un catión, donde este catión es móvil de manera total y es usual que pueda ser intercambiable por otros cationes y al asumir que el agua intracristalina contenida en muchas zeolitas es removida de forma continua y reversible, elabora la fórmula empírica siguiente:



En esta fórmula x es casi siempre igual o mayor que 2 cuando los tetraedros de AlO_4 solo se unen a tetraedros de SiO_4 ; n es la valencia del catión.

Hoy en día se conoce a las zeolitas como sólidos isomorfos “zeotipos” con una estructura: $(\text{Na}, \text{K})_x (\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba})_y [\text{Al}_{(x+2y)} \text{Si}_{2-(x+2y)} \text{O}_{2z}] n\text{H}_2\text{O}$, aunque esta solo incluye a las zeolitas con Al y Si que pueden sustituirse en el esqueleto estructural (P. et al., 2000).

Según Breck (1974) citado en (Cedillo, 2004), las zeolitas presentan como propiedades principales: alto grado de hidratación, baja densidad y un gran volumen cuando se deshidratan, son estables, tienen propiedades adsorbentes y catalíticas, pueden intercambiar iones y poseen canales moleculares uniformes.

Como otros materiales puzolánicos, el reemplazo de cemento por la zeolita natural puede mejorar las propiedades de la microestructura interfasal entre la pasta del cemento mezclado y el agregado en el hormigón, además de que estas puzolanas reducen la porosidad de las pastas de cementos mezclados (Poon et al., 1999, Ahmadi y Shekarchi, 2010).

El efecto fortalecido de la zeolita en el hormigón es debido a la reducción en el contenido de poro total y al perfeccionamiento de la estructura de la zona de transición entre la pasta de cemento mezclada con zeolita y agregados del hormigón endurecido (Ahmadi y Shekarchi, 2010).

Las zeolitas naturales previenen la indeseable expansión debido a las reacciones álcalis-agregado. El mecanismo por el cual estos minerales inhiben la reacción álcalis-sílice consiste en disminuir la concentración de iones alcalinos (Na^+ , K^+) en la solución de poro a través del intercambio iónico, la adsorción, y la reacción puzolánica de la zeolita natural.

1.3 Álcalis en los cementos

Los álcalis no solo pueden encontrarse en agregados reactivos y no reactivos sino que también pueden localizarse en el clínker al formar carbonatos, aluminatos y en lo preferible sulfatos. La principal fuente de álcalis en el hormigón es el CP, aunque otros constituyentes por ejemplo materiales cementicios suplementarios y aditivos químicos también aportan álcalis (Thomas, 2011, Rajabipour et al., 2015, Kurdowski, 2014).

Los álcalis representan un pequeño componente del CP (los niveles alcalinos típicos de los cementos en América del Norte están en el rango de 0.20–1.30% de Na_2Oeq), mientras esto puede parecer justificar su tratamiento como elementos minoritarios ellos permanecen parcialmente solubles durante la hidratación del cemento, dominan la solución de poros y después del primer día de hidratación a temperaturas normales la solución de poro se convierte en una solución mixta de NaOH y KOH esencialmente con bajos niveles de otras especies iónicas disueltas (Thomas, 2011, Hong y Glasser, 2002).

Se conoce por álcalis equivalentes (Na_2Oeq) en un cemento hidráulico al total de óxidos de sodio y potasio, expresado como un porcentaje, calculado del análisis, por medio de la fórmula: $\text{Na}_2\text{Oeq} = \% \text{Na}_2\text{O} + 0.6583 \% \text{K}_2\text{O}$. Se utiliza para indicar los niveles de álcalis en un material cuando solo se consideran Na_2O y K_2O . El valor, 0.658, es la proporción molecular de Na_2O a K_2O . A pesar de ser un parámetro importante, el contenido de álcalis totales, es un requisito opcional de la composición en la elaboración y solicitud de las características particulares del cemento (ASTM International, 2007, Nelson y Guillot, 2006, international, 2007).

La hidratación del CP en lo normal ocurre en presencia de una cantidad limitada de agua. Este fluido tiende a disolver sodio y potasio del clínker y como resultado de la hidratación continuada, los álcalis se concentran en el agua restante que es el denominado “fluido de poros”(Hong y Glasser, 1999).

Cuando estos se concentran en una pequeña cantidad del fluido de poros como hidróxidos de sodio y potasio, moderan el curso de la hidratación y median la reacción con los materiales agregados como la ceniza de combustión (cenizas volantes), escoria y es probable, con agregados minerales. En el hormigón endurecido, el ambiente de elevado pH condicionado por los álcalis solubles puede iniciar la reacción con los agregados susceptibles. Este fenómeno, conocido como la reacción álcalis-agregado o árido-álcalis, puede afectar de manera adversa la actuación del hormigón (Hong y Glasser, 1999).

Estos factores sugieren que la presencia de álcalis es más crucial para el cemento y la actuación del hormigón que lo que podría sugerirse de sus bajas concentraciones en el clínker y en la pasta hidratada (Hong y Glasser, 2002).

En párrafos anteriores se menciona que la reacción álcalis-agregado junto a otros procesos de origen químico o físicos como la corrosión, el ataque de sulfatos, la penetración de cloruros, la carbonatación, entre otros, pueden afectar la durabilidad del hormigón. La reacción anterior (RAA) engloba las reacciones álcalis-sílice (RAS), álcalis-silicato y álcalis-carbonato (Veronelli, 1978, Santos et al., 2009, Weerdt et al., 2014, Kurdowski, 2014).

La reacción álcalis-sílice es el mayor problema de durabilidad del hormigón. Ocurre entre los iones hidroxilos presentes en la solución del poro de la pasta de cemento hidratada y ciertas fases de sílice reactiva en los agregados usados en el hormigón. El producto de esa reacción, llamado gel de la reacción álcalis-sílice (gel RAS), se expande por embeber el agua y causa la expansión y el resquebrajamiento del cemento. Para que se produzca esta reacción se necesitan tres condiciones fundamentales: un alto contenido de sodio y potasio en el cemento, un material lo suficiente reactivo y agua (Rajabipour et al., 2015, Kim et al., 2015, Taylor, 1997).

La concentración de hidróxidos alcalinos en solución depende de factores como el contenido alcalino del cemento, la proporción agua/cemento (a/c) y el grado de hidratación, y los rangos típicos abarcan alrededor de un 0.15 hasta 0.85 mol/L, correspondientes a valores de pH que están cerca de 13.2 a 13.9. Una ecuación empírica para predecir la concentración de iones hidroxilo de la solución o fluido de poro de las pastas desarrolladas es: $[OH^-] = 0.339(PC_{alc})/(a/c) + 0.022 \pm 0.06$ mol/L, donde $[OH^-]$ es la concentración molar de iones hidroxilo en la solución de poro, PC_{alc} es el contenido alcalino del cemento ($\%Na_2O_{eq}$) y a/c es la proporción agua/cemento (Thomas, 2011, Helmuth et al., 1993).

Cuando el agregado reactivo debe aplicarse en el hormigón, hay dos maneras recomendadas para proteger el compuesto contra la expansión destructiva: usando bajo contenido de álcalis en el cemento y/o mediante el empleo de un cemento con adición puzolánica o hidráulica. En 1951 se propuso limitar el volumen alcalino en el

cemento a un nivel de 0.6% de Na_2O para prevenir una expansión destructiva. No obstante, la expansión se observa en algunos casos a pesar del bajo volumen alcalino (Kurdowski, 2014).

Al exponerse las formas reactivas de sílice a una solución de alto contenido alcalino, los iones OH^- presentes en la solución atacan los grupos siloxanos del agregado ($=\text{Si}-\text{O}-\text{Si}=\text{O}$) para formar el grupo silanol. Los grupos de silanol neutro ($=\text{Si}-\text{OH}$) reaccionan además con los iones OH^- para neutralizar la solución de poro básica. El ataque continuo de los grupos silanol por los iones OH^- presentes en la solución del poro resulta en la formación de iones de sílice disueltos (H_3SiO_4^- y $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ en lo principal) (Kim et al., 2015).

Los iones de sílice ya disueltos se combinan con iones potasio (K^+), sodio (Na^+) y calcio (Ca^{2+}), y producen los silicatos cálcicos hidratados (C-S-H), silicatos cálcicos alcalinos hidratados, y gel RAS. La formación de C-S-H continúa hasta cierto punto de disminución local de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Una vez el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disponible es consumido por completo, la concentración de sílice en el sistema reaccionante aumenta y este aumento lleva a la consecuente formación del gel RAS.

En la Figura 2 Kurdowski (2014) ilustra la neutralización de grupos silanoles ácidos (a) y la carga negativa de iones oxígeno no enlazados por el hidróxido de sodio (b) en el gel.

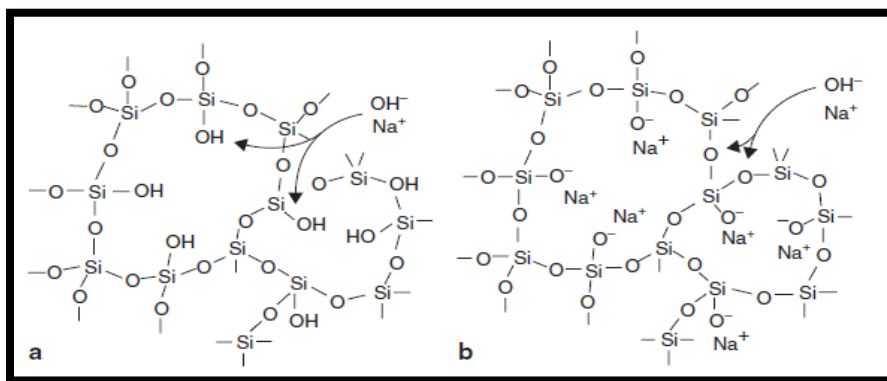
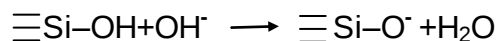


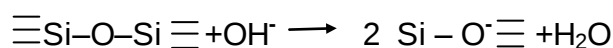
Figura 2. Representación del gel formado a partir de la reacción sílice-álcalis

Para una mejor explicación del mecanismo de la RAS se explica el proceso mediante etapas simplificadas. La primera etapa de la RAS es la reacción entre los iones

hidroxilos (OH^-) en la solución de poros y la sílice reactiva en el agregado donde ocurre una típica reacción ácido-base, en la cual los grupos silanoles ácidos reaccionan con hidróxido de sodio o potasio. Los iones hidroxilo atacan la sílice y causan el rompimiento de los enlaces Si-O-Si que luego se reemplazarán por pares de grupos SiO^- .



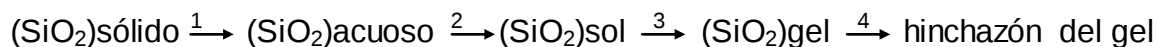
Cuando los iones hidroxilos penetran la estructura, algunos de los enlaces siloxanos ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) también se atacarán como sigue:



Por último las cargas negativas en los átomos de oxígeno terminales son equilibradas por los cationes alcalinos (Na^+ y K^+) que difunden a la par dentro de la estructura. La ruptura de puentes siloxanos debilita la estructura y, con tal de que reservas suficientes de hidróxido alcalino estén disponibles, el proceso continúa produciendo una solución de silicato alcalino (Thomas, 2011, Kurdowski, 2014).

Es necesario destacar que estos iones hidroxilo pueden reaccionar con aditivos empleados en la fabricación de hormigones, morteros y lechadas de cemento ya que muchos de esos aditivos tienen propiedades ácido-base y su desempeño puede verse afectado de forma negativa por altas concentraciones de iones hidroxilo (Rixom y Mailvaganam, 1999).

El daño de RAS es resultado de una secuencia de reacciones, incluyendo: 1) la disolución de sílice metaestable, 2) la formación de sol de sílice nano-coloidal, 3) la gelificación de sol y 4) la hinchazón del gel:



Los MCSs controlan la expansión provocada por la RAS al unirse a los álcalis y limitar su disponibilidad para reaccionar con agregados reactivos en la reacción álcalis-sílice. La eficiencia de los MCS depende de su composición. Grandes cantidades de MCS son requeridas para controlar la RAS así como aumentar el contenido de calcio y álcalis, disminuir el contenido de sílice del CP y contribuir al incremento de la reactividad del agregado (Thomas, 2011).

1.4 Determinación de los contenidos de álcalis totales

La definición de álcalis totales es de gran significación para este trabajo ya que estas son palabras claves alrededor de las cuales gira la investigación. La máxima concentración de álcalis totales para cementos bien elaborados es de 0.75% (establecido como convenio y expresado como contenido de Na_2O equivalente total). Los álcalis totales son la suma de los álcalis insolubles (impurezas estructurales de las fases del clínker) y los álcalis solubles (en forma de sulfatos alcalinos) (Nelson y Guillot, 2006).

La determinación de los contenidos de álcalis totales en forma de óxido de sodio y potasio, puede realizarse por fotometría de llama o absorción atómica según los métodos de prueba normados en la actualidad para el análisis químico de cementos hidráulicos, en este caso se emplea para el desarrollo de este trabajo la Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) por ser una técnica rápida y de gran selectividad y sensibilidad.

Según la Norma ASTM International (2009) el ensayo de estos métodos es conveniente para cementos hidráulicos que son sometidos a una descomposición completa con ácido clorhídrico y no debe usarse para la determinación de álcalis totales en cementos hidráulicos que contienen grandes cantidades de materiales insolubles en ácido, por ejemplo, cementos puzolánicos.

En este caso para convertir la muestra sólida en una solución apropiada para las determinaciones elementales por Espectrometría de Absorción Atómica se realiza la descomposición de la muestra. La composición química y mineralógicas de la muestra, los elementos a determinar, el grado de cristalinidad de las fases minerales, la precisión y exactitud deseada y la complejidad del material geológico hacen necesario escoger una técnica de descomposición de la muestra acorde con el objetivo específico del análisis en estudio (Skoog et al., 2001).

Existen dos tipos fundamentales de descomposiciones: ácida y básica o por fusión. Las muestras descompuestas por fusión liberan una energía química y térmica que permite la separación de fases minerales originales que luego se transformen en diferentes formas sólidas, las cuales son más fáciles de disolver por ácidos o agua.

La mayor ventaja de la descomposición por fusión con respecto a la digestión ácida es principalmente debido a las altas temperaturas usadas para la fusión (500-1000 °C) imposibles de ser alcanzadas en la digestión ácida (Sanzolone, 1992).

A pesar de las ventajas de la descomposición básica, en relación a ella, la digestión ácida es una conveniente forma de descomponer muestras geológicas. El uso de ácidos en la digestión no agrega sales a la solución de la muestra como lo hace la descomposición básica con fundentes. Estas sales extrañas son a menudo problemáticas en las determinaciones de trazas del elemento debido a las impurezas que ellos contienen y pueden causar interferencias espectrales, problemas de matriz, oclusión de la nebulización y entorpecer el sistema de transporte de los métodos espectrométricos.

Además, las muestras que incluyan fundentes como Li, B, Na, K, y S no pueden ser analizadas por fusión y en la práctica laboral la descomposición de grandes lotes de muestras por fusión es más difícil de operar. Las limitantes de la digestión con fundentes, el hecho de que el cemento en estudio contiene grandes cantidades de materiales insolubles en HCl, además de que una matriz que contenga HCl-HF-H₃BO₃ atenúa en un elevado grado las interferencias químicas explican el porqué de la utilización de una digestión ácida completa en la presente investigación (Sanzolone, 1992, Tenoutasse y Donder, 1973).

La EAA es un método donde el átomo en "estado base" absorbe energía luminosa de una longitud de onda específica al pasar al "estado excitado". Como el número de átomos aumenta en la trayectoria de la luz, la cantidad de luz absorbida también aumenta. Mediante la medición de la cantidad de luz absorbida, puede hacerse una determinación cuantitativa de la cantidad de analito. El uso de fuentes especiales de luz ligeras especiales y una cuidadosa selección de longitudes de onda permiten la específica determinación de elementos individuales (Corporation, 1996).

Esta técnica de análisis instrumental, es capaz de detectar y determinar en términos cuantitativos la mayoría de los elementos comprendidos en el sistema periódico. Es una técnica muy versátil, ya que es capaz de analizar cualquier muestra que se encuentre en disolución o que mediante un método u otro sea factible de disolverse y

permite la determinación de elementos trazas. Como ventajas fundamentales su tecnología presenta un moderado precio y el efecto matriz se ve reducido.

Este método consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular. La especie atómica se logra por atomización de la muestra con el objetivo de llegar al estado fundamental del átomo. La técnica de atomización más usada es la de Absorción Atómica con llama, que nebuliza la muestra y luego la disemina en forma de aerosol dentro de una llama de aire acetileno u óxido nitroso-acetileno. De esta forma se introduce la muestra en la trayectoria de la radiación emitida por la lámpara (fuente de luz específica para cada elemento, por lo general, de cátodo hueco), de modo que se produce una absorción de radiación proporcional a la concentración del elemento analizado (Pérez, 2015).

Los gases de la llama se consideran como una celda portamuestra que contiene átomos libres no excitados del analito, capaces de absorber radiación a la longitud de onda de la línea de resonancia emitida por la fuente externa. La radiación no absorbida pasa a través de un monocromador y aísla la línea de resonancia, después por un fotodetector que mide la potencia de la radiación transmitida (Gómez, 2000).

Es un método analítico basado en la absorción de energía radiante por átomos no combinados desde la orientación química (átomos neutros) en estado gaseoso del elemento que se analiza, y en la correlación cuantitativa entre esta absorción y la concentración de los iones presentes en la disolución de la muestra en cuestión. El fenómeno que estudia la EAA puede dividirse en dos procesos, el primero: la producción de átomos libres de la muestra y el segundo: la absorción de la radiación de una fuente externa por estos átomos (Gómez, 2000).

En los métodos de absorción atómica se presentan dos tipos de interferencias. Las interferencias espectrales se producen cuando la absorción o emisión de una especie interferente se solapa aparece muy próxima a la absorción o emisión del analito, de modo que su resolución por el monocromador resulta imposible. Las interferencias químicas se producen como consecuencia de diversos procesos

químicos que ocurren durante la atomización y que alteran las características de absorción del analito (Skoog et al., 2001).

Las interferencias espectrales, las interferencias químicas de ionización y el efecto matriz en los procesos de Absorción Atómica pueden eliminarse de la muestra por calibración o mediante separaciones del analito, al emplear buffers espectroscópicos y por dilución (Gómez, 2000).

La interferencia de ionización ocurre cuando la temperatura de la llama es muy alta para el analito y es suficiente para llevarlo a su estado atómico fundamental. Una estrategia para resolver este problema es agregar un supresor de ionización a las muestras, patrones y blancos; el más conocido es el cesio Cs, metal alcalino que se ioniza fácilmente (energía de ionización igual a 3.9 eV) y torna a la llama rica en electrones al reducir las interferencias de este tipo (Boschetti, 2010).

Puede agregarse un agente liberador como el cloruro de lantano para minimizar las interferencias producidas por la formación de fosfatos refractarios en la llama aire/acetileno y que el cloruro de estroncio también puede emplearse como buffer liberador con el fin de eliminar compuestos termoestables en la llama al provocar la ruptura del enlace del elemento a analizar con los aniones, pasando este elemento a átomo neutro (Pérez, 2015, Boschetti, 2010).

Una de técnicas analíticas mediante las cuales se puede desarrollar el método de EAA y que se resalta en este caso por emplearse para determinar los contenidos de sodio y potasio en los materiales de investigación, es la aplicación de curvas de calibrado (Skoog et al., 2001).

En teoría, la absorción atómica debería cumplir la ley de Beer¹, donde la absorbancia es directamente proporcional a la concentración. Sin embargo, se encuentran con frecuencia desviaciones de la linealidad, por lo que es arriesgado realizar un análisis por absorción atómica sin determinar de forma experimental si existe o no una

¹La Ley de Lambert Beer se basa en la ecuación $A = \epsilon bc$, donde ϵ : absortividad molar, b : camino óptico dado en centímetro, c : concentración de la especie absorbente en unidades de mol por litro y si la concentración está en gramos por litro la ley toma la forma de $A = abc$ donde a es la absortividad dada en $\text{Lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

relación lineal. Por consiguiente, se debe preparar de forma periódica una curva de calibrado que cubra el intervalo de concentraciones correspondiente a la muestra. Además, en la atomización y en la medida de la absorbancia existen un gran número de variables incontrolables que justifican la medida de una disolución patrón cada vez que se realiza un análisis (Skoog et al., 2001, Montalvo, 2015).

Antes de ser documentado y demostrado un método debe ser comprobado en un ensayo adecuado para la tarea analítica específica que se quiere analizar. En otras palabras, el laboratorio debe asegurarse, que el método es “idóneo para el fin propuesto”. Como requisito de calidad de los métodos analíticos se encuentran la validación y verificación.

En este estudio se realiza una verificación con el propósito examinar la habilidad de un solo laboratorio para realizar el análisis de acuerdo con los parámetros del método establecido. Para comprobar la verificación, antes de utilizar el método en las asignaciones rutinarias, se realizan ensayos y se documenta su competencia en pos de demostrar que se está en condiciones de obtener resultados de veracidad y precisión que se correspondan con los de próximos estudios colaborativos (NC-TS:368, 2010, Pública, 2010, Jurado, 2008).

CAPÍTULO II

CAPÍTULO II. APLICACIÓN DE ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA PARA DETERMINAR ÁLCALIS TOTALES EN CLÍNKER, ZEOLITA Y CEMENTO PUZOLÁNICO

En el presente capítulo se describen las técnicas seleccionadas para la cuantificación de sodio y potasio en CP y se especifican las condiciones a las cuales se efectúan los experimentos: reactivos, materiales y equipos empleados.

Para la determinación de sodio y potasio en CP mediante el empleo de una digestión ácida completa combinada con Espectrometría de Absorción Atómica como principio fundamental se tiene en cuenta la medición de la absorbancia de los elementos a determinar por lectura de la dilución preparada de cada material. La mayor interferencia que puede existir está dada por el alto contenido de sales que presentan estas muestras, para compensar este efecto matriz las disoluciones patrones se preparan a partir de materiales de referencia y se diluyen patrones y muestras.

2.1. Descripción del procedimiento de digestión de la muestra

El primer procedimiento que se ejecuta antes de desarrollar el método propuesto para la determinación de álcalis totales consiste en una descomposición ácida completa con la eliminación del contenido de sílice. Esta descomposición se realiza tanto para los materiales de referencia como para las muestras en estudio.

Para llevar a cabo la digestión se pesa 1g de la muestra seca y se transfiere a una cápsula de teflón. Posteriormente se humedece con agua y se añaden 10 mL de HClO_4 y 30 mL de HF. Se colocan las cápsulas de teflón en plancha de calentamiento con arena, se calienta hasta desaparición de los humos blancos densos. Luego se espera hasta que enfríe a temperatura ambiente y se agregan 20 mL de HF y 4 mL de HClO_4 a cada cápsula, se llevan nuevamente a la plancha hasta que no se observen humos blancos. Se enfría y añaden 10 mL de la solución saturada de H_3BO_3 y 10 mL de HClO_4 , se lleva a la plancha hasta que llegue a sequedad. Las cápsulas son retiradas de la plancha hasta enfriarse. Se lavan las paredes con agua y se añaden 30 mL de agua, y se vuelve a calentar ligeramente. Se adicionan 20 mL de HCl concentrado, para disolver las sales.

Para finalizar se retiran las cápsulas de la plancha, se enfrían y transfieren las soluciones a matraces aforados de 100 mL que son agitados para homogenizar las soluciones.

Una vez terminada la preparación de la disolución acidificada se realiza la lectura de la absorbancia, de las disoluciones diluidas, en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica SP9 Marca: Pye UNICAM (Figura 3).



Figura 3. Espectrofotómetro de Absorción atómica modelo SP9 Marca: Pye UNICAM

2.2 Materiales empleados en la aplicación del método de Espectrometría de Absorción Atómica

2.2.1 Condiciones experimentales para el desarrollo del método de Espectrometría de Absorción Atómica

Para las mediciones de la absorbancia en el equipo de Absorción Atómica, se utiliza como guía las condiciones de operación del equipo establecidas en la Tabla II. En este caso se trabaja experimentalmente con un ángulo de giro del quemador de 30° para disminuir sensibilidad con el objetivo de prevenir que las mediciones queden fuera del rango lineal de calibración. Para equilibrar la pérdida de

sensibilidad se aplica una corriente catódica de la lámpara espectral menor que la establecida en su fabricación, lo cual aumenta la vida útil de la lámpara y se logra la altura óptima del quemador. Se trabaja a la menor dilución posible y se emplean los flujos recomendables de los gases combustible y oxidante. Para aumentar la precisión se regula el tiempo de cada lectura a tres segundos.

Tabla II. Condiciones de operación del Equipo EAA

Condiciones de trabajo	Potasio	Sodio
Corriente de la lámpara (mA)	7	7
Longitud de Onda (nm)	$\lambda(K)=766.5$	$\lambda(Na)=589.6$
Ancho de banda (nm)	0,5	0,2
Gas oxidante	30u de aire	30u de aire
Gas combustible	20u de acetileno	20u de acetileno
Quemador	30 ⁰	30 ⁰
Altura de quemador (mm)	10	10
Tiempo integración(s)	3	3

2.2.2 Reactivos, equipos y utensilios de trabajo en el laboratorio

- Espectrómetro de Absorción Atómica, *modelo SP9 Marca: Pye UNICAM*
- Matraces aforados de 10 mL, 100 mL y 1000 mL clase A.
- Pipeta aforada de 10 mL, clase A.
- Micropipetas de 0.1 a 2 mL.
- Vaso de precipitado de 10mL y 250 mL.
- Copa plástica de 50 mL.
- Ácido Fluorhídrico p.p.a (40%), marca REACHIM
- Ácido Clorhídrico p.p.a (38%), marca UNI-CHEM
- Ácido Perclórico p.p.a (60%), marca ANALAR
- Ácido bórico puro p.p.a (99%), marca UNI-CHEM
- Cloruro de lantano (solución al 0.1%)
- Cloruro de cesio (solución al 0.1%)
- Cloruro de sodio (99% de pureza)
- Cloruro de potasio (98% de pureza)

2.3 Verificación de los parámetros estadísticos empleados para la determinación de sodio y potasio en clínker, zeolita y cemento puzolánico por el método de Espectrometría de Absorción Atómica

Para aplicar la EAA se realiza una verificación de los materiales de referencia de clínker, zeolita y cemento puzolánico. Después de verificar la linealidad, los límites de detección y cuantificación, la precisión y la veracidad de estos materiales en la determinación de los contenidos de álcalis totales, se halla la composición de los álcalis totales en forma de óxidos de sodio y potasio en las muestras de interés.

2.3.1 Linealidad

A partir de la construcción de una curva de regresión ajustada o de calibración se puede verificar si la calibración cumple con los parámetros de linealidad establecidos nacional e internacionalmente.

Un análisis de la linealidad más profundo apoya la utilización de métodos estadísticos reportados en la literatura, entre ellos: la Prueba de Tiley, la Prueba de falta de ajuste o linealidad in-line y la prueba de linealidad on-line. Este parámetro también puede justificarse a través de las pruebas de hipótesis para la significación estadística de la pendiente, el intercepto, entre otros. Estos parámetros no son del todo fidedignos, siendo lo correcto realizar un análisis estadístico de los residuales o las pruebas de errores burdos. Vale destacar que la realización de estos test de linealidad se apoya de herramientas computacionales como Microsoft EXCEL del cual se obtiene el análisis de la ANOVA.

Preparación de la curva de calibración

Se preparan cinco disoluciones de diferentes concentraciones de sodio y potasio para cada material a partir de cinco disoluciones madres de concentraciones de

sodio y potasio. De esta forma se obtuvieron un total de 25 disoluciones patrones de cada material².

En el caso del análisis de clínker se realizan adiciones de 0.40, 0.80, 1.20, 1.60 y 2.00 mL correspondientes a las soluciones madres de sodio y potasio de 15.5791 ppm y 47.3186 ppm respectivamente para luego trasvasarlas a matraces volumétricos de 10 mL.

Para preparar la curva de calibración de zeolita se realizan adiciones de 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 y 0.30 mL a partir de 97.9259 ppm y 145.2765 ppm de las soluciones madre de sodio y potasio respectivamente y se trasvasan a matraces volumétricos de 10 mL.

La curva del cemento puzolánico se realizan a partir de adiciones de 0.20, 0.40, 0.60, 0.80 y 1.00 mL de las soluciones madres de sodio (25.9652 ppm) y potasio (63.0915 ppm) que luego se trasvan a matraces volumétricos de 10 mL.

Todos los materiales estudiados son sometidos al mismo procedimiento de enrase con disolución acuosa de LaCl_3 y CsCl al 0.1% en masa y luego se realiza la prueba de Grubbs con el objetivo de eliminar los posibles valores erráticos para valores de $\text{Grubbs}_{\text{calc}} < \text{Grubbs}_{\text{tab}}$ (Ellison et al., 2009, Horwitz, 1995, Huber, 2007) mediante la siguiente ecuación: $G = |\text{valor sospechoso} - \bar{x}| / \overline{SD}$.

Para comprobar la linealidad se realiza un análisis estadístico que incluye varias pruebas, a continuación se recopilan algunas de ellas.

- Prueba de Hipótesis (Miller y Miller, 2002, Pública, 2010)

H_0 = no existe correlación entre la concentración y la absorbancia.

H_1 = existe correlación entre la concentración y la absorbancia.

$$t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

²El cloruro de lantano actúa como agente liberador y el cloruro de cesio es un buffer de ionización. Las diluciones efectuadas para la elaboración de la curva de calibración se realizaron con el objetivo de minimizar interferencias y se tomó en cuenta el rango de concentraciones que incluye la calibración lineal y la composición de cada material especificada en los Anexos B, C y D.

El valor de t calculado se compara con el valor tabulado a un 95% de confianza, utilizando un contraste t de dos colas y $(n-2)$ grados de libertad. Si $t_{\text{exp}} > t_{\text{tab}}$ se rechaza la hipótesis nula.

- Significación estadística de la regresión (Jurado, 2008, Miller y Miller, 2002, Pública, 2010)

H_0 = la correlación entre la concentración y la absorbancia no es significativa.

H_1 = la correlación entre la concentración y la absorbancia es significativa.

El análisis estadístico de la ANOVA aporta valores de F a partir de los datos de absorbancia y concentración del estudio. Para un valor de $F_{\text{exp}} > F_{\text{crítico}}$ a un 95% de confianza y $n-2$ grados de libertad se puede afirmar que existe una significativa correlación entre la concentración y la absorbancia.

Para comprobar la regresión también se determinan los coeficientes de correlación y determinación. El coeficiente de correlación indica el grado de relación entre la variable concentración y la variable respuesta de la curva de calibración. Su valor oscila entre 0 y 1, valores de r próximos a 1 implican un mejor ajuste, si $r=0$ no existe correlación alguna y los valores X e Y se encuentran en independencia total. Para una curva de calibración o trabajo, es recomendable que el coeficiente de correlación obtenido sea mayor o igual a 0.999, aunque para el caso de trazas se admite un valor igual o mayor que 0.99 (Ellison et al., 2009).

En el caso del coeficiente de determinación (R^2), debe presentar valores superiores a 0.99, aunque referencias como (MINSAP, 2007) consideran, al tener en cuenta la complejidad de las matrices, que este puede considerarse como un buen indicador de la linealidad cuando es mayor que 0.98.

- Significación estadística de la pendiente (Ellison et al., 2009, Jurado, 2008, Beer et al., 2012)

H_0 : pendiente=0

H_1 : pendiente $\neq$ 0

Tanto para la significación estadística de la pendiente como para la del intercepto se emplea la fórmula siguiente:

$$S_{y/x} = \sqrt{\left[\frac{\sum_i (y_i - \hat{y})^2}{n-2} \right]}$$

En esta fórmula y_i representa los diferentes valores de absorbancia, n es la cantidad de replicados y $\hat{y}$ es la absorbancia predicha.

La desviación estándar relativa a la pendiente se calcula de la siguiente forma:

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sum_i [(x_i - \bar{x})^2]^{1/2}}$$

En la ecuación anterior " $\bar{x}$ " representa la concentración media, " y " es la absorbancia y " x " es la concentración. Para una t de Student: $t_b = \frac{|b-1|}{S_b}$, el intervalo de confianza para la pendiente será $b \pm t_{(n-2)} S_b$. Si $t_{\text{exp}} > t_{\text{tab}}$ para un 95% de confianza y $n-2$ grados de libertad se rechaza la hipótesis nula; se considera la pendiente es significativamente diferente de cero.

- Significación estadística del intercepto (Ellison et al., 2009, Jurado, 2008, Beer et al., 2012)

H_0 : intercepto=0

H_1 : intercepto $\neq$ 0

En este caso se emplean la fórmula anterior de $S_{y/x}$ y luego se calcula la desviación estándar relativa al intercepto (S_a):

$$S_a = S_{y/x} \left[\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right]^{1/2}$$

La ecuación anterior señala a $\bar{x}$ como la concentración media y x como la concentración. Para una t de Student: $t_a = \frac{|a-0|}{S_a}$, el intervalo de confianza para la pendiente será $a \pm t_{(n-2)} S_a$. Si $t_{\text{exp}} > t_{\text{tab}}$ para un 95% de confianza y $n-2$ grados de libertad se rechaza la hipótesis nula; como criterio se establece que el intercepto es significativamente diferente de 0.

- Prueba de Tiley (NC-TS:368, 2010, EDES, 2013)

H_0 : la correlación entre la concentración y la absorbancia es lineal.

H_1 : la correlación entre la concentración y la absorbancia no es lineal.

$$S_1^2 = \frac{1}{n-2} \sum (y - \hat{y})^2 \qquad S_2^2 = \frac{1}{n-1} \sum (y - \hat{y})^2$$

Los valores S_1^2 y S_2^2 son estocásticamente independientes, y la F se calcula como:

$F_{\text{exp}} = \frac{S_1^2}{S_2^2}$ para una distribución de $n-2$ y $n-1$ grados de libertad. Si la prueba de F conlleva a aceptar H_0 , puede concluirse que la correlación es lineal cuando $F_{\text{exp}} < F_{\text{tab}}$.

- Prueba de falta de ajuste (Linealidad in – line) (Kutner et al., 2005, Bruggemann et al., 2006, Jurado, 2008)

El valor previsto estimado por la observación y_{ij} es y_j y el error de la suma de cuadrados del modelo se puede apreciar a continuación en la ecuación:

$$SSE(F) = \sum \sum (y_{ij} - \hat{y}_j)^2 = SSPE$$

En el contexto de la prueba de Lack of fit o Falta de ajuste el error de la suma de cuadrados del modelo se denomina suma de cuadrados del error puro y se denota SSPE. Para saber si se cumplen algunas de las hipótesis debe realizarse el

cálculo de: $F_{\text{LOF}} = F^* = \frac{MSLF}{MSPE}$, donde MSLF representa la falta de ajuste y MSPE el

error puro medio cuadrado. Si $SSLF = SSE - SSPE$, $F^* = \frac{SSLF}{c-2} \div \frac{SSPE}{n-c}$ para una representación de c correspondiente al número de niveles y n sería el número de réplicas. Entonces:

H_0 : la correlación entre la $c(\text{Na})$ y la absorbancia es lineal.

H_1 : la correlación entre la $c(\text{Na})$ y la absorbancia no es lineal.

La varianza de falta de ajuste no es estadísticamente mayor que la de error puro para $F_{\text{LOF}} < F_{\text{tab}} (1-\alpha, c-2, n-c)$. Esto quiere decir que no existe un error debido a la falta de ajuste del modelo que no pueda ser atribuido al propiamente aleatorio, por lo tanto, el modelo lineal se ajusta perfectamente a los datos experimentales.

- Linealidad on – line (Rodríguez et al., 1996)

La linealidad in-line no puede ser evaluada por separado de la linealidad on-line pues una depende de la otra ya que un bajo grado de linealidad on-line significa que no es posible distinguir la curvatura por medio de la prueba de Falta de ajuste. Al tener en cuenta la desviación relativa a la pendiente, se puede cuantificar esta prueba por el parámetro destinado. Esta es la conocida como linealidad on-line y no debe superar el cinco por ciento ($RSD(b) < 5\%$).

$$RSD(b) = Sb/b.$$

$$LIN_{OL}(\%) = 100[1 - RSD(b)]$$

2.3.2 Precisión

Para análisis intralaboratorio se tienen en cuenta algunos siguientes criterios de aceptación como por ejemplo en el caso de la repetitividad el coeficiente calculado (RSD_r) debe oscilar entre valores de **0.2–0.3*RSDH** (RSDH es el coeficiente de Horwitz), aunque en algunas bibliografías como Prichard y Barwick (2007) se evidencia que este parámetro también puede ser considerado en el rango de **0.5–0.67*RSDH**. Para la reproducibilidad interna o precisión intermedia el valor su coeficiente RSD_R se debe encontrar entre **0.2–1*RSDH**. Es importante resaltar que los parámetros estadísticos analizados “no deben exceder” los valores que se obtengan de estas pruebas intralaboratorio (Jurado, 2008).

Para el estudio de la repetibilidad se preparan diez disoluciones para cada material en los valores mínimos, intermedios y máximos de concentración y se llevan a matraces de 10 mL. Después se enrasa con disolución acuosa de $LaCl_3$ y $CsCl$ al 0.1% en masa.

El análisis estadístico que se realiza para la repetibilidad consiste en:

- Determinación de posibles valores erráticos o anómalos dentro del conjunto de determinaciones a cada una de las concentraciones (Prueba de Grubbs).
- Cálculo de concentraciones a partir de la sustitución de cada lectura de absorbancia en la curva de regresión obtenida.
- Estudio estadístico de la media, la desviación estándar y la desviación típica relativa o coeficiente de variación.

La precisión intermedia se desarrolla al preparar por otro personal técnico y en días diferentes, cinco disoluciones más a partir de las adiciones de tres disoluciones madres correspondientes a los puntos mínimos, medios y máximos de la curva de calibración individualmente para cada material. Se transfieren las respectivas diluciones a matraces de 10 mL para comprobar la influencia de otro analista y demostrar también la variabilidad de los resultados entre diferentes días. Por último se enrasa con disolución acuosa de LaCl_3 y CsCl al 0.1% en masa.

Se efectúa el análisis estadístico de la precisión interna a partir de:

- Determinación de posibles valores erráticos o anómalos dentro del conjunto de determinaciones a cada una de las concentraciones (Prueba de Grubbs).
- Cálculo de concentraciones a partir de la sustitución de cada lectura de absorbancia en la curva de regresión obtenida.
- Media, desviación típica relativa o coeficiente de variación y relación de Horwitz.

$CV_{\text{Horwitz}} = 2^{(1-0.5 \times \log C)}$, donde C es la concentración media entre los días expresada en g/g.

Como C está expresada en (mg/L) y $1 \text{ mg/L} = 0,001 \text{ g/kg} = 0,001 \text{ g/1000 g} = 1 \times 10^{-6} \text{ g/g}$.

El coeficiente de variación entre los días se calculó según:

$$CV_{\text{Entre días}} = \frac{S_{\text{combinada}}}{\bar{X}_{\text{Entre días}}}, \text{ donde } S_{\text{combinada}} = \sqrt{\sum S_i^2}$$

2.3.3 Límites de detección y cuantificación (Crubellati y Risio, 2009, NC-TS:368, 2010, Pública, 2010, PS15, 2012)

Para determinar los límites de detección y cuantificación se preparan tres disoluciones de muestra–blanco mediante el mismo procedimiento de digestión del cemento, pero sin añadir la muestra. Luego se realizan diez diluciones a partir de las disoluciones blanco anteriores tomadas aleatoriamente con adiciones de 0.5 ml a cada matraz de 10 mL. Para comprobar el límite de cuantificación se buscan valores de concentraciones patrones por encima y por debajo del valor calculado y

al hallar sus respectivos coeficientes de variación se grafica CV% versus concentración. Se enrasa con disolución acuosa de LaCl_3 y CsCl al 0.1% en masa.

El análisis estadístico para comprobar este parámetro se basa en:

- Determinación de posibles valores erráticos o anómalos dentro del conjunto de 10 determinaciones de disoluciones blanco (Prueba de Grubbs).
- Cálculo de concentraciones a partir de la sustitución de cada lectura de absorbancia en la curva de regresión obtenida.
- Media y desviación estándar.

$$LC = y_{\text{blanco}} + 10 * SD$$

$$LD = y_{\text{blanco}} + 3.3 * SD$$

2.3.4 Veracidad (Pública, 2010, Burns et al., 2002, NC-TS:368, 2010, Thompson y Wood, 1995)

Para comprobar la veracidad se preparan soluciones patrones de NaCl y KCl a 15.7 y 48.0 ppm respectivamente, se toman volúmenes correspondientes a valores de concentración bajos y medios de cada material y se les adiciona 0.5 mL de los patrones primarios anteriores. Como paso final se enrasa en matraces de 10 mL con disolución acuosa de LaCl_3 y CsCl al 0.1% en masa.

Si un laboratorio no tiene acceso a un material de referencia certificado como es el caso en estudio y no puede comparar los resultados con otro método además de que la matriz no está muy estudiada, la conducción de ensayos de recuperación es la única manera de determinar la veracidad del método. En este ensayo de recuperación, se añade una cantidad de analito conocida a la matriz que simula a la muestra, se analiza y se comprueba si la cantidad de analito se recupera, para ello se agrega a la misma una cantidad conocida de un patrón primario como NaCl y KCl equivalente a la cantidad ya presente en la muestra:

Prueba de Hipótesis:

$$H_0: R_a = 100\%$$

$$H_1: R_a \neq 100\%$$

$$\text{Recuperación} = \frac{m_{\text{hallada}} - m_{\text{original}}}{m_{\text{añadida}}}$$

En la ecuación anterior para el ensayo de recuperación $m_{hallada}$ es la cantidad medida de cada material la cual consiste en la cantidad original medida, $m_{original}$, más la cantidad añadida conocida, $m_{añadida}$. En este caso se expresa en porcentaje de recuperación (%R) y se calcula de la siguiente manera: $\%R = [R] \cdot 100$

Se debe realizar la prueba t para evaluar la recuperación, en la cual $t_{calc} < t_{crit}$ para un 95% de confianza y 6 grados de libertad:

$$t_{calc(1-\alpha, v)} = \frac{[100 - \%R]}{S \times \sqrt{n}}$$

Donde:

R= Recuperación

S= Desviación estándar de las lecturas del porcentaje de recuperación

n= N° de lecturas o valores observados

Si $t_{calc} > t_{crit}$ (hay diferencia estadísticamente significativa), los resultados deben ser corregidos.

La realización del análisis estadístico se compuso por:

- Determinación de posibles valores erráticos o anómalos del conjunto de datos de absorbancias de las determinaciones sin adición y con adición de los patrones de KCl y NaCl (Prueba de Grubbs).
- Cálculo de concentraciones a partir de la sustitución de cada lectura de absorbancia en la curva de regresión obtenida.
- Desviación estándar de la recuperación.
- Promedio de la recuperación expresado como por ciento (%).

2.3.5 Determinación de los contenidos de sodio y potasio en muestras de clínker, zeolita y cemento puzolánico

Para la determinación de los contenidos de álcalis totales en forma de óxido de sodio y potasio se leen las absorbancias de las muestras problemas en los puntos

que representan las concentraciones medias de cada material y se enrasa con disolución acuosa de LaCl_3 y CsCl al 0.1 por ciento en masa

El análisis estadístico se conforma por:

- Determinación de posibles valores erráticos o anómalos (Prueba de Grubbs).
- Extrapolación en la curva de calibración para hallar las concentraciones de las muestras.
- Cálculo de los por cientos de óxidos de sodio y potasio.

CAPÍTULO III

CAPÍTULO III. DESCRIPCIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN CUANTO A LOS CONTENIDOS DE ÁLCALIS TOTALES EN CLÍNKER, ZEOLITA Y CEMENTO PUZOLÁNICO POR EL MÉTODO DE ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

En este capítulo se analizan los principales resultados obtenidos durante la determinación de los contenidos de sodio y potasio en clínker, zeolita y cemento puzolánico (cemento con adiciones de zeolita).

Método: Digestión ácida completa combinado con Espectrometría de Absorción Atómica (DAC-EAA), para la cuantificación de sodio y potasio en clínker, zeolita y cemento puzolánico.

3.1. Selección de la longitud de onda de trabajo para la determinación de sodio y potasio por Espectrometría de Absorción Atómica

La Figura 4 representa la posición del pico de máxima energía para el sodio y el potasio, que corresponde a la longitud de onda de trabajo igual a 589,6 nm y 766,5 nm respectivamente.

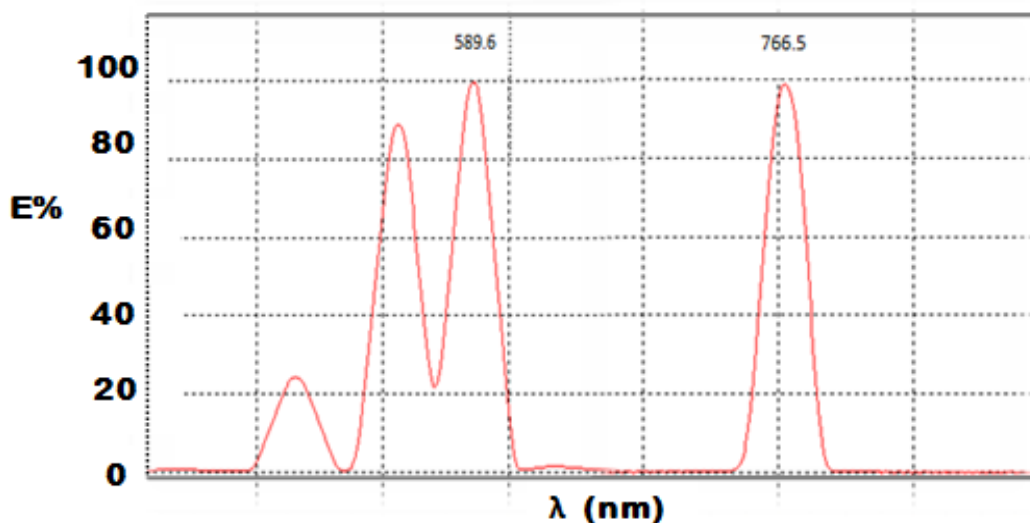


Figura 4. Longitud de onda de trabajo para el análisis de sodio y potasio respectivamente por EAA

3.2 Estudio del comportamiento estadístico de clínker, zeolita y cemento puzolánico mediante el método de Espectrometría de Absorción Atómica

El análisis cuantitativo de esta investigación para determinar los contenidos de sodio y potasio tiene un basamento eminentemente estadístico. Se realiza una verificación de los patrones internos de clínker, zeolita y cemento puzolánico a partir de parámetros estadísticos como: calibración, curva de calibración, exactitud (según Crubellati y Risio (2009) precisión y veracidad) y límites de detección y cuantificación y se halla el por ciento de álcalis totales en forma de óxido de sodio y potasio para las muestras en estudio.

3.2.1 Cuantificación de los contenidos de sodio y potasio en materiales de referencia de clínker, zeolita y cemento puzolánico

a) Análisis de la calibración para cuantificar los contenidos de sodio y potasio

Para comprobar si la regresión es lineal se procede a un análisis estadístico apoyado en la elaboración de la curva de regresión ajustada (Ver datos en los Anexos E, F y G) y se realizan algunos test de linealidad reportados en la literatura como se comenta en capítulos anteriores.

Es necesario señalar que los resultados obtenidos son sometidos a la comprobación de errores burdos.

A continuación se muestran las curvas de regresión ajustada o curvas de calibración realizadas para cada material estudiado en el análisis de los contenidos de sodio y potasio.

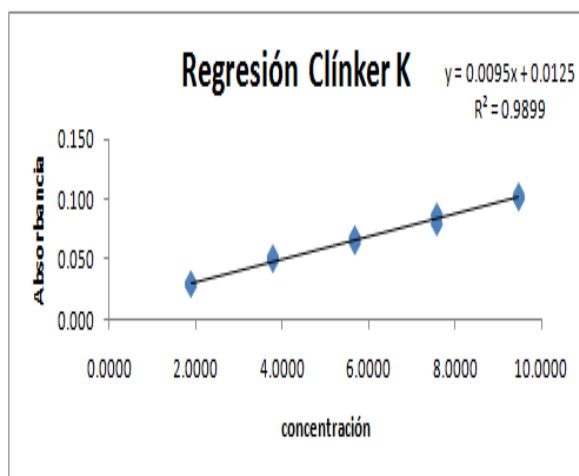


Figura 5a. Curva de calibración de potasio para el clinker

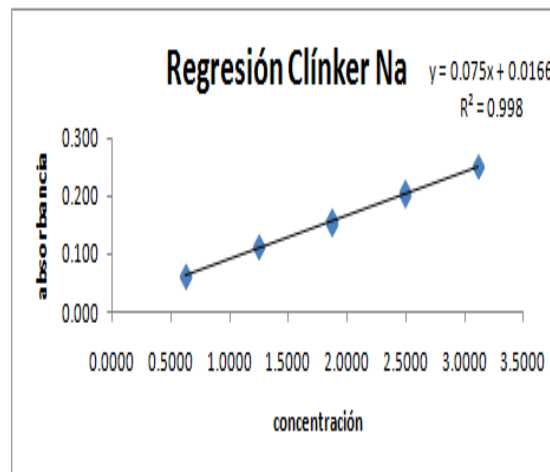


Figura 5b. Curva de calibración de sodio para el clinker

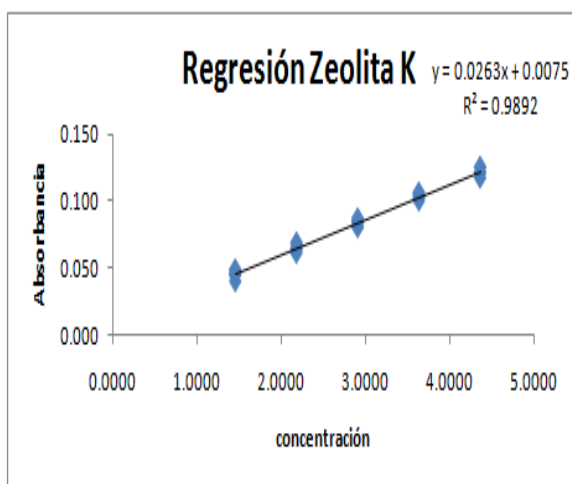


Figura 5c. Curva de calibración de potasio para la zeolita

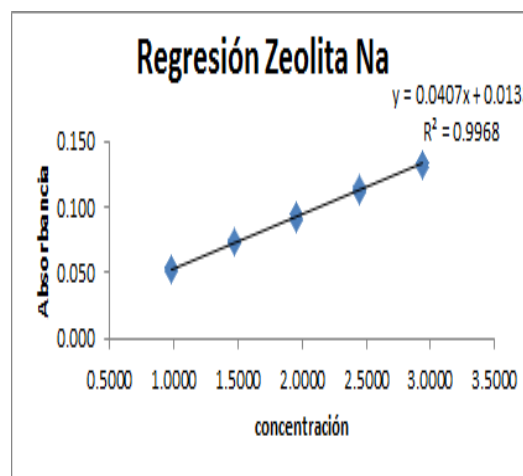


Figura 5d. Curva de calibración de sodio para la zeolita

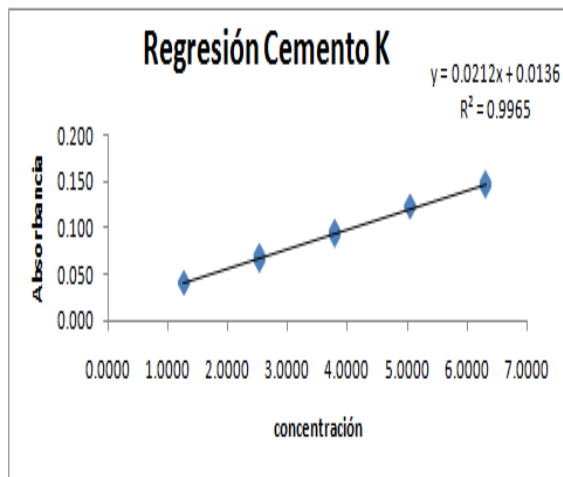


Figura 5e. Curva de calibración de potasio para el cemento

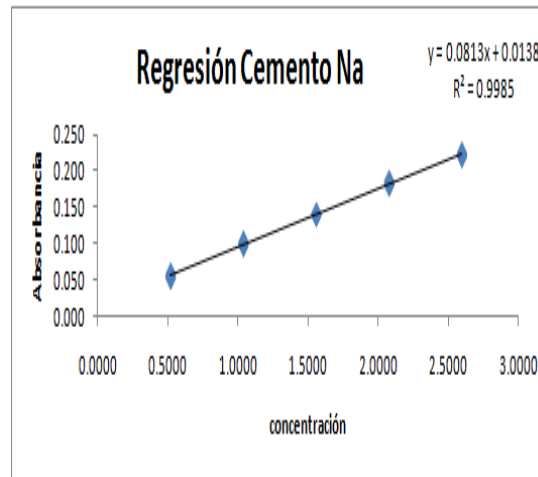


Figura 5f. Curva de calibración de sodio para el cemento

Como lo demuestran las curvas de calibración hay una correlación apreciable entre la absorbancia y la concentración en el análisis de los contenidos de sodio y potasio: $R^2 > 0.98$ y se cumple la Ley de Lambert Beer. Se puede apreciar el análisis del sodio para el clínker presenta un mejor comportamiento debido a que es el material con menor rango de concentraciones, a medida que aumentan las concentraciones las desviaciones serán mayores puesto que interfieren elementos como el calcio que se encuentra en altos contenidos, no obstante grandes excesos de calcio pueden ser perjudiciales ya que este elemento causa ruido en la señal desde 589.0 – 589.6 nm por la emisión de las bandas de hidróxido de calcio.

Además se observa que los análisis de potasio aportan resultados menos significativos debido a que el paso de banda al ser más ancho puede provocar interferencias por la contraposición de más de una banda y esto puede aumentar la tendencia a curvatura, sin embargo cuando se estrecha la ranura aumenta la linealidad de la curva de calibración y la pendiente se eleva. Se estima que el método es sensible porque una pequeña variación de concentración determina una gran variación de respuesta, lo que permite observar la capacidad de respuesta instrumental frente a una determinada cantidad de analito.

Como declaran Thompson et al. (2002) y NC-TS:368 (2010) las pendientes de cada curva de regresión indican la sensibilidad, en este caso se destacan las del análisis de sodio en clínker y cemento ya que ambos tienen los menores rangos de concentración y presentan mínima dispersión en la señal, no obstante las pendientes no son muy altas porque se trabaja con el quemador girado a un ángulo de 30° y la sensibilidad se reduce pero se puede ampliar el rango de concentraciones, se gana en precisión.

El estudio de la calibración incluye también el análisis de los residuos. Al plotear los residuos contra la concentración se obtienen los puntos distribuidos al azar alrededor del eje-X, lo cual indica que la curva realmente es lineal. Seguidamente se muestran los gráficos correspondientes al análisis de los residuos de sodio y potasio para clínker, zeolita y cemento puzolánico.

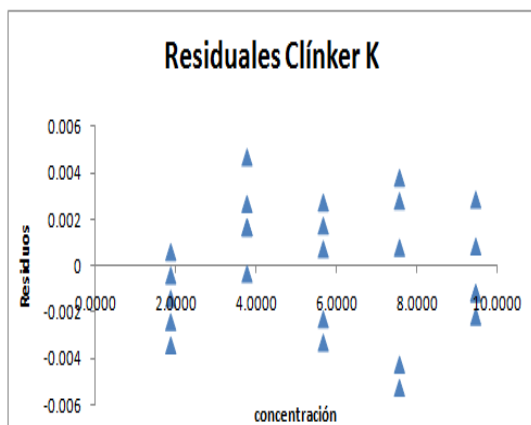


Figura 6a. Gráfico de residuales de potasio para el clínter

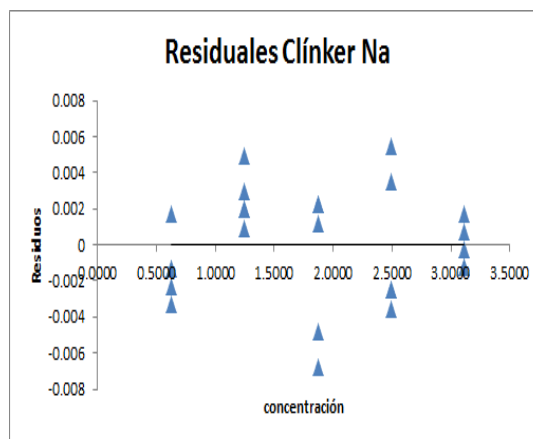


Figura 6b. Gráfico de residuales de sodio para el clínter

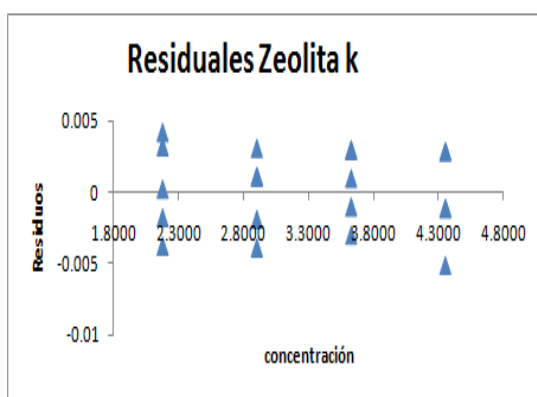


Figura 6c. Gráfico de residuales de potasio para la zeolita

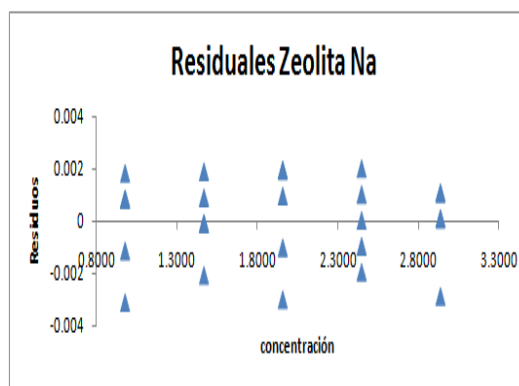


Figura 6d. Gráfico de residuales de sodio para la zeolita

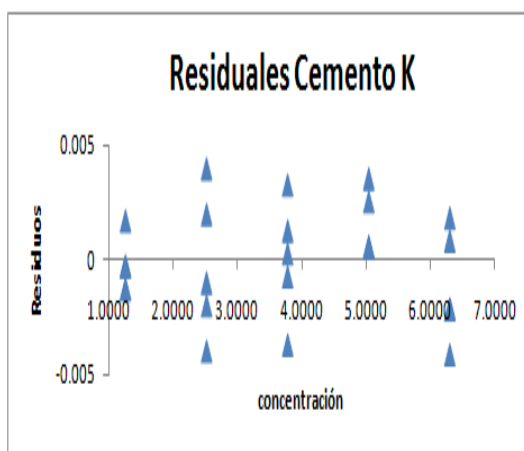


Figura 6e. Gráfico de residuales de potasio para el cemento

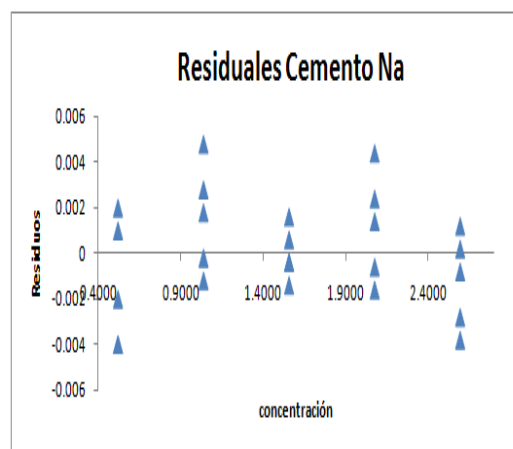


Figura 6f. Gráfico de residuales de sodio para el cemento

CAPÍTULO III.

Al observar las últimas gráficas de residuales correspondientes al análisis de los contenidos de sodio y potasio para la zeolita se debe pensar que no existe error en la variable x, por lo que este error solamente es considerado en la variable y por mediación de la varianza de repetición pura (obtenida a partir de replicados). Además, dicha varianza permanece constante en los distintos niveles (homocedasticidad) y los valores se aprecian normalmente distribuidos en cada nivel.

El análisis estadístico que se realiza con el fin de comprobar la linealidad incluye la evaluación de varios parámetros estadísticos y se realizan pruebas de linealidad como se ilustra en las tablas siguientes.

Tabla III. Comprobación de la linealidad para el análisis de sodio en clínker, zeolita y cemento puzolánico

Parámetros para el sodio	Calculado			Criterio
	Clínker	Zeolita	Cemento	
Coefficiente de correlación lineal (r)	0.9995	0.9984	0.9992	$r > 0,99$
Intervalo de confianza del intercepto ($a \pm t^* S_a$)	0.003 ± 0.004	0.013 ± 0.004	0.014 ± 0.005	No incluye al cero
Intervalo de confianza de la pendiente ($b \pm t^* S_b$)	0.071 ± 0.002	$0,041 \pm 0.002$	0.081 ± 0.003	
Valor F-Fisher (F)	11491.729	7058.415	15040.878	$F_{cal} > F_{crítica}$
t-student	$t_b = 158.527$ $t_a = 2.726$	$t_b = 84.0144$ $t_a = 13.188$	$t_b = 122.641$ $t_a = 12.127$	$t_{exp} > t(0.05, n-2)$ $t_{tab} = 1.714$
Prueba de Tiley	1.04	1.04	1.04	$F_{exp} < F_{tab}$ $F_{tab} = 2.967$
Linealidad In - line	1.89	0.04	2.49	$F_{exp} < F_{tab}$ $F_{tab} = 3.0984$
Linealidad On - line (%)	99.1	98.8	99.2	Debe ser alta, pero $LIN_{OL} < 99\%$ también se aceptan
Desviación Estándar relativa a la pendiente	0.0093	0.0119	0.0082	$RSD_b \leq 5\%$.

CAPÍTULO III.

Tabla IV. Comprobación de la linealidad para el análisis de potasio en clínker, zeolita y cemento puzolánico

Parámetros para el potasio	Calculado			Criterio
	Clínker	Zeolita	Cemento	
Coefficiente de correlación lineal (r)	0.9949	0.9946	0.9983	$r > 0,99$
Intervalo de confianza del intercepto ($a \pm t \cdot S_a$)	0.012 ± 0.005	0.007 ± 0.007	0.014 ± 0.005	No incluye al cero
Intervalo de confianza de la pendiente ($b \pm t \cdot S_b$)	0.0095 ± 0.0008	0.026 ± 0.002	0.021 ± 0.001	
Valor F-Fisher (F)	2245.057	2099.444	6562.118	$F_{cal} > F_{crítica}$
t-student	$t_b = 47.382$ $t_a = 9.922$	$t_b = 45.820$ $t_a = 4.225$	$t_b = 81.007$ $t_a = 12.395$	$t_{exp} > t(0.05, n-2)$ $t_{tab} = 1.714$
Prueba de Tiley	1.04	1.04	1.04	$F_{exp} < F_{tab}$ $F_{tab} = 2.967$
Linealidad In - line	1.76	0.12	1.26	$F_{exp} < F_{tab}$ $F_{tab} = 3.0984$
Linealidad On – line (%)	97.9	97.8	98.8	Debe ser alta, pero $LIN_{OL} < 99\%$ también se aceptan
Desviación Estándar relativa a la pendiente	0.0211	0.0218	0.0123	$RSD_b \leq 5\%$.

Existe un buen ajuste de las curvas a los datos experimentales ya que el coeficiente de correlación, r, tiene valores muy próximos a 1. Como las curvas de trabajo corresponden a trazas se admite un valor igual o mayor que 0.99 lo que significa que existe correlación con una probabilidad elevada. Las pruebas de proporcionalidad en todos los casos para 23 grados de libertad no incluyen el cero en el origen de coordenadas.

Se acepta la hipótesis alternativa para la significación estadística de la regresión al obtener valores de F que indican que $F_{cal} > F_{crítica}$, este resultado reafirma que la variabilidad en la curva no afecta la linealidad y que para 23 grados de libertad existirá una significativa correlación entre la concentración y la absorbancia.

El análisis de la t de student revela que los valores obtenidos para la pendiente y el intercepto al ser $t_{\text{exp}} > t_{\text{tab}}$ permiten rechazar la hipótesis nula y por tanto ambos serán significativamente diferentes de cero con un 95% de confianza y 23 grados de libertad.

La prueba de Tiley demuestra que la distribución F para 23 y 24 grados de libertad bajo la hipótesis nula de que la correlación entre x e y es lineal, se admite. Al implementar la Prueba de falta de ajuste se demuestra que los valores se ajustan a una línea recta al resultar que la falta de ajuste no es estadísticamente mayor que el error puro o lo que es igual $F_{\text{LOF}} < F_{\text{tab}} (0.05, 3, 20)$ por lo que se puede afirmar con exactitud que no existe error debido a la falta de ajuste del modelo que no pueda ser atribuido al propiamente aleatorio, por lo tanto, el modelo lineal se ajusta perfectamente a los datos experimentales.

Como también se puede deducir de las tablas anteriores, la linealidad on line aporta buenos resultados porque la desviación estándar relativa de la pendiente no supera el cinco por ciento y se obtienen altos por cientos representativos de la linealidad.

Todos estos test de linealidad confirman que hay una correlación lineal y que no existen valores erráticos sin embargo se aprecia como las desviaciones de la linealidad se hacen más prominentes en el análisis del potasio a bajas y altas concentraciones principalmente. Se aceptan todos los criterios como correctos ya que cumplen con lo establecido en las pruebas realizadas.

b) Análisis de la precisión para cuantificar los contenidos de sodio y potasio

Al realizar los replicados para el análisis de la precisión se tiene en cuenta que esta se divide en dos parámetros estadísticos: repetibilidad y reproducibilidad.

La repetibilidad se realiza a partir de varias réplicas de las absorbancias, como se muestra en el Anexo H, de las cuales se obtienen las concentraciones de cada replicado en los valores mínimos, intermedios y máximos. Además se desarrollan los cálculos para hallar los coeficientes a medir según este parámetro al igual que

en la reproducibilidad interna pero con la diferencia de que las determinaciones se realizan en momentos (días) y analistas diferentes, pero en el mismo laboratorio (Anexos del I al L). En las Tablas V y VI se plasman los resultados de la precisión al determinar los contenidos de sodio y potasio respectivamente.

Tabla V. Análisis de la precisión para determinar los contenidos de sodio en clínker, zeolita y cemento puzolánico

Material	c(Na) Media	RSD _H	0.67*RSD _H	CV _{experimental}		
				Repetib.	Reprod. e/analistas	Reprod. e/días
Clínker	0.63	17.18	11.51	4.54	5.70	5.68
	1.87	14.56	9.76	2.19	3.46	3.52
	3.13	13.48	9.03	1.09	0.56	1.50
Zeolita	1.00	16.05	10.75	4.32	4.10	10.32
	1.96	14.46	9.69	2.56	2.67	7.55
	2.96	13.60	9.11	1.31	1.47	4.93
Cemento	0.50	17.66	11.83	5.35	4.93	15.76
	1.57	14.97	10.03	1.72	1.91	1.46
	2.56	13.86	9.29	1.22	0.78	2.41

Tabla VI. Análisis de la precisión para determinar los contenidos de potasio en clinker, zeolita y cemento puzolánico

Material	c(K) Media	RSD _H	0.67*RSDH	CV _{experimental}		
				Repetib.	Reprod. e/analistas	Reprod. e/días
Clinker	1.89	14.53	9.74	8.65	7.73	14.49
	5.68	12.32	8.25	4.15	4.14	5.6
	9.46	11.41	7.64	3.35	2.34	3.63
Zeolita	14.53	15.13	10.13	6.97	7.19	4.23
	29.06	13.63	9.13	2.69	2.87	6.45
	43.58	12.82	8.59	2.69	2.48	2.81
Cemento	12.62	15.45	10.35	9.71	4.93	15.76
	37.86	13.09	8.77	2.71	1.91	1.46
	63.09	12.13	8.12	1.52	0.78	2.41

Como se puede apreciar todos los valores de coeficiente de variación obtenidos en la práctica están por debajo de los rangos permisibles para los coeficientes teóricos de repetibilidad y reproducibilidad en la determinación de los contenidos de sodio y potasio, las lecturas de repetibilidad toman valores inferiores a 2/3 el coeficiente de Horwitz (RSD_H) por lo que se puede afirmar que el por ciento de error aleatorio al realizar los replicados es pequeño. Los resultados alcanzados al calcular la RSD_{pronosticada} indican que la incertidumbre es pequeña porque el grado de dispersión es mínimo por lo tanto la precisión correspondiente es elevada. Los resultados experimentales evidencian que algunos valores de las desviaciones típicas de la repetibilidad son al menos 1/2-3/4 del valor de las desviaciones típicas de la reproducibilidad.

c) Límites de detección (LD) y cuantificación (LC) en la determinación de los contenidos de sodio y potasio

A continuación se muestra en la Tabla VII los resultados obtenidos al hallar la cantidad de analito presente que se deriva de la menor señal analítica que puede detectarse con certeza razonable (LD) y la derivada de la menor señal analítica que puede ser medida con precisión y exactitud (LC), estos datos experimentales expresados como concentraciones son obtenidos a partir del despeje en la curva de calibración al sustituir las lecturas de absorbancias que se muestran en el Anexo M.

Tabla VII. Límites de detección y cuantificación en la determinación de sodio y potasio en clínker, zeolita y cemento puzolánico

Material	Análisis de sodio				Análisis de potasio			
	Conc.Media	Desviac. Estándar	LD (ppm)	LC (ppm)	Conc.Media	Desviac. Estándar	LD (ppm)	LC (ppm)
Clínker	0.34	0.02	0.40	0.51	0.40	0.13	0.83	1.69
Zeolita	0.28	0.03	0.37	0.57	0.04	0.04	0.16	0.40
Cemento	0.31	0.01	0.36	0.46	0.37	0.07	0.58	1.03

El límite de detección es particularmente importante en todos los análisis de trazas y en este caso está al menos dos veces por debajo del límite inferior del rango de medición, lo cual es satisfactorio.

Para encontrar si el límite de cuantificación analítico coincide con el calculado se grafica el coeficiente de variación contra las concentraciones indicadas en el Anexo N que presentan valores por encima y por debajo del límite hallado. Se muestran a continuación los gráficos que indican los límites de cuantificación (LC).

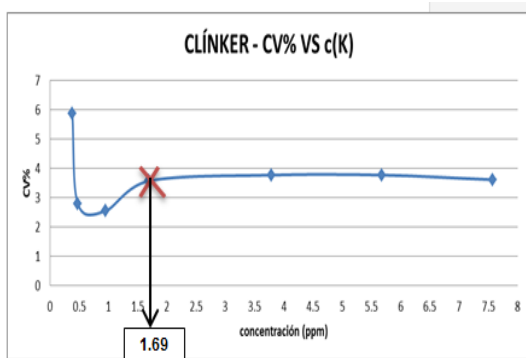


Figura 7a. Gráfico para hallar LC de potasio en el clínker

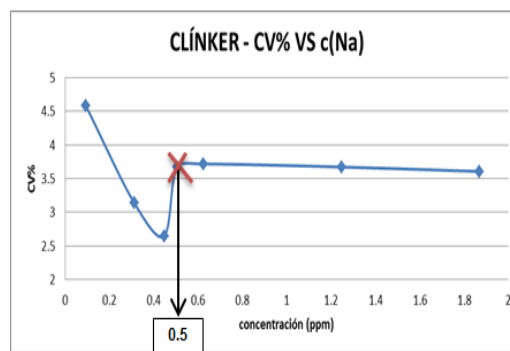


Figura 7b. Gráfico para hallar LC de sodio en el clínker

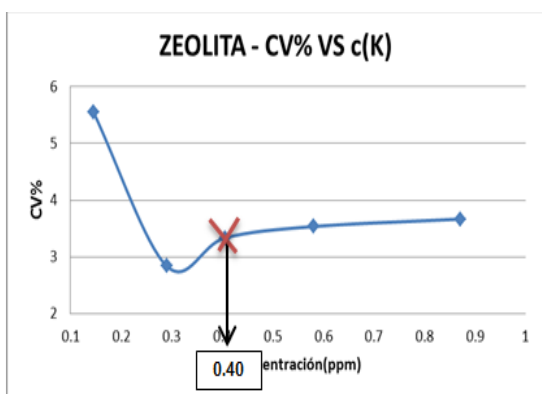


Figura 7c. Gráfico para hallar LC de potasio en la zeolita

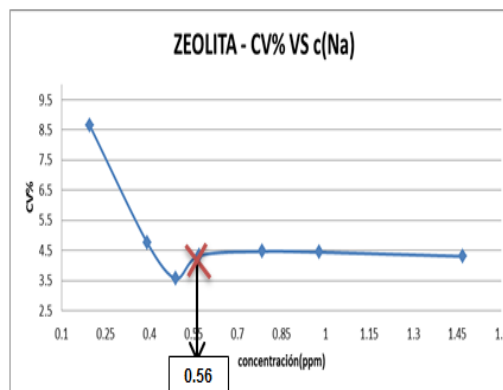


Figura 7d. Gráfico para hallar LC de sodio en la zeolita

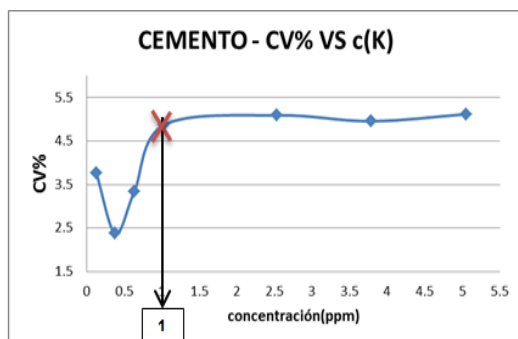


Figura 7e. Gráfico para hallar LC de potasio en el cemento

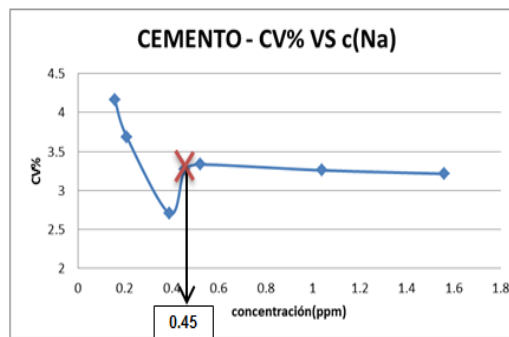


Figura 7f. Gráfico para hallar LC de sodio en el cemento

Los gráficos anteriores demuestran que tanto los límites de cuantificación encontrados a partir de tratamientos analíticos como los que se hallan por las fórmulas mencionadas en el capítulo anterior dan resultados muy similares puesto que gráficamente a partir del valor encontrado la pendiente de la recta se mantiene constante por lo que se puede afirmar que estos son los valores reales.

Si observamos el Anexo que se corresponde con estas gráficas se puede apreciar que concentraciones por debajo de la concentración umbral (límite de detección) aportan identificaciones que no son confiables del todo según los requisitos establecidos para la confiabilidad debido a que muchos de estos resultados exceden al CV del cinco por ciento, como se explica en los primeros epígrafes de este capítulo también pueden interferir problemas en la señal, altos contenidos de elementos interferentes, errores de medición y del analista, interferencia de la matriz compleja, entre otros.

d) Veracidad

En esta investigación no se dispone de un material de referencia certificado, por lo tanto se emplea un material preparado en el laboratorio (patrón interno) con un contenido conocido de cada analito.

En este caso el análisis de materiales de referencia no puede verificar únicamente la veracidad del método. Estos análisis deben complementarse con otros criterios de fiabilidad, como los ensayos de recuperación, es por eso que para justificar la veracidad se realiza este ensayo en el rango de trabajo que contiene los valores de concentración más bajos y medios. Para comprobar si el porcentaje de recuperación establecido es significativamente diferente de 100%, es posible utilizar una prueba-t simple.

Como el ensayo de recuperación que se efectúa utiliza una curva patrón, se corresponde con la llamada "recuperación aparente" (RA). Los resultados obtenidos se pueden observar con más detalle en la tabla siguiente, además se puede utilizar como apoyo el Anexo Ñ en el análisis de 5 muestras con adición y 5 muestras sin adición a los dos rangos de concentraciones pertinentes.

CAPÍTULO III.

Tabla VIII. Análisis de la veracidad para determinar los contenidos de sodio en clínker, zeolita y cemento puzolánico

	Análisis de sodio					
Nivel bajo de concentración	Clínker		Zeolita		Cemento	
	Desv. Estándar	Media	Desv. Estándar	Media	Desv. Estándar	Media
c(Na) Sin adición	0.025	0.596	0.044	0.983	0.034	0.496
c(Na) Con adición	0.025	1.380	0.039	1.765	0.025	1.286
m(Na) _{original}	0.000	0.006	0.000	0.010	0.000	0.005
m(Na) _{original + adicionada}	0.000	0.014	0.000	0.018	0.000	0.013
% R _A	1.986	1.000	1.278	1.000	4.448	1.010
t _{exp}	0.214		1.707		0.880	
Nivel medio de concentración	Clínker		Zeolita		Cemento	
	Desv. Estándar	Media	Desv. Estándar	Media	Desv. Estándar	Media
c(Na) Sin adición	0.053	1.842	0.049	1.966	0.013	1.560
c(Na) Con adición	0.035	2.642	0.087	2.793	0.052	2.354
m(Na) _{original}	0.001	0.018	0.001	0.020	0.000	0.016
m(Na) _{original + adicionada}	0.000	0.026	0.001	0.028	0.001	0.024
% R _A	8.390	1.020	13.810	1.050	7.010	1.010
t _{exp}	1.366		2.335		1.007	
m(Na) _{adicionada}	← 0.008 →					
t _{crítica}	← 2.571 →					

CAPÍTULO III.

Tabla IX. Análisis de la veracidad para determinar los contenidos de potasio en clínker, zeolita y cemento puzolánico

	Análisis de potasio					
Nivel bajo de concentración	Clínker		Zeolita		Cemento	
	Desv. Estándar	Media	Desv. Estándar	Media	Desv. Estándar	Media
c(Na) Sin adición	0.155	1.807	0.120	1.464	0.078	1.250
c(Na) Con adición	0.155	4.123	0.052	3.904	0.111	3.608
m(Na) _{original}	0.002	0.018	0.001	0.015	0.001	0.013
m(Na) _{original + adicionada}	0.001	0.042	0.001	0.039	0.001	0.036
% R _A	6.652	0.990	4.182	1.020	6.215	0.980
t _{exp}	0.791		2.379		1.670	
Nivel medio de concentración	Clínker		Zeolita		Cemento	
	Desv. Estándar	Media	Desv. Estándar	Media	Desv. Estándar	Media
c(Na) Sin adición	0.256	5.737	0.100	2.934	0.131	3.734
c(Na) Con adición	0.197	8.158	0.082	5.196	0.071	6.148
m(Na) _{original}	0.003	0.057	0.001	0.029	0.001	0.037
m(Na) _{original + adicionada}	0.002	0.082	0.001	0.052	0.001	0.062
% R _A	3.923	1.010	6.074	0.940	2.893	1.010
t _{exp}	1.118		5.665		1.169	
m(Na) _{adicionada}	← 0.0079 →					
t _{crítica}	← 2.571 →					

En el caso de mediciones a bajas concentraciones los valores de recuperación por encima de 100% pueden indicar errores sistemáticos medidos como desviaciones típicas relativas que aumentan a medida que disminuye la concentración del analito. Sin embargo cuando las concentraciones ascienden la influencia de los elementos en mayor proporción como el calcio afecta significativamente los resultados.

Se aprecia que para $t_{exp} < t_{crítica}$ los resultados son satisfactorios excepto en el caso del análisis del potasio en la zeolita que pueden existir errores de diferentes índoles tanto experimentales como provocados por las propias características de la matriz que al ser muy compleja y tener como elementos minoritarios los álcalis que se desean determinar, pueden dispersarse los resultados y por lo tanto la medición no es la correcta, otros efectos que pueden afectar la medición son la radiación de fondo (background) originada por los gases de la llama y la presencia de sólidos en la misma, la cual puede interferir la medición de las absorbancias, además el trabajar con materiales de referencia no certificados puede ser otra causa de estos resultados indeseables.

A pesar de este error en las mediciones de zeolita a concentraciones intermedias, los ensayos de recuperación en estas tres matrices diferentes no se desvían significativamente del 100% como promedio.

3.2.2 Determinación de los contenidos de sodio y potasio en muestras de clínker, zeolita y cemento puzolánico.

Las lecturas de las muestras en absorbancia se aprecian en el Anexo O con su respectivo test de Grubbs de errores groseros para todos los valores aceptables. En la siguiente tabla se ilustra los resultados finales al reportar los álcalis como por cientos de óxidos de sodio y potasio en las muestras bajo estudio.

Tabla X. Contenido de álcalis totales en forma de óxido de sodio y potasio.

Clinker	%(K₂O)1	%(K₂O)2	%(K₂O)3	%(K₂O)4	%(K₂O)5	Desv.Estándar	Contenido
	0.82	0.82	0.83	0.85	0.82	0.01	0.83±0.01
	%(Na₂O)1	%(Na₂O)2	%(Na₂O)3	%(Na₂O)4	%(Na₂O)5	Desv.Estándar	Contenido
	0.34	0.33	0.34	0.34	0.35	0.010	0.34±0.01
Zeolita	%(K₂O)1	%(K₂O)2	%(K₂O)3	%(K₂O)4	%(K₂O)5	Desv.Estándar	Contenido
	0.81	0.83	0.86	0.88	0.86	0.03	0.85±0.03
	%(Na₂O)1	%(Na₂O)2	%(Na₂O)3	%(Na₂O)4	%(Na₂O)5	Desv.Estándar	Contenido
	1.45	1.48	1.48	1.50	1.51	0.02	1.48±0.03
Cemento	%(K₂O)1	%(K₂O)2	%(K₂O)3	%(K₂O)4	%(K₂O)5	Desv.Estándar	Contenido
	0.51	0.53	0.54	0.54	0.55	0.02	0.54±0.02
	%(Na₂O)1	%(Na₂O)2	%(Na₂O)3	%(Na₂O)4	%(Na₂O)5	Desv.Estándar	Contenido
	0.45	0.45	0.45	0.46	0.46	0.01	0.45±0.01

Se puede decir que los resultados se aceptan puesto que todos los valores están dentro del rango de concentraciones estudiado.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. Se logra la digestión ácida completa tanto para los materiales de referencia como para las muestras de clínker, zeolita y cemento puzolánico al emplear los ácidos fluorhídrico, perclórico, bórico y clorhídrico.
2. La verificación que se realiza a materiales de referencia de clínker, zeolita y cemento puzolánico por el método de Espectrometría de Absorción Atómica permite comprobar el rango lineal de trabajo, la precisión y veracidad en la determinación de los contenidos de álcalis totales.
3. La determinación de los contenidos de álcalis totales en forma de óxidos de sodio y potasio en muestras de clínker, zeolita y cementos puzolánico se pudo realizar por el método de Espectrometría de Absorción Atómica.

RECOMENDACIONES

RECOMENDACIONES

- ✚ Aplicar la determinación de sodio y potasio en clínker, zeolita y cemento puzolánico por otro método para comparar los resultados y la conveniencia de utilizar uno u otro.
- ✚ Estudiar otros iones presentes en materiales como los estudiados que puedan presentar reacción alcalina.
- ✚ Repetir el análisis de la veracidad del presente trabajo con el fin de obtener resultados aceptables según los criterios establecidos.
- ✚ Evaluar en próximos estudios el efecto matriz que puede afectar estas muestras complejas.
- ✚ Realizar una validación de los materiales de referencia que se emplean en esta investigación para la determinación de álcalis totales en clínker, zeolita y cemento puzolánico por Espectrometría de Absorción Atómica.

BIBLIOGRAFÍA REFERENCIADA Y CONSULTADA

BIBLIOGRAFÍA RERERENCIADA Y CONSULTADA

1. AHMADI, B. y SHEKARCHI, M. 2010. Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material. *Cement & Concrete Composites*, 32, 134–141.
2. ASSOCIATION, I. Z. 2014. *Commission on natural zeolites* [En línea]. Disponible: <http://www.iza-online.org/natural/default.htm> [Consultado: 12 de Enero de 2016 2016].
3. ASTM INTERNATIONAL 2007. Standard Terminology Relating to Hydraulic Cement. West Conshohocken: ASTM C 219 – 07a, ASTM International.
4. ASTM INTERNATIONAL 2009. Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement. West ASTM C 114-09, ASTM International.
5. BEER, J. O. D., NAERT, C. y DECONINCK, E. 2012. The quality coefficient as performance assessment parameter of straight line calibration curves in relationship with the number of calibration points. *Springer-Verlag*, 17:, 265–274.
6. BOSCHETTI, W. 2010. *Estratégias analíticas para determinação sequencial de metais em vinhos por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua por chama*. Dissertação de mestrado Programa de pós-graduação em Química, Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul.
7. BRÜGGEMANN, L., QUAPP, W. y WENNRICH, R. 2006. Test for non - linearity concerning linear calibrated chemical measurements.
8. BURNS, D. T., DANZER, K. y TOWNSHEND, A. 2002. Use of the terms “recovery” and “apparent recovery” in analytical procedures. *Pure Appl. Chem.*, 74, 2201–2205.
9. CARBALLO, R. S. 1993. Resumen.
10. CEDILLO, M. J. J. 2004. *“Caracterización de minerales zeolíticos mexicanos”*. tesis en opción al título de Químico, Universidad Autónoma del Estado de México.
11. CORPORATION, P.-E. 1996. *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy*, United States of America.

BIBLIOGRAFÍA REFERENCIADA Y CONSULTADA

12. CRUBELLATI, R. y RISIO, C. D. D. (eds.) 2009. *Aspectos prácticos de la validación e incertidumbre en medidas químicas*, Buenos Aires: Ciencia y Tecnología para el Desarrollo -CYTED.
13. DÍAZ, A. A. 2010. *Obtención de un material puzolánico de alta reactividad a partir de la activación térmica de una fracción arcillosa multicomponente*. Tesis de Doctorado, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas.
14. DILNESA, B. Z., WIELAND, E., LOTHENBACH, B., DÄHN, R. y SCRIVENER, K. L. 2014. Fe-containing phases in hydrated cements. *Cement and Concrete Research*, 58, 45–55.
15. EDES 2013. Handbook 8.5 • Management of Laboratories • Method validation. *En*: COLEACP (ed.). European Union.
16. ELLISON, S. L. R., BARWICK, V. J. y FARRANT, T. J. D. 2009. *Practical statistics for the analytical scientist. A bench guide*, Cambridge, UK, RSC Publishing.
17. FUENTES, G. R. y RIVERO, L. Proc. 8th. Int. Cong. Soilless culture soc., 1988 Wageningen, The Netherlands.
18. GARTNER, E. y HIRAO, H. 2015. A review of alternative approaches to the reduction of CO₂ emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete. *Cement and Concrete Research*, 78, Part A, 126–142.
19. GÓMEZ, J. R. A. 2000. *Validación de técnicas analíticas para la cuantificación de varios elementos en aleaciones de Aluminio*. Tesis de Grado, Universidad Central de Las Villas.
20. HELMUTH, R., STARK, D., DIAMOND, S. y MORANVILLE-REGOURD, M. 1993. Alkali-Silica Reactivity: An Overview of Research. *En*: PROGRAM, S. H. R. (ed.). Washington, DC
21. HEWLETT, P. C. 2004. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Elsevier Science & Technology Books.
22. HONG, S.-Y. y GLASSER, F. P. 1999. Alkali binding in cement pastes Part I. The C-S-H phase. *Cement and Concrete Research*, 29, 1893–1903.
23. HONG, S.-Y. y GLASSER, F. P. 2002. Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels Part II. Role of alumina. *Cement and Concrete Research*, 32, 1101– 1111.

24. HORWITZ, W. 1995. Protocol for the design, conduct and interpretation of method – performance studies. *Pure & Appl. Chem.*, 67, 331–343.
25. HUBER, L. 2007. *Validation and Qualification in Analytical Laboratories*, New York, Informa Healthcare USA, Inc.,.
26. INTERNATIONAL, A. 2007. Standard Specification for Portland Cement. West Conshohocken: ASTM C150-07, ASTM International.
27. JURADO, J. M. 2008. *Aplicación de Microsoft Excel a la Química Analítica: validación de métodos analíticos* [En línea]. Abril 2008. Disponible en: <http://www.....>. [Consultado: 15 de Julio de 2015].
28. KIM, T., OLEK, J. y JEONG, H. 2015. Alkali–silica reaction: Kinetics of chemistry of pore solution and calcium hydroxide content in cementitious system. *Cement and Concrete Research*, 71, 36–45.
29. KURDOWSKI, W. 2014. *Cement and Concrete Chemistry*, Springer.
30. KUTNER, M. H., NACHTSHEIM, C. J., NETER, J. y LI, W. 2005. *Applied Linear Statistical Models*, Estados Unidos, McGraw-Hill/Irwin, McGraw-Hill Companies.
31. LAM, M. B. R. 2010. *Zeolita Natural Cubana del Tipo Clinoptilolita – Heulandita como Material Cementicio Suplementario en Hormigones*. Tesis de Doctorado, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas.
32. LIGUORI, B., IUCOLANO, F., GENNARO, B. D., MARROCCOLI, M. y CAPUTO, D. 2015. Zeolitized tuff in environmental friendly production of cementitious material: Chemical and mechanical characterization. *Construction and Building Materials*, 99, 272–278.
33. LOTHENBACH, B., SAOUT, G. L., GALLUCCI, E. y SCRIVENER, K. 2008. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research*, 38, 848–860.
34. LUDWIG, H.-M. y ZHANG, W. 2015. Research review of cement clinker chemistry. *Cement and Concrete Research*, 78, 24–37.
35. MEIER, W. M. 1986. Zeolites and zeolite-like materials. *Pure & Appl. Chem.*, 58, 1323–1328.
36. MILLER, J. N. y MILLER, J. C. 2002. *Estadística y quimiometría para química analítica*, Madrid, Pearson Education s.a.

BIBLIOGRAFÍA REFERENCIADA Y CONSULTADA

37. MINSAP 2007. Validación de métodos analíticos En: MINISTERIO DE SALUD PÚBLICA, C. P. E. C. E. D. L. C. D. L. M. (ed.) *Regulación No. 41*. Ciudad de La Habana. Cuba.
38. MONTALVO, E. S. F. 2015. “Aplicación de un método espectrofotométrico de absorción atómica para el análisis de: hierro, calcio, magnesio, potasio, y sodio en cemento Portland.”. título de Licenciado en Ciencias Químicas, Pontificia Universidad Católica del Ecuador.
39. NC-TS:368 2010. Guía para la validación de métodos de ensayos químicos para alimentos. La Habana: NC TS 368:2010, Oficina Nacional de Normalización.
40. NELSON, E. B. y GUILLOT, D. 2006. *Well Cementing*, Sugar Land, Texas, Schlumberger Educational Services.
41. P., G. G., R., A. M. y F., G. R. 2000. *Zeolitas*, Cuba, Innovación Tecnológica.
42. PÉREZ, D. L. 2015. *Determinación de parámetros químico-físicos y del perfil mineral del bioproducto MEF-32*. Tesis de Grado, Universidad Central Marta Abreu de las Villas.
43. POON, C. S., LAM, L., KOU, S. C. y LIN, Z. S. 1999. A study on the hydration rate of natural zeolite blended cement pastes. *Construction and Building Materials*, 13, 427–432.
44. PRICHARD, E. y BARWICK, V. 2007. *Quality assurance in analytical chemistry*, Great Britain, Wiley.
45. PS15 2012. Guide to Method Validation for Quantitative Analysis in Chemical Testing Laboratories. *Irish National Accreditation Board*.
46. PÚBLICA, I. D. S. 2010. Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: “Aspectos generales sobre la validación de métodos”. Santiago de Chile, Chile.
47. RAJABIPOUR, F., GIANNINI, E., DUNANT, C., IDEKER, J. H. y THOMAS, M. D. A. 2015. Alkali-silica reaction: Current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps. *Cement and Concrete Research*, 76, 130–146.

48. RAMÍREZ, S. M., VARELA, M. T. B., EREÑA, I. y GENER, M. 2009. Pozzolanic reactivity of zeolitic rocks from two different Cuban deposits: Characterization of reaction products. *Applied Clay Science*, 32, 40–52.
49. RIXOM, R. y MAILVAGANAM, N. 1999. *Chemical Admixtures for Concrete*, London, E & FN Spon.
50. RODRÍGUEZ, L. C., CAMPAÑA, A. M. G. y SENDRA, J. M. B. 1996. Statistical Estimation of Linear Calibration Range. *Analytical Letters*, 29, 1231–1239.
51. ROSELL, M., BLANCO, R. G. y PÉREZ, B. C. 2006. Zeolita como aditivo mineral activo en hormigones de altas prestaciones. *Boletín Geológico y Minero*, 117, 783–792.
52. ROSSEN, J. 2010. *Ternary cement blends based on metakaolin and limestone*. Tesis de Maestría, École Polytechnique Fédérale de Lausanne.
53. SANTOS, M. B., BRITO, J. D. y SILVA, A. S. 2009. Métodos de evaluación de las reacciones álcali-sílice en hormigones con áridos reciclados. *Revista Ingeniería de Construcción*, Vol. 24.
54. SANZOLONE, T. T. C. A. R. F. 1992. Descomposition techniques. *Journal of Geochemical Exploration*, 65-106.
55. SKOOG, D. A., HOLLER, F. J. y NIEMAN, T. A. 2001. *Principios de Análisis Instrumental*, Madrid, España.
56. SMITH, J. V. 1984. Definition of a zeolite. *Zeolites*, 4, 309—310.
57. SNELLINGS, R., MERTENS, G., CIZER, Ö. y ELSSEN, J. 2010. Early age hydration and pozzolanic reaction in natural zeolite blended cements: Reaction kinetics and products by in situ synchrotron X-ray powder diffraction. *Cement and Concrete Research*, 40, 1704–1713.
58. SNELLINGS, R. y SCRIVENER, K. L. 2015. Rapid screening tests for supplementary cementitious materials: past and future. *Materials and Structures*.
59. STARK, J. 2011. Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis. *Cement and Concrete Research*, 41, 666–678.
60. TAYLOR, H. F. W. 1997. *Cement Chemistry*, London, Thomas Telford Publishing.

BIBLIOGRAFÍA REFERENCIADA Y CONSULTADA

61. TENOUTASSE, N. y DONDER, A. D. 1973. Análisis correcto de los cementos por medio de la absorción atómica. *Materiales de Construcción*, 23, 41–53.
62. THOMAS, M. 2011. The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: A review. *Cement and Concrete Research*, 41, 1224–1231.
63. THOMPSON, M., ELLISON, S. L. R. y WOOD, R. 2002. Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis. *Pure & Appl. Chem.*, 74, 835–855.
64. THOMPSON, M. y WOOD, R. 1995. Harmonized guidelines for internal quality control in analytical chemistry laboratories. *Pure & Appl. Chem.*, 64, 649–666.
65. VARELA, M. T. B., RAMÍREZ, S. M., EREÑA, I., GENER, M. y CARMONA, P. 2006. Characterization and pozzolanicity of zeolitic rocks from two Cuban deposits. *Applied Clay Science*, 33, 149–159.
66. VERONELLI, D. D. J. E. 1978. Durabilidad de los hormigones: Reacción árido-álcalis. [línea].
67. WEERDT, K. D., ORSÁKOVÁ, D. y GEIKER, M. R. 2014. The impact of sulphate and magnesium on chloride binding in Portland cement paste. *Cement and Concrete Research*, 65, 30–40.

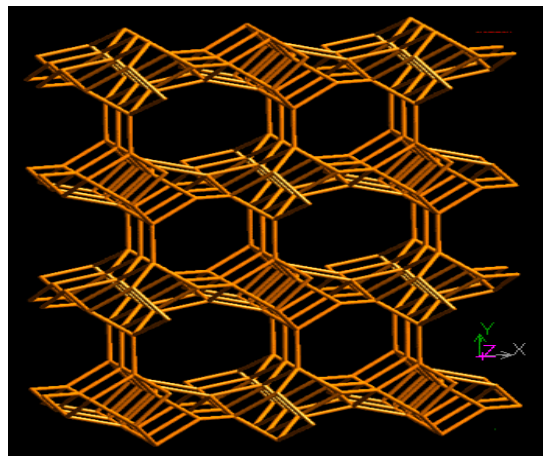
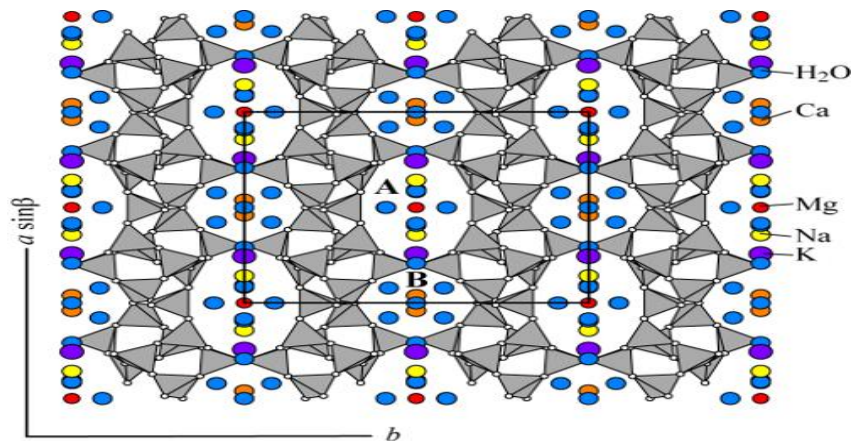
ANEXOS

ANEXOS

Anexo A.

Estructuras y fórmulas ideales de la clinoptilolita tomadas de (Association, 2014) .

Clinoptilolita



Estructura de la clinoptilolita vista a lo largo de la dirección [001]

Clinoptilolita – K: $[(K,Na,Ca_{0.5},Sr_{0.5},Ba_{0.5},Mg_{0.5})_6(H_2O)_{20}][Al_6Si_{30}O_{72}]$

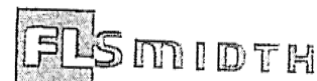
Clinoptilolita – Na: $[(Na,K,Ca_{0.5},Sr_{0.5},Ba_{0.5},Mg_{0.5})_6(H_2O)_{20}][Al_6Si_{30}O_{72}]$

Clinoptilolita – Ca: $[(Ca_{0.5},Na,K,Sr_{0.5},Ba_{0.5},Mg_{0.5})_6(H_2O)_{20}][Al_6Si_{30}O_{72}]$

Anexo B.

Caracterización química del cemento puzolánico en estudio (# 83)

FLSmidth Automation, Cienfuegos Cement
Cuba



Encl.: 1.24

Characterization of Materials

SAMPLE DESCRIPTION						
ID	SAMPLE NAME	MATERIAL TYPE	SAMPLE NUMBER			
82	Cemento CTZ 16	Cement, Blended	20100184-82			
83	Cemento CTZ 19	Cement, Blended	20100184-83			
84	Cemento CTZ 21	Cement, Blended	20100184-84			
85	Cemento CTZ 23	Cement, Blended	20100184-85			
PARAMETER	METHOD	UNIT	82	83	84	85
<i>Chemical analyses</i>						
SiO ₂	FLS-D03	%	25.74	26.31	32.33	32.34
Al ₂ O ₃	FLS-D03	%	5.90	6.01	7.33	7.19
Fe ₂ O ₃	FLS-D03	%	3.50	3.54	3.89	3.81
CaO	FLS-D03	%	54.06	53.81	43.37	44.29
MgO	FLS-D03	%	1.62	1.63	1.67	1.67
Mn ₂ O ₃	FLS-D03	%	0.07	0.07	0.09	0.09
TiO ₂	FLS-D03	%	0.30	0.30	0.36	0.36
P ₂ O ₅	FLS-D03	%	0.13	0.10	0.14	0.12
K ₂ O	FLS-D03	%	0.76	0.76	0.95	0.96
Na ₂ O	FLS-D03	%	0.34	0.35	0.54	0.54
SrO	FLS-D03	%	0.10	0.10	0.10	0.11
LOI, 975 °C	FLS-D00	%	4.73	3.82	6.56	6.22
TOTAL	FLS-D03	%	97.25	96.80	97.33	97.70
Sulphur, total	FLS-D08	%	1.22	1.20	0.92	0.91
Chloride	FLS-D07	%	0.004	0.005	0.005	0.007
Silica modulus (MS)	FLS-D03	-	2.7	2.8	2.9	2.9
Iron modulus (MA)	FLS-D03	-	1.7	1.7	1.9	1.9

Anexo C.

Caracterización química del clínker en estudio (# 63)

FLSmidth Automation, Cienfuegos Cement
Cuba



Characterization of Materials

SAMPLE DESCRIPTION					
ID	SAMPLE NAME	MATERIAL TYPE	SAMPLE NUMBER		
61	Clinker K 10	Clinker	20100184-61		
62	Clinker K 11A	Clinker	20100184-62		
63	Clinker K 11B	Clinker	20100184-63		

PARAMETER	METHOD	UNIT	61	62	63
Chemical analyses					
SiO ₂	FLS-D03	%	21.17	21.10	21.29
Al ₂ O ₃	FLS-D03	%	4.72	4.79	5.06
Fe ₂ O ₃	FLS-D03	%	3.35	3.40	3.14
CaO	FLS-D03	%	65.90	65.60	65.87
MgO	FLS-D03	%	1.58	1.62	1.55
Mn ₂ O ₃	FLS-D03	%	0.07	0.07	0.07
TiO ₂	FLS-D03	%	0.23	0.23	0.23
P ₂ O ₅	FLS-D03	%	0.11	0.06	0.14
K ₂ O	FLS-D03	%	0.61	0.57	0.57
Na ₂ O	FLS-D03	%	0.23	0.21	0.21
SrO	FLS-D03	%	0.10	0.12	0.10
LOI, 975 °C	FLS-D00	%	0.75	0.67	0.49
TOTAL	FLS-D03	%	98.82	98.52	98.72
Sulphur, total	FLS-D08	%	0.63	0.61	0.49
Chloride	FLS-D07	%	0.005	0.003	0.003
Lime saturation factor (LSF)	FLS-D03	%	98	98	97
Silica modulus (MS)	FLS-D03	-	2.6	2.6	2.6
Iron modulus (MA)	FLS-D03	-	1.4	1.4	1.6

Anexo D.

Caracterización química de la puzolana en estudio (# 17)

FLSmidth Automation, Cienfuegos Cement
Cuba



Characterization of Materials

SAMPLE DESCRIPTION				
ID	SAMPLE NAME	MATERIAL TYPE	SAMPLE NUMBER	
16	Toba PZ 5	Pozzolana	20100184-16	
17	Toba PZ 6	Pozzolana	20100184-17	

PARAMETER	METHOD	UNIT	16	17
<i>Chemical analyses</i>				
SiO ₂	FLS-D03	%	60.23	59.04
Al ₂ O ₃	FLS-D03	%	12.74	12.69
Fe ₂ O ₃	FLS-D03	%	4.71	5.43
CaO	FLS-D03	%	6.22	6.05
MgO	FLS-D03	%	1.75	2.08
Mn ₂ O ₃	FLS-D03	%	0.10	0.13
TiO ₂	FLS-D03	%	0.67	0.68
P ₂ O ₅	FLS-D03	%	0.19	0.21
K ₂ O	FLS-D03	%	1.66	1.75
Na ₂ O	FLS-D03	%	0.99	1.32
SrO	FLS-D03	%	0.10	0.10
LOI, 975 °C	FLS-D09	%	10.84	10.76
TOTAL	FLS-D03	%	100.20	100.24
Sulphur, total	FLS-D06	%	0.01	0.01
Chloride	FLS-D07	%	0.003	0.006
Lime saturation factor (LSF)	FLS-D03	%	3	3
Silica modulus (MS)	FLS-D03	-	3.5	3.3
Iron modulus (MA)	FLS-D03	-	2.7	2.3

Anexo E.

Resultados obtenidos para la elaboración de las curvas de calibración de sodio y potasio correspondiente al clínker

							Prueba de Grubbs Gcrítico (95)= 1.715			
	Concentración Clínker	Abs.1	Abs.2	Abs.3	Abs.4	Abs.5	Media	Desvia_Est	Gmáx	Gmín
Na	0.623	0.060	0.061	0.062	0.062	0.065	0.062	0.002	1.604	1.069
	1.246	0.111	0.112	0.112	0.113	0.115	0.113	0.002	1.583	1.055
	1.870	0.150	0.152	0.158	0.159	0.159	0.156	0.004	0.795	1.309
	2.493	0.200	0.201	0.201	0.207	0.209	0.204	0.004	1.317	0.878
	3.116	0.249	0.249	0.250	0.251	0.252	0.250	0.001	1.381	0.920
K	1.893	0.027	0.028	0.029	0.030	0.031	0.029	0.002	1.265	1.265
	3.786	0.048	0.050	0.050	0.051	0.053	0.050	0.002	1.431	1.321
	5.678	0.063	0.064	0.067	0.068	0.069	0.066	0.003	1.082	1.236
	7.571	0.079	0.080	0.085	0.087	0.088	0.084	0.004	1.028	1.175
	9.464	0.100	0.101	0.101	0.103	0.105	0.102	0.002	1.500	1.000

Anexo F.

Resultados obtenidos para la elaboración de las curvas de calibración de sodio y potasio correspondiente al cemento.

							Prueba de Grubbs Gcrítico (95)=1.715			
	Concentración Cemento	Abs.1	Abs.2	Abs.3	Abs.4	Abs.5	Media	Desvia_Est	Gmáx	Gmín
Na	0.519	0.052	0.052	0.054	0.057	0.058	0.055	0.003	1.217	0.931
	1.039	0.097	0.098	0.100	0.101	0.103	0.100	0.002	1.340	1.173
	1.558	0.139	0.140	0.140	0.141	0.142	0.140	0.001	1.403	1.228
	2.077	0.181	0.182	0.184	0.185	0.187	0.184	0.002	1.340	1.173
	2.597	0.221	0.222	0.224	0.225	0.226	0.224	0.002	1.157	1.254
K	1.262	0.039	0.039	0.040	0.040	0.042	0.040	0.001	1.633	0.816
	2.524	0.063	0.065	0.066	0.069	0.071	0.067	0.003	1.315	1.190
	3.786	0.090	0.093	0.094	0.095	0.097	0.094	0.003	1.236	1.468
	5.047	0.121	0.121	0.121	0.123	0.124	0.122	0.001	1.414	0.707
	6.309	0.143	0.145	0.145	0.148	0.149	0.146	0.002	1.225	1.225

Anexo G.

Resultados obtenidos para la elaboración de las curvas de calibración de sodio y potasio correspondiente a la zeolita.

							Prueba de Grubbs Gcrítico (95)= 1.715			
	Concentración Zeolita	Abs.1	Abs.2	Abs.3	Abs.4	Abs.5	Media	Desvia_Est	Gmáx	Gmín
Na	0.979	0.050	0.052	0.054	0.054	0.055	0.053	0.002	1.000	1.500
	1.469	0.071	0.073	0.073	0.074	0.075	0.073	0.001	1.214	1.483
	1.959	0.090	0.092	0.094	0.095	0.095	0.093	0.002	0.830	1.476
	2.448	0.111	0.112	0.113	0.114	0.115	0.113	0.002	1.265	1.265
	2.938	0.130	0.133	0.133	0.134	0.134	0.133	0.002	0.730	1.704
K	1.453	0.040	0.045	0.045	0.048	0.049	0.045	0.004	1.026	1.540
	2.179	0.061	0.063	0.065	0.068	0.069	0.065	0.003	1.135	1.255
	2.906	0.080	0.082	0.085	0.085	0.087	0.084	0.003	1.153	1.369
	3.632	0.100	0.102	0.104	0.106	0.106	0.104	0.003	0.920	1.381
	4.358	0.117	0.121	0.121	0.125	0.125	0.122	0.003	0.956	1.434

Anexo H.

Análisis de la repetibilidad de sodio y potasio para clínker, zeolita y cemento puzolánico.

[illegible]

Anexo I.

Análisis de la reproducibilidad entre analistas de sodio para clínker, zeolita y cemento puzolánico.

Concentración Na (mg/L)			A1	A2	A3	A4	A5	Desv. Estándar	Media	GMin	GMax	GCritico
Nivel bajo	Clínker	Analista1	0.062	0.062	0.065	0.061	0.060	0.002	0.062	1.069	1.604	1.715
		Analista2	0.059	0.056	0.060	0.058	0.059	0.002	0.058	1.583	1.055	
	Zeolita	Analista1	0.052	0.054	0.055	0.050	0.054	0.002	0.053	1.500	1.000	
		Analista2	0.055	0.054	0.052	0.054	0.055	0.001	0.054	1.633	0.816	
	Cemento	Analista1	0.058	0.057	0.052	0.054	0.052	0.003	0.055	0.931	1.217	
		Analista2	0.055	0.056	0.055	0.054	0.053	0.001	0.055	1.403	1.228	
Nivel medio	Clínker	Analista1	0.159	0.152	0.150	0.158	0.159	0.004	0.156	1.309	0.795	
		Analista2	0.152	0.150	0.147	0.148	0.148	0.002	0.149	1.000	1.500	
	Zeolita	Analista1	0.095	0.092	0.094	0.090	0.095	0.002	0.093	1.476	0.830	
		Analista2	0.090	0.093	0.090	0.092	0.095	0.002	0.092	0.943	1.414	
	Cemento	Analista1	0.142	0.141	0.140	0.140	0.139	0.001	0.140	1.228	1.403	
		Analista2	0.143	0.145	0.144	0.146	0.145	0.001	0.145	1.403	1.228	
Nivel alto	Clínker	Analista1	0.249	0.252	0.250	0.249	0.251	0.001	0.250	0.920	1.381	
		Analista2	0.250	0.251	0.248	0.250	0.252	0.002	0.250	1.483	1.214	
	Zeolita	Analista1	0.134	0.133	0.130	0.133	0.134	0.002	0.133	1.704	0.730	
		Analista2	0.133	0.130	0.130	0.134	0.131	0.002	0.132	0.881	1.321	
	Cemento	Analista1	0.222	0.226	0.221	0.224	0.225	0.002	0.224	1.254	1.157	
		Analista2	0.225	0.225	0.222	0.224	0.223	0.001	0.224	1.381	0.920	

Anexo J.

Análisis de la reproducibilidad entre analistas de potasio para clínker, zeolita y cemento puzolánico.

Concentración K (mg/L)			A1	A2	A3	A4	A5	Desv. Estándar	Media	GMin	GMáx	GCritico
Nivel bajo	Clínker	Analista1	0.031	0.030	0.029	0.027	0.028	0.002	0.029	1.265	1.265	1.715
		Analista2	0.030	0.029	0.028	0.030	0.031	0.001	0.030	1.403	1.228	
	Zeolita	Analista1	0.049	0.048	0.045	0.045	0.040	0.004	0.045	1.540	1.026	
		Analista2	0.049	0.046	0.046	0.045	0.049	0.002	0.047	1.069	1.069	
	Cemento	Analista1	0.039	0.040	0.039	0.040	0.042	0.001	0.040	0.816	1.633	
		Analista2	0.035	0.034	0.038	0.038	0.035	0.002	0.036	1.069	1.069	
Nivel medio	Clínker	Analista1	0.067	0.064	0.069	0.068	0.063	0.003	0.066	1.236	1.082	
		Analista2	0.064	0.063	0.068	0.065	0.065	0.002	0.065	1.069	1.604	
	Zeolita	Analista1	0.087	0.085	0.082	0.085	0.080	0.003	0.084	1.369	1.153	
		Analista2	0.082	0.086	0.086	0.084	0.085	0.002	0.085	1.554	0.837	
	Cemento	Analista1	0.093	0.097	0.095	0.090	0.094	0.003	0.094	1.468	1.236	
		Analista2	0.083	0.083	0.082	0.082	0.085	0.001	0.083	0.816	1.633	
Nivel alto	Clínker	Analista1	0.101	0.103	0.101	0.105	0.100	0.002	0.102	1.000	1.500	
		Analista2	0.099	0.098	0.102	0.099	0.101	0.002	0.100	1.095	1.339	
	Zeolita	Analista1	0.125	0.121	0.117	0.125	0.121	0.003	0.122	1.434	0.956	
		Analista2	0.121	0.118	0.119	0.118	0.119	0.001	0.119	0.816	1.633	
	Cemento	Analista1	0.148	0.145	0.143	0.149	0.145	0.002	0.146	1.225	1.225	
		Analista2	0.140	0.139	0.138	0.138	0.139	0.001	0.139	0.956	1.434	

Anexo K.

Análisis de la reproducibilidad entre días de sodio para clínker, zeolita y cemento.

Concentración Na (mg/L)		A1	A2	A3	A4	A5	Desv. Estándar	Media	GMin	GMáx	GCrítico
Nivel bajo	Clínker	Día1	0.062	0.062	0.065	0.061	0.060	0.002	0.062	1.069	1.604
		Día2	0.064	0.065	0.066	0.065	0.069	0.002	0.066	0.936	1.664
	Zeolita	Día1	0.052	0.054	0.055	0.050	0.054	0.002	0.053	1.500	1.000
		Día2	0.048	0.045	0.047	0.048	0.045	0.002	0.047	1.055	0.923
	Cemento	Día1	0.058	0.057	0.052	0.054	0.052	0.003	0.055	0.931	1.217
		Día2	0.043	0.045	0.044	0.046	0.045	0.001	0.045	1.403	1.228
Nivel medio	Clínker	Día1	0.159	0.152	0.150	0.158	0.159	0.004	0.156	1.309	0.795
		Día2	0.145	0.147	0.147	0.150	0.149	0.002	0.148	1.334	1.231
	Zeolita	Día1	0.095	0.092	0.094	0.090	0.095	0.002	0.093	1.476	0.830
		Día2	0.085	0.084	0.082	0.080	0.085	0.002	0.083	1.476	0.830
	Cemento	Día1	0.142	0.141	0.140	0.140	0.139	0.001	0.140	1.228	1.403
		Día2	0.139	0.138	0.138	0.136	0.137	0.001	0.138	1.403	1.228
Nivel alto	Clínker	Día1	0.249	0.252	0.250	0.249	0.251	0.001	0.250	0.920	1.381
		Día2	0.240	0.246	0.248	0.243	0.248	0.004	0.245	1.443	0.866
	Zeolita	Día1	0.134	0.133	0.130	0.133	0.134	0.002	0.133	1.704	0.730
		Día2	0.143	0.145	0.144	0.146	0.143	0.001	0.144	0.920	1.381
	Cemento	Día1	0.222	0.226	0.221	0.224	0.225	0.002	0.224	1.254	1.157
		Día2	0.211	0.218	0.216	0.215	0.216	0.003	0.215	1.623	1.082

Anexo L.

Análisis de la reproducibilidad entre días de potasio para clínker, zeolita y cemento puzolánico.

Concentración K (mg/L)			A1	A2	A3	A4	A5	Desv. Estándar	Media	GMin	GMax	GCritico
Nivel bajo	Clínker	Día1	0.031	0.030	0.029	0.027	0.028	0.002	0.029	1.265	1.265	1.715
		Día2	0.035	0.034	0.033	0.034	0.030	0.002	0.033	1.664	0.936	
	Zeolita	Día1	0.049	0.048	0.045	0.045	0.040	0.004	0.045	1.540	1.026	
		Día2	0.049	0.046	0.046	0.045	0.049	0.002	0.047	1.069	1.069	
	Cemento	Día1	0.039	0.040	0.039	0.040	0.042	0.001	0.040	0.816	1.633	
		Día2	0.035	0.034	0.038	0.038	0.035	0.002	0.036	1.069	1.069	
Nivel medio	Clínker	Día1	0.067	0.064	0.069	0.068	0.063	0.003	0.066	1.236	1.082	
		Día2	0.069	0.071	0.071	0.072	0.072	0.001	0.071	1.633	0.816	
	Zeolita	Día1	0.087	0.085	0.082	0.085	0.080	0.003	0.084	1.369	1.153	
		Día2	0.082	0.086	0.086	0.084	0.085	0.002	0.085	1.554	0.837	
	Cemento	Día1	0.093	0.097	0.095	0.090	0.094	0.003	0.094	1.468	1.236	
		Día2	0.083	0.083	0.082	0.082	0.085	0.001	0.083	0.816	1.633	
Nivel alto	Clínker	Día1	0.101	0.103	0.101	0.105	0.100	0.002	0.102	1.000	1.500	
		Día2	0.109	0.105	0.109	0.106	0.108	0.002	0.107	1.321	0.881	
	Zeolita	Día1	0.125	0.121	0.117	0.125	0.121	0.003	0.122	1.434	0.956	
		Día2	0.121	0.118	0.119	0.118	0.119	0.001	0.119	0.816	1.633	
	Cemento	Día1	0.148	0.145	0.143	0.149	0.145	0.002	0.146	1.225	1.225	
		Día2	0.140	0.139	0.138	0.138	0.139	0.001	0.139	0.956	1.434	

Anexo M.

Lecturas de muestras blanco de clinker, zeolita y cemento puzolánico para hallar los límites de detección y cuantificación

												Gcrítico (95) = 2.412			
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	Desv. Estándar	Media	GMín	GMáx
Clinker	Na	0.044	0.041	0.043	0.043	0.040	0.042	0.043	0.042	0.041	0.043	0.001	0.042	1.790	1.464
	K	0.006	0.009	0.009	0.008	0.008	0.007	0.010	0.009	0.007	0.009	0.001	0.008	1.790	1.464
Zeolita	Na	0.023	0.023	0.024	0.025	0.025	0.026	0.026	0.024	0.025	0.026	0.001	0.025	1.466	1.121
	K	0.004	0.007	0.006	0.008	0.007	0.008	0.008	0.009	0.007	0.006	0.001	0.007	2.121	1.414
Cemento	Na	0.039	0.040	0.039	0.037	0.040	0.038	0.040	0.041	0.038	0.039	0.001	0.039	1.754	1.587
	K	0.005	0.006	0.005	0.007	0.007	0.006	0.003	0.005	0.008	0.006	0.001	0.006	2.002	1.573

Anexo N.

Datos para realizar la comprobación del límite de cuantificación para sodio y potasio en patrones de clínker, zeolita y cemento puzolánico

		Conc.	A1	A2	A3	Media	Desv. Estándar	CV%
Clinker	Na	0.093	0.032	0.033	0.035	0.033	0.002	4.583
		0.312	0.050	0.047	0.049	0.049	0.002	3.139
		0.447	0.056	0.059	0.058	0.058	0.002	2.649
		0.504	0.059	0.055	0.056	0.057	0.002	3.674
		0.623	0.065	0.068	0.070	0.068	0.003	3.719
		1.246	0.112	0.118	0.110	0.113	0.004	3.674
		1.869	0.150	0.149	0.159	0.153	0.006	3.608
	K	0.379	0.016	0.018	0.017	0.017	0.001	5.882
		0.473	0.021	0.020	0.021	0.021	0.001	2.794
		0.946	0.023	0.022	0.023	0.023	0.001	2.547
		1.691	0.028	0.027	0.029	0.028	0.001	3.571
		3.786	0.051	0.053	0.055	0.053	0.002	3.774
		5.678	0.067	0.064	0.069	0.067	0.003	3.775
Zeolita	Na	7.571	0.083	0.086	0.080	0.083	0.003	3.614
		0.196	0.019	0.018	0.016	0.018	0.002	8.646
		0.392	0.020	0.022	0.021	0.021	0.001	4.762
		0.490	0.027	0.029	0.028	0.028	0.001	3.571
		0.569	0.035	0.037	0.034	0.035	0.002	4.323
		0.783	0.054	0.056	0.059	0.056	0.003	4.467
	K	0.979	0.057	0.059	0.054	0.057	0.003	4.441
		1.469	0.076	0.071	0.077	0.075	0.003	4.305
		0.145	0.019	0.018	0.017	0.018	0.001	5.556
		0.291	0.021	0.020	0.020	0.020	0.001	2.839
		0.406	0.030	0.031	0.029	0.030	0.001	3.333
		0.581	0.032	0.032	0.034	0.033	0.001	3.535
Cemento	Na	0.872	0.043	0.040	0.042	0.042	0.002	3.666
		0.156	0.024	0.023	0.025	0.024	0.001	4.167
		0.208	0.032	0.030	0.032	0.031	0.001	3.685
		0.389	0.038	0.036	0.037	0.037	0.001	2.703
		0.453	0.052	0.055	0.052	0.053	0.002	3.268
		0.519	0.058	0.062	0.060	0.060	0.002	3.333
	K	1.039	0.100	0.101	0.095	0.099	0.003	3.258
		1.558	0.145	0.136	0.140	0.140	0.005	3.213
		0.126	0.015	0.015	0.016	0.015	0.001	3.765
		0.379	0.025	0.024	0.024	0.024	0.001	2.373
		0.631	0.031	0.029	0.030	0.030	0.001	3.333
		1.027	0.049	0.052	0.054	0.052	0.003	4.871
		2.524	0.066	0.072	0.066	0.068	0.003	5.094
		3.786	0.090	0.097	0.099	0.095	0.005	4.957
		5.047	0.120	0.129	0.117	0.122	0.006	5.119

Anexo Ñ.

Análisis de la veracidad para sodio y potasio en patrones de clínker, zeolita y cemento puzolánico

									Gcrítico = 1.887			
									A1	A2	A3	A4
Na	Nivel bajo	Clinker	Sin adición	0.062	0.062	0.065	0.061	0.060	0.060	0.002	0.062	0.895
			Con adición	0.120	0.121	0.123	0.122	0.119	0.118	0.002	0.121	1.336
		Zeolita	Sin adición	0.052	0.054	0.055	0.050	0.054	0.053	0.002	0.053	1.677
			Con adición	0.084	0.086	0.086	0.082	0.086	0.085	0.002	0.085	1.769
		Cemento	Sin adición	0.058	0.057	0.052	0.054	0.052	0.052	0.003	0.054	0.798
			Con adición	0.119	0.119	0.121	0.118	0.117	0.115	0.002	0.118	1.551
	Nivel medio	Clinker	Sin adición	0.159	0.152	0.150	0.158	0.159	0.153	0.004	0.155	1.301
			Con adición	0.219	0.217	0.214	0.212	0.213	0.216	0.003	0.215	1.200
		Zeolita	Sin adición	0.095	0.092	0.094	0.090	0.095	0.092	0.002	0.093	1.500
			Con adición	0.127	0.124	0.129	0.126	0.122	0.132	0.004	0.127	1.311
		Cemento	Sin adición	0.142	0.141	0.140	0.140	0.139	0.140	0.001	0.140	1.291
			Con adición	0.204	0.206	0.201	0.199	0.208	0.210	0.004	0.205	1.356
K	Nivel bajo	Clinker	Sin adición	0.031	0.030	0.029	0.027	0.028	0.030	0.001	0.029	1.472
			Con adición	0.052	0.053	0.051	0.052	0.050	0.049	0.001	0.051	1.472
		Zeolita	Sin adición	0.049	0.048	0.045	0.045	0.040	0.046	0.003	0.046	1.748
			Con adición	0.110	0.112	0.109	0.108	0.109	0.110	0.001	0.110	1.220
		Cemento	Sin adición	0.039	0.040	0.039	0.040	0.042	0.043	0.002	0.041	0.913
			Con adición	0.091	0.090	0.089	0.093	0.093	0.087	0.002	0.091	1.492
	Nivel medio	Clinker	Sin adición	0.067	0.064	0.069	0.068	0.063	0.068	0.002	0.067	1.441
			Con adición	0.089	0.088	0.092	0.091	0.087	0.090	0.002	0.090	1.336
		Zeolita	Sin adición	0.087	0.085	0.082	0.085	0.080	0.086	0.003	0.084	1.579
			Con adición	0.145	0.140	0.143	0.145	0.146	0.143	0.002	0.144	1.697
		Cemento	Sin adición	0.093	0.097	0.095	0.090	0.094	0.090	0.003	0.093	1.136
			Con adición	0.145	0.146	0.145	0.143	0.145	0.142	0.002	0.144	1.550

Anexo O.

Contenido de sodio y potasio en muestras de clinker, zeolita y cemento puzolánico

							Gcrítico (95) = 1.715			
		A1	A2	A3	A4	A5	Media	Desv. Estándar	GMín	GMáy
<i>Clínker</i>	Na	0.246	0.240	0.246	0.245	0.248	0.245	0.003	1.000	1.667
	K	0.090	0.090	0.091	0.092	0.090	0.091	0.001	1.565	0.671
<i>Zeolita</i>	Na	0.101	0.103	0.103	0.104	0.105	0.103	0.001	1.214	1.483
	K	0.042	0.043	0.044	0.045	0.044	0.044	0.001	1.228	1.403
<i>Cemento</i>	Na	0.177	0.175	0.175	0.180	0.181	0.178	0.003	1.217	0.931
	K	0.067	0.069	0.071	0.071	0.072	0.070	0.002	1.000	1.500