



Universidad de Cuenca

Facultad de Ciencias Químicas

Carrera de Ingeniería Química

**Análisis comparativo del porcentaje de óxidos en el cemento Portland,
aplicando la normativa NTE INEN 160:2016 y la técnica de espectroscopia de
Fluorescencia de rayos X (XRF).**

Trabajo de titulación previo a la
obtención del título de Ingeniero
Químico

Autores:

Ayora León Karen Lorena

Lliguicota Quizhpi Daniel Alejandro

Director:

Christian Americo Cruzat Contreras

ORCID:  0000-0002-4373-1407

Cuenca, Ecuador

2024-06-04

Resumen

El análisis químico de los óxidos presentes en el cemento, establecido por la normativa NTE INEN 160:2016, describe procedimientos gravimétricos de aproximadamente siete días por muestra, y un elevado consumo de reactivos, por ello se busca optimizar el tiempo con el uso de técnicas instrumentales. El presente estudio tiene como objetivo realizar un análisis comparativo entre los métodos clásicos y la técnica de espectroscopia de fluorescencia de rayos-X (XRF) para el análisis de: dióxido de silicio, óxido de calcio, óxido de magnesio, trióxido de azufre, óxido de hierro, óxido de aluminio, óxido de sodio, óxido de potasio; además, residuo insoluble y pérdidas por calcinación, en una muestra de cemento tipo GU de la marca ATENAS. La muestra fue homogeneizada y cuarteada antes de su análisis; se realizó el análisis gravimétrico establecido en la normativa y se compararon los resultados con la técnica de fluorescencia de rayos-X. Mediante los métodos clásicos, se obtuvieron los siguientes porcentajes: 21.64%, 2.80%, 52.38%, 2.39%, 0.06%, 0.84%, 1.03% y 4.18% para SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , SO_3 , MgO , Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , para pérdida por calcinación y residuo insoluble se determinó 4.38% y 10.42% respectivamente, solo con el método gravimétrico. Mediante la técnica de fluorescencia de rayos-X, se tuvo los porcentajes de 24.7%, 3.2%, 56.7%, 2.9%, 1.05%, 0.98%, 0.71% y 5.26% para los óxidos mencionados. Con estos datos se realizó un estudio estadístico con la prueba ANOVA y se concluye que existe diferencia significativa entre los dos métodos aplicados. La técnica de fluorescencia de rayos-X presenta una desviación estándar promedio de 0.064, proporcionando valores más precisos y siendo la técnica más óptima.

Palabras clave del autor: análisis químico, ensayo de materiales, materiales de construcción, propiedades físicas, propiedades químicas

Abstract

The well-established NTE INEN 160:2016 standard for cement oxides chemical analysis procedures describes procedures that take seven days, and consumes an increased amount of reagents, while modern techniques could be used to optimize time. This study aimed to conduct a comparative analysis between the standard and x-ray fluorescence spectroscopy (XRF) methods for the analysis of silicon dioxide, calcium oxide, magnesium oxide, sulfur trioxide, iron oxide, aluminum oxide, sodium oxide, potassium oxide, insoluble residue, and losses on ignition in a GU type cement sample from the ATENAS brand. The sample was homogenized and quartered down to smaller size before analysis. The standard gravimetric methods were used to analyze the sample, and the results were compared with those obtained using XRF. Using the standard methods, the following percentages were obtained: 21.64%, 2.80%, 52.38%, 2.39%, 0.06%, 0.84%, 1.03%, and 4.18% for SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , SO_3 , MgO , Na_2O , K_2O , and Al_2O_3 , the loss on ignition and insoluble residue were determined to be 4.38% and 10.42%, respectively, using only gravimetric methods. While the XRF yielded the following percentages for the same elements: 24.7%, 3.2%, 56.7%, 2.9%, 1.05%, 0.98%, 0.71%, and 5.26%. A statistical analysis using the ANOVA test revealed that there is a significant difference between the two applied methods. The X-ray fluorescence technique has an average standard deviation of 0.064, providing more precise values and being the optimal technique.

Autor keywords: chemical analysis, materials testing, construction materials, physical properties, chemical properties

Índice de contenido

Resumen	2
Abstract	3
Índice de contenido	4
Dedicatoria	8
Agradecimientos	9
Introducción.....	10
Objetivos	11
1. Marco Teórico.....	12
1.1 Definición y Características	12
1.2 Materias primas para la fabricación del cemento portland.....	12
1.3 Proceso de producción del Cemento.....	13
1.4 Tipos de Cemento.....	15
1.5 Composición química del cemento.....	17
1.5.1 Clinker.....	17
1.5.2 Óxidos en el cemento Portland.....	18
1.5.2.1 Óxido de calcio (CaO).....	19
1.5.2.2 Dióxido de silicio (SiO ₂).....	19
1.5.2.3 Óxido de aluminio (Al ₂ O ₃)	20
1.5.2.4 Óxido de hierro (Fe ₂ O ₃).....	20
1.5.2.5 Óxido de magnesio (MgO).....	20
1.5.2.6 Trióxido de azufre (SO ₃)	20
1.5.2.7 Óxido de sodio (Na ₂ O) y potasio (K ₂ O)	20
1.5.2.8 Óxido de titanio (TiO ₂).....	21
1.5.3 Residuos Insolubles.....	21
1.5.4 Perdidas por Calcinación.....	21
1.6 Análisis químico del Cemento.....	21
1.6.1 Gravimetría	22
1.6.2 Volumetría	23
1.6.3 Espectroscopía de fluorescencia de rayos-X	23
1.7 Análisis Estadístico de los resultados.....	26
1.7.1 Medidas de Tendencia Central.....	27
1.7.2 Medidas de Dispersión	27
1.7.3 Prueba de hipótesis.....	28

1.7.4	Análisis de varianza (ANOVA)	28
2.	Metodología	29
2.1	Muestreo	29
2.2	Materiales, Reactivos y Equipos	29
2.3	Procedimiento	30
2.3.1	Determinación de residuos insolubles	31
2.3.2	Determinación de perdidas por calcinación	32
2.3.3	Determinación de dióxido de silicio	32
2.3.4	Determinación de trióxido de azufre	34
2.3.5	Determinación de óxido de calcio	35
2.3.6	Determinación de óxido de magnesio	36
2.3.7	Determinación de óxido de hierro	36
2.3.8	Determinación de óxido de aluminio	36
2.3.9	Determinación de óxidos de sodio y potasio	36
2.3.10	Técnica de Fluorescencia de rayos-X	36
2.3.11	Análisis Estadístico de los resultados	37
3.	Resultados y Discusión	38
3.1	Resultados del análisis químico por los métodos clásicos de la normativa NTE INEN:160	38
3.2	Resultados del análisis químico mediante la técnica de espectroscopia de fluorescencia de rayos-X	40
3.3	Comparación de métodos	42
3.3.1	Comparación de tiempo de análisis	45
3.3.2	Comparación de consumo de reactivos	46
3.3.3	Comparación de costos asociados a reactivos	46
4.	Conclusiones	47
4.1	Conclusiones	47
4.2	Recomendaciones	48
	Referencias	49
	Anexos	56

Índice de figuras

Figura 1. Proceso productivo del cemento.....	14
Figura 2. Esquema de la zona de clinkerización en un horno rotatorio.....	15
Figura 3. Principio de la Fluorescencia de rayos X.....	24
Figura 4. Fluorescencia de rayos X dispersiva de Longitud de onda (WDXRF).....	25
Figura 5. Fluorescencia de rayos X dispersiva de energía (EDXRF).....	26
Figura 6. Diagrama de flujo para determinación de los óxidos.....	31
Figura 7. Resultados de los métodos aplicados para la determinación de óxidos presentes en la muestra de cemento.	42
Figura 8. Comparación del tiempo de análisis de los métodos usados para una muestra...45	
Figura 9. Comparación de los costos asociados al número de ensayos por las dos metodologías aplicadas.	46

Índice de tablas

Tabla 1. Tipos de cemento Portland	16
Tabla 2. Composición química del cemento Portland	18
Tabla 3. Límites expuestos en ASTM C 150.	19
Tabla 4. Materiales.....	29
Tabla 5. Reactivos.....	30
Tabla 6. Equipos.....	30
Tabla 7. Resultado del Análisis Químico de la muestra mediante los métodos clásicos de NTE INEN:160	38
Tabla 8. Comparación de los resultados obtenidos mediante los métodos clásicos de la NTE INEN 160 con los valores presentados en la tabla 2.	39
Tabla 9. Comparación con los límites de especificación para la determinación del análisis químico de óxido de American Society for Testing and Materials, 2022 con los resultados de los métodos clásicos de la NTE INEN 160.	40
Tabla 10. Resultado del Análisis Químico de la muestra mediante la técnica de fluorescencia de rayos-X (XRF).	40
Tabla 11. Comparación de los resultados obtenidos con la técnica de fluorescencia de Rayos X (XFR) con los valores presentados en la tabla 2.	41
Tabla 12. Comparación con los límites de especificación para la determinación del análisis químico de óxido de American Society for Testing and Materials, 2022 con los resultados de la técnica de fluorescencia de rayos X (XRF).	41
Tabla 13. Coeficiente de variación de cada óxido de la muestra mediante fluorescencia de rayos-X (XRF) y los resultados de los métodos clásicos de la NTE INEN 160.	43
Tabla 14. Resultados de ANOVA de la composición de la muestra mediante los métodos clásicos de la NTE INEN:160 y la técnica de XRF	44

Dedicatoria

Quiero dedicar este trabajo:

A mis padres y hermanos, quienes me brindaron su apoyo y confianza.

Karen

Quiero dedicar este trabajo:

A mi familia especialmente a mis padres y hermanos, gracias a su apoyo y sus esfuerzos que han puesto durante toda mi carrera universitaria, ellos son quienes me enseñaron como es la vida y son los protagonistas de este sueño alcanzado. A mis amigos mi segunda familia quienes siempre estuvieron en todo momento, ellos preocupados siempre estuvieron atentos a todo este proceso, fueron el motor para el desarrollo de este proyecto gracias por toda su ayuda.

Daniel

Agradecimientos

A la Universidad de Cuenca la cual nos abrió sus puertas y permitió nuestra formación académica. Gracias a todos los docentes que compartieron sus conocimientos profesionales y humanos, y un agradecimiento al Dr. Christian Cruzat quien supo guiarnos y brindarnos su apoyo durante todo este proyecto.

A los directivos de la empresa Induatenas S.A por permitirnos trabajar en este proyecto. En especial al personal del departamento de Calidad, por compartir sus conocimientos y hacer posible el desarrollo del mismo.

A nuestros compañeros quienes siempre estuvieron pendientes del avance del proyecto y nos motivaron a seguir adelante.

Karen y Daniel

Introducción

Con el pasar de los años el cemento portland se ha convertido en el material más usado para construcción, a pesar que con el tiempo el proceso de producción ha pasado por cambios, se busca siempre mantener la misma estructura química del cemento. La sostenibilidad de producción de cemento ha hecho que nuevas tecnologías sean desarrolladas, permitiendo así la optimización del proceso productivo (Sharma et al., 2021).

Cemento Atenas, parte del Grupo Industrial Graiman, y situada en la ciudad de Cuenca, se especializa en la producción de cementos hidráulicos utilizando tecnologías de vanguardia de origen europeo. Estos cementos son utilizados en una amplia gama de construcciones debido a su alta calidad, resistencia y sostenibilidad. Todos los productos cumplen con la normativa INEN 2380, que se enfoca en el desempeño de cementos hidráulicos (Total Consultoría, 2020).

La aplicación de la automatización en los procesos industriales ha determinado el aumento del ritmo de producción. Por ello, en todos aquellos procesos en los que se hace preciso controlar de forma sistemática las características de la materia prima, del proceso en evolución, o del producto terminado, con frecuencia se recurre a un análisis químico, con técnicas que permitan seguir el ritmo de producción (Tong et al., 2023).

Los métodos clásicos cuyos procedimientos están basados NTE INEN 160:2016 buscan llevar a cabo un análisis químico completo del cemento. Mediante estos métodos se pretende determinar el porcentaje de residuo insoluble, dióxido de silicio, óxido férrico, óxido de aluminio, óxido de calcio, óxido de magnesio, trióxido de azufre, pérdidas al fuego, óxido de sodio y óxido de potasio presentes en el cemento tipo GU. NTE INEN 160:2016 plantea que: “Cualquier método de ensayo con precisión y diferencia aceptables demostradas, puede ser usado para los análisis de cementos hidráulicos” (Instituto Nacional de Normalización, 2016).

En el presente trabajo se estudia la posibilidad de usar un método analítico rápido, automático y no destructivo como es la Fluorescencia de Rayos X (XRF), para las auditorías en una empresa cementera local, mediante la comparación de los resultados obtenidos por los procedimientos dictados en NTE INEN 160:2016 y los del equipo de XRF.

Objetivos

Objetivo General

- Comparar los resultados del análisis químico del cemento marca ATENAS tipo GU, siguiendo la normativa NTE INEN 160:2016 y la técnica de Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X, para dióxido de silicio, óxido de calcio, óxido de magnesio, trióxido de azufre, óxido de hierro, óxido de aluminio, óxido de sodio, óxido de potasio, residuo insoluble y pérdidas por calcinación.

Objetivos Específicos

- Determinar el porcentaje de dióxido de silicio, óxido de calcio, óxido de magnesio, trióxido de azufre, óxido de hierro, óxido de aluminio, óxido de sodio y óxido de potasio, residuo insoluble y pérdidas por calcinación presentes en una muestra de cemento mediante los procedimientos descritos en la NTE INEN 160:2016.
- Obtener el porcentaje de dióxido de silicio, óxido de calcio, óxido de magnesio, trióxido de azufre, óxido de hierro, óxido de aluminio, óxido de sodio y óxido de potasio por Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos-X.
- Determinar diferencia entre los resultados obtenidos por cada método de análisis químico y espectroscopia de fluorescencia de rayos-X utilizando el método estadístico ANOVA.

1. Marco Teórico

1.1 Definición y Características

El cemento es un aglutinante de origen mineral compuesto por una mezcla de caliza, arcilla y yeso. Estos pueden ser clasificados en tres categorías según su contenido: portland, siderúrgicos y puzolánicos, además presenta características de endurecimiento al mezclarse con agua (fraguado hidráulico) debido a reacciones fisicoquímicas (Federación Interamericana del Cemento, 2020; Saleh & Eskander, 2020).

De acuerdo a Mascarenhas & Pires (2021), el origen del cemento se plantea alrededor del año 1200-1000 a.C., donde se empleaba la cal como material aglutinante. En el siglo XVIII, con el comienzo de la Revolución Industrial, se da lugar a la invención del cemento moderno, en el cual es posible distinguir entre cal pura e hidráulica y base de yeso. Para 1824, Joseph Aspdin denominó su creación como cemento Portland, en este se plantea la incineración de arcilla y caliza, la molienda de la mezcla y su fraguado un tiempo después de agregar agua. La producción de cemento es mejorada por Isaac Jhonson en 1845, concluyendo que a elevadas temperaturas se da la clinkerización y se crean componentes de cemento más reactivos y fuertes (Mascarenhas-Mateus & Pires, 2021).

Según la normativa americana, ASTM C219, define al cemento hidráulico como un cemento que fragua, endurece y desarrolla resistencia por reacción química con el agua a través de la formación de hidratos, tanto en el aire como bajo el agua (American Society for Testing and Materials, 2020).

A nivel nacional, la industria cementera abastece el 100% de la demanda del cemento portland que consume el país. El cemento se fabrica bajo distintas normas de calidad, como son: INEN 490 e INEN 2380, para cementos hidráulicos compuestos y cementos hidráulicos por desempeño, respectivamente (Salvatierra Espinosa et al., 2022).

1.2 Materias primas para la fabricación del cemento portland.

El cemento es elaborado a partir de materia prima como son: caliza, tiza o marga, arcilla, escoria de alto horno y mineral de hierro (Garg, 2023).

Las más comúnmente encontradas son:

- Caliza: Mayormente usado por su contenido de carbonato de calcio (CaCO_3), el cual se presenta en distintas formas cristalinas, calcita y aragonita. La piedra caliza

contiene más del 80% de CaCO_3 o MgCO_3 , como son: tiza, mármol o margas. Aproximadamente el 10% de caliza es roca sedimentaria, tienen en su composición sílice, alúmina, óxido de hierro, sulfato y fósforo (Ahmed et al., 2022; Annisa et al., 2020). El uso de roca sedimentaria en la elaboración de cemento podría reducir el impacto hacia el medio ambiente, el consumo de energía y disminuir los recursos en el proceso de fabricación (Fauzi et al., 2020).

- Arcilla: Se componen de silicatos de aluminio parcialmente hidratados. Un mineral arcilloso como el metacaolín ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), obtenido de la calcinación de arcillas caolinitas es el material cementante suplementario (*supplementary cementitious materials SCM*) más usado por su elevada reactividad. El metacaolín en presencia de agua y por su contenido de aluminio, modifica los tiempos de fraguado y aumenta las reacciones puzolánicas (Singh, 2022).
- Minerales de hierro: Los materiales ricos en hierro están disponibles en todo el mundo, ya que se los puede encontrar de forma mineral y como residuos industriales de la producción de metales como el acero. Este material es conocido por aportar color y una temperatura de procesamiento más baja al Clinker (Peys et al., 2022).

Con el objetivo de reducir las emisiones de CO_2 y reducir el contenido de Clinker, se han empleado SCM, tal como: puzolana, es un material silíceo y aluminoso, que finamente dividido, en presencia de humedad y al reaccionar con Ca(OH)_2 , presenta compuestos con propiedades cementantes; escoria de alto horno, no tienen gran participación y está disponible en lugares donde exista industria de acero (Jaskulski et al., 2020)

Existe un creciente interés en la producción de Clinker rico en hierro, en los que la ferrita desempeña un rol importante reduciendo significativamente el consumo de energía y las emisiones de CO_2 . Sin embargo un alto contenido de ferrita puede afectar las propiedades mecánicas del cemento (Koga et al., 2020).

1.3 Proceso de producción del Cemento.

Las operaciones básicas en distintas plantas cementeras en el país son similares, ya que utilizan un horno equipado con un precalentador. Cada etapa ayuda en la transformación de materia prima en Clinker (Aïtcin & Flatt, 2015). La Figura 1. muestra el proceso de producción de cemento, en donde se muestra algunas de las etapas siendo las principales la extracción y preparación de materia prima, producción de Clinker y molienda de cemento (Fennell et al., 2021).

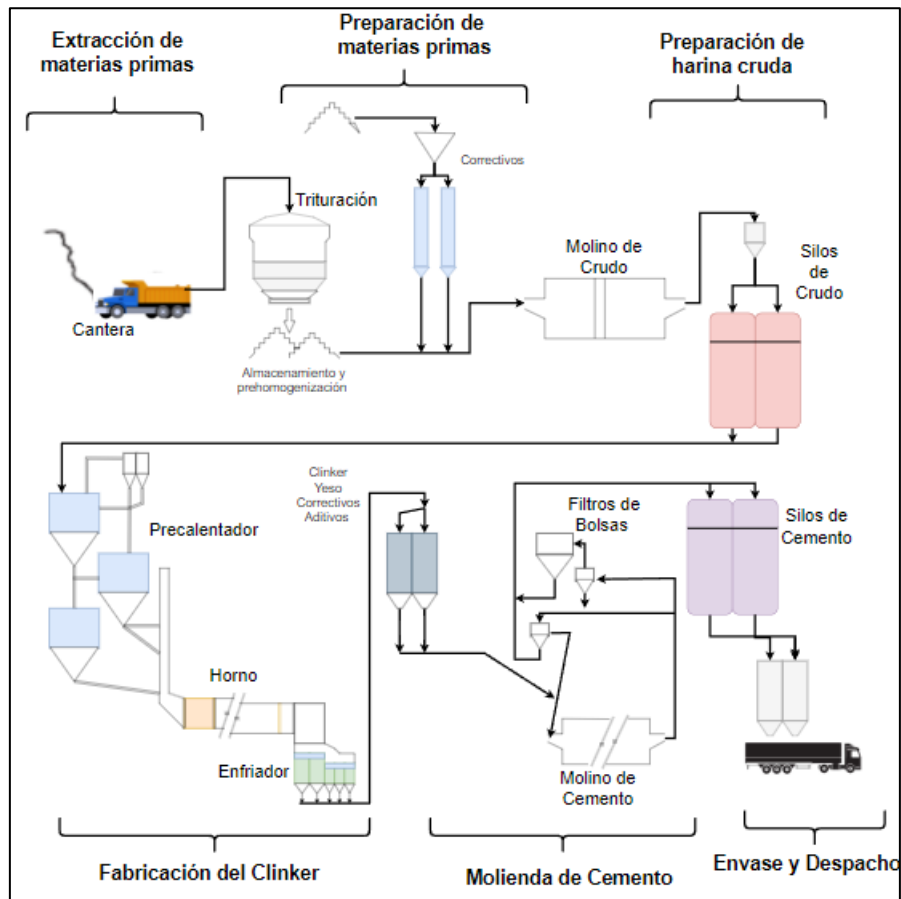


Figura 1. *Proceso productivo del cemento.*

1. Extracción de materias primas: Para la obtención de las principales materias primas: un material calcáreo y un material arcilloso, se emplea minería abierta. La explotación de canteras se da cavando y utilizando maquinaria pesada para mover tierras (Mohamad et al., 2022).
2. Preparación de materias primas: La materia prima seleccionada, la arcilla y la piedra caliza, pasa a un proceso de trituración. Con la reducción de tamaño se logra que las reacciones químicas dentro del horno se den correctamente (Liu et al., 2022).
3. Preparación de harina cruda: La harina cruda es la mezcla de materia prima triturada la cual sale del molino y se transporta a silos de homogeneización para luego ser almacenada (Ige et al., 2021). Al silo ingresan distintas capas de harina cruda con diferente composición química, al momento de su extracción se lleva a cabo un control de la harina cruda, dado que su composición química está sujeta a variaciones (Elmrabet et al., 2021).

4. Fabricación del Clinker: En el proceso de clinkerización, el crudo homogeneizado se somete temperaturas altas en hornos rotatorios. A medida que la harina cruda se mueve dentro del horno hacia la zona de clinkerización (Figura 2.), su temperatura aumenta progresivamente desde los 900 a los 1450 °C, produciendo una serie de reacciones químicas que transforman la materia prima en Clinker (Liras, 2023).

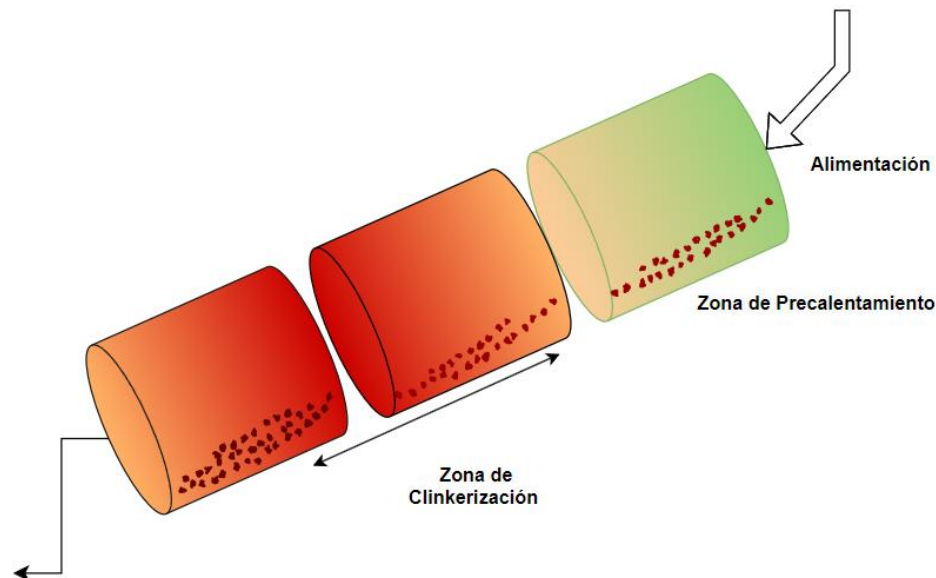


Figura 2. Esquema de la zona de clinkerización en un horno rotatorio.

5. Fabricación del cemento: El Clinker es llevado hacia un molino donde se mezcla y pulveriza con otras materias primas como yeso, piedra caliza y correctores dando como producto terminado el cemento. (Sahoo et al., 2022).
6. Envase y despacho: El cemento pasa a silos de almacenamiento, para luego ser transportado a las envasadoras semiautomáticas donde despacha en sacos de 50 kilogramos o a granel (Chatterjee, 2021).

1.4 Tipos de Cemento.

A lo largo del tiempo y con el aumento de la población, el cemento ha experimentado cambios en su composición y características técnicas (Uddin et al., 2023). La Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (*American Society for Testing and Materials ASTM*), ha desarrollado las normas técnicas sobre el uso y desempeño del cemento, logrando estandarizar las composiciones y proceso de pruebas de desempeño en su fabricación (American Society for Testing and Materials, 2020).

La Normativa Técnica Ecuatoriana INEN emplea ASTM para la homologación de algunos datos. ASTM C150, presenta los ingredientes que debe contener el cemento cubierto por esta especificación: Clinker de cemento portland; agua o sulfato de calcio, o ambos; caliza; procesamiento de adiciones; y adición incluso de aire para cemento portland con incorporador de aire (American Society for Testing and Materials, 2022). Dicha normativa clasifica en diez tipos el cemento Portland, de igual forma la normativa nacional, estos se pueden apreciar en la Tabla 1:

Tabla 1. *Tipos de cemento Portland (Instituto Nacional de Normalización, 2012).*

Tipo	Descripción
I	Uso general, cuando no se requieren las propiedades especiales específicas para otro tipo.
IA	Cemento con incorporador de aire para los mismos usos del Tipo I.
II	Uso general, cuando se desea una resistencia moderada a los sulfatos.
IIA	Cemento con incorporador de aire, mismos usos del Tipo II.
II(MH)	Uso general, cuando se desea un calor de hidratación moderado y una resistencia moderada a los sulfatos
II(MH)A	Cemento con incorporador de aire, mismos usos del Tipo II(MH).
III	Cuando se requiere alta resistencia inicial.
IIIA	Cemento con incorporador de aire, mismos usos del Tipo III.
IV	Para un bajo calor de hidratación.
V	Para alta resistencia a los sulfatos.

ASTM C1157 (NTE INEN 2380), presenta una clasificación de cementos basado en los atributos del cemento hidráulico relacionados con el desempeño del hormigón, incluyendo el desarrollo de resistencia, resistencia a los sulfatos, calor de hidratación y resistencia a la reactividad álcali-sílice (American Society for Testing and Materials, 2020).

- Tipo GU: Para construcción en general. Se lo debe utilizar cuando no se requieren uno o más de los tipos especiales.
- Tipo HE: Alta resistencia inicial.
- Tipo MS: Moderada resistencia a los sulfatos.
- Tipo HS: Alta resistencia a los sulfatos.
- Tipo MH: Moderado calor de hidratación.

- Tipo LH: Bajo calor de hidratación.

1.5 Composición química del cemento.

El cemento Portland de cada uno de los tipos mencionados anteriormente debe tener los siguientes compuestos: óxido de aluminio, óxido férrico, óxido de magnesio, trióxido de azufre, silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico y aluminoferrito tetracálcico (Shahi et al., 2022).

En la producción de cemento Portland se utilizan rocas que contienen carbonato de calcio y arcillas que contienen óxido de silicio, óxido de aluminio y óxido de hierro. En la composición química del cemento los óxidos más importantes son: Óxido de Calcio (CaO), óxido de aluminio (Al_2O_3), Dióxido de Silicio (SiO_2), Óxido de Hierro (Fe_2O_3), Óxido de Magnesio (MgO) y Óxido de Sodio (Na_2O). Normalmente, la cantidad resultante de estos óxidos es del 95 al 97% (Ogli, 2023).

1.5.1 Clinker

El cemento portland está compuesto principalmente por Clinker que contiene cuatro formas mineralógicas principales: alita, belita, celita y felita, cuyas composiciones son, respectivamente: silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico y aluminoferrita tetracálcico (Claverie et al., 2022)

- Silicato tricálcico (3CaOSiO_2 , abreviado como C_3S): fase principal 'Alita' le confiere su resistencia inicial e influye directamente en el calor de hidratación. Es el compuesto más importante del cemento Portland ya que representa alrededor del 50-70% de peso del Clinker (Claverie et al., 2022).
- Silicato dicálcico (2CaOSiO_2 , abreviado como C_2S): La reactividad hidráulica de la belita depende en gran medida de los parámetros de síntesis del Clinker, como: el procedimiento de cocción, las condiciones de enfriamiento y el contenido y tipo de mineralizador. La misma tiene cinco polimorfos que son estables termodinámicamente en rangos de temperatura diferentes e igual comportamiento cuando reaccionan con agua, además representa el 15 -30% de peso del Clinker (Sabbah & Zhutovsky, 2022; Zhao et al., 2021).
- Aluminato tricálcico ($3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$, abreviado como C_3A): Un tipo de mineral de resistencia temprana con una hidratación rápida y alta liberación de calor, el alto contenido de este en el cemento causará una temperatura más alta en el concreto interno que en la temperatura externa, provoca un agrietamiento, su composición en peso está en 5-10% (Luan et al., 2022).

- Ferrito aluminato Tetracálcico ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, abreviado como C_4AF): la fase 'Felita' influye en la velocidad de hidratación y secundariamente en el calor de hidratación. Dentro del horno juega un papel muy importante en el proceso de clinkerización, ya que forma una fase líquida y promueve la reacción química. Representa el 5-15% del peso del Clinker (Zhao et al., 2021). Reduce la temperatura de sinterización y favorece la formación de escoria y la reducción de las emisiones de carbono. Pero, un contenido alto de ferrito aluminato tetracálcico dificultará la molienda del Clinker y aumenta el consumo de energía (Antunes et al., 2022).

1.5.2 Óxidos en el cemento Portland.

Las cantidades adecuadas de los distintos tipos de óxidos varían de un cemento a otro. La Tabla 2. presenta los límites aproximados de los diferentes óxidos en porcentaje de masa.

Tabla 2. Composición química del cemento Portland (Abdiramanova, 2023, Pizoñ et al., 2022,)

Óxidos	% en masa
Residuos Insolubles	0,1 - 1,4
Óxido de calcio	60 – 69
Dióxido de silicio	18 – 24
Óxido de aluminio	4 – 8
Óxido de hierro	2 – 4
Óxido de magnesio	trazas – 5
Óxido de sodio y potasio	0,1 – 2
Trióxido de azufre	0.3 - 2.7
Pérdidas por calcinación	0.1 - 0.5

En base a la normativa ASTM C150 (NTE INEN 152), recomienda un contenido aproximado de la presencia de ciertos óxidos para cementos Tipo I, presentados en la tabla 3.

Tabla 3. Límites expuestos en ASTM C 150 (American Society for Testing and Materials, 2022).

Óxidos	Límites del % de masa especificados por ASTM
SiO ₂	A
Al ₂ O ₃	6.0 máx.
Fe ₂ O ₃	6.0 máx.
CaO	A
MgO	6.0 máx.
SO ₃	3.0 máx.
Pérdida por ignición	3.0 máx.
Na ₂ O	A
K ₂ O	A
Residuos Insolubles	0.75 máx.
^A No Aplica	

1.5.2.1 Óxido de calcio (CaO)

Conocido como cal, cal viva y cal apagada debido al producto formado por su reacción con agua, Ca (OH)₂. Para obtener cemento de alta calidad, el CaO no debe encontrarse en estado libre. La cantidad de CaO libre en el Clinker superior al 1 %, provocará un cambio desigual en el volumen de cemento. Durante la combustión a alta temperatura, el exceso de cal se quema en gran medida. Un aumento en la cantidad de CaO (en su combinación con óxidos ácidos) aumenta la resistencia y acelera el proceso de endurecimiento del cemento, pero disminuye la resistencia al agua (Ogli, 2023).

1.5.2.2 Dióxido de silicio (SiO₂)

La sílice es uno de los constituyentes más importantes del Clinker, junto con el óxido de aluminio y el óxido de hierro, asegura la combinación del óxido de calcio y la formación de compuestos con propiedades de endurecimiento hidráulico en el cemento Portland. A mayor cantidad de sílice en el cemento, el proceso de retención se ralentiza y la velocidad del proceso de endurecimiento es más lenta en los primeros periodos. En los siguientes periodos, cuando la consistencia aumenta lo suficiente, también aumenta su resistencia al agua y aguas sulfatadas (Kakasor Ismael Jaf et al., 2023).

1.5.2.3 Óxido de aluminio (Al_2O_3)

Al existir una gran cantidad de alúmina, el cemento Portland fragua y endurece mucho más rápido en los períodos iniciales, y en periodos posteriores la resistencia del cemento se ralentiza, los cementos se vuelven resistentes al agua, a los sulfatos y al frío (Wang et al., 2021)

1.5.2.4 Óxido de hierro (Fe_2O_3)

Los cementos ricos en óxido de hierro son de fraguado lento, de endurecimiento prolongado y resistentes a los sulfatos, incluso cuando el contenido de arcilla o sílice es bajo. El uso de óxidos metálicos como el Fe_2O_3 , permite modificar el color en el hormigón o mortero. Un contenido superior al 4%, afecta los cambios de color y su resistencia (Sum et al., 2021).

1.5.2.5 Óxido de magnesio (MgO)

También llamado magnesia, procede del carbonato de magnesio que puede estar mezclado con las materias primas del crudo, sobre todo con la caliza. La cantidad precisa de MgO (menor 5%) mejora la reactividad del crudo, promoviendo así la formación de escoria, mejorando el color de la escoria, el rendimiento, y reduciendo la energía gastada en la molienda (Song et al., 2021).

1.5.2.6 Trióxido de azufre (SO_3)

El contenido de azufre en el Clinker puede proceder de los combustibles usados para producir la llama en el horno, para el proceso de clinkerización, transformándose en trióxido de azufre. Este óxido influye en la química y cristalografía del Clinker, por ello, es preferible incorporar el azufre en la fase de belita, ya que su alto contenido puede suprimir la formación de alita. La reacción entre el álcali de la materia prima y el azufre forma sulfato alcalino atrapado en el Clinker, una reducida cantidad de sulfato de calcio aporta un endurecimiento rápido (Schade & Middendorf, 2021).

1.5.2.7 Óxido de sodio (Na_2O) y potasio (K_2O)

Estos compuestos alcalinos pueden reaccionar con agregados que contienen una forma reactiva de sílice, para dar un gel que es capaz de absorber agua e hincharse, generando así una presión que puede agrietar el hormigón y afectar la rapidez con la que el cemento adquiere resistencia (Kovalchuk & Zozulynets, 2021).

1.5.2.8 Óxido de titanio (TiO₂)

El dióxido de titanio es un excelente material fotocatalítico que imparte funcionalidades biocidas, de autolimpieza y de reducción de la contaminación cuando se agrega a materiales a base de cemento. La presencia de TiO₂ influye en el proceso de fraguado del cemento (Diamantopoulos et al., 2020).

1.5.3 Residuos Insolubles.

Es un material no cementante que afecta las propiedades del cemento, considerado como un material inactivo (Kumar Mishra et al., 2020). Está relacionado en gran parte con la cantidad de cenizas volantes ya que a mayor la presencia de estas indica mayor contenido de residuo insoluble y se puede encontrar en el cemento mediante un tratamiento con ácido clorhídrico e hidróxido de sodio (Abdalla & Salih, 2022).

1.5.4 Pérdidas por Calcinación.

Es la cantidad de peso que pierda una muestra al ser sometida a temperaturas aproximadas de 1000 °C. Este procedimiento, indica el porcentaje de pérdidas del cemento cuando este es sometido a calentamiento y corresponde a los gases liberados por volatilización o evaporación durante este proceso (Rumiyanti et al., 2020).

1.6 Análisis químico del Cemento

El Servicio Ecuatoriano de Normalización (INEN) elabora las Normas Técnicas Ecuatorianas (NTE) aplicadas a la industria cementera, homologando datos de las normativas americanas ASTM, las cuales favorecen el cumplimiento de estándares de calidad y desempeño que mejoran el proceso productivo y el producto.

ASTM C114 (Métodos de ensayo para el análisis químico de cemento hidráulico), equivalente a la normativa nacional NTE INEN 160, sugieren diferentes métodos para el análisis químico de cementos hidráulicos. Dicha normativa presenta métodos de prueba de referencia y alternativos. Los de referencia, son métodos de prueba químicos clásicos que proporcionan un esquema básico de análisis razonablemente bien integrado para cementos hidráulicos y sirven para análisis de referencia en aquellos casos en los que se cuestiona la conformidad con los requisitos de especificación química. Los ensayos químicos alternativos, permiten la determinación individual de determinados componentes y pueden ser usados solos o alternativamente con los métodos de referencia además de ser opcionales.

El análisis químico presenta dos puntos de vista: cualitativo y cuantitativo. El análisis cualitativo permite identificar los elementos o compuestos que existen en la muestra. El análisis cuantitativo proporciona las cantidades relativas de estos elementos (Tissue, 2023).

Los métodos clásicos utilizan las diferentes propiedades tanto físicas como químicas del analito de interés. Emplea diferentes procedimientos para lograr la separación de los elementos de interés (analitos). Estos métodos son únicos para cada especie de interés ya que debe existir una reproductibilidad entre la propiedad o magnitud que se mide y la cantidad a determinar del analito (Skoog et al., 2020).

Los métodos instrumentales consideran las propiedades físicas y químicas que pueden ser empleadas para un análisis cualitativo o cuantitativo. Estos métodos se basan en interacciones materia - energía. Se caracterizan por su sensibilidad, ya que, permiten el análisis de componentes minoritarios (trazas) que contenga la muestra; y posee mayor selectividad, reduciendo la interferencia de otras especies químicas (Harvey, 2022).

Entre los métodos más usados se tiene (Rouessac & Rouessac, 2022):

- Métodos Espectrómetros:
 - Espectrometría de absorción ultravioleta visible UV
 - Espectrometría de absorción en el infrarrojo cercano y medio IR
 - Espectrometría de Fluorescencia y quimioluminiscencia
 - Espectrometría de Fluorescencia de rayos X
 - Espectrometría de absorción atómica y de emisión atómica de llama
 - Espectroscopia de resonancia magnética nuclear
- Métodos de separación: tales como cromatografía y electroforesis.

1.6.1 Gravimetría

Es un método no cualitativo, permite determinar la cantidad total del analito en la muestra, eliminando los elementos que interfieren. Se basa en mediciones de masas con una balanza analítica: un instrumento que produce datos muy exactos y precisos (Skoog et al., 2020). Métodos de gravimetría se clasifican en:

- Métodos de volatilización: se realiza una descomposición térmica o química de la muestra y se mide el cambio generado en su masa. (Qureshi et al., 2020).

- Métodos de precipitación: el elemento a analizar se separa del resto de elementos presentes en la muestra, formando un compuesto insoluble al agregar un reactivo precipitante (Patzschke et al., 2021).

1.6.2 Volumetría

Se basan en la determinación de la cantidad de un reactivo de concentración conocida para que reaccione totalmente con el analito. Este reactivo, puede ser una disolución estándar (valorante) de un compuesto químico o una corriente eléctrica de magnitud conocida. La titulación se produce adicionando lentamente el valorante desde una bureta hacia una disolución que contiene al elemento de interés; se continúa el proceso hasta que la reacción entre los dos se haya completado (Clark et al., 2022). Las titulaciones volumétricas se clasifican de acuerdo a las reacciones químicas:

- Reacción de neutralización (Ácido-Base): Emplea titulantes ácidos y básicos. El punto final de la titulación se identifica por el cambio de color, rojo en soluciones ácidas con indicador naranja de metilo y azul en soluciones básicas con indicador fenolftaleína (Alkan, 2021).
- Reacción de formación de Complejo (Complexométricas): El complejo es un compuesto formado por la unión de un metal iónico (acepta un par de electrones por cada orbital libre) con un ligando (molécula capaz dona un par de electrones). Al final de la titulación, se observa el cambio de color que genera el ligando en exceso (primera gota) al formar un complejo secundario con el ion metálico (Pickering, 2021).
- Reacción de oxido-reducción (Redox): Un agente reductor es un donador de electrones y un agente oxidante acepta los electrones (Skoog et al., 2020).

1.6.3 Espectroscopía de fluorescencia de rayos-X

La fluorescencia de rayos-X surge cuando se irradia a un material con una fuente emisora de partículas de alta energía, por lo que se observa una fotoluminiscencia en la región de los rayos X producida por los átomos ionizados; esto surge por la transición de los electrones de la capa interna del átomo a un nivel electrónico superior (Bilo et al., 2023).

El análisis de fluorescencia de rayos X (XRF), es un método instrumental no destructivo, que brinda un análisis cualitativo y cuantitativo de elementos químicos. Los espectrómetros de XRF constan de una fuente de radiación de excitación, un detector de radiación para identificar la radiación estimulada de la muestra y una visualización de la salida espectral (Rouessac & Rouessac, 2022).

Se basa en la medición de las intensidades de sus líneas espectrales de rayos X emitidas por excitación secundaria. El haz primario tomado de un tubo de rayos X (molibdeno o wolframio), excita los electrones internos del analito en la muestra para que emita líneas espectrales secundarias que tienen longitudes de onda características de ese elemento e intensidades relacionadas con su concentración. Los átomos excitados expulsan un electrón de la capa interna como fotoelectrón (Figura 3), por lo tanto, un electrón de la capa externa desciende llenando el vacío y emite energía, esta es igual a la diferencia de energía entre los niveles de la capa externa del colimador, tiene un límite de detección superior, alta precisión y exactitud para determinar la mayor concentración de elementos (Thomas, 2020).

Cada elemento posee una energía de transición específica, la longitud de onda de la radiación emitida permite identificar los elementos presentes y la intensidad de la emisión ayuda a conocer la cantidad presente (Rouessac & Rouessac, 2022). Al detectar y analizar estos rayos X emitidos, XRF proporciona información sobre la composición de muestra determinando elementos principales y trazas (Bilo et al., 2023).

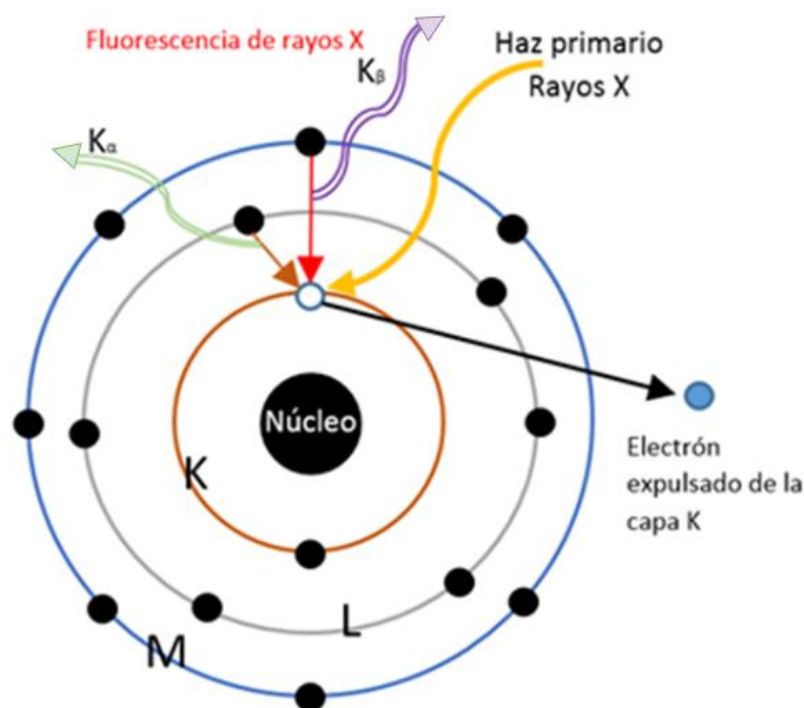


Figura 3. Principio de la Fluorescencia de rayos X.

En la instrumentación de XRF, para separar e identificar estas energías K_α y K_β se emplea dos técnicas:

- Longitud de onda dispersiva (WDXRF): Este presenta un cristal analizador (LiF) que selecciona la energía de los fotones de rayos X como se observa en la figura 4,

proveniente de la superficie de la muestra, en longitudes de onda relacionadas con el elemento de interés. Emplea la ley de Bragg, para ubicar el ángulo en el que se encuentran los rayos X característicos (Haschke et al., 2021). Posee un sistema de alta resolución que se logra a través del colimador, tiene un límite de detección superior, alta precisión y exactitud para determinar la mayor concentración de elementos (Thomas, 2020).

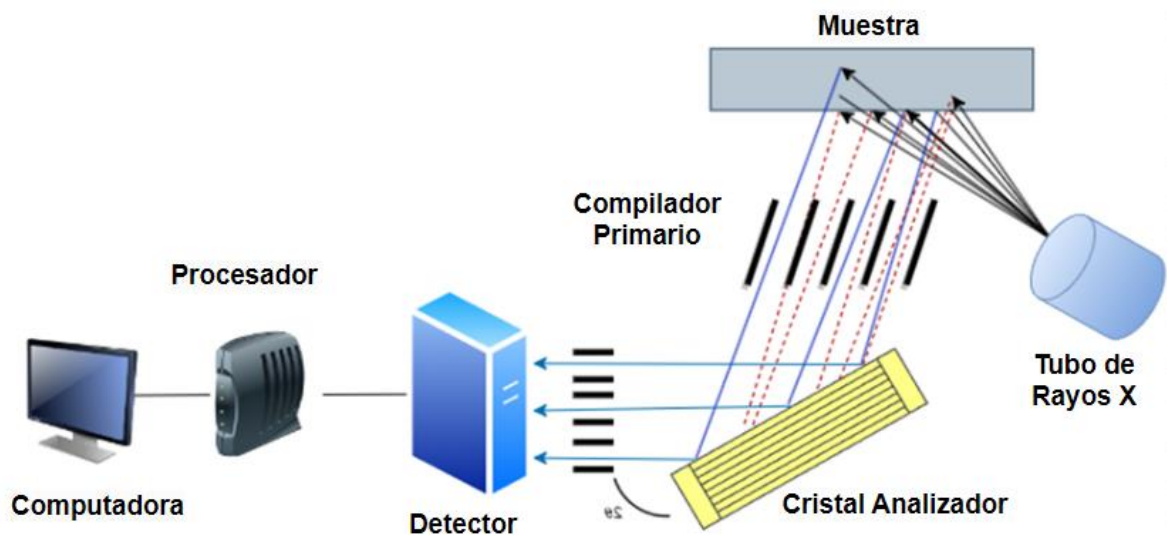


Figura 4. Fluorescencia de rayos X dispersiva de Longitud de onda (WDXRF).

- Energía dispersiva (EDXRF): Emplea un detector de energía dispersiva, que produce una distribución continua de pulsos de salida proporcionales a la energía del fotón. El detector posee varios canales, permitiendo una mejor resolución, que mide de forma simultánea el espectro que sale de la muestra (Figura 5.) (Marguí et al., 2022).

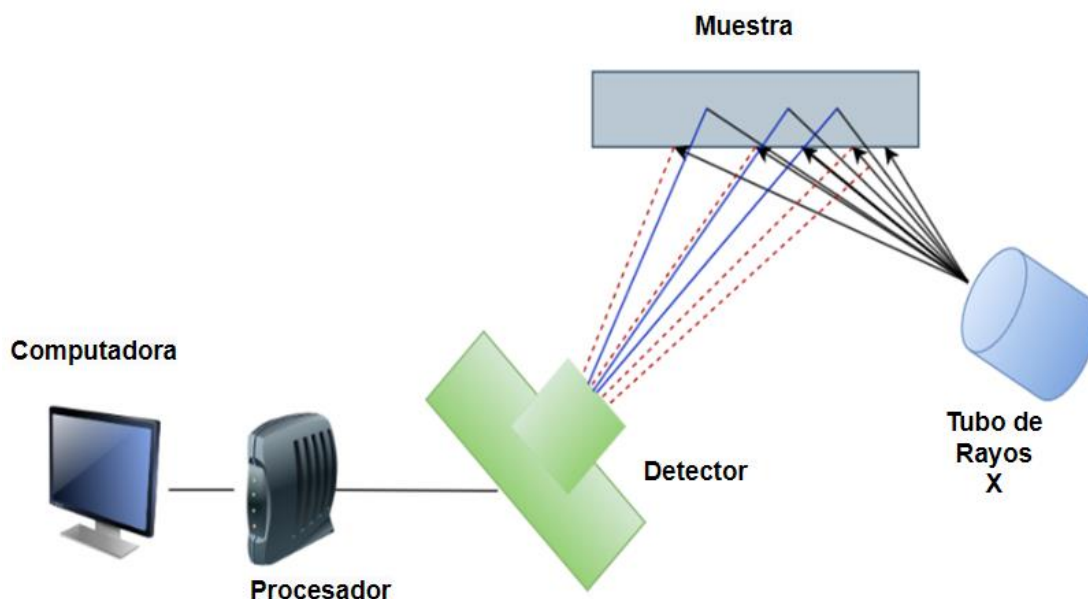


Figura 5. Fluorescencia de rayos X dispersiva de energía (EDXRF)

XRF se puede utilizar para analizar composiciones de elementos líquidos, polvos y materiales sólidos, permite un análisis directo con una mínima preparación de las muestras. Las mediciones se pueden realizar utilizando diferentes condiciones ambientales, como aire, nitrógeno, helio o vacío. Las muestras líquidas y en polvo generalmente son analizadas en atmosfera de helio (Wulandari et al., 2022).

Respecto al desempeño analítico del espectrómetro de XRF, se menciona que (Haschke et al., 2021):

- Es posible la obtención de una alta precisión, ya que el error para muestras homogéneas está entre 0.3 - 0.5 % en peso.
- Su exactitud puede verse afectada por el estándar de preparación de la muestra, la selección de las condiciones y secuencia de medición. Además, una elevada exactitud es posible a partir de mediciones comparativas entre muestras de composición conocida, como son: las calibraciones con materiales de referencia o sustancias puras.

1.7 Análisis Estadístico de los resultados.

La estadística se define como un conjunto de métodos, normas, reglas y principios que permiten observar, agrupar, describir, cuantificar y analizar el comportamiento de un grupo. Describe el hecho, deduce y evalúa conclusiones sobre una población en base a los resultados que se obtienen de una muestra (Tissue, 2023). La estadística posee dos ramas:

1.7.1 Medidas de Tendencia Central.

Permiten la identificación de un valor en torno al cual un conjunto de datos está centrado.

Media aritmética ($\bar{x}$): consiste en sumar todos los valores medidos y dividir la suma entre el total de observaciones, n . Es muy empleada en muestras grandes y que presenta una distribución normal (Ciro Martínez, 2019).

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n} \quad (1)$$

1.7.2 Medidas de Dispersión

Medidas empleadas para determinar el grado de variabilidad de los datos con respecto a un promedio de algún valor central.

Varianza (v): es el índice de variabilidad en una distribución cualquiera. Si todos los valores son iguales, la varianza es cero. A medida que los valores de los datos se alejan de la media, la variabilidad aumenta (Gupta & Kapoor, 2020).

$$v = \frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n} \quad (2)$$

Desviación estándar (σ): Raíz cuadrada de la varianza o la raíz cuadrada de las desviaciones respecto a la media (McDonald, 2021)

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n}} \quad (3)$$

Coeficiente de variación (CV): es la medida relativa de variabilidad que indica el tamaño de una desviación estándar con su media. Un CV inferior al 10% se considera muy bueno y superior al 30% no es aceptable, es decir la media no es representativa (Hussein Al-Marshadi et al., 2021).

$$CV = \frac{\bar{x}}{\sigma} \quad (4)$$

Incertidumbre (u): es el desconocimiento sobre las mediciones, parámetros y observaciones (Hussein Al-Marshadi et al., 2021).

$$u = 2 \cdot \sigma \quad (5)$$

1.7.3 Prueba de hipótesis

Es una forma sistemática de comparar ideas sobre una población, a partir de datos obtenidos de una muestra (Porwal & Raftery, 2022).

- Hipótesis nula (H_0): supone que en la población en general no existen cambios o diferencias (Rotondi et al., 2022).
- Hipótesis alternativa (H_1): contradice la hipótesis nula, afirmando que el valor real de un factor poblacional es menor, mayor o no igual al valor fijado en la hipótesis nula (Rotondi et al., 2022).

Para aceptar o rechazar una prueba de hipótesis se debe evaluar, lo siguiente:

- Nivel de significancia (α): refleja la compatibilidad permitiendo tomar una decisión respecto al valor establecido en una hipótesis nula (Rotondi et al., 2022). Es decir, mide el error cometido cuando se acepta la H_1 y rechaza la H_0 siendo ésta verdadera, o también conocido como error “Tipo I”. Los valores para aceptación o rechazo establecidos son del 1%, 5% y 10%, de acuerdo al tipo de investigación. Los errores de “Tipo II”, ocurren si se acepta la H_0 y se rechaza la H_1 cuando esta es correcta (Di Leo & Sardanelli, 2020).
- Valor de probabilidad (p): es una probabilidad con valores entre 0 y 1. Cuando p es menor que 0.05, se rechaza la hipótesis nula y se alcanza la significancia. Cuando p es mayor que 0.05, se acepta la hipótesis nula y no se alcanza la significancia (Dul et al., 2020).

1.7.4 Análisis de varianza (ANOVA)

El análisis de varianza consiste en comprar los datos experimentales, y determinar la cercanía que existen entre los mismos, buscando la repetitividad de los datos. El método ANOVA se apoya en el uso de sumas de cuadrados de la desviación de las observaciones de las respectivas medias. Los resultados del método ANOVA, se emplean en una prueba de hipótesis F, para generar datos adicionales que se alineen con los modelos de regresión propuestos. Se evalúa el tamaño relativo de la varianza entre las medias de los grupos (varianza entre grupos) en comparación con la varianza promedio dentro de los grupos (varianza dentro del grupo) (Gutiérrez et al., 2023).

$$F = \frac{\text{varianza entre grupos}}{\text{varianza dentro de los grupos}} \quad (6)$$

2. Metodología

El desarrollo experimental fue llevado a cabo en el laboratorio de calidad de la empresa cementera. Para la determinación de los óxidos básicos del cemento portland tipo GU, como son: óxido de calcio, silicio, magnesio, azufre, hierro, aluminio, sodio, potasio, pérdidas por calcinación y residuos insolubles, se basó en los métodos clásicos proporcionados por la normativa nacional NTE INEN 160:2016, además de emplear procedimientos internos de laboratorio.

2.1 Muestreo

Se obtiene una muestra de un kilogramo de cemento marca Atenas tipo GU. Se realiza la homogeneización y cuarteo de la muestra tomando una fracción del mismo. Antes de comenzar con los ensayos de laboratorio, el material pasa por el tamiz malla #100, con el fin de evitar la presencia de partículas gruesas.

2.2 Materiales, Reactivos y Equipos

El material, reactivos y equipos empleados en la determinación de residuos insolubles, pérdidas por calcinación, dióxido de silicio, óxido de calcio, óxido de magnesio, trióxido de azufre, óxido de hierro, óxido de aluminio, óxido de sodio y potasio, se detallan a continuación.

Tabla 4. *Materiales.*

Materiales	
Balones de aforo	Pipetas graduadas
Buretas	Pipetas volumétricas
Crisoles de platino	Pisetas
Cuentagotas	Probetas
Desecador	Soporte para embudos
Embudos de vidrio	Soporte universal
Espátula metálica	Tamiz malla #100
Lunas de reloj	Varillas
Mortero de porcelana	Peras de succión
Papel filtro (Textura media, fina y gruesa)	Pinzas para crisol

Tabla 5. *Reactivos.*

Reactivos	Concentración
Ácido clorhídrico (m. esp. 1,19)	50% v-v; 33% v-v; 25% v-v; 1% v-v
Ácido fluorhídrico	48% v-v
Ácido sulfúrico	50% v-v
Agua destilada	
Carbonato de sodio	Puro
Cloruro de bario	100 g/L
Fosfato dibásico de amonio	100 g/L
Hidróxido de amonio	50% v-v; 4.76% v-v; 20% v-v; 25% v-v
Hidróxido de sodio	10 g/L
Indicador rojo de metilo	2 g/L etanol
Nitrato de amonio	20 g/L
Oxalato de amonio	50 g/L

Tabla 6. *Equipos.*

Equipos	
Balanza analítica	Estufa de secado
Prensa hidráulica	Mufla
Espectrómetro de fluorescencia de rayos X	Plancha de calentamiento

2.3 Procedimiento

Los análisis químicos de la muestra de cemento tipo GU marca Atenas, se llevaron a cabo en diferentes días (los ensayos se repiten cada siete días) con su respectivo blanco para realizar la corrección de resultados. Se emplean métodos gravimétricos y volumétricos para la determinación de óxido de calcio, magnesio, silicio, aluminio, hierro, azufre.

En la figura 6 se muestra el orden con que se realizaron los ensayos.

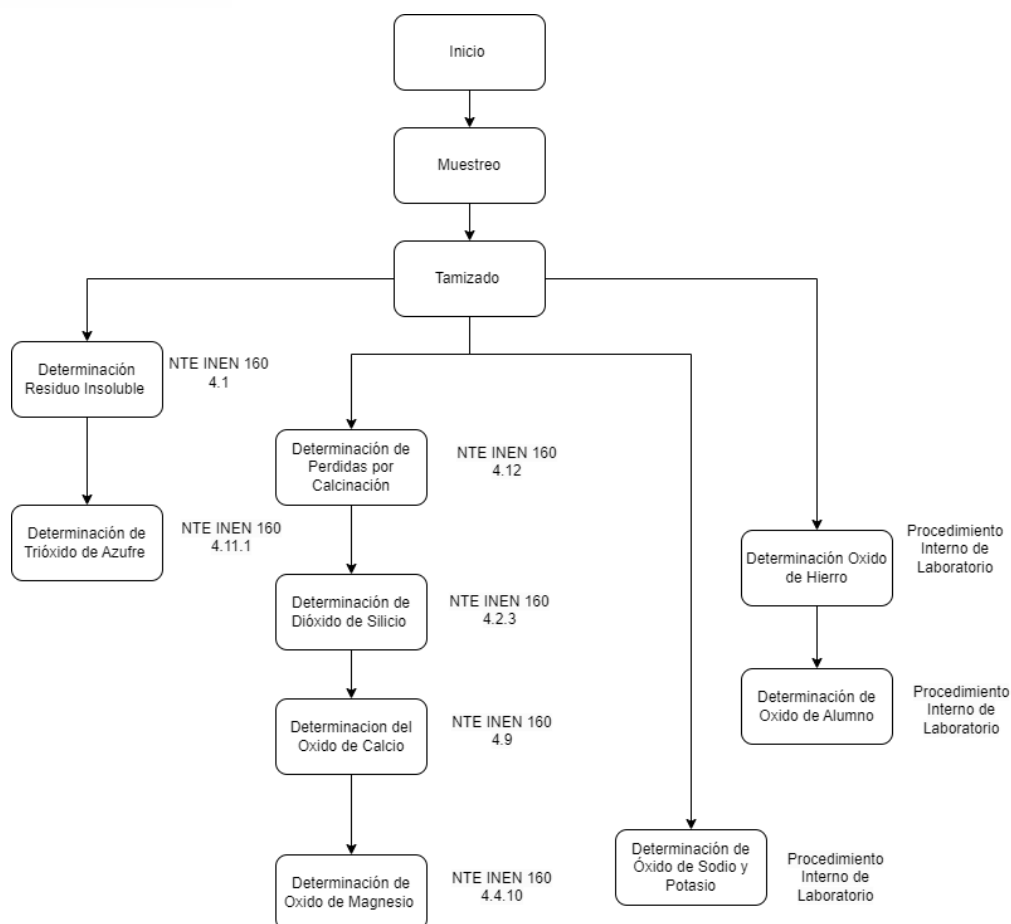


Figura 6. Diagrama de flujo para determinación de los óxidos.

2.3.1 Determinación de residuos insolubles

- Pesar 1 g de muestra y adicionar 25 mL de agua destilada.
- Dispersar el cemento en el agua y agitar la muestra.
- Adicionar 5 mL de HCl y disgregar la muestra con una varilla hasta una descomposición completa del cemento.
- Diluir la solución a 50 mL con agua caliente (90°C), calentar la muestra hasta ebullición.
- Digerir la mezcla durante 15 minutos a 90 °C.
- Filtrar la solución empleando papel filtro (textura media), recoger el filtrado en vasos de precipitación.
- Lavar el papel y el filtrado con agua caliente.
- Reservar el filtrado para la determinación de *trióxido de azufre*.
- Transferir el papel filtro y su contenido al vaso original, añadir 100 ml de solución caliente NaOH (10 g/L).
- Digerir durante 15 minutos a 90 °C, mezclando y macerando el papel filtro.

- Añadir 2 a 3 gotas de rojo de metilo y acidificar con HCl, añadir en exceso 4 a 5 gotas de HCl.
- Filtrar en papel filtro (textura media) y lavar el residuo 14 veces con solución caliente de NH_4NO_3 (20 g/L).
- Calcinar el residuo en un crisol de platino previamente pesado a 950 °C.
- Enfriar en un desecador y pesar.
- Blanco: repetir el procedimiento.

Cálculos:

$$\%RI = \frac{m_1 - m_2}{m_3} \cdot 100 \quad (7)$$

Donde:

m_1 = peso del crisol más muestra calcinada.

m_2 = peso del crisol vacío.

m_3 = peso de la muestra.

2.3.2 Determinación de perdidas por calcinación

- Pesar 1 g de muestra y colocar en un crisol de platino previamente pesado.
- Calcinar el crisol durante 1 hora a 1000 °C.
- Enfriar en un desecador y pesar.

Cálculos:

$$\%PC = \frac{m_3(m_1 - m_2)}{m_3} \cdot 100 \quad (8)$$

Donde:

m_1 = peso del crisol más muestra calcinada.

m_2 = peso del crisol vacío.

m_3 = peso de la muestra.

2.3.3 Determinación de dióxido de silicio

Dióxido de silicio en cementos con residuo insolubles mayor a 1%

- Pesar W g de muestra calcinada, calculada mediante:

$$W = \frac{(0.5 \cdot (100 - PC))}{100} \quad (9)$$

Donde:

W = masa de muestra calcinada, g.

PC = pérdida por calcinación, %.

- Mezclar 5 g de Na_2CO_3 con la muestra calcinada y moler en un mortero.
- Colocar una fina capa de Na_2CO_3 en un crisol de platino, añadir la mezcla cemento- Na_2CO_3 y cubrir con una fina capa de Na_2CO_3 .
- Calcinar por 1 hora a 1050 °C.
- Retirar con pinzas el crisol de la mufla y rotarlo para que el contenido fundido solidifique en una capa fina en el interior del crisol.
- Llenar $\frac{1}{3}$ de un vaso de precipitación de 250 mL con agua y colocar el crisol en el interior.
- Enjuagar el crisol con HCl (25% v-v) en el vaso de precipitados.
- Añadir 10 mL de HCl (m. esp. 1,19) lentamente.
- Remover con una varilla el contenido del crisol durante 30 minutos.
- Añadir 10 mL de HCl (m. esp. 1,19) y remover hasta que se desintegre por completo las partículas granuladas. Enjuagar el crisol con HCl (25% v-v).
- Evapora la solución hasta sequedad al baño maría.
- Añadir 10 mL de HCl (m. esp. 1,19), esperar 2 minutos y añadir 10 mL de agua destilada.
- Digerir durante 10 minutos a baño maría.
- Diluir la solución con igual volumen de agua caliente.
- Filtrar en papel filtro (textura media) y lavar con HCl caliente (1% v-v) y luego agua caliente.
- Reservar el residuo.
- Evaporar por segunda vez el filtrado hasta sequedad
- Calentar en una estufa de secado a 105 °C por 1 hora.
- Enfriar, añadir 15 mL de HCl (50% v-v) y digerir a baño maría por 10 minutos.
- Diluir con 15 mL de agua destilada, filtrar en papel filtro (textura media) y lavar con agua destilada caliente.
- Reservar el filtrado para la determinación de *óxido de calcio*.
- Transferir el papel filtro y el residuo a un crisol previamente pesado.
- Calcinar a 1100 °C durante 1 hora.
- Enfriar en un desecador y pesar.

- En el crisol, añadir dos gotas de H_2SO_4 (50% v-v) y 10 mL de HF, evaporar sobre una plancha de calentamiento hasta desecar.
- Calentar a 1100 °C durante 5 minutos, hasta peso constante.
- Enfriar y pesar
- Blanco: repetir el procedimiento.

Cálculos:

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{m_1 - m_2}{W} \cdot 100 \quad (10)$$

Donde:

m_1 = peso del crisol más muestra calcinada.

m_2 = peso del crisol vacío.

W = peso de la muestra.

2.3.4 Determinación de trióxido de azufre

Es posible emplear el filtrado ácido obtenido en la determinación del residuo insoluble (2.3.1).

- Diluir el filtrado a 250 mL y calentar hasta ebullición.
- Añadir gota a gota 10 mL de BaCl_2 (100 g/l) caliente y continuar la ebullición hasta que el precipitado esté bien formado.
- Digerir la solución a 90 °C por 12 a 24 horas.
- Cuidar que el volumen de solución se mantenga entre 225 mL y 260 mL y añadir agua para este propósito.
- Filtrar a través de papel filtro (tamaño del poro fino), lavar el precipitado con agua caliente.
- Colocar el papel con su contenido en un crisol de platino pesado previamente.
- Calcinar a 900 °C, enfriar en el desecador y pesar.
- Blanco: repetir el procedimiento.

Cálculos:

$$\% \text{SO}_3 = (m_1 - m_2) \cdot 34.3 \quad (11)$$

Donde:

m_1 = peso del crisol más muestra calcinada.

m_2 = peso del crisol vacío.

2.3.5 Determinación de óxido de calcio

Precipitación de los compuestos del grupo del hidróxido de amonio.

- Añadir 15 mL de HCl al filtrado obtenido de la determinación de dióxido de silicio, con un volumen aproximado a 200 mL.
- Añadir 2-3 gotas de indicador rojo de metilo y calentar hasta ebullición.
- Añadir lentamente NH_4OH (50 % v-v), hasta un cambio de color (amarillo) y añadir una gota en exceso.
- Calentar la solución que contiene el precipitado hasta ebullición y hervir por 60 segundos. Dejar que el precipitado se sedimente (5 minutos) y filtrar usando papel filtro (tamaño de poro medio). El papel filtro debe ser mantenido casi lleno durante la filtración y debe ser lavado sin demora, para evitar el secado del precipitado que da como resultado: filtración lenta, acanalamiento en el papel o lavado deficiente.
- Lavar con solución de nitrato de amonio caliente (20 g/L), dos veces cuando hay poco precipitado y unas cuatro veces si hay mucho precipitado.
- Repetir el proceso.
- Acidificar la combinación de filtrados obtenidos en la precipitación de los compuestos del grupo del hidróxido de amonio y si es necesario evaporar hasta obtener un volumen de 200 mL.
- Añadir indicador rojo de metilo, 5 mL de HCl y 30 mL de una solución de oxalato de amonio (50 g/L) caliente.
- Llevar la solución a una temperatura entre 70 a 80°C y colocar gota o gota NH_4OH (50% v-v) con agitación continua hasta cambio de color rojo a amarillo.
- Reposar la solución por una hora con una leve agitación durante los primeros 30 min
- Filtrar con papel filtro retentivo y lavar con una solución de oxalato de amonio (1 g/L) fría.
- Transferir el papel filtro al vaso de precipitado inicial y disolver el precipitado con 50 mL de HCl (20% v-v) caliente, agregar agua destilada hasta obtener 200 mL.
- Agregar indicador rojo metilo y 20 mL de la solución de oxalato de amonio y repetir el proceso como se indicó anteriormente.
- Colocar el precipitado en un crisol de platino pesado anteriormente y calentarlo a una temperatura entre 1000 a 1200°C.
- Repetir la calcinación hasta masa constante.
- Blanco: repetir el procedimiento.

Cálculos:

$$\%CaO = \frac{m_1 - m_2}{W} \cdot 100 \quad (12)$$

Donde:

m_1 = peso del crisol más muestra calcinada.

m_2 = peso del crisol vacío.

W = peso de la muestra.

2.3.6 Determinación de óxido de magnesio

- Acidificar con HCl el filtrado obtenido en la determinación de CaO y evaporar por ebullición hasta aproximadamente 250 mL.
- Enfriar la solución a temperatura ambiente, añadir 10 ml $(NH_4)_2HPO_4$ (100 g/L) y 30 mL de NH_4OH .
- Agitar vigorosamente la solución durante la adición de por NH_4OH 10 minutos.
- Dejar en reposo la solución por al menos 8 horas en ambiente frío y filtrar.
- Lavar el residuo por 5 o 6 veces con NH_4OH (4.76% v-v).
- Calcinar en un crisol de platino pesado previamente, a 1100 °C por 45 minutos.
- Pesar el residuo como pirofosfato de magnesio ($Mg_2P_2O_7$).
- Blanco: repetir el procedimiento.

Cálculos:

$$\%MgO = (m_1 - m_2) \cdot 72.4 \quad (13)$$

Donde:

m_1 = peso del crisol más muestra calcinada.

m_2 = peso del crisol vacío.

2.3.7 Determinación de óxido de hierro

Método volumétrico interno de laboratorio.

2.3.8 Determinación de óxido de aluminio.

Método volumétrico interno de laboratorio.

2.3.9 Determinación de óxidos de sodio y potasio

Método interno de laboratorio

2.3.10 Técnica de Fluorescencia de rayos-X

La técnica empleada en la preparación de las muestras para la medición con XRF, es el método de polvo prensado, el cual no requiere un proceso químico previo. Dicho método consiste en:

- Pesar muestra y aglutinante, la relación de masa y el tipo de material aglutinante debe ser proporcionado por el proveedor del equipo de XRF.
- Llevar la muestra junto con el aglutinante a un molino de discos vibratorio hasta que la muestra obtenga una granulometría fina (pase la malla #100), según el requerimiento del equipo donde se analice la muestra.
- Colocar la muestra previamente molida en un molde de platino (diámetro 40mm). Posteriormente, el molde es colocado en la prensa de pastillas con una presión inicial de 5 kN hasta los 200 kN.
- Una vez formada la pastilla verificar que su superficie sea uniforme y lisa.
- Ajustar la pastilla en el conjunto de troqueles e insertar en el espacio designado dentro del espectrómetro de XRF.
- Considerar los siguientes parámetros antes del ingreso de la muestra al equipo: tamaño de partícula, diámetro de la pastilla y segregación.
- Configurar el equipo para el análisis dependiendo el tipo de muestra (en este caso cemento). Los resultados, en porcentaje de masa, son obtenidos empleando el software TopSpin.

2.3.11 Análisis Estadístico de los resultados.

A partir de los datos obtenidos, se analiza la media, desviación estándar, coeficiente de variación y ANOVA para determinar su significancia estadística. Para ANOVA se utilizó el software SPSS (*Statistical Package for Social Sciences*), además se realizó la prueba de homogeneidad de varianza. Las hipótesis planteadas son:

H_0 : No existe una diferencia significativa entre las medias de los resultados obtenidos por los métodos de la NTE INEN:160 y XRF

H_1 : Existe una diferencia significativa entre las medias de los resultados obtenidos por los métodos de la NTE INEN:160 y XRF.

Se usó un nivel de significancia del 5% ($\alpha=0.05$).

3. Resultados y Discusión

La aplicación de los procedimientos presentados en la NTE INEN 160, se realizaron triplicado. Por otro lado, mediante la técnica de fluorescencia de rayos X (XRF) se hicieron ocho replicas.

3.1 Resultados del análisis químico por los métodos clásicos de la normativa NTE INEN:160.

La composición de óxidos del cemento tipo GU marca Atenas, en base a los procedimientos de la normativa NTE INEN:160, se presenta en la Tabla 7. En esta composición se muestra que el porcentaje de ocho óxidos analizados en la muestra, se encuentran dentro del rango que se establece en la Tabla 2 (ver Tabla 8), a excepción del óxido de calcio, el cual presenta valores inferiores al rango establecido.

Tabla 7. Resultado del Análisis Químico de la muestra mediante los métodos clásicos de NTE INEN:160

Óxido	% masa		
SiO ₂	21,66	±	0,3
Fe ₂ O ₃	2,8	±	0,18
CaO	52,38	±	2,92
SO ₃	2,39	±	0,46
RI	10,42	±	2,44
MgO	0,06	±	0,04
PC	4,38	±	0,76
Na ₂ O	0,84	±	0,08
K ₂ O	1,03	±	0,12
Al ₂ O ₃	4,18	±	0,22

Se presume que el 10,42% de residuos insolubles (Tabla 7) presentes en la muestra es debido a la presencia de cenizas volantes (Rumiyaniti et al., 2020), por otro lado, las pérdidas por calcinación pueden verse afectadas por las condiciones ambientales impidiendo así llegar al peso constante (Skoog et al., 2020), por ello presentan un valor de 4.38%.

El cemento al ser un material higroscópico es propenso a ganar peso durante su pesaje haciendo que la muestra gane humedad al momento del ensayo lo que dificulto llegar al peso constante, por ello se presenta valores superiores a los limites expuestos. El contenido de residuos insolubles (RI) supera el rango establecido en la Tabla 2 (ver Tabla 8), esto puede ser debido a la dosificación de materias primas en el proceso de fabricación del cemento.

Tabla 8. Comparación de los resultados obtenidos mediante los métodos clásicos de la NTE INEN 160 con los valores presentados en la tabla 2.

Parámetros	% en masa Datos obtenidos de bibliografía	Resultados Métodos clásicos NTE INEN 160 (% masa)
Residuos Insolubles	0,1 - 1,4	10,42
Óxido de calcio	60 – 69	52,38
Dióxido de silicio	18 – 24	21,66
Óxido de aluminio	4 – 8	4,18
Óxido de hierro	2 – 4	2,8
Óxido de magnesio	trazas – 5	0,06
Óxido de sodio	0,1 – 2	0,84
Óxido de potasio	0,1 – 2	1,03
Trióxido de azufre	0.3 - 2.7	2,39
Pérdidas por calcinación	0.2 - 0.5	4,38

ASTM C150-22 establece límites en la determinación de los óxidos para cemento Tipo I, Tabla 3 (Ver tabla 9.) a excepción de óxido de calcio, silicio, sodio y potasio. Para óxido de aluminio, óxido de hierro (III) y óxido de magnesio se obtuvo valores con una incertidumbre de ± 0.22 , ± 0.18 , ± 0.04 que no superan el límite máximo del 6%. El ensayo de trióxido de azufre con ± 0.46 y cuyo porcentaje es cercano al 3%, no supera su límite máximo. En el caso de pérdidas por ignición y residuos insolubles, se genera una incertidumbre de ± 0.76 y ± 2.44 , respectivamente. Dichas especificaciones están determinadas para una muestra de cemento producido con materiales estándar, mientras que la muestra empleada en el análisis corresponde a un cemento con materia prima nacional, y sus resultados varían considerablemente en las dos últimas determinaciones, según la Tabla 9. estas determinaciones fueron realizadas por métodos gravimétricos dictados por la normativa NTE INEN 160.

Tabla 9. Comparación con los límites de especificación para la determinación del análisis químico de óxido de American Society for Testing and Materials, 2022 con los resultados de los métodos clásicos de la NTE INEN 160.

Parámetros	Límites de % en masa de especificación ASTM	Resultados Métodos clásicos NTE INEN 160 (% masa)
SiO ₂	A	21,66
Al ₂ O ₃	6.0 máx.	4,18
Fe ₂ O ₃	6.0 máx.	2,8
CaO	A	52,38
MgO	6.0 máx.	0,06
SO ₃	3.0 máx.	2,39
Pérdida por ignición	3.0 máx.	4,38
Na ₂ O	A	0,84
K ₂ O	A	1,03
Residuos Insolubles	0.75 máx.	10,42
^A No Aplica		

3.2 Resultados del análisis químico mediante la técnica de espectroscopia de fluorescencia de rayos-X.

El porcentaje de óxidos presente en la muestra mediante la técnica de espectroscopia de fluorescencia de rayos-X se presentan en la Tabla 11, se puede observar que estos valores están dentro de los rangos establecidos en la Tabla 2 (Ver tabla 12).

Tabla 10. Resultado del Análisis Químico de la muestra mediante la técnica de fluorescencia de rayos-X (XRF).

Óxido	% masa
SiO ₂	24,7 ± 0,14
Fe ₂ O ₃	3,3 ± 0,04
CaO	56,7 ± 0,47
SO ₃	2,9 ± 0,10
MgO	1,1 ± 0,05
Na ₂ O	1,0 ± 0,09
K ₂ O	0,7 ± 0,01
Al ₂ O ₃	5,3 ± 0,16

En este caso los valores de incertidumbre son menores a 1 para todos los óxidos, lo que indica una gran precisión de los resultados obtenidos. Para óxido de aluminio, óxido de hierro

(III) y óxido de magnesio se obtuvo valores con una incertidumbre de ± 0.16 , ± 0.04 , ± 0.05 que no superan el límite máximo del 6%. El ensayo de trióxido de azufre con ± 0.10 y cuyo porcentaje es cercano al 3%, no supera su límite máximo.

Tabla 11. Comparación de los resultados obtenidos con la técnica de fluorescencia de Rayos X (XFR) con los valores presentados en la tabla 2.

Parámetros	% en masa Datos obtenidos de bibliografía	Resultados Ensayo por Fluorescencia de rayos X (% masa)
Óxido de calcio	60 – 69	56,7
Dióxido de silicio	18 – 24	24,7
Óxido de aluminio	4 – 8	5,3
Óxido de hierro	2 – 4	3,3
Óxido de magnesio	trazas – 5	1,1
Óxido de sodio	0,1 – 2	1,0
Óxido de potasio	0,1 – 2	0,7
Trióxido de azufre	0.3 - 2.7	2,9

Además, se puede observar que estos resultados cumplen con límites expuestos en la Tabla 2 (Ver tabla 12).

Tabla 12. Comparación con los límites de especificación para la determinación del análisis químico de óxido de American Society for Testing and Materials, 2022 con los resultados de la técnica de fluorescencia de rayos X (XRF).

Parámetros	Límites de % en masa de especificación ASTM	Resultados Ensayo por Fluorescencia de rayos X (% masa)
SiO ₂	A	24,7
Al ₂ O ₃	6.0 máx.	5,13
Fe ₂ O ₃	6.0 máx.	3,3
CaO	A	56,7
MgO	6.0 máx.	1,01
SO ₃	3.0 máx.	2,9
Pérdida por ignición	3.0 máx.	A
Na ₂ O	A	1,0
K ₂ O	A	0,7
Residuos Insolubles	0.75 máx.	A
^A No Aplica		

3.3 Comparación de métodos

Al comparar el porcentaje de óxidos presentes en la muestra de cemento (Figura 7.), obtenidos por los métodos antes mencionados, se puede notar que la técnica de fluorescencia de rayos X presenta valores más altos que los determinados por la química clásica, sin embargo, no existe mucha diferencia en estos resultados, siendo más notable en el óxido de silicio, óxido de calcio y óxido de magnesio. Se considera que estos óxidos son los que tienen un procedimiento encadenado entre sí para su determinación mediante química clásica; por ello este método puede reflejar mayor error debido a: la medición, contaminación de reactivos, factores ambientales, y demás pasos en las técnicas gravimétricas y volumétricas. Esto se pudo corroborar en la diferencia que existe entre duplicados la cual, según la normativa NTE INEN 160, establece valores máximos de variación entre resultados de 0.16, 0.20, y 0.16 para SiO_2 , CaO , MgO respectivamente. Siendo estos los valores más altos permitidos entre todos los óxidos a determinar.

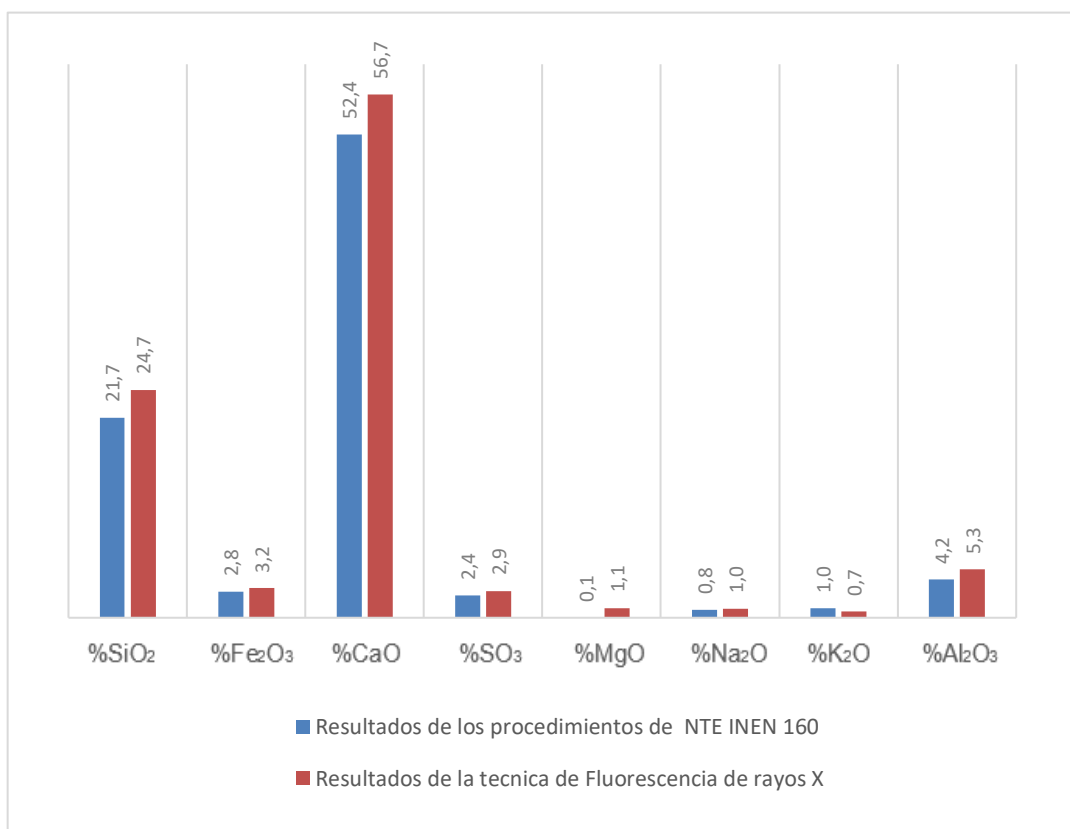


Figura 7. Resultados de los métodos aplicados para la determinación de óxidos presentes en la muestra de cemento.

La variación presentada para Al_2O_3 y Fe_2O_3 mediante XRF y métodos volumétricos es de 1.8% y 0.4%, de forma respectiva. Se estima que la diferencia presentada no es significativa en comparación con el resto de óxidos, pero se atribuye a errores de titulación para la

obtención de las constantes de EDTA y CuSO_4 los cuales se emplean en el cálculo del porcentaje de dichos óxidos.

Para los óxidos alcalinos (Na_2O y K_2O), se empleó métodos internos de laboratorio. La variación entre los resultados no es superior al 0.4%.

El SO_3 es determinado por análisis gravimétrico y refleja una variación del 0.51% en comparación con los resultados de XRF, atribuyendo esta diferencia a la etapa de filtración en la obtención de residuos insolubles (2.3.1) y al tiempo de digestión de la muestra planteada en el literal 2.3.4.

Considerando, que para los óxidos alcalinos (Na_2O y K_2O) se trabajó con técnicas ópticas más sensibles y que presentan menor interferencia, sus resultados se mantienen con una notable diferencia significativa. Para el caso del Na_2O , sus resultados son los más cercanos a no presentar una diferencia grande.

La Tabla 13. muestra la comparación de la variabilidad de los métodos aplicados. Con la técnica de XRF se muestra valores menores al 10%, expresando una mínima dispersión entre la desviación estándar de los datos y la media, lo que indica que el método XRF es mucho más preciso y está sujeto a menos error.

Tabla 13. Coeficiente de variación de cada óxido de la muestra mediante fluorescencia de rayos-X (XRF) y los resultados de los métodos clásicos de la NTE INEN 160.

Óxido	Coeficiente de Variación (CV)	
	Resultados de aplicar la técnica de XRF	Resultados de aplicar los métodos de NTE INEN 160
SiO_2	0,28	0,68
Fe_2O_3	0,68	3,21
CaO	0,41	2,78
SO_3	1,79	9,65
MgO	2,18	41,09
Na_2O	4,72	4,23
K_2O	0,83	6,21
Al_2O_3	1,48	2,55

Por otro lado para los ensayos con la normativa NTE INEN 160 la réplica de los análisis muestra un coeficiente de variación menor al 30% a excepción del óxido de magnesio (MgO) según la Tabla 13, es decir que la media de los datos obtenidos para este óxido no es representativa; una de las causas que podría explicar este valor es el procedimiento del

ensayo, ya que este depende de ensayos anteriores en los que se determina el óxido de calcio y el óxido de silicio lo que genera una menor precisión.

Los valores obtenidos a través de los métodos clásicos están sujetos a errores; del método, de los instrumentos y reactivos usados, de operación y errores personales (Badla & Wewers, 2020). Se considera como una mayor influencia los errores personales, dado que el desarrollo de los ensayos se realizó por turnos, debido a la cantidad de tiempo que se emplea para la determinación de los óxidos por los métodos clásicos.

Al comparar la desviación estándar (Anexo D.) de los resultados obtenidos por cada método se puede observar que los procedimientos dictados por la NTE INEN 160 dan resultados con mayor variación, en este caso el procedimiento para determinar CaO es el de mayor valor de desviación típica esto debido a su procedimiento que además de partir del filtrado de la determinación de SiO₂ se debe hacer una precipitación de los compuestos del grupo del hidróxido de amonio, para así proceder con la determinación de CaO, siendo muchos pasos lo que aumenta el error. Por el contrario, el método de XRF presenta valores inferiores a 1 de desviación típica cabe recalcar que este método analiza la superficie de la muestra por lo que este método también puede presentar errores.

El análisis de varianza (ANOVA) para la muestra de cemento analizada (Tabla 14.), indica un valor p inferior a 0.05 aceptando la H₁ y rechazando la H₀. Es decir, existe diferencia significativa entre los resultados obtenidos mediante el método clásico, establecidos por normativa, y métodos instrumentales como la fluorescencia de rayos X.

Tabla 14. Resultados de ANOVA de la composición de la muestra mediante los métodos clásicos de la NTE INEN:160 y la técnica de XRF

	Resultados Métodos clásicos de INEN 160 %masa	Resultados de aplicar la técnica de XRF %masa	F	P
SiO ₂	21,66 ± 0,30	24,7 ± 0,14	891,56	0,000
Fe ₂ O ₃	2,8 ± 0,18	3,2 ± 0,04	69,31	0,001
CaO	52,38 ± 2,92	56,7 ± 0,47	118,27	0,000
SO ₃	2,39 ± 0,46	2,9 ± 0,01	9,8	0,035
MgO	0,06 ± 0,04	1,05 ± 0,05	842,46	0,000
Na ₂ O	0,84 ± 0,08	0,98 ± 0,09	12,19	0,04
K ₂ O	1,03 ± 0,12	0,71 ± 0,09	88,62	0,003
Al ₂ O ₃	4,18 ± 0,22	5,26 ± 0,16	271,67	0,000

El desarrollo del método clásico presenta valores de incertidumbre entre medidas mayores a los obtenidos por la técnica XRF. También, el valor - p para cada óxido presenta un nivel de

significancia menor a 0.05 considerando una mayor fiabilidad en los resultados del estudio. Es decir, es más probable obtener valores semejantes si se realizan los ensayos en las mismas condiciones, pero no está exento de grandes variaciones, ya sea por el tamaño de la muestra o demás factores que intervienen en la medida (Di Leo & Sardanelli, 2020).

La técnica de espectroscopía de fluorescencia de rayos X, se presenta como una solución al control de análisis diario para materia prima y producto, debido a su simplicidad en el proceso y optimización de tiempo. Los métodos recomendados por NTE INEN 160, son una forma de comprobar los resultados obtenidos por el equipo y permiten controlar y asegurar el cumplimiento de la normativa nacional vigente.

3.3.1 Comparación de tiempo de análisis.

NTE INEN 160, presenta procedimientos con tiempos de análisis largos en comparación con el tiempo de análisis del equipo de XRF, en la Figura 8 se muestra el tiempo utilizado para el análisis siguiendo la normativa y el tiempo empleado por la técnica de XRF, considerando una jornada de ocho horas de trabajo. Sin embargo, existen procedimientos que toman cerca de doce horas.

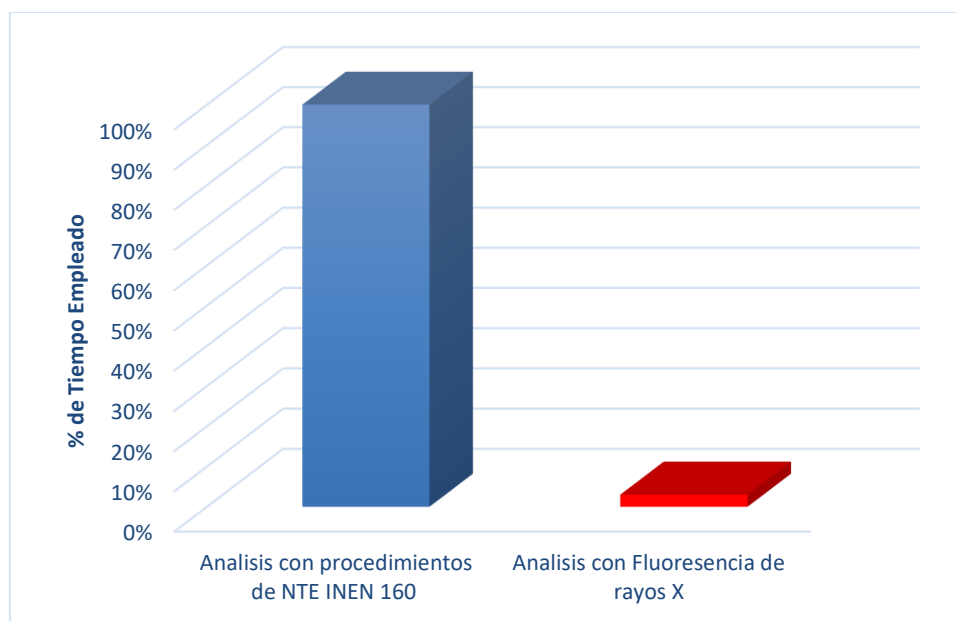


Figura 8. Comparación del tiempo de análisis de los métodos usados para una muestra.

La Figura 8. indica que un analista dedica el 100% de su jornada de trabajo al análisis con la normativa, por el contrario, para un análisis por fluorescencia de rayos X solo se utiliza el 3% del tiempo de trabajo. De este modo, es posible que el tiempo restante sea empleado en otras actividades.

3.3.2 Comparación de consumo de reactivos

Con los procedimientos de la NTE INEN 160 se requiere un mínimo de catorce reactivos (Ver Anexo E), mientras que para la técnica de fluorescencia de rayos X, se emplea uno para la formación de la pastilla.

3.3.3 Comparación de costos asociados a reactivos

Para la obtención de costos de mano de obra, se considera un salario básico unificado de US\$ 460. En el caso de reactivos se estima el costo por cantidad consumida (Ver anexo F) para un ensayo completo (el cual considera dióxido de silicio, óxido de calcio, óxido de magnesio, trióxido de azufre, óxido de hierro, óxido de aluminio, óxido de sodio y óxido de potasio, residuo insoluble y pérdidas por calcinación) con la normativa siendo este de US\$46.92. En cambio, con el equipo de fluorescencia de rayos X, el costo de reactivo por ensayo es de US\$0.03.

En la Figura 9. se aprecia como el costo por aplicar la metodología de la normativa INEN 160 aumentan notablemente conforme se realizan los ensayos, mientras que para la técnica de XRF a simple vista se mantiene constante, pero si se analiza profundamente se nota un ligero aumento en los costos (En esta grafica solo se consideran los costos de los reactivos utilizados).

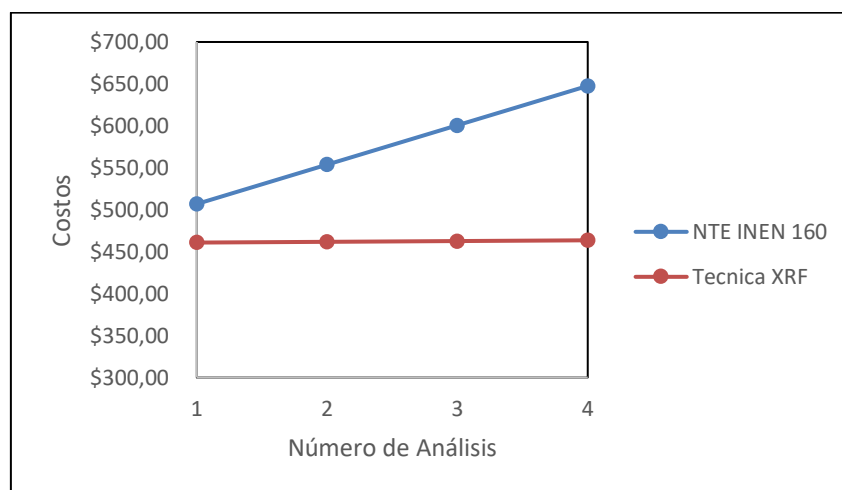


Figura 9. Comparación de los costos asociados al número de ensayos por las dos metodologías aplicadas.

Como se puede observar en la Figura 9. Resulta 10% más costoso realizar los ensayos de la normativa INEN 160, sin embargo, en este análisis solo se toma en cuenta el consumo de reactivos y no la inversión realizada para el equipamiento del laboratorio, ya que la empresa cuanta con los equipos, instrumentos y materiales para realizar ambos ensayos.

4. Conclusiones

4.1 Conclusiones

Con los resultados obtenidos se concluye que ambos métodos presentan valores diferentes. Mediante los métodos clásicos de la NTE INEN 160: 2016 se obtuvo porcentajes de óxidos menores en comparación con la técnica de fluorescencia de rayos-X (XRF). Sin embargo, estos resultados están dentro de los límites expuestos en las diferentes bibliografías consultadas. Por ende, ambos métodos cumplen con los requerimientos, siendo la técnica de XRF más eficaz para llevar a cabo el control de la composición química del cemento.

El método propuesto por la NTE INEN 160:2016, está sujeto una mayor variación considerando los diferentes tipos de error que se presentan durante el desarrollo de cada ensayo, además que para determinación de estos se sigue un procedimiento encadenado que conlleva al aumento de la incertidumbre, este método presenta un error estándar promedio de 0.27.

La técnica de fluorescencia de rayos-X posee una metodología corta y sencilla, lo que disminuye en un 97% el tiempo de análisis y el error estándar promedio es de 0.063. Siendo esta menor que el del método clásico descrito en la INEN 160. Es decir, existe menor variación entre resultados. Además, en base al análisis de costo se obtuvo que un análisis por la normativa INEN 160 cuesta un 10% más que un análisis por XRF. De esta forma, se cataloga al análisis XRF como rápido, con menos margen de error y menos costoso.

Con el análisis ANOVA se concluyó que los métodos presentan una diferencia significativa, muestran valores altos para el factor F y para p los valores son menores al 5%. Por consiguiente, se debería rechazar la hipótesis nula.

Los métodos gravimétricos y volumétricos, son menos sensibles y están más sujetos a errores sistemáticos, así pues, pueden presentarse como una opción ante cualquier eventualidad que se de en el equipo de rayos-X. La técnica de fluorescencia de rayos-X, se define como el método más rápido para llevar a cabo un análisis cualitativo y cuantitativo de la composición del cemento. Esta permite mantener un control en las diferentes etapas de producción, por consiguiente, es necesario calibrar el equipo y validar el método analítico para obtener una mayor confiabilidad en sus datos.

4.2 Recomendaciones

- Para los ensayos descritos en la NTE INEN 160:2016, se recomienda tener cuidado con la humedad del ambiente ya que puede afectar a la muestra, debido a la capacidad que posee el cemento hidráulico, para ello la normativa recomienda tapar la muestra al momento de ser transportada, pero además se puede trabajar en ambientes controlados. También, es importante el almacenamiento adecuado de las muestras, la cual debe estar en condición de vacío o en atmósfera inerte.
- En la determinación del dióxido de silicio, en el último paso del procedimiento para evaporar la mezcla de H_2SO_4 y HF en la plancha de calentamiento, trabajar con una temperatura inferior a 30°C (recomendable 25°C) para evitar salpicaduras de la mezcla de ácidos.
- Durante la preparación de la muestra para el análisis por fluorescencia de rayos X, se debe considerar las dosificaciones de muestra-aglutinante, en el proceso de molienda y prensado, para evitar la contaminación de la misma, igualmente cuidar la superficie de la pastilla que va a ingresar al equipo.

Referencias

- Abdalla, A., & Salih, A. (2022). Microstructure and chemical characterizations with soft computing models to evaluate the influence of calcium oxide and silicon dioxide in the fly ash and cement kiln dust on the compressive strength of cement mortar. *Resources, Conservation & Recycling Advances*, 15, 200090. <https://doi.org/10.1016/j.rcradv.2022.200090>
- Abdiramanova, Z. (2023). STUDIES ON THE CHEMICAL COMPOSITION AND PROPERTIES OF PORTLAND CEMENT. *Scienceweb Academic Papers Collection*. <https://scienceweb.uz/publication/7875>
- Ahmed, A. O., Etonihu, A. C., & Nweze, N. O. (2022). Analysis of Chemical Compositions of Portland Cement and Limestone from Four Geopolitical Zones of Nigeria. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 10(2), Article 2. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2022.102009>
- Aitcin, P.-C., & Flatt, R. J. (2015). *Science and Technology of Concrete Admixtures*. Woodhead Publishing.
- Alkan, F. (2021). Problem Solving in Chemistry: Example of Neutralization Titrations. *MIER Journal of Educational Studies Trends and Practices*, 306-328. <https://doi.org/10.52634/mier/2021/v11/i2/1955>
- American Society for Testing and Materials. (2022). *Standard Specification for Portland Cement (ASTM C150/C150M-22)*. https://doi.org/10.1520/C0150_C0150M-22
- American Society for Testing and Materials. (2020). *Standard Performance Specification for Hydraulic Cement (ASTM C1157/C1157M-20a)*. https://www.astm.org/c1157_c1157m-20a.html
- Annisa, W., Manyoe, I. N., Mubarak, A. K., Napu, S. S. S., Pratama, I. G. S., & Fatimah, S. (2020). Chemical content analysis of coral limestone as prospecting of extractive development in Gorontalo City. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 589(1), 012021. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/589/1/012021>
- Antunes, M., Santos, R. L., Pereira, J., Rocha, P., Horta, R. B., & Colaço, R. (2022). Alternative Clinker Technologies for Reducing Carbon Emissions in Cement Industry: A Critical Review. *Materials*, 15(1), Article 1. <https://doi.org/10.3390/ma15010209>
- Badla, C., & Wewers, F. (2020). Optimization of X-ray Fluorescence Calibration through the Introduction of Synthetic Standards for the Determination of Mineral Sands Oxides. *South African Journal of Chemistry*, 73, 92-102. <https://doi.org/10.17159/0379-4350/2020/v73a14>
- Bilo, F., Cirelli, P., & Borgese, L. (2023). Elemental analysis of particulate matter by X-ray fluorescence methods: A green approach to air quality monitoring. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 117427. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117427>

- Chatterjee, A. K. (2021). *Intelligent and Sustainable Cement Production: Transforming to Industry 4.0 Standards*. CRC Press.
- Ciro Martínez, B. (2019). *Estadística Básica Aplicada* (5ta ed.). Ecoe Ediciones.
- Clark, T. M., Dickson-Karn, N. M., & Anderson, E. (2022). Strategies Undergraduate Students Use to Solve a Volumetric Analysis Problem before and after Instruction. *Journal of Chemical Education*, 99(11), 3644-3653. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.2c00515>
- Claverie, J., Wang, Q., Kamali-Bernard, S., & Bernard, F. (2022). Assessment of the reactivity and hydration of Portland cement clinker phases from atomistic simulation: A critical review. *Cement and Concrete Research*, 154, 106711. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106711>
- Di Leo, G., & Sardanelli, F. (2020). Statistical significance: P value, 0.05 threshold, and applications to radiomics—reasons for a conservative approach. *European Radiology Experimental*, 4(1), Article 1. <https://doi.org/10.1186/s41747-020-0145-y>
- Diamantopoulos, G., Katsiotis, M., Fardis, M., Karatasios, I., Alhassan, S., Karagianni, M., Papavassiliou, G., & Hassan, J. (2020). The Role of Titanium Dioxide on the Hydration of Portland Cement: A Combined NMR and Ultrasonic Study. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 25(22), Article 22. <https://doi.org/10.3390/molecules25225364>
- Dul, J., van der Laan, E., & Kuik, R. (2020). A Statistical Significance Test for Necessary Condition Analysis. *Organizational Research Methods*, 23(2), Article 2. <https://doi.org/10.1177/1094428118795272>
- Elmrabet, R., Hmidani, Y., Mariouch, R., Elharfi, A., & Elyoubi, M. S. (2021). Influence of raw meal composition on clinker reactivity and cement proprieties. *Materials Today: Proceedings*, 45, 7680-7684. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.178>
- Fauzi, M. A. M., Sidek, M. N. M., & Ridzuan, A. R. M. (2020). Effect of Limestone Powder as an Additive and as Replacement of Self-Consolidating Lightweight Foamed Concrete. *International Journal of Sustainable Construction Engineering and Technology*, 11(1), Article 1.
- Federación Interamericana del Cemento. (2020). *Producción de cemento*. <http://ficem.org>
- Fennell, P. S., Davis, S. J., & Mohammed, A. (2021). Decarbonizing cement production. *Joule*, 5(6), 1305-1311. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.04.011>
- Garg, R. (2023). En *The Production of Cement. An Insight into Raw Materials and the Processes Involved* (pp. 3-5). GRIN Verlag.
- Gupta, S. C., & Kapoor, V. K. (2020). Descriptive Measures. En *Fundamentals of Mathematical Statistics* (20.^a ed., p. 2.1-2.78). Sultan Chand & Sons.
- Gutiérrez, J., Chica, E., & Pérez, J. F. (2023). Análisis de varianza y coeficiente de variación como criterios de repetibilidad de una estufa de cocción basada en gasificación de

- pellets. *Revista UIS Ingenierías*, 22(3), Article 3.
<https://doi.org/10.18273/revuin.v22n3-2023009>
- Harvey, D. (2022). *Instrumental Analysis*. LibreTexts.
- Haschke, M., Flock, J., & Haller, M. (2021). *X-Ray Fluorescence Spectroscopy for Laboratory Applications*. John Wiley & Sons.
- Hussein Al-Marshadi, A., Aslam, M., & Abdullah, A. (2021). Uncertainty-Based Trimmed Coefficient of Variation with Application. *Journal of Mathematics*, 2021, e5511904.
<https://doi.org/10.1155/2021/5511904>
- Ige, O. E., Olanrewaju, O. A., Duffy, K. J., & Obiora, C. (2021). A review of the effectiveness of Life Cycle Assessment for gauging environmental impacts from cement production. *Journal of Cleaner Production*, 324, 129213.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129213>
- Instituto Nacional de Normalización. (2012). *Cemento Portland. Requisitos. (NTE INEN 152:2012)*.
- Instituto Nacional de Normalización. (2016). *Cemento hidráulico. Métodos de ensayo para el análisis químico (NTE INEN 160: 2016)*.
- Jaskulski, R., Jóźwiak-Niedźwiedzka, D., & Yakymchko, Y. (2020). Calcined Clay as Supplementary Cementitious Material. *Materials*, 13(21), Article 21.
<https://doi.org/10.3390/ma13214734>
- Kakasor Ismael Jaf, D., Ismael Abdulrahman, P., Salih Mohammed, A., Kurda, R., Qaidi, S. M. A., & Asteris, P. G. (2023). Machine learning techniques and multi-scale models to evaluate the impact of silicon dioxide (SiO₂) and calcium oxide (CaO) in fly ash on the compressive strength of green concrete. *Construction and Building Materials*, 400, 132604. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132604>
- Koga, G. Y., Albert, B., & Nogueira, R. P. (2020). On the hydration of Belite-Ye'elinite-Ferrite (BYF) cement pastes: Effect of the water-to-cement ratio and presence of fly ash. *Cement and Concrete Research*, 137, 106215.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106215>
- Kovalchuk, O., & Zozulynets, V. (2021). Study of influence of alkaline component type on pH value and properties of alkali activated concretes containing basalt rock. 280, 07001.
<https://doi.org/10.1051/e3sconf/202128007001>
- Kumar Mishra, P. D., Yadav, R. K., & Aithal, P. S. (2020). *Economic Operation of Cement: A Case of Gautam Buddha Airport Upgrading Component Project* (SSRN Scholarly Paper 3715668). <https://papers.ssrn.com/abstract=3715668>
- Liras, M. G. (2023). En *Estrategias de la materia.: La arquitectura de la imaginación material* (p. 267). Nobuko/Diseño editorial.

- Liu, G., Wang, K., Hao, X., Zhang, Z., Zhao, Y., & Xu, Q. (2022). SA-LSTMs: A new advance prediction method of energy consumption in cement raw materials grinding system. *Energy*, 241, 122768. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122768>
- Luan, C., Zhou, Y., Liu, Y., Ren, Z., Wang, J., Yuan, L., Du, S., Zhou, Z., & Huang, Y. (2022). Effects of nano-SiO₂, nano-CaCO₃ and nano-TiO₂ on properties and microstructure of the high content calcium silicate phase cement (HCSC). *Construction and Building Materials*, 314, 125377. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125377>
- MarguÍ, E., Queralt, I., & de Almeida, E. (2022). X-ray fluorescence spectrometry for environmental analysis: Basic principles, instrumentation, applications and recent trends. *Chemosphere*, 303, 135006. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135006>
- Mascarenhas-Mateus, J., & Pires, A. P. (2021). *History of Construction Cultures Volume 1: Proceedings of the 7th International Congress on Construction History (7ICCH 2021), July 12-16, 2021, Lisbon, Portugal*. CRC Press.
- McDonald, J. H. (2021). Statistics of Dispersion. En *Biological Statistics* (p. 3.2.1). LibreTexts. <https://stats.libretexts.org/@go/page/1730>
- Mohamad, N., Muthusamy, K., Embong, R., Kusbiantoro, A., & Hashim, M. H. (2022). Environmental impact of cement production and Solutions: A review. *Materials Today: Proceedings*, 48, 741-746. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.212>
- Ogli, J. Z. A. (2023). Chemical composition of Portland cement clinker. *American Journal of Pedagogical and Educational Research*, 13, 111-114.
- Patzschke, C. F., Boot-Handford, M. E., Song, Q., & Fennell, P. S. (2021). Co-precipitated Cu-Mn mixed metal oxides as oxygen carriers for chemical looping processes. *Chemical Engineering Journal*, 407, 127093. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127093>
- Peys, A., Isteri, V., Yliniemi, J., Yorkshire, A. S., Lemougna, P. N., Utton, C., Provis, J. L., Snellings, R., & Hanein, T. (2022). Sustainable iron-rich cements: Raw material sources and binder types. *Cement and Concrete Research*, 157, 106834. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106834>
- Pickering, W. F. (2021). *Química analítica moderna*. Reverte.
- Pizoń, J., Łaźniewska-Piekarczyk, B., & Miera, P. (2022). The Influence of the Acceleration Admixture Type and Composition of Cement on Hydration Heat and Setting Time of Slag Blended Cement. *Materials*, 15(8), Article 8. <https://doi.org/10.3390/ma15082797>
- Porwal, A., & Raftery, A. E. (2022). Comparing methods for statistical inference with model uncertainty. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 119(16), Article 16. <https://doi.org/10.1073/pnas.2120737119>
- Qureshi, S. S., Sahito, A. R., Jhadav, A., Nizamuddin, S., Shah, S. F., & Mubarak, N. M. (2020). Process optimization and empirical model development for lignocellulosic

- biomass via gravimetric analysis. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 10(2), 447-461. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00434-0>
- Rotondi, A., Pedroni, P., & Pievatolo, A. (2022). Basic Statistics: Hypothesis Testing. En A. Rotondi, P. Pedroni, & A. Pievatolo (Eds.), *Probability, Statistics and Simulation: With Application Programs Written in R* (pp. 259-318). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-031-09429-3_7
- Rouessac, F., & Rouessac, A. (2022). En *Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques* (3rd ed., p. 291). Wiley.
- Rumiyanti, L., Wulandari, S., Damayanti, T., Sembiring, S., & Warsito, W. (2020). Optimization of using Baturaja fly ash as a Portland Composite Cement (PCC) additive. *Journal of Physics: Conference Series*, 1572(1), 012047. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1572/1/012047>
- Sabbah, A., & Zhutovsky, S. (2022). Effect of sulfate content and synthesis conditions on phase composition of belite-ye'elinite-ferrite (BYF) clinker. *Cement and Concrete Research*, 155, 106745. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106745>
- Sahoo, N., Kumar, A., & Samsher. (2022). Review on energy conservation and emission reduction approaches for cement industry. *Environmental Development*, 44, 100767. <https://doi.org/10.1016/j.envdev.2022.100767>
- Saleh, H. M., & Eskander, S. B. (2020). 18—Innovative cement-based materials for environmental protection and restoration. En P. Samui, D. Kim, N. R. Iyer, & S. Chaudhary (Eds.), *New Materials in Civil Engineering* (pp. 613-641). Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818961-0.00018-1>
- Salvatierra Espinosa, A. B., Pérez Martínez, A., Rodríguez Fernández, A., Salvatierra Espinosa, A. B., Pérez Martínez, A., & Rodríguez Fernández, A. (2022). Estructura de mercado del cemento en ecuador de 2010 a 2020. *Economía Coyuntural*, 7(1), Article 1.
- Schade, T., & Middendorf, B. (2021). Use of Design of Experiments (DoE) to Model the Sulphate Agent Amount of (Ultra)Finely Ground and Fast Hardening Portland Cement Clinker. *Materials*, 14, 5573. <https://doi.org/10.3390/ma14195573>
- Shahi, S., Fakhri, E., Yavari, H., Maleki Dizaj, S., Salatin, S., & Khezri, K. (2022). Portland Cement: An Overview as a Root Repair Material. *BioMed Research International*, 2022, e3314912. <https://doi.org/10.1155/2022/3314912>
- Sharma, M., Bishnoi, S., Martirena, F., & Scrivener, K. (2021). Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review. *Cement and Concrete Research*, 149, 106564. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106564>
- Singh, N. B. (2022). Clays and Clay Minerals in the Construction Industry. *Minerals*, 12(3), Article 3. <https://doi.org/10.3390/min12030301>

- Skoog, D. A., West, D. M., & Holler, J. (2020). *Fundamentos de química analítica. Volumen 2*. Reverte.
- Song, Q., Su, J., Nie, J., Li, H., Hu, Y., Chen, Y., Li, R., & Deng, Y. (2021). The occurrence of MgO and its influence on properties of clinker and cement: A review. *Construction and Building Materials*, 293, 123494. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123494>
- Sum, Y. L., Rheinheimer, V., Soong, B. H., & Monteiro, P. J. M. (2021). Effect of iron (III) oxide concentration on the performance of meta-resonators embedded in cementitious matrix. *Cement and Concrete Composites*, 116, 103890. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103890>
- Thomas, R. J. (2020). En *Measuring Heavy Metal Contaminants in Cannabis and Hemp* (p. 362). CRC Press.
- Tissue, B. M. (2023). *Basics of Analytical Chemistry and Chemical Equilibria: A Quantitative Approach*. John Wiley & Sons.
- Tong, R., Sui, T., Feng, L., & Lin, L. (2023). The digitization work of cement plant in China. *Cement and Concrete Research*, 173, 107266. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107266>
- Total Consultoria. (2020). *ESTUDIO DE IMPACTO AMBIENTAL EXPOST Y PLAN DE MANEJO AMBIENTAL* (p. 245). Cemento Atenas. <https://cementoatenas.com/wp-content/uploads/2021/11/EIA-EXPOST-DEL-PROYECTO-CEMENTO-ATENAS.pdf>
- Uddin, A., Ali, Y., Sabir, M., Petrillo, A., & De Felice, F. (2023). Circular economy and its implementation in cement industry: A case point in Pakistan. *Science of The Total Environment*, 898, 165605. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165605>
- Wang, Y., Shi, C., Ma, Y., Xiao, Y., & Liu, Y. (2021). Accelerators for shotcrete – Chemical composition and their effects on hydration, microstructure and properties of cement-based materials. *Construction and Building Materials*, 281, 122557. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122557>
- Wulandari, L., Idroes, R., Noviandy, T. R., & Indrayanto, G. (2022). Chapter Six—Application of chemometrics using direct spectroscopic methods as a QC tool in pharmaceutical industry and their validation. En A. A. Al-Majed (Ed.), *Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology* (Vol. 47, pp. 327-379). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/bs.podrm.2021.10.006>
- Xu, Y., Klein, B., Li, G., & Gopaluni, B. (2023). Evaluation of logistic regression and support vector machine approaches for XRF based particle sorting for a copper ore. *Minerals Engineering*, 192, 108003. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108003>
- Zhao, R., Zhang, L., Fan, G., Chen, Y., Huang, G., Zhang, H., Zhu, J., & Guan, X. (2021). Probing the exact form and doping preference of magnesium in ordinary Portland

cement clinker phases: A study from experiments and DFT simulations. *Cement and Concrete Research*, 144, 106420. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106420>

Anexos

Anexo A. Resultados de los ensayos por métodos clásicos de la NTE INEN 160.

Óxidos	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
SiO₂	22,71	22,49	21,77
Fe₂O₃	2,75	2,86	2,91
CaO	52,83	52,68	53,7
SO₃	2,37	2,15	2,32
MgO	0,04	0,04	0,6
Na₂O	0,86	0,81	0,84
K₂O	1,07	0,98	1,02
Al₂O₃	4,06	4,12	4,27

Anexo B. Resultados de Perdidas por calcinación y residuos insolubles por los métodos clásicos de la INEN 160.

	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
RI	10,07	10,44	9,13
PC	4,09	4,11	4,41

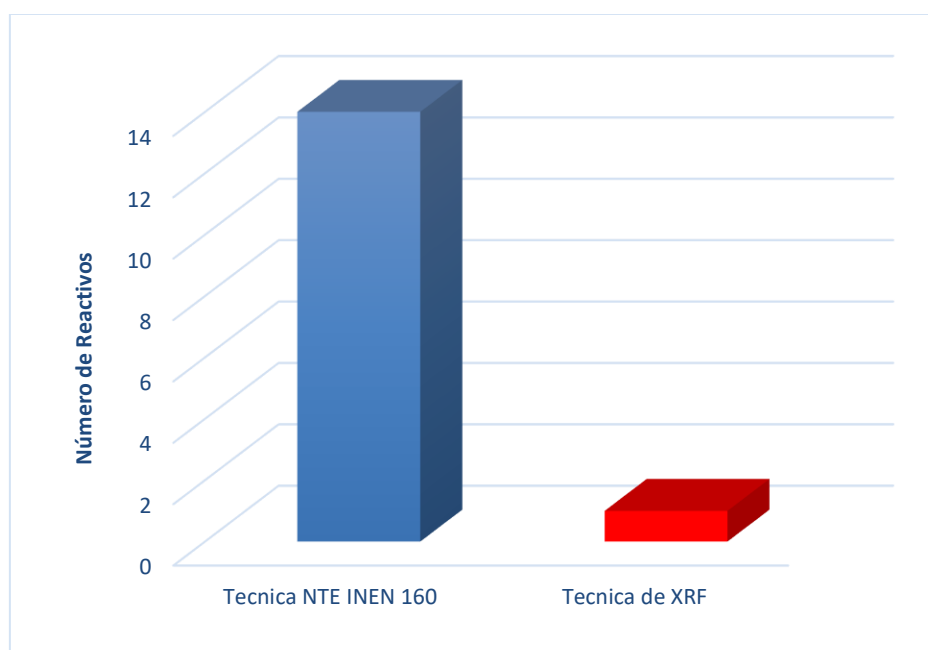
Anexo C. Resultados de cada ensayo por la técnica de fluorescencia de rayos X.

	%SiO ₂	%Fe ₂ O ₃	%CaO	%SO ₃	%MgO	%Na ₂ O	%K ₂ O	%Al ₂ O ₃
Ensayo 1	24,71	3,29	56,58	2,94	1,08	1,01	0,71	5,30
Ensayo 2	24,64	3,25	57,01	2,87	1,04	0,93	0,70	5,18
Ensayo 3	24,77	3,28	56,65	2,84	1,04	1,01	0,71	5,32
Ensayo 4	24,68	3,23	56,56	2,85	1,03	0,95	0,69	5,15
Ensayo 5	24,73	3,30	56,63	2,90	1,05	0,99	0,72	5,20
Ensayo 6	24,59	3,27	56,74	2,96	1,09	1,02	0,71	5,29
Ensayo 7	24,67	3,26	57,20	2,83	1,06	1,03	0,70	5,38
Ensayo 8	24,76	3,31	56,82	2,86	1,05	0,98	0,68	5,25

Anexo D. Desviación estándar de cada oxido

	Ensayo de la técnica de Fluorescencia de rayos X	Ensayo de métodos clásicos descritos en INEN 160
SiO₂	0,069	0,15
Fe₂O₃	0,022	0,09
CaO	0,234	1,46
SO₃	0,052	0,23
MgO	0,023	1,22
Na₂O	0,046	0,02
K₂O	0,006	0,38
Al₂O₃	0,078	0,04
Media	0,063	0,27

Anexo E. Cantidad de reactivos usados para cada metodología.



Anexo F. Costo asociado al consumo de reactivos. (El costo aproximado fue consultado en la página FisherScientific)

Reactivos	Observación	Cantidad a usar para un ensayo completo	Costo aproximado	Unidades
Ácido Clorhídrico	Puro, Solución (1+3; 1+99; 1+1)	150	\$ 4,55	ml
Hidróxido de Amonio	Puro, Solución (1+1; 1+20)	100	\$ 3,00	ml
Nitrato de Amonio	Solución 20 g/L	140	\$ 5,18	g
Hidróxido de Sodio	Solución 10 g/L	100	\$ 5,20	g
Carbonato de sodio		12	\$ 1,18	g
Cloruro de bario	Solución 100 g/L	10	\$ 1,12	ml
Ácido Sulfúrico	Solución 1 + 1	16	\$ 0,38	ml
Ácido Fluorhídrico	48%	10	\$ 1,50	ml
Oxalato de amonio	Solución 50 g/L	30	\$ 5,52	g
Fosfato di amónico	Solución 100 g/L	60	\$ 4,08	g
Metaborato de litio		1,1	\$ 11,00	g
EDTA	Solución	50	\$ 3,80	g
Sulfato de cobre	Solución Saturada	10	\$ 0,41	g
Total			\$ 46,92	