



Universidad de San Carlos de Guatemala
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química

**EVALUACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)
PARA LA CUANTIFICACIÓN DE ÓXIDOS DE CALCIO Y MAGNESIO PRESENTES EN
MUESTRAS DE CALIZAS Y DOLOMITAS**

Karla María González Aguilar

Asesor Ing. César Alfonso García Guerra
Coasesora Licda. Ingrid Lorena Benítez Pacheco

Guatemala, noviembre de 2022

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**EVALUACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)
PARA LA CUANTIFICACIÓN DE ÓXIDOS DE CALCIO Y MAGNESIO PRESENTES EN
MUESTRAS DE CALIZAS Y DOLOMITAS**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA
POR

KARLA MARÍA GONZÁLEZ AGUILAR
ASESOR ING. CÉSAR ALFONSO GARCÍA GUERRA
COASESORA LICDA. INGRID LORENA BENÍTEZ PACHECO

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERIA QUÍMICA

GUATEMALA, NOVIEMBRE DE 2022

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

DECANA	Inga. Aurelia Anabela Cordova Estrada
VOCAL I	Ing. José Francisco Gómez Rivera
VOCAL II	Ing. Mario Renato Escobedo Martínez
VOCAL III	Ing. José Milton de León Bran
VOCAL IV	Br. Kevin Vladimir Armando Cruz Lorente
VOCAL V	Br. Fernando José Paz González
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

DECANA	Inga. Aurelia Anabela Cordova Estrada
EXAMINADOR	Ing. Adolfo Narciso Gramajo Antonio
EXAMINADORA	Inga. Adela María Marroquín González
EXAMINADOR	Ing. César Ariel Villela Rodas
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

En cumplimiento con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

**EVALUACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)
PARA LA CUANTIFICACIÓN DE ÓXIDOS DE CALCIO Y MAGNESIO PRESENTES EN
MUESTRAS DE CALIZAS Y DOLOMITAS**

Tema que me fue asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química con fecha 07 de julio de 2021.

Karla María González Aguilar

Guatemala 28 de julio de 2022

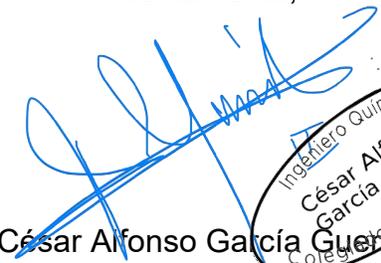
Ingeniero
Williams Guillermo Álvarez Mejía
DIRECTOR
Escuela Ingeniería Química
Presente.

Estimado Ingeniero Álvarez:

Le saludo cordialmente, deseándole éxitos en sus actividades. Por medio de la presente hago constar que he revisado y aprobado el Informe Final del trabajo de graduación titulado: "EVALUACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO POR FLOURESCENCIA DE RAYOS X (FRX) PARA LA CUANTIFICACIÓN DE ÓXIDOS DE CALCIO Y MAGNESIO PRESENTES EN MUESTRAS DE CALIZAS Y DOLOMITAS", elaborado por la estudiante de la carrera de Ingeniería Química, Karla María González Aguilar, quien se identifica con el registro académico 2016-02941 y con el CUI 2993 66642 0101.

Agradeciendo la atención a la presente, me suscribo de usted,

Atentamente,



César Alfonso García Guerra
ASESOR

Ingeniero Químico
Colegiado activo no. 145



Guatemala, 30 de septiembre de 2022.
Ref. EIQ.TG-IF.024.2022.

Ingeniero
Williams Guillermo Álvarez Mejía
DIRECTOR
Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería

Estimado Ingeniero Álvarez:

Como consta en el registro de evaluación, correlativo **016-2021**, le informo que reunidos los Miembros de la Terna nombrada por la Escuela de Ingeniería Química, se practicó la revisión del:

INFORME FINAL

Solicitado por el estudiante universitario: **Karla María González Aguilar**.
Identificado con número de carné: **2993666420101**.
Identificado con registro académico: **201602941**.
Previo a optar al título de la carrera: **Ingeniería Química**.
En la modalidad: **Informe Final, Seminario de Investigación**.

Siguiendo los procedimientos de revisión interna de la Escuela de Ingeniería Química, los Miembros de la Terna han procedido a **APROBARLO** con el siguiente título:

EVALUACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO POR FLOURESCENCIA DE RAYOS X (FRX) PARA LA CUANTIFICACIÓN DE ÓXIDOS DE CALCIO Y MAGNESIO PRESENTES EN MUESTRAS DE CALIZAS Y DOLOMITAS

El Trabajo de Graduación ha sido asesorado por:

César Alfonso García Guerra, profesional de la Ingeniería Química
Ingrid Lorena Benítez Pacheco, profesional de la Licenciatura en Química

Habiendo encontrado el referido trabajo de graduación **SATISFACTORIO**, se autoriza al estudiante, proceder con los trámites requeridos de acuerdo a las normas y procedimientos establecidos por la Facultad para su autorización e impresión.

___ "ID Y ENSEÑAD A TODOS"

Adela María Marroquín González
Adela María Marroquín González
Ingeniera Química Col. No. 1463

Adela María Marroquín González
profesional de la Ingeniería Química
COORDINADOR DE TERNA
Tribunal de Revisión
Trabajo de Graduación

C.c.: archivo



ACAAI

Agencia Centroamericana de Acreditación de
Programas de Arquitectura e Ingeniería





LNG.DIRECTOR.0228.EIQ.2022

El Director de la Escuela de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer el dictamen del Asesor, el visto bueno del Coordinador de Área y aprobación del área de lingüística del trabajo de graduación titulado: **EVALUACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX) PARA LA CUANTIFICACIÓN DE ÓXIDOS DE CALCIO Y MAGNESIO PRESENTES EN MUESTRAS DE CALIZAS Y DOLOMITAS**, presentado por: **Karla María González Aguilar**, procedo con el Aval del mismo, ya que cumple con los requisitos normados por la Facultad de Ingeniería.

“Id y Enseñad a Todos”



Ing. Williams G. Alvarez Mesa, I.I.Q., M.U.I.E.
DIRECTOR
Escuela de Ingeniería Química

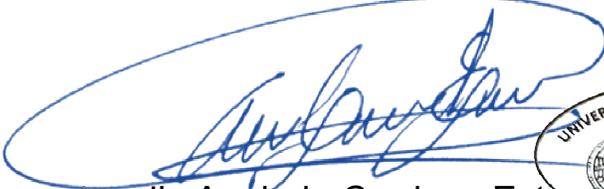
Guatemala, noviembre de 2022.

Decanato
Facultad de Ingeniería
24189101- 24189102
secretariadecanato@ingenieria.usac.edu.gt

LNG.DECANATO.OI.760.2022

La Decana de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al Trabajo de Graduación titulado: **EVALUACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX) PARA LA CUANTIFICACIÓN DE ÓXIDOS DE CALCIO Y MAGNESIO PRESENTES EN MUESTRAS DE CALIZAS Y DOLOMITAS**, presentado por: **Karla María González Aguilar**, después de haber culminado las revisiones previas bajo la responsabilidad de las instancias correspondientes, autoriza la impresión del mismo.

IMPRÍMASE:



Inga. Aurelia Anabela Cordova Estrada

Decana



Guatemala, noviembre de 2022

AACE/gaoc

ACTO QUE DEDICO A:

Dios	Por el don de la vida, acompañarme y guiar mi camino hasta el día de hoy.
Mis padres	David González y Karla Aguilar, por su esfuerzo, comprensión y apoyo incondicional en todo momento.
Mis hermanos	Sofía y David González, por su compañía, confianza y apoyo a lo largo de mi vida.
Mi familia	Por su apoyo, cariño y palabras de aliento.
Mis amigos	Por su cariño, confianza y todos los momentos compartidos, los buenos y los no tan buenos. Luis Díaz, Carlos Espina, William López, Carlos Peña, Gabriela López, Sara Boche, María José Tórtola, gracias por su amistad, compañía y hacer de este trayecto un camino menos difícil.

AGRADECIMIENTOS A:

**Universidad de San
Carlos de Guatemala**

Por ser la institución en la cual tuve la oportunidad de continuar mi educación superior.

Facultad de Ingeniería

Por ser el centro de mi formación profesional en el cual a través de los catedráticos obtuve los conocimientos y herramientas para convertirme en una Ingeniera Química.

**Laboratorio de Análisis
Fisicoquímicos – LAFIQ-**

Por permitirme el uso de sus instalaciones, equipo y material para el desarrollo de la etapa experimental del presente trabajo de investigación.

Asesor

Ing. César García por su tiempo y apoyo en la elaboración del presente trabajo de graduación.

Coasesora

Licda. Ingrid Benítez, por su tiempo, apoyo y consejos durante la parte experimental, y realización del presente trabajo de graduación.

Inga. Paula Vásquez

Por su tiempo y apoyo en el desarrollo de la parte experimental del proyecto de investigación.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	V
LISTA DE SÍMBOLOS	IX
GLOSARIO	XI
RESUMEN	XV
OBJETIVOS.....	XVII
HIPÓTESIS.....	XIX
INTRODUCCIÓN	XXIII
1. ANTECEDENTES	1
2. MARCO TEÓRICO.....	3
2.1. Métodos de ensayo	3
2.1.1. Método normalizado.....	3
2.1.1.1. Normas ASTM	3
2.1.1.2. COGUANOR.....	4
2.1.2. Método no normalizado.....	5
2.1.3. Método del laboratorio	5
2.2. Métodos analíticos.....	5
2.2.1. Volumetría complejométrica.....	6
2.2.1.1. EDTA	6
2.2.1.1.1. Disociación del EDTA.....	7
2.2.1.2. Indicadores metalocrómicos	9
2.3. Métodos instrumentales.....	10
2.3.1. Parámetros de desempeño.....	11
2.4. Espectroscopía.....	12

2.5.	Rayos X.....	13
2.5.1.	Espectros de rayos X.....	14
2.6.	Dispersión de la energía	15
2.6.1.	Dispersión de Rayleigh.....	16
2.6.2.	Dispersión de Compton	17
2.7.	Espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX)	17
2.7.1.	Principio de funcionamiento.....	18
2.7.2.	Componentes	19
2.7.3.	Ventajas.....	21
2.7.4.	Limitaciones.....	21
2.7.5.	Calibración.....	22
	2.7.5.1. Patrones internos	23
	2.7.5.2. Patrones externos	23
2.8.	Rocas sedimentarias.....	23
2.8.1.	Calizas.....	23
2.8.2.	Dolomitas.....	24
2.8.3.	Usos industriales	24
3.	DISEÑO METODOLÓGICO.....	27
3.1.	Variables	27
3.2.	Recursos humanos disponibles	28
3.3.	Delimitación del campo de estudio.....	28
3.4.	Recursos materiales disponibles.....	29
3.4.1.	Reactivos.....	29
3.4.2.	Instrumentos de medición.....	29
3.4.3.	Equipo adicional	30
3.4.4.	Cristalería y materiales	30
3.5.	Técnica cuantitativa.....	30
3.6.	Recolección y ordenamiento de la información.....	31

3.6.1.	Cuantificación de calcio y magnesio por fluorescencia de rayos X.....	32
3.6.1.1.	Preparación de la muestra.....	32
3.6.1.2.	Procedimiento.....	33
3.6.2.	Cuantificación de óxidos de calcio y magnesio por volumetría complejométrica basada en la Norma ASTM C-25.....	33
3.6.2.1.	Preparación de la muestra.....	34
3.6.2.2.	Digestión de la muestra	34
3.6.2.3.	Procedimiento.....	34
3.6.2.3.1.	Determinación de óxido de calcio.....	35
3.6.2.3.2.	Determinación de óxido de magnesio	35
3.7.	Tabulación, ordenamientos y procesamiento de la información.....	36
3.7.1.	Determinación de calcio y magnesio por fluorescencia de rayos X	36
3.7.2.	Determinación de óxidos de calcio y magnesio por volumetría complejométrica	37
3.8.	Análisis estadístico	39
3.8.1.	Media aritmética.....	39
3.8.2.	Desviación estándar.....	39
3.8.3.	Coeficiente de variación.....	40
3.8.4.	Sesgo.....	40
3.8.5.	Porcentaje de recuperación relativo.....	41
3.8.6.	Porcentaje de error máximo permitido	41
3.8.7.	Análisis de varianza de un solo factor.....	41
3.8.8.	Prueba t- Student.....	44

3.8.9.	Análisis de reproducibilidad y repetibilidad	47
3.8.9.1.	Análisis de varianza de dos factores para varias muestras	48
3.9.	Plan de análisis de los resultados	49
3.9.1.	Métodos y modelos de los datos según tipo de variables	49
3.9.1.1.	Determinar el contenido de calcio y magnesio utilizando la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX).....	50
3.9.1.2.	Determinar el contenido de calcio y magnesio utilizando volumetría complejométrica con EDTA	50
3.9.1.3.	Determinación de los parámetros de desempeño del método de fluorescencia	51
3.9.2.	Programas para análisis de datos	52
4.	RESULTADOS.....	53
5.	INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	59
	CONCLUSIONES.....	65
	RECOMENDACIONES.....	67
	BIBLIOGRAFÍA.....	69
	APÉNDICES.....	75

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1.	Estructura química del EDTA	7
2.	Etapas de disociación del EDTA	8
3.	Fracción de la especie de EDTA en función del pH	8
4.	pH mínimo para la titulación de iones metálicos con EDTA	9
5.	Longitud de onda de las líneas de emisión de algunos elementos	15
6.	Esquema de dispersión de Rayleigh	16
7.	Esquema de dispersión de Compton	17
8.	Espectro de FRX de una cadena de oro	18
9.	Esquema de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X	20

TABLAS

I.	Indicadores metalocrómicos.....	10
II.	Variables del diseño experimental.....	27
III.	Cuantificación de calcio y magnesio en roca caliza	36
IV.	Cuantificación de calcio y magnesio en roca dolomita.....	37
V.	Cuantificación de calcio y magnesio en roca caliza	38
VI.	Cuantificación de calcio y magnesio en dolomita.....	38
VII.	Análisis de varianza de un factor para la cuantificación de óxidos de calcio en roca caliza por el método FRX, $n = 9$ y $\alpha = 0,05$	42
VIII.	Análisis de varianza de un factor para la cuantificación de óxidos de magnesio en roca caliza por el método de FRX, $n=9$ y $\alpha = 0,05$	42

IX.	Análisis de varianza de un factor para la cuantificación de óxidos de calcio en roca dolomita por el método de FRX, $n=9$ y $\alpha= 0,05$	42
X.	Análisis de varianza de un factor para la cuantificación de óxidos de magnesio en roca dolomita por el método de FRX, $n = 9$ y $\alpha= 0,05$	43
XI.	Análisis de varianza de un factor para la cuantificación de óxidos de calcio en roca caliza por el método de volumetría complejométrica, $n = 9$ y $\alpha = 0,05$	43
XII.	Análisis de varianza de un factor para la cuantificación de óxidos de magnesio en roca caliza por el método de volumetría complejométrica, $n = 9$ y $\alpha= 0,05$	43
XIII.	Análisis de varianza de un factor para la cuantificación de óxidos de calcio en roca dolomita el método de volumetría complejométrica, $n = 9$ y $\alpha= 0,05$	44
XIV.	Análisis de varianza de un factor para la cuantificación de óxidos de magnesio en roca dolomita por el método de volumetría complejométrica, $n = 9$ y $\alpha = 0,05$	44
XV.	Prueba t-Student con varianzas desiguales para la cuantificación de óxidos de calcio en roca caliza, $n = 27$ y $\alpha= 0,05$	45
XVI.	Prueba t-Student con varianzas desiguales para la cuantificación de óxidos de magnesio en roca caliza, $n = 27$ y $\alpha= 0,05$	45
XVII.	Prueba t-Student con varianzas desiguales para la cuantificación de óxidos de calcio en roca dolomita, $n = 27$ y $\alpha= 0,05$	46
XVIII.	Prueba t-Student con varianzas desiguales para la cuantificación de óxidos de magnesio en roca dolomita, $n = 27$ y $\alpha= 0,05$	46
XIX.	Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo para la cuantificación de óxidos de calcio y magnesio en rocas calizas y dolomitas por el método de FRX, $n = 9$ y $\alpha= 0,05$	48

XX.	Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo para la cuantificación de óxidos de calcio y magnesio en rocas calizas y dolomitas por el método de volumetría complejométrica, $n = 9$ y $\alpha = 0,05$	49
XXI.	Criterios de aceptación de la prueba t-Student	51
XXII.	Criterios de aceptación análisis R&R	52
XXIII.	Determinación del límite de cuantificación, detección, sesgo y porcentaje de recuperación relativa del método de FRX para la cuantificación de óxidos de calcio y magnesio en muestras de rocas calizas	53
XXIV.	Determinación del límite de cuantificación, detección, sesgo y porcentaje de recuperación aparente del método de FRX para la cuantificación de óxidos de calcio y magnesio en muestras de rocas dolomitas	53
XXV.	Análisis estadístico de la prueba t-Student de los resultados obtenidos de la determinación de óxidos de calcio y magnesio en las muestras utilizando el método de fluorescencia por rayos X y el método volumétrico	54
XXVI.	Determinación del contenido óxidos de calcio y magnesio en las muestras de rocas calizas y dolomitas	54
XXVII.	Análisis de varianza de un factor de los resultados obtenidos en diferentes días de la determinación de óxidos de calcio y magnesio en las muestras utilizando el método de fluorescencia por rayos X, $N = 27$ y $\alpha = 0,05$	55
XXVIII.	Análisis de varianza de un factor de los resultados obtenidos de la determinación de óxidos de calcio y magnesio en las muestras utilizando el método volumétrico, $N = 27$ y $\alpha = 0,05$	55

XXIX.	Análisis de repetibilidad y reproducibilidad del método de FRX para la determinación de óxidos de calcio y magnesio en muestras de rocas calizas y dolomitas, N = 108 y $\alpha = 0,05$	56
XXX.	Análisis de repetibilidad y reproducibilidad del método de volumetría complejométrica para la determinación de óxidos de calcio y magnesio en muestras de rocas calizas y dolomitas, N = 108 y $\alpha = 0,05$	56
XXXI.	Porcentaje de error máximo permitido del método para la cuantificación de óxidos de calcio y magnesio en las muestras de rocas calizas y dolomitas	57

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
M	Concentración molar
F	Factor de Fisher
t	Factor t-Student
°C	Grados Celsius
g	Gramos
H₁	Hipótesis alternativa
H₀	Hipótesis nula
%R&R	Índice de reproducibilidad y repetibilidad
L	Litros
mL	Mililitro
pH	Potencial de hidrógeno

GLOSARIO

ANALAB	Laboratorio de Análisis de Suelos, Plantas y Aguas de ANACAFE.
ASTM	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales.
Cación	Ion con carga eléctrica positiva.
Complejo	Especie química constituida por un átomo central unido a una serie de ligandos.
Complejometría	Técnica para la determinación analítica de elementos por la medición de un complejo soluble formado.
Digestión ácida	Mecanismo en el cual mediante el uso de ácidos y altas temperatura se disuelven los analitos y se destruye la materia orgánica de una muestra.
EDTA	Sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético deshidratado.
Espectrometría	Medición de la intensidad de radiación mediante el uso de un espectrómetro.
Exactitud	Grado de concordancia entre el valor del medido y el valor de referencia.

Fluorescencia	Propiedad de una sustancia para liberar energía a una longitud de onda mayor al ser expuesta a algún tipo de radiación.
Fotón	Partícula portadora de todas las formas de radiación electromagnética.
FRX	Fluorescencia de rayos X.
ICP-OES	Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente.
ISO	Organización Internacional de estandarización.
LAFIQ	Laboratorio de Análisis Físicoquímicos.
OGA	Organización Guatemalteca de Acreditación.
Precisión	Grado de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mesurando.
Repetibilidad	Grado de concordancia entre los resultados de las mediciones sucesivas del mismo mesurando bajo las mismas condiciones.
Reproducibilidad	Grado de concordancia entre los resultados de las mediciones sucesivas del mismo mesurando con una condición cambiante.

Vacancia	Espacio vacío que se produce por la ausencia de un electrón en los orbitales de la estructura de un elemento.
Valoración	Método analítico cuantitativo para determinar la concentración de un compuesto soluble.
Varianza	Parámetro estadístico que representa el grado de dispersión de un conjunto de datos respecto a su media.

RESUMEN

En el presente proyecto de investigación se realizó la evaluación de un método por fluorescencia de rayos X (FRX), para la cuantificación de óxidos de calcio y magnesio presentes en rocas calizas y dolomitas, con la finalidad de implementar dicho método en el Laboratorio de Análisis Físicoquímicos LAFIQ de la Sección de Química Industrial del Centro de Investigaciones de la Facultad de Ingeniería.

En un principio se cuantificaron los óxidos de calcio y magnesio en las muestras de rocas calizas y dolomitas por la técnica de volumetría complejométrica utilizando la metodología descrita en la norma ASTM C-25, inciso 31 y la técnica de FRX. Luego se determinó los parámetros de porcentaje de recuperación relativa, sesgo y los límites de detección y cuantificación del método de FRX con base a la política OGA-GEC-016; utilizando como medida de control de referencia los resultados obtenidos por el método de volumetría complejométrica descrito en la Norma ASTM C-25. Posteriormente se realizó un análisis de reproducibilidad y repetibilidad de ambas metodologías.

Finalmente se determinó que el método de FRX cumple con los criterios de aceptación de la OGA-GEC-016 de exactitud, reproducibilidad y repetibilidad para la cuantificación de óxidos de calcio en las muestras analizadas y puede ser implementado.

OBJETIVOS

General

Evaluar un método para la cuantificación de óxidos de calcio y magnesio en rocas calizas y dolomitas utilizando la técnica instrumental de espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) en el equipo NEX QC.

Específicos

1. Determinar límite de cuantificación, límite de detección, exactitud y sesgo en la medición del contenido de óxidos de calcio y magnesio en rocas calizas y dolomitas por medio de la técnica instrumental de fluorescencia de rayos X en el equipo NEX QC en base al anexo 2, de la política OGA-GEC-016, revisión 2.
2. Establecer el contenido de óxidos de calcio y magnesio en rocas calizas y dolomitas base mediante la técnica control complejométrica basada en la norma ASTM C-25.
3. Realizar un análisis de reproducibilidad y repetibilidad de los datos obtenidos con la técnica FRX y la técnica complejométrica basada en la norma ASTM C-25.
4. Obtener el porcentaje de error permitido en los resultados obtenidos por el método de fluorescencia de rayos X comparado con el método de complejometría basada en la norma ASTM C-25.

HIPÓTESIS

Es posible evaluar un método utilizando la espectrometría de fluorescencia de rayos X para la cuantificación de óxidos de calcio y magnesio en rocas calizas y dolomitas utilizando el equipo de FRX NEX QC en base a la política OGA-GEC-016.

- Objetivo 1

Hipótesis nula:

No se puede determinar el límite de cuantificación, límite de detección, exactitud y sesgo en la medición del contenido de óxidos de calcio y magnesio en rocas calizas y dolomitas utilizando la técnica de fluorescencia de rayos X mediante el uso del equipo de FRX marca NEX QC.

- Límite de cuantificación y límite de detección

$$LC < LD$$

- Exactitud y sesgo

$$t_{cal} > t_c$$

Hipótesis alternativa:

Se puede determinar el límite de cuantificación, límite de detección, exactitud y sesgo en la medición del contenido de óxidos de calcio y magnesio en rocas calizas y dolomitas utilizando la técnica de fluorescencia de rayos X mediante el uso del equipo de FRX marca NEX QC.

- Límite de cuantificación y límite de detección

$$LC > LD$$

- Exactitud y sesgo

$$t_{cal} < t_c$$

- Objetivo 2

Hipótesis nula:

No existe una diferencia significativa del contenido de óxidos de calcio y magnesio en rocas calizas y dolomitas utilizando la técnica complejométrica basada en la norma ASTM C-25.

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$$

Hipótesis alternativa:

Existe una diferencia significativa del contenido de óxidos de calcio y magnesio en rocas calizas y dolomitas utilizando la técnica complejométrica basada en la norma ASTM C-25.

$$\mu_1 \neq \mu_2 \neq \mu_3$$

- Objetivo 3

Hipótesis nula:

No existe una diferencia estadísticamente significativa entre los datos obtenidos en diferentes días con el equipo de fluorescencia de rayos y el método control por complejometría basada en la norma ASTM C-25.

$$\% R\&R < 10 \%$$

Hipótesis alternativa:

Existe una diferencia estadísticamente significativa entre los datos obtenidos en diferentes días con el equipo de fluorescencia de rayos y el método control por complejometría basada en la norma ASTM C-25.

$$\% R\&R > 10 \%$$

- Objetivo 4.

Hipótesis nula:

No existe una diferencia significativa entre los datos obtenidos con el equipo de fluorescencia de rayos y el método control por complejometría basada en la norma ASTM C-25.

$$\% \textit{Error} < 10 \%$$

Hipótesis alternativa:

Existe una diferencia significativa entre los datos obtenidos con el equipo de fluorescencia de rayos y el método control por complejometría basada en la norma ASTM C-25.

$$\% \textit{Error} > 10 \%$$

INTRODUCCIÓN

Las calizas y dolomitas son rocas sedimentarias compuestas principalmente por carbonatos en proporciones variables; estas se han utilizado a lo largo de la historia humana en campos industriales como construcción, agricultura, medio ambiente, procesos de producción y actualmente se siguen encontrando más aplicaciones de estos materiales.

La diferencia entre las rocas calizas y dolomitas se debe al contenido de magnesio presente, las calizas contienen un 95 % de carbonato de calcio y las dolomitas un 30-45 % de carbonatos de magnesio.

En los campos de extracción rocas sedimentarias se realiza un mapeo del contenido de óxidos presentes, debido a que la composición requerida depende del uso para el cual están destinadas. Entre las técnicas analíticas tradicionales para el análisis de estos materiales se encuentra la complejometría con EDTA.

Con el avance de la tecnología surgieron las técnicas instrumentales. La técnica de fluorescencia de rayos X (FRX), es uno de los métodos más populares para análisis cuantitativo debido a su rapidez de análisis, bajo costo por muestra y tiene la capacidad de realizar determinar la concentración simultánea de varios elementos en una muestra. Es fácil de utilizar ya que los equipos modernos son automatizados y cuentan con un software en el que se pueden ajustar las mediciones y resultados.

El proyecto de investigación tiene como objetivo evaluar un método por fluorescencia de rayos X (FRX), para la cuantificación de óxidos de calcio y

magnesio en rocas calizas y dolomitas en el equipo NEX QC. Se realizó la evaluación de la exactitud, se determinaron los límites de detección y cuantificación del método basado en la política OGA-GEC-016 y análisis de repetibilidad y reproducibilidad.

Como medida de referencia se determinó el contenido de calcio y magnesio en las muestras por medio de la técnica de complejometría con EDTA basada en la norma ASTM C-25, inciso 31.

1. ANTECEDENTES

El Laboratorio de Análisis Físicoquímicos LAFIQ de la sección de Química Industrial del Centro de Investigaciones de Ingeniería tiene como objetivo implementar la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX), para la cuantificación de óxidos de calcio y magnesio en muestras de rocas calizas y dolomitas.

En 2016 se presentó el proyecto de validación del método de espectrofotometría de emisión óptica para la determinación de calcio, magnesio y azufre en base a la norma ASTM – C25 en materiales utilizados como enmiendas agrícolas en el laboratorio de ANALAB. Como conclusión de este proyecto de investigación se logró la validación del método de espectrofotometría de emisión óptica y se obtuvo una variación menor al 10 % entre los métodos de ensayo de determinación de calcio y magnesio por titulación complejométrica y por medio de espectrofotómetro de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) por lo que se consideró que no hay diferencia significativa entre la utilización de un método u otro.¹

“La volumetría con EDTA es la técnica analítica tradicional para la cuantificación de óxidos de calcio y magnesio en soluciones acuosas”²; “con el avance de la tecnología han surgido métodos instrumentales que permiten realizar este tipo de análisis de una manera eficiente y en menor tiempo.”³ Una de estas técnicas es la fluorescencia de rayos X (FRX), esta se ha empleado para la caracterización de cenizas procesadas a una temperatura superior a 800 °C.

¹ AVILA CALVILLO, Ana Sylvia. *Validación y verificación de métodos de ensayo para la determinación de calcio, magnesio y azufre con base a la norma ASTM C-25 en materiales utilizados como enmiendas agrícolas que son analizados en el laboratorio de suelos, plantas y aguas de la Asociac.* p. 24.

² DICK, James Gardiner. *Química analítica.* p. 43.

³ SKOOG, Douglas; HOLLER, James; CROUCH, Stanley. *Principios de análisis instrumental.* p. 115.

Dentro de las técnicas instrumentales se recomienda seleccionar la que cumpla con los requisitos del análisis y de mayor simplicidad. Para el análisis de muestras de rocas calizas se proponen los métodos de fluorescencia de rayos X (FRX) y difracción de rayos X (XRD) como alternativas a la espectrometría de emisión óptica (ICP-OES) debido a que se obtienen resultados que cumplen con los estándares de calidad en menor tiempo y a menor costo.⁴

“La técnica de fluorescencia de rayos X (FRX) permite realizar análisis cualitativos y cuantitativos de caracterización de muestras inorgánicas.”⁵ “La técnica de fluorescencia de rayos X (FRX) es apta para el análisis de rocas calizas y dolomitas debido a su capacidad identificar y cuantificar diversos elementos en un solo analito”⁶, por ejemplo, en “India se utilizó para identificar 16 componentes en muestras de cenizas provenientes de una planta térmica”⁷, en “Indonesia para el mapeo de la composición de rocas minerales en la isla Buton (Sulawesi, Indonesia) y en Brasil para la cuantificación de 10 óxidos presentes en muestras de concreto asfáltico.”⁸

Lagerström e Ytreberg evaluaron el potencial de estandarización del uso de la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX) para la cuantificación de Cu y Zn en películas de pintura antiincrustantes. Concluyeron que el método FRX es capaz de cuantificar el Cu y Zn en las muestras analizadas con precisión y exactitud y confirmaron la transferibilidad del método a otro instrumento. Además, exponen la rentabilidad del método ya que la inversión inicial en instrumentación y calibración es un gasto único y los costos operativos son bajos (Lagerström & Ytreberg, 2021).⁹

⁴ ŠILER, Pavel; KOLÁŘOVÁ, Ivana. *The possibilities of analysis of limestone chemical composition*. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/379/1/012033>. Consulta: 10 de marzo de 2021.

⁵ HOKURA, Akiko. *X-ray Fluorescence Spectrometry*. <https://doi.org/10.2116/ANALSCI.HIGHLIGHTS2101>. Consulta: 10 de marzo de 2021.

⁶ CHAND, Prakash; KUMAR, Ashavani; GAUR, Anurag; MAHNA, Satish. *Elemental analysis of ash using X-Ray fluorescence technique*. <https://asianjournalofchemistry21102009.weebly.com/uploads/2/9/7/1/2971446/048-s220-s224.pdf>. Consulta: 10 de marzo de 2021.

⁷ JAMALUDDIN, Mohammed; DARWIS, Adrianto; MASSINAI, Muhammad Altin. *X-Ray Fluorescence (XRF) to identify chemical analysis of minerals in Buton island, SE Sulawesi, Indonesia*. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/118/1/012070>. Consulta: 10 de marzo de 2021.

⁸ DE SENA NETO, Plácido Gondim; AMORIM, Enio Fernandes; DURANTE INGUNZA, María del Pilar. *Analysis of cold asphalt concrete mixtures using construction and demolition wastes*. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620190004.0854>. Consulta: 10 de marzo de 2021.

⁹ LAGERSTRÖM, María; YTREBERG, Erick. *Quantification of Cu and Zn in antifouling paint films by XRF*. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121820>. Consulta: 10 de marzo de 2021.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Métodos de ensayo

Son procedimientos documentados y detallados del desarrollo de la práctica, manejo y preparación de reactivos, equipo y técnicas para realizar el análisis. De acuerdo con la Norma Coguanor/ISO/IEC 17025, el laboratorio debe evaluar y seleccionar entre el método de ensayo apropiado que satisfaga las necesidades del interesado según los recursos disponibles y el alcance requerido de análisis. Todos los métodos deben de estar documentados y validados, con el fin de obtener resultados trazables y confiables.¹⁰

2.1.1. Método normalizado

Se consideran métodos normalizados aquellos emitidos por organismos de normalización internacionales, regionales, nacionales u organizaciones reconocidas internacionalmente como ASTM, ISO y COGUANOR.

Al utilizar estos métodos, el laboratorio debe seguir exactamente los procedimientos descritos y utilizar la versión más reciente o demostrar que es posible el uso de una versión anterior del método. Antes de utilizarlo debe de realizarse la verificación del método para demostrar que el laboratorio lo domina y utiliza correctamente.¹¹

2.1.1.1. Normas ASTM

La organización ASTM (*American Society for Testing and Materials*), fue fundada en 1898 y es una de las organizaciones internacionales de desarrollo de normas más grandes del mundo.

Las normas de ASTM se crean mediante un procedimiento que adopta los principios de Convenio de barreras técnicas al comercio de la Organización Mundial del Comercio (WTO). Las normas abarcan los campos de metales, pinturas, textiles,

¹⁰ Oficina Guatemalteca de Acreditación. *Política de selección y validación de métodos de ensayo OGA-GEC-016*. pp. 5-8.

¹¹ Organismo Argentino de Acreditación. *Guía para validación de métodos de ensayo*. p. 12.

petróleo, construcción, energía, tecnología ambiental, productos químicos, dispositivos y productos electrónicos, instrumentación y métodos generales.¹²

Dentro de la categoría de cerámica, concreto y materiales de construcción se encuentran las normas:

- ASTM C-25: Standard Test Methods for Chemical Analysis of Limestone, Quicklime and Hydrated Lime.
- ASTM C-1271: Standard Test Method for X-Ray Spectrometric Analysis of Lime and Limestone.

2.1.1.2. COGUANOR

La Comisión Guatemalteca de Normas (COGUANOR), es el organismo responsable de coordinar las actividades y la política de normalización en Guatemala con el fin de mejorar la competitividad de las empresas nacionales a través de elevar la calidad de los productos y servicios que estas ofrecen en el mercado nacional e internacional.

“La COGUANOR utiliza las normas ASTM como referencia para la elaboración de las normas nacionales, además, ha adoptado otras normas ASTM como equivalentes o idénticas a las normas nacionales.”¹³

¹² ASTM. *¿Qué es ASTM International?* https://www.astm.org/images/what_is_astm_spanish.pdf. Consulta: 10 de marzo de 2021.

¹³ ASTM. *Normas de ASTM International adoptadas por la Comisión Guatemalteca de Normas.* <https://newsroom.astm.org/normas-de-astm-international-adoptadas-por-la-comisión-guatemalteca-de-normas>. Consulta: 10 de marzo de 2021.

2.1.2. Método no normalizado

Es el método obtenido de la modificación o aplicación parcial de un método normalizado, ha sido desarrollado por entidades o personas ajenas del laboratorio y no está reconocido por un organismo de normalización.

2.1.3. Método del laboratorio

Los laboratorios pueden elaborar e implementar métodos de ensayo para uso propio si cuentan con los recursos adecuados, personal calificado y son el resultado de una actividad planificada que se debe de ir actualizando durante su desarrollo.

2.2. Métodos analíticos

También conocidos como métodos clásicos o tradicionales. Son aquellos métodos que permiten la identificación o cuantificación de elementos basados en una de las propiedades químicas del analito. Entre los principales métodos están:

- Volumetría. Método cuantitativo en el cual se determina la cantidad de volumen requerido para la titulación del analito. Teóricamente el punto final de la titulación es en el cual la cantidad del compuesto activo del titulante es equivalente, en términos estequiométricos, a la cantidad de la reactiva del analito y se evidencia por medio de un indicador.¹⁴

El tipo de volumetría se clasifica según la reacción entre el analito y el titulante entre las cuales están:

- “Reacciones de neutralización

¹⁴ DICK, James Gardiner. *Química analítica*. p. 115.

- Reacciones de óxido-reducción
- Reacciones de formación de complejos
- Reacciones de precipitación.”¹⁵

2.2.1. Volumetría complejométrica

La técnica analítica de volumetría complejométrica se basa en las reacciones en las cuales se forma un compuesto de coordinación por la unión entre un agente complejante y un catión. Esta técnica se utiliza para titulaciones exactas de iones metálicos en los que el titulante es un agente complejante.

Se puede lograr la selectividad mediante: el uso de agentes enmascarantes, es decir, la adición de otros agentes complejantes que reaccionan con los iones metálicos que no son de interés e interfieren en el proceso y/o el control de pH.¹⁶

- Agentes quelante. Son moléculas orgánicas, cuya estructura tiene dos o más grupos complejantes con iones metálicos.
- Ligandos. Cualquier átomo, ion o molécula capaz de actuar como donador de electrones en alguno de los enlaces coordinados.

En las valoraciones con ligandos polidentados, por lo general son de una etapa y son de gran estabilidad y se forman complejos hidrosolubles con iones metálicas cuya relación estequiométrica por lo general es 1:1.¹⁷

El EDTA es un ligando ácido polidentado y es el más utilizado para este tipo de titulaciones, las cuales se realizan en soluciones amortiguadoras del ion metálico y se debe de ajustar el pH de la solución para que las moléculas de EDTA existan en uno de los estados iónicos protonados.

2.2.1.1. EDTA

El ácido etilendiaminotetraacético, conocido en su forma abreviada como EDTA es un agente quelante que enlaza iones de calcio y metales pesados,

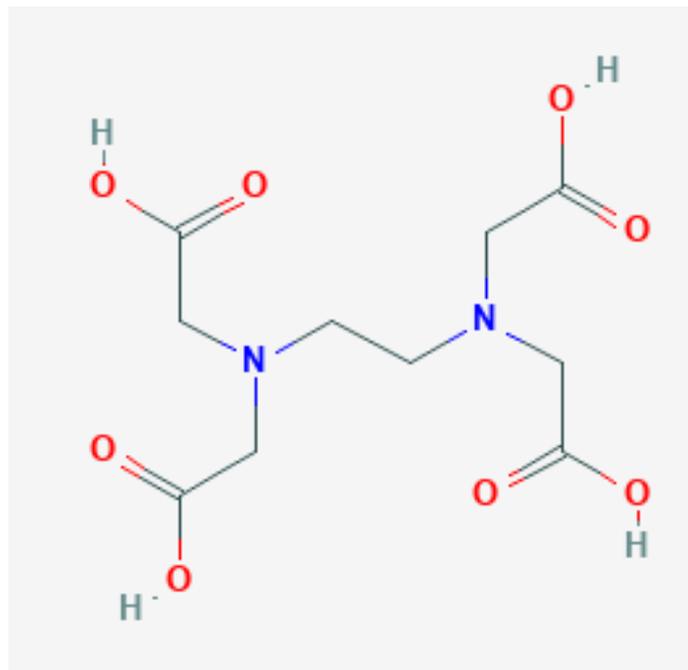
¹⁵ CHRISTIAN, Gary. *Química analítica*. p. 12.

¹⁶ *Ibíd.* p. 14.

¹⁷ DICK, James Gardiner. *Química analítica*. p. 117.

formando iones complejos. Su estructura está compuesta por cuatro grupos carboxilo y dos átomos de nitrógeno, que le brindan la capacidad de actuar como un agente quelante cuatri, penta y hexadentado.

Figura 1. Estructura química del EDTA



Fuente: National Center for Biotechnology Information. *Edetic acid*.

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6049>. Consulta: 14 de mayo de 2021.

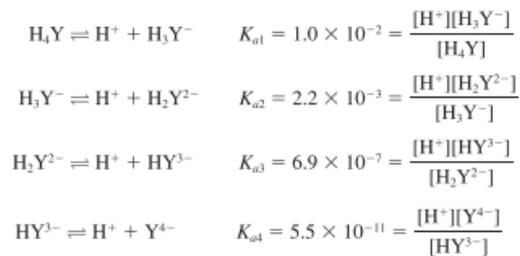
2.2.1.1.1. Disociación del EDTA

El EDTA es uno de los agentes quelantes más utilizados en el método de análisis complejométrico, siendo su sal disódica, conocida comercialmente bajo el nombre Tritriplex III, la presentación más empleada debido a su facilidad de disolución en agua.

El EDTA contiene seis grupos complejantes y se representa por el símbolo H_4Y , y su sal disódica H_2Y^{2-} , el ligando no protonado Y^{4-} es el que forma complejos con los iones metálicos.

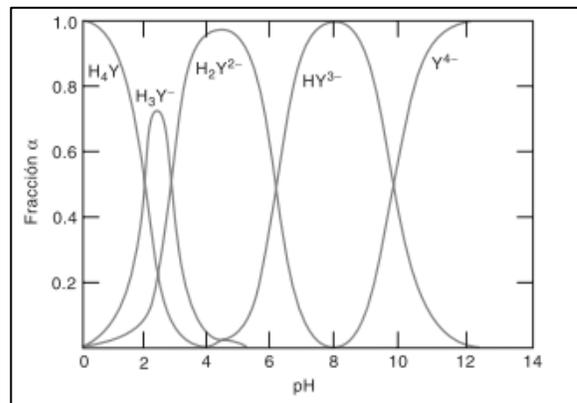
En las reacciones de formación de complejos el ion metálico M reaccionan con un ligando L para formar el complejo ML_i por medio de una serie de etapas sucesivas. La abundancia de cada especie depende del pH del medio.

Figura 2. **Etapas de disociación del EDTA**



Fuente: CHRISTIAN, Gary. *Química analítica*. pp. 298-299

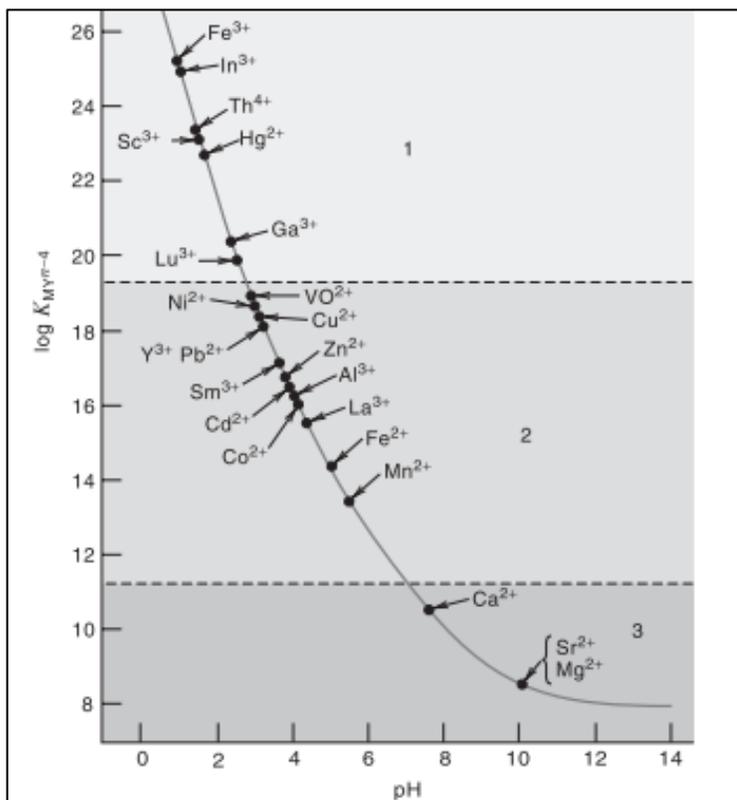
Figura 3. **Fracción de la especie de EDTA en función del pH**



Fuente: CHRISTIAN, Gary. *Química analítica*. p. 299.

El pH de la solución afecta la estabilidad del complejo, la forma del EDTA y del ion metálico. Al disminuir el pH se favorece la protonación del ligando Y⁴⁻, es decir todas las formas del EDTA en equilibrio, sin embargo, al aumentar el pH de la solución se favorece la formación de quelato CaY²⁻. Cuanto más estable sea el quelato, menor será el pH al cual se realice la valoración.¹⁸

Figura 4. **pH mínimo para la titulación de iones metálicos con EDTA**



Fuente: CHRISTIAN, Gary. *Química analítica*. p. 304.

2.2.1.2. Indicadores metalocrómicos

Los indicadores utilizados en la volumetría complejométrica, también conocidos como indicadores metalocrómicos, son compuestos orgánicos

¹⁸ CAMPILLO SEVA, Natalia. *Equilibrios y volumetrías de complejación*. p. 5.

capaces de formar quelatos coloreados con el ion metálico de interés, se caracterizan por la formación del complejo metal-indicador según pH de la solución.

Estos indicadores cumplen con los requisitos:

- Contraste de color del complejo metal-indicador y del indicador libre, con la finalidad de que se pueda observar con facilidad el punto final de la valoración.
- Reacción rápida y selectiva entre el complejo metal-indicador y el titulante, para que permita un cambio de color en el punto final.
- El complejo metal-indicador debe de ser estable, pero con menos preferencia que el complejo formado metal-EDTA, para que la reacción de desplazamiento ocurra con rapidez y se observe claramente el punto final.
- Tanto el indicador como el complejo metal-indicador deben de ser solubles en agua.¹⁹

Tabla I. **Indicadores metalocrómicos**

Indicador	Cambio de color		Cation metálico
	Libre	Complejo	
Negro de Eriocromo T	Azul	Rojo	Magnesio, Zinc
Calcón	Azul	Rojo	Calcio
Calmagita	Azul	Rojo	Magnesio
Calceína	Amarillo fluorescente	Incoloro	Calcio

Fuente: CAMPILLO SEVA, Natalia. *Equilibrios y volumetrías de complejación*. p. 6.

2.3. Métodos instrumentales

Los métodos instrumentales se basan en la medida de alguna propiedad física del analito, por ejemplo, conductividad, fluorescencia, absorción o emisión de luz, para el análisis cuantitativo o cualitativo del analito. La diferencia entre los métodos

¹⁹ CLAVIJO DÍAZ, Alfonso. *Fundamentos de química analítica: equilibrio iónico y análisis químico*. p. 14.

instrumentales y los métodos analíticos es la ausencia de una reacción química en el analito y la necesidad de calibrar la señal de medida con la propiedad que se desea medir.²⁰

El instrumento analítico es el dispositivo que detecta la propiedad en la cual se basa la técnica y la transforma en una señal para que pueda ser interpretada. La selección del instrumento se realiza según los criterios de:

- Cantidad de muestra disponible
- Posibles interferencias
- Exactitud requerida
- Restricciones y tiempo de análisis
- Componentes más probables o de interés

Se recomienda que se utilice el instrumento más simple que tenga la sensibilidad, exactitud y características de funcionamiento deseadas, con el fin de reducir costos, el riesgo de errores e interferencias indican Skoog y otros autores.

2.3.1. Parámetros de desempeño

Los parámetros de desempeño indican si el método cumple con los requisitos para el uso del método utilizado.

- Exactitud. Grado de concordancia entre el valor aceptado como un valor verdadero convencional o valor de referencia y el valor encontrado.
- Precisión. Grado de concordancia entre los valores de una serie repetida de ensayos, utilizando una muestra homogénea, bajo condiciones

²⁰ PRADILLO, Beatriz. *Introducción a las técnicas instrumentales*. <https://www.orbitalesmoleculares.com/introduccion-las-tecnicas-instrumentales/>. Consulta: 18 de mayo de 2021.

establecida. La precisión puede ser considerada a tres niveles: repetibilidad, precisión intermedia y reproducibilidad.

- Precisión intermedia: Medida de la precisión de los resultados de un método de ensayo en condiciones diferentes de analista/observador, día, equipo y lote de reactivos, dentro del mismo laboratorio.
 - Repetibilidad. Grado de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mesurando, realizadas en las mismas condiciones de medición.
 - Reproducibilidad. Grado de concordancia entre los resultados de mediciones del mesurando realizadas en diferentes condiciones de medición.
- Linealidad. Capacidad de un método analítico para generar resultados directamente proporcionales a la concentración del analito o valor del parámetro de la muestra, dentro de un rango.
 - Robustez. Capacidad de un procedimiento analítico de no ser afectado por pequeñas pero deliberadas variaciones en los parámetros del método proveen una indicación de su confiabilidad en condiciones de uso normales.
 - Selectividad. Capacidad de un método de detectar simultánea o separadamente analitos diferentes presentes en una misma muestra.
 - Límite de detección. Concentración mínima de analito en la matriz de una muestra que puede ser detectada, pero no necesariamente cuantificada, bajo condiciones analíticas específicas.
 - Límite de cuantificación. Concentración mínima de analito en la matriz de una muestra que puede ser cuantificada con una exactitud y precisión aceptable bajo condiciones analíticas específicas.²¹

2.4. Espectroscopía

La espectroscopía comprende el estudio de la luz y las diferentes formas de radiación electromagnética y sus interacciones con la materia. El tipo de espectroscopía depende de la frecuencia de luz utilizada.

²¹ Oficina Guatemalteca de Acreditación. *Política de selección y validación de métodos de ensayo OGA-GEC-016*. p. 11-14.

- Espectroscopia infrarroja (IR). La absorción de la energía de radiación en el espectro infrarrojo genera una amplitud en los diferentes movimientos vibracionales en los enlaces químicos de las moléculas. La energía necesaria es específica para cada enlace químico, característica que permite la identificación de la estructura química de la molécula al determinar los tipos de enlaces químicos presentes.
- Espectroscopía UV-Visible. La emisión o absorción de energía de ocurre en el rango UV del espectro visible. El átomo absorbe un fotón UV y la energía de ese fotón excita uno de los electrones del átomo y genera su transición a un nivel de mayor energía e inestable; el fotón regresa al estado de menor energía y en la transición libera la energía absorbida. Las transiciones de energía para los electrones de cada elemento son únicas y se utiliza para identificar grupos funcionales de la molécula.
- Espectrofotometría. Se desarrolla en el rango de espectro UV visible. Se basa en la Ley de Lambert-Beer y se utiliza para determinar la concentración de un analito en soluciones coloreadas y diluidas a una longitud de onda establecida.

2.5. Rayos X

“Fueron descubiertos en 1895 y son una forma de radiación electromagnética cuya longitud de onda se encuentra en el rango de 0,1 – 10 nm”²²; se producen cuando se desaceleran los electrones de alta energía o por transiciones de electrones que están en los orbitales internos de los átomos,

²² SKOOG, Douglas; HOLLER, James; CROUCH, Stanley. *Principios de análisis instrumental*. p. 304.

estos tienen mayor energía que la luz visible y pueden pasar a través de la mayoría de los objetos.

- Blandos. Son los rayos X cercanos a la banda ultravioleta del espectro
- Duros. Son los rayos X cercanos a la banda de radiación gamma

Los rayos X se pueden obtener de obtienen de cuatro maneras:

- Bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de elevada energía.
- Exposición de una sustancia a un haz primario de rayos X con el objetivo de generar un haz secundario de fluorescencia de rayos X.
- Exposición a una fuente radiactiva en proceso de desintegración.
- A partir de una fuente de radiación sincrotrón.

2.5.1. Espectros de rayos X

Los espectros de rayos X constan de dos series de líneas y son más sencillos que los espectros de emisión ultravioleta. El grupo de longitud de onda más corta son denominados serie K y el secundario se denomina serie L.

Cada elemento de la tabla periódica produce un único espectro de rayos X. Los elementos con un número atómico inferior a 23 producen solamente serie K. El voltaje aceleración mínimo necesario para la excitación de las líneas de cada elemento es proporcional a su número atómico.²³

²³ SKOOG, Douglas; HOLLER, James; CROUCH, Stanley. *Principios de análisis instrumental*. p. 305.

Figura 5. **Longitud de onda de las líneas de emisión de algunos elementos**

Ele- mento atómico	Número	Serie K		Serie L	
		α_1	β_1	α_1	β_1
Na	11	11.909	11.617	—	—
K	19	3.742	3.454	—	—
Cr	24	2.290	2.085	21.714	21.323
Rb	37	0.926	0.829	7.318	7.075
Cs	55	0.401	0.355	2.892	2.683
W	74	0.209	0.184	1.476	1.282
U	92	0.126	0.111	0.911	0.720

Fuente: SKOOG, Douglas; HOLLER, James; CROUCH, Stanley. *Principios de análisis instrumental*. p. 305.

La serie K se produce cuando los electrones de alta energía sacan electrones de los orbitales más cercanos al núcleo de los átomos del blanco, debido a las transiciones electrónicas entre los niveles más energéticos y la capa K.

La serie L de líneas se produce cuando el segundo nivel cuántico principal pierde un electrón, ya sea por la expulsión de un electrón proveniente del cátodo o por la transición de un electrón L a un nivel K que produce un cuanto de radiación K.²⁴

2.6. Dispersión de la energía

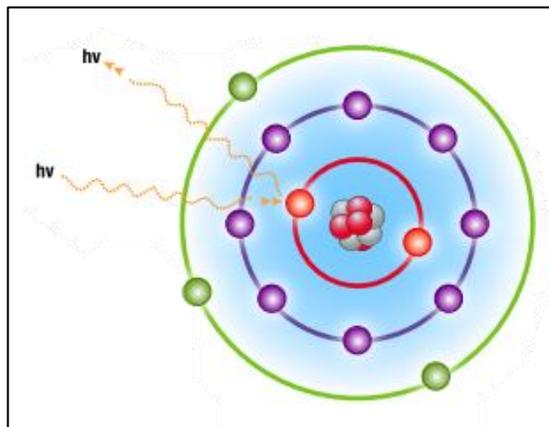
La dispersión de la energía ocurre cuando los rayos X incidentes colisionan con los átomos de la muestra y no producen fluorescencia, sin embargo, cambian la dirección del movimiento de la partícula.

²⁴ SKOOG, Douglas; HOLLER, James; CROUCH, Stanley. *Principios de análisis instrumental*. p. 306.

2.6.1. Dispersión de Rayleigh

“También conocida como dispersión elástica, ocurre principalmente a bajas energía y moléculas de peso atómico alto. La radiación electromagnética es dispersada por partículas que tienen un radio menor que 1/10 de la longitud de onda”²⁵. Los fotones son dispersados por los electrones con enlaces fuerte en los cuales el átomo no se encuentra ionizado ni excitado y como consecuencia los fotones incidentes se dispersan sin cambios de energía.

Figura 6. Esquema de dispersión de Rayleigh



Fuente: ThermoFisher Scientific. *XRF Technology*.

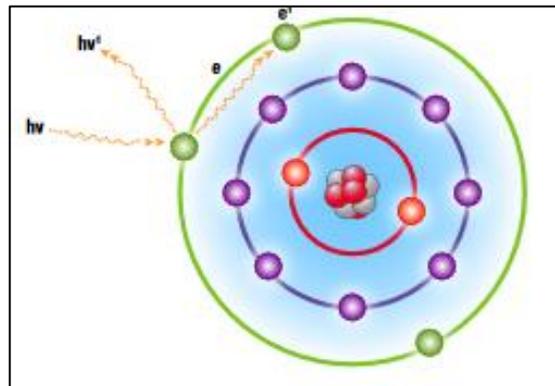
<https://www.thermofisher.com/gt/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/oes-xrd-xrf-analysis/x-ray-fluorescence-xrf.html>. Consulta: 22 de mayo de 2021.

²⁵ SKOOG, Douglas; HOLLER, James; CROUCH, Stanley. *Principios de análisis instrumental*. p. 307.

2.6.2. Dispersión de Compton

Los rayos X colisionan con el electrón de la muestra y le transfiere cierta cantidad de energía, por lo que, los rayos X salientes se detectan con menor energía que la energía de excitación de la fuente.

Figura 7. Esquema de dispersión de Compton



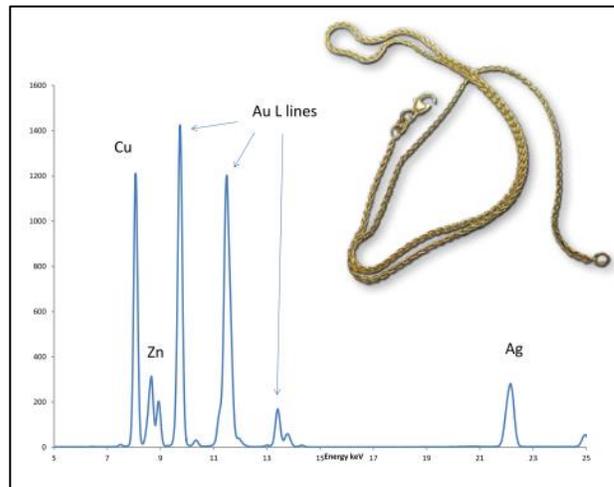
Fuente: ThermoFisher Scientific. *XRF Technology*.

<https://www.thermofisher.com/gt/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/oes-xrd-xrf-analysis/x-ray-fluorescence-xrf.html>. Consulta: 22 de mayo de 2021.

2.7. Espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX)

Es una técnica analítica no destructiva que permite determinar la composición química de los materiales de forma cualitativa y cuantitativa. Se basa en el espectro secundario de fluorescencia de rayos X emitido por la muestra al ser expuesta a una fuente de rayos X primarios, cada elemento tienen un espectro de fluorescencia de rayos X único y permite su identificación.

Figura 8. Espectro de FRX de una cadena de oro



Fuente: ThermoFisher Scientific. *XRF Technology*.

<https://www.thermofisher.com/gt/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/oes-xrd-xrf-analysis/x-ray-fluorescence-xrf.html>. Consulta: 22 de mayo de 2021.

2.7.1. Principio de funcionamiento

Los electrones dentro del átomo se encuentran distribuidos en diferentes niveles y subniveles de energía. Cuando el analito es irradiado con rayos X, la energía puede ser dispersada con o sin pérdida de energía o crearse una vacancia en una capa atómica.

Los átomos son bombardeados con un haz de electrones o fotones de rayos X generando las transiciones electrónicas en los orbitales atómicos más internos y se produce la excitación del átomo, su nivel energético decae al llenarse la vacancia por un electrón de una capa más externa y se libera una cantidad de energía como fotón de rayos X.²⁶

²⁶ VALENTINUZZI, María Cecilia. *Análisis por fluorescencia de rayos X: Implementación de guías de haces en reflexión total*. p. 12.

La medición de la energía del fotón de fluorescencia es la base del análisis de fluorescencia de rayos X. El proceso de fluorescencia se da en cuatro pasos:

- La muestra sólida es irradiada por rayos X de alta energía y controlada por un tubo de rayos X.
- El átomo de la muestra es golpeado por los rayos X cuya energía es mayor que la energía de enlace en el orbital K o L, se desprende un electrón de las orbitas internas y deja una vacancia.
- El átomo excitado es inestable y la vacancia es ocupada por un átomo de un orbital de mayor energía.
- El electrón cae al estado de menor energía y libera un fotón de energía como fluorescencia de rayos X. La energía de este fotón de rayos X es equivalente a la diferencia de energía entre los estados cuánticos del electrón.

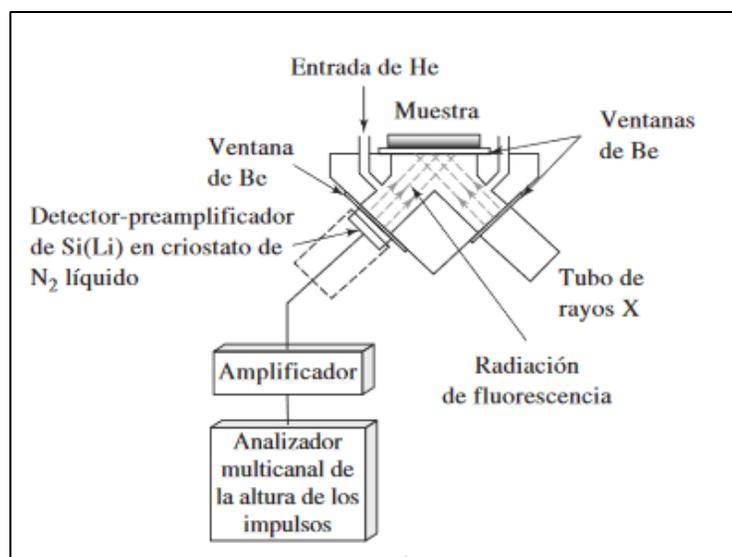
2.7.2. Componentes

Los espectrómetros absorción, emisión, fluorescencia o difracción de rayos X tienen componentes con funciones análogas a las que se emplean en la espectroscopía óptica. Entre los componentes están:

- Fuente de rayos X. La fuente más común es el tubo de Coolidge, es un tubo de alto vacío en el cual está instalado un cátodo de filamento tungsteno y un ánodo; se pueden utilizar otro tipo de fuentes como los radioisótopos y fuentes secundarias de fluorescencia. Tiene dos circuitos internos, uno de calentamiento para controlar la intensidad de los rayos emitidos y el segundo corresponde al del voltaje de aceleración que determina la longitud de onda.

- Filtros de rayos X. Se utilizan los monocromadores y son dispositivos que restringen la longitud de onda generada. Es necesario que se una combinación de filtro – blanco, ya que son las que permiten la elección de una longitud de onda en específico.
- Transductores de rayos X y procesadores de señal. Son los detectores que convierten la energía radiante en señales eléctricas, estos pueden ser transductores de gas, contadores de centello o transductores semiconductores.
- Sistema de lectura. Software del sistema que reconoce y convierte la señal eléctrica amplificada en un espectro el cual puede ser interpretado por el analista.²⁷²⁸

Figura 9. **Esquema de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X**



Fuente: SKOOG, Douglas; HOLLER, James; CROUCH, Stanley. *Principios de análisis instrumental*. p. 319.

²⁷ SKOOG, Douglas; HOLLER, James; CROUCH, Stanley. *Principios de análisis instrumental*. p. 318.

²⁸ VALENTINUZZI, María Cecilia. *Análisis por fluorescencia de rayos X: implementación de guías de haces en reflexión total*. p. 13.

2.7.3. Ventajas

- Multielemental. Es aplicable para cualquier elemento con un número atómico mayor a 4 (Berilio).
- Precisión y simplicidad. Puede realizar análisis cuantitativos de materiales complejos de una sola medición con una precisión igual o mayor que la de los métodos químicos clásicos o de otros métodos instrumentales.
- Método rápido, simple, no destructivo y fácil de realizar para el análisis multielemental de muestras heterogéneas.
- Mínima preparación. Diversas muestras pueden ser analizadas con nula o mínima preparación.
- Versátil. Se pueden analizar muestras sólidas, líquidas e incluso gases. Se ha utilizado para el análisis de muestras en los campos ambientales, biológicos e industriales.
- Especificidad. Se puede configurar el análisis específicamente a los elementos de interés.
- Control de la atmósfera. Se puede aplicar condiciones especiales como altas, bajas temperaturas o vacío.

2.7.4. Limitaciones

- Necesidad patrones.

- La sensibilidad del método es menor que la de los métodos ópticos. El intervalo de concentración oscila entre 0.01 – 100 %. No es apto para determinar concentración de elementos traza en muestras diluidas.
- Dificultad para determinar los elementos con número atómico bajo y en concentraciones trazas.
- Efecto matriz. El haz fluorescente emitido atraviesa un cierto espesor en la muestra que puede absorber o dispersar una parte de la energía.
 - Efecto de intensificación. Se obtienen resultados mayores a los esperados. La muestra contiene un elemento cuyo espectro de emisión produce una excitación secundaria a los otros elementos.
 - Efecto de absorción. Los resultados son más altos o bajos debido a la que el haz de rayos X es dispersado o absorbido por otros elementos en la muestra.
 - Efectos de muestra. La superficie del material analizada no es representativa de la muestra por falta de homogeneidad o contaminación y sesgará los resultados.

2.7.5. Calibración

Se basa la suposición que los efectos de absorción e intensificación son iguales para la línea del espectro de la muestra y de la sustancia patrón utilizada.

2.7.5.1. Patrones internos

Se introduce un elemento de concentración conocida y fija, tanto en la muestra como en los patrones de calibración y se mide la relación de intensidades entre el elemento analizado y el patrón interno. Este elemento no debe de estar presente en la muestra original.

2.7.5.2. Patrones externos

Se utilizan patrones estándar que se aproximen a la composición global de la muestra. Se realiza la curva de calibración con los patrones de cada elemento. El grado de compensación de la calibración depende de la similitud entre la muestra y los patrones.

2.8. Rocas sedimentarias

A continuación, se presenta una breve explicación acerca de las rocas sedimentarias.

2.8.1. Calizas

Las calizas son rocas sedimentarias sólidas y granuladas de origen orgánico o químico y cuyo contenido de carbonato de calcio (CaCO_3) suele ser generalmente más del 95 %, rara vez se encuentran de una composición pura y en su mayoría tienen mezclas de arcilla, carbonatos, dolomita, arena, fosfatos o minerales que contienen hierro.

Estas rocas se forman principalmente en los mares debido a los organismos que fijan el calcio disuelto en el agua dentro de su cuerpo y al morir su esqueleto pasa a formar las calizas. Las calizas también se encuentran en fuentes de agua dulce como lagos, ríos y cuevas.²⁹

²⁹ GABER, Wahab. *Characterizations of El Minia limestone for manufacturing paper filler and coating*. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.07.007>. Consulta: 2 de junio de 2021.

2.8.2. Dolomitas

Está compuesta por porcentajes variables de carbonato de magnesio ($MgCO_3$), generalmente entre el 30 – 45 %, cuando el carbonato de magnesio se encuentra menor al 5 % se denomina caliza magnesiana y cuando es mayor al 46 % se denomina cal dolomítica o magnesiana.

El término cal incluye cal viva, cal hidratada y cal hidráulica. La cal viva es el producto de la calcinación de la caliza produciendo óxido de calcio y liberando dióxido de carbono. La reacción entre el agua y la cal viva es una reacción exotérmica que libera calor y se obtiene como producto la cal apagada.

La cal hidratada se obtiene al tratar la cal viva con suficiente agua hasta obtener un polvo seco denominado cal hidratada. La caliza dolomítica se calcina a mayor temperatura y por más tiempo, hasta obtener la dolomita el cual es un material inerte con poca actividad química.³⁰

La composición química y las propiedades de la cal y la caliza dependen de la naturaleza y cantidad de las impurezas de la roca original.

2.8.3. Usos industriales

- Fabricación de cal. La cal se obtiene de las calizas. La cal se utiliza en la construcción, agricultura e industria química. Se considera que $\frac{3}{4}$ partes de la producción de cal se emplea como reactivo en la industria química.
- Fabricación del azúcar. Se utiliza en el proceso de clarificación para eliminar las impurezas y clarificar el jugo. La cal también se utiliza para elevar el pH del jugo.
- Ablandamiento del agua. Se utiliza la cal para eliminar las sales de calcio y magnesio presentes en el agua.

³⁰ HERNÁNDEZ GUERRERO, Cirilo. Joaquín. *Rocas calizas: formación, ciclo del carbonato, propiedades, aplicaciones, distribución y perspectivas en la Mixteca Oaxaqueña*. https://www.utm.mx/edi_anteriores/pdf/ensayo1t14R.pdf. Consulta: 2 de junio de 2021.

- Encalado de suelos. Se utiliza para neutralizar los ácidos en el suelo y añadirle calcio y magnesio, que son nutrientes esenciales para las plantas.
- Pienso. Los animales necesitan grandes cantidades de calcio en su dieta. Se utiliza la roca caliza pulverizada como suplemento rico en calcio dentro de la comida de los animales.
- Fertilizante. En el sector agrícola, se utilizan las rocas calizas como relleno en fertilizantes porque ayuda a convertir el ácido fosfórico en citrato de amonio.
- Siderurgia. La cal dolomítica se utiliza para eliminar el fósforo y azufre del acero. La dolomita se utiliza principalmente para la elaboración de material refractario.

3. DISEÑO METODOLÓGICO

3.1. Variables

En la tabla II, se describen las variables del diseño experimental.

Tabla II. **Variables del diseño experimental**

Variable	Dimensional	Factor de diseño	
		Constante	Variable
Preparación de la muestra			
Temperatura del horno	°C	X	
Tiempo de digestión	min	X	
Temperatura de la estufa	°C	X	
Cuantificación por volumetría complejométrica			
Masa muestra de roca caliza	g	X	
Masa muestra de roca dolomita	g	X	
Volumen del analito	mL	X	
Concentración solución EDTA	mol/L	X	
Concentración solución KOH	mol./L	X	
pH del analito	adimensional	X	
Volumen de EDTA utilizado	mL		X
Concentración de calcio	Porcentaje en m/m		X
Concentración de magnesio	Porcentaje en m/m		X
Volumen de EDTA = f (Concentración de calcio, concentración de magnesio)			
Cuantificación por fluorescencia de rayos X (FRX)			
Masa muestra de roca caliza	g	X	
Masa muestra de roca dolomita	g	X	
Volumen del analito	mL	X	
Concentración de calcio	m/m		X
Concentración de magnesio	m/m		X
Espectro de fluorescencia = f (Concentración de calcio, magnesio)			

Fuente: elaboración propia.

3.2. Recursos humanos disponibles

Investigadora: Br. Karla María González Aguilar
Asesor: Ing. César Alfonso García Guerra
Coasesora: Licda. Lorena Benítez Pacheco

3.3. Delimitación del campo de estudio

El procedimiento experimental se realizó en las instalaciones del Laboratorio Análisis Físicoquímicos (LAFIQ) de la sección de Química Industrial de Centro de Investigaciones de Ingeniería USAC.

El presente estudio se enfoca en la evaluación del método por fluorescencia de rayos X (FRX), para el análisis, identificación y cuantificación de óxidos de calcio y magnesio presentes en rocas calizas y dolomitas utilizando en el espectrómetro presente en el laboratorio determinando los parámetros de reproducibilidad, repetibilidad, exactitud y los límites de detección y cuantificación del método.

Se realizó la cuantificación del contenido de óxidos de calcio y magnesio en las muestras siguiendo la metodología de la norma ASTM C-25, inciso 31 y el método de FRX. Se determinaron los límites de cuantificación y detección del método de FRX para las muestras analizadas. Se realizó un análisis de sesgo entre los resultados obtenidos por ambas metodologías y un estudio de reproducibilidad y repetibilidad de cada metodología, con la finalidad de determinar si el método cumple con los parámetros de exactitud, repetibilidad y reproducibilidad.

3.4. Recursos materiales disponibles

Para los recursos de materiales se contó con los siguientes que se describen abajo.

3.4.1. Reactivos

- Ácido clorhídrico 37 %, Jeulin 106026302, Grado reactivo
- Ácido etilendiaminotetraacético (s), Sal disódica dihidratada, Merck 108454, ISO 9001 Grado MQ100.
- Agua desmineralizada, Salvavidas.
- Amoníaco (25 % de NH₃ v/v).
- Calizas, Piedra caliza de 3/8", De la Roca.
- Cloruro de amonio (s), Merck 1011450500, ISO 9001 Grado MQ200.
- Dolomita, Polvo de dolomita, De la Roca.
- Hidróxido de potasio (s), Merck 215-181-3, ISO 9001 Grado MQ200.
- Indicador calcón (s), Merck 104594, ISO 9001 Grado MQ200.
- Indicador negro de eriocromo T (s), Merck 103170, ISO 9001 Grado MQ200.

3.4.2. Instrumentos de medición

- Espectrómetro de fluorescencia de rayos X (ED-XFR), marca NEXQC
- Pipeta volumétrica de 10 mL \pm 0,020 y 25 mL \pm 0,025, Pyrex Clase A
- Balón aforado 100 mL, 150 mL y 250 mL, Pyrex Vista Clase A
- Microbureta graduada 10 mL \pm 0,20 Pyrex, Clase A ASTM
- Potenciómetro Hanna, resolución de 0,01 pH, incertidumbre \pm 0,1 pH
- Balanza analítica 210 g x 0,0001 g, Roca

- Tamiz #40, DIN 1171

3.4.3. Equipo adicional

- Horno de convección forzada, T máx 350 °C, 120 v, 50-60 Hz, Memmert
- Plancha de calentamiento con agitación, 120 voltios, 50-60 Hz, LabTech

3.4.4. Cristalería y materiales

- Desecador, capacidad 4 L, diámetro exterior 27 mm
- Probeta de 100 mL \pm 0,1, Pyrex Clase A
- Erlenmeyer 250 mL, Pyrex
- Papel filtro Whattman,
- Espátula
- Vidrio de reloj

3.5. Técnica cuantitativa

Las técnicas analíticas e instrumentales que se utilizaron en la investigación son de enfoque cuantitativo. Las técnicas empleadas para el análisis de las muestras son:

- Espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX)
- Método alternativo por volumetría complejométrica con EDTA descrito en la Norma ASTM C-25 (inciso 31).

Ambas técnicas se utilizaron para la cuantificación de los cationes provenientes de los óxidos de magnesio y calcio de las muestras de rocas calizas y dolomitas. Las muestras fueron preparadas previamente mediante una

digestión ácida con ácido clorhídrico con el fin de liberar los cationes presentes siguiendo el procedimiento descrito en el inciso 31 de la Norma ASTM C-25.

Para la medición por fluorescencia de rayos X (FRX) se utilizó el espectrómetro del laboratorio marca Rigaku, modelo NEX QC, que incluye el software para la lectura e interpretación del espectro y brinda los resultados de la cuantificación de forma automática.

Para la determinación de los cationes de rocas calizas y dolomitas por volumetría complejométrica, se utilizó el procedimiento descrito en la norma ASTM C-25, inciso 31, y especifica las condiciones de la titulación, es decir el volumen de la alícuota, concentración de la solución de EDTA como titulante y pH tamponado del analito. Para la determinación de calcio, la alícuota fue titulada utilizando calcón como indicador. Los cationes de calcio y magnesio fueron determinados simultáneamente con la titulación de la alícuota tamponada y con indicador de negro de eriocromo T, los cationes de magnesio se determinaron por diferencia de la titulación con eriocromo negro T respecto a la titulación con calcón.

Los resultados obtenidos por volumetría complejométrica fueron considerados como los valores de referencia o control. Los resultados obtenidos por fluorescencia de rayos X serán utilizados para la determinación de los parámetros de exactitud, sesgo, límite de cuantificación y detección; también se realizarán análisis de repetibilidad y reproducibilidad del método FRX.

3.6. Recolección y ordenamiento de la información

La fase experimental de la investigación para la obtención de los datos se divide en dos etapas. La etapa 1 corresponde a la cuantificación de calcio y

magnesio utilizando la técnica de fluorescencia de rayos X y la etapa 2 corresponde a la cuantificación por volumetría complejométrica. La experimentación se realizará en las instalaciones del Laboratorio de Análisis Fisicoquímicos LAFIQ de la sección de Química Industrial del Centro de Investigaciones de Ingeniería USAC.

3.6.1. Cuantificación de calcio y magnesio por fluorescencia de rayos X

En el siguiente inciso se describe la cuantificación de calcio y magnesio por fluorescencia de rayos X.

3.6.1.1. Preparación de la muestra

La norma ASTM C-1271 recomienda la preparación de la muestra según los métodos descritos en las normas C-50 y C-25. El procedimiento seguido corresponde a la norma ASTM C-25, inciso 31.

- Se secaron las muestras de roca caliza y dolomita en un horno de convección forzada a 110 °C por 2 horas.
- Se pulverizó en la muestra en un mortero y después fue pasada por un tamiz # 40.
- Luego las muestras fueron colocadas en una desecadora para evitar que aumente la humedad y se conserven a temperatura ambiente.

3.6.1.2. Procedimiento

El espectrómetro se configuro previamente para el análisis de óxidos de la muestra. El equipo tiene la capacidad de cuantificar simultáneamente el calcio y magnesio presente en la muestra.

- Se tomó un vial de plástico propio del equipo y se colocó un film de polietileno.
- Se agregó la muestra seca dentro del vial hasta observar que se lograra una capa de aproximadamente 5 mm de altura.
- Se realizó la lectura con el equipo previamente configurado.
- Se analizó cualitativamente la curva espectral para confirmar que se cuantifiquen todos los elementos presentes.
- Se analizó cuantitativamente la curva espectral obtenida.

3.6.2. Cuantificación de óxidos de calcio y magnesio por volumetría complejométrica basada en la Norma ASTM C-25

La norma ASTM C-25, inciso 31, describe el procedimiento de preparación y tratamiento de la muestra para la determinación de óxido de calcio y magnesio por titulación complejométrica con EDTA.

3.6.2.1. Preparación de la muestra

Se realizará el mismo procedimiento descrito en la sección 3.6.1.1.

3.6.2.2. Digestión de la muestra

- Se pesaron 0,5 g de la muestra seca en un *beaker* de 250 mL y se añadieron 10 mL de ácido clorhídrico (1+1).
- Se colocó el *beaker* en una plancha de calentamiento a 250 °C hasta lograr evaporar hasta lograr observar la formación de un gel acuoso en el fondo del *beaker*.
- Luego, con cuidado se añadieron 25 mL de ácido clorhídrico (1+9) y 100 mL de agua desmineralizada y se dejó calentar por 15 minutos.
- La solución a temperatura ambiente se colectó en un balón aforado de 250 mL y se completó el volumen con agua desmineralizada.

3.6.2.3. Procedimiento

En el inciso de abajo se describe el procedimiento para la determinación de óxido de calcio.

3.6.2.3.1. Determinación de óxido de calcio

- Se tomó una alícuota de 10 mL de la solución preparada y se colocará en un Erlenmeyer de 250 mL, se añadió 1 mL de trietanolamina y 10 mL de hidróxido de potasio a 0,1 M.
- Se verificó por medio del potenciómetro que la solución este a pH 12, en caso contrario se ajustó el pH añadiendo solución de hidróxido de potasio a 0,1 M.
- Luego se realizó la valoración de la solución con EDTA 0,1 M utilizando calcón como indicador.

3.6.2.3.2. Determinación de óxido de magnesio

- Se tomó una alícuota de 10 mL de la solución preparada y se colocará en un Erlenmeyer de 250 mL, se añadió 3 mL de buffer amoniacal.
- Se verificó por medio del potenciómetro que la solución este a pH 10.
- Se añadió 1 mL de trietanolamina y el volumen de EDTA utilizado para la determinación del catión calcio.
- Luego se realizó la valoración de la solución con EDTA 0.1 M utilizando negro de eriocromo T como indicador.

3.7. Tabulación, ordenamientos y procesamiento de la información

A continuación, en los siguientes incisos se describe la determinación de los diferentes elementos.

3.7.1. Determinación de calcio y magnesio por fluorescencia de rayos X

Se muestran los resultados tabulados de la cuantificación de los óxidos de calcio y magnesio en las muestras analizadas por el método de fluorescencia de rayos X.

Tabla III. **Cuantificación de calcio y magnesio en roca caliza**

Condición Repetición	Muestra					
	1		2		3	
	Porcentaje de (%) Ca	Porcentaje de (%) Mg	Porcentaje de (%) Ca	Porcentaje de (%) Mg	Porcentaje de (%) Ca	Porcentaje de (%) Mg
1	52	2,17	51,4	2,51	53,9	0,42
2	51,3	2,65	52	2,03	53,8	2,20
3	51,4	2,50	51,3	2,60	52	2,03
4	53,2	0,96	49,4	4,08	52,3	1,74
5	50,5	3,31	53,6	0,63	52,5	2,38
6	52	1,87	49,5	4,10	52	2,02
7	49,6	4,09	52	2,06	53,9	0,47
8	52,9	1,31	49,6	2,61	51,2	2,71
9	51,4	2,66	52,9	1,21	45,7	7,19
Promedio	51,59	2,39	51,62	2,43	52,74	2,35
Desviación Estándar	1,05	0,91	1,30	1,09	0,95	1,87

Fuente: elaboración propia.

Tabla IV. **Cuantificación de calcio y magnesio en roca dolomita**

Condición Repetición	Muestra					
	1		2		3	
	Porcentaje de (%) Ca	Porcentaje de (%) Mg	Porcentaje de (%) Ca	Porcentaje de (%) Mg	Porcentaje de (%) Ca	Porcentaje de (%) Mg
1	42	8,33	42,1	8,41	43	7,99
2	42,1	8,36	43	7,36	42,4	8,52
3	42,4	7,84	42,5	8,32	42,3	8,51
4	42,4	8,22	42,9	7,60	42,3	8,45
5	42,4	7,90	43	7,60	42,4	8,22
6	42,5	8,24	42,8	7,76	42,6	8,51
7	42,4	8,21	42,4	8,17	42,5	8,70
8	42,3	8,01	42	8,01	42,4	8,32
9	42,4	7,60	42,8	7,41	42,4	8,20
Promedio	42,32	8,08	42,61	7,85	42,48	8,38
Desviación Estándar	0,15	0,24	0,36	0,37	0,20	0,20

Fuente: elaboración propia.

3.7.2. Determinación de óxidos de calcio y magnesio por volumetría complejométrica

A continuación, se muestran los resultados tabulados de la cuantificación de los óxidos de calcio y magnesio en las muestras analizadas por el método de volumetría complejométrica.

Tabla V. **Cuantificación de calcio y magnesio en roca caliza**

Condición Repetición	Muestra					
	1		2		3	
	Porcentaje de (%) Ca	Porcentaje de (%) Mg	Porcentaje de (%) Ca	Porcentaje de (%) Mg	Porcentaje de (%) Ca	Porcentaje de (%) Mg
1	52,20	2,14	50,44	2,08	50,44	1,24
2	55,72	3,66	53,96	3,60	51,03	3,26
3	52,20	2,14	49,85	1,58	53,37	2,25
4	51,03	2,14	51,03	1,07	53,37	2,76
5	52,79	2,64	55,13	1,58	51,03	4,28
6	52,20	3,66	51,61	2,08	49,85	2,76
7	52,79	1,63	52,20	2,59	55,13	1,74
8	52,79	3,15	54,55	4,61	50,44	3,26
9	52,20	1,63	50,44	1,58	52,79	2,25
Promedio	52,66	2,53	52,13	2,31	51,94	2,64
Desviación Estándar	1,20	0,75	1,84	1,07	1,68	0,85

Fuente: elaboración propia.

Tabla VI. **Cuantificación de calcio y magnesio en dolomita**

Condición Repetición	Muestra					
	1		2		3	
	Porcentaje de (%) Ca	Porcentaje de (%) Mg	Porcentaje de (%) Ca	Porcentaje de (%) Mg	Porcentaje de (%) Ca	Porcentaje de (%) Mg
1	43,40	8,89	44,57	6,98	44,57	8,55
2	40,47	9,40	43,40	8,50	37,54	7,03
3	52,79	8,38	41,06	9,51	43,99	9,56
4	40,47	8,38	43,40	7,99	44,57	8,55
5	38,12	7,37	44,57	9,00	34,02	7,54
6	40,47	7,88	46,33	7,48	43,40	8,05
7	40,47	8,38	46,33	8,50	43,99	8,05
8	44,57	8,38	40,47	9,51	43,40	9,06
9	41,64	6,86	36,36	9,00	45,16	8,55
Promedio	42,49	8,21	42,95	8,50	42,29	8,33
Desviación Estándar	4,05	0,72	3,01	0,83	3,62	0,72

Fuente: elaboración propia.

3.8. Análisis estadístico

A continuación, se presenta el análisis estadístico de los datos experimentales obtenidos de la cuantificación de óxidos de calcio y magnesio obtenidos por la técnica de fluorescencia por rayos X (FRX), y volumetría complejométrica.

3.8.1. Media aritmética

Corresponde al promedio de las mediciones y será calculada para los valores de un conjunto de repeticiones de un mismo tratamiento.

$$\bar{x} = \frac{\sum_i^n x_i}{n}$$

Donde:

\bar{x} = media aritmética

x_i = valor de lectura

n = número de lectura

3.8.2. Desviación estándar

Medida de dispersión de los datos respecto del promedio. Será calculada para los valores de un conjunto de repeticiones bajo un mismo tratamiento.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_i^n (\bar{x} - x_i)^2}{n - 1}}$$

Donde:

s = desviación estándar

\bar{x} = media aritmética

x_i = valor de lectura

n = número de mediciones

3.8.3. Coeficiente de variación

Medida de dispersión relativa de los datos expresada en porcentaje.

$$CV \% = \frac{S}{\bar{x}}$$

Donde:

CV = coeficiente de variación

x_i = media aritmética de la muestra

S = desviación estándar

3.8.4. Sesgo

Determina la diferencia entre el valor de referencia y el valor obtenido.

$$Sesgo = x_T - x_i$$

Donde

x_T = valor de referencia

x_i = valor de lectura

3.8.5. Porcentaje de recuperación relativo

$$\% Rr = \frac{\bar{x}}{x_T} \times 100$$

Donde

x_T = valor de referencia

\bar{x} = valor medio de los resultados

3.8.6. Porcentaje de error máximo permitido

Estimación del error de la medición

$$Error = \pm \frac{S}{\sqrt{n}} * t_{\alpha/2}$$

Donde

s = desviación estándar

$t_{\alpha/2}$ = valor de probabilidad del gráfico de t Student

n = número de mediciones

3.8.7. Análisis de varianza de un solo factor

Se realizó el análisis de varianza de un factor para determinar si existe una diferencia significativa entre las medias de los resultados al realizar las mediciones en días diferentes. Los datos fueron evaluados con un nivel de confianza del 95 % (α 0,05).

Tabla VII. **Análisis de varianza de un factor para la cuantificación de óxidos de calcio en roca caliza por el método FRX, n = 9 y $\alpha=0,05$**

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico F
Día	0,074	2	0,037	0,012	0,988	3,403
Repeticiones	71,773	24	2,991			
Total	71,847	26				

Fuente: elaboración propia.

Tabla VIII. **Análisis de varianza de un factor para la cuantificación de óxidos de magnesio en roca caliza por el método de FRX, n=9 y $\alpha=0,05$**

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico F
Día	0,031	2	0,016	0,008	0,992	3,403
Repeticiones	49,389	24	2,058			
Total	49,420	26				

Fuente: elaboración propia.

Tabla IX. **Análisis de varianza de un factor para la cuantificación de óxidos de calcio en roca dolomita por el método de FRX, n=9 y $\alpha=0,05$**

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico F
Día	0,376	2	0,188	2,595	0,095	3,403
Repeticiones	1,740	24	0,072			
Total	2,116	26				

Fuente: elaboración propia.

Tabla X. **Análisis de varianza de un factor para la cuantificación de óxidos de magnesio en roca dolomita por el método de FRX, n = 9 y $\alpha = 0,05$**

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico F
Día	0,141	2	0,071	0,479	0,625	3,403
Repeticiones	3,544	24	0,148			
Total	3,686	26				

Fuente: elaboración propia.

Tabla XI. **Análisis de varianza de un factor para la cuantificación de óxidos de calcio en roca caliza por el método de volumetría complejométrica, n = 9 y $\alpha = 0,05$**

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico F
Día	2,259	2	1,129	0,430	0,656	3,403
Repeticiones	63,086	24	2,629			
Total	65,345	26				

Fuente: elaboración propia.

Tabla XII. **Análisis de varianza de un factor para la cuantificación de óxidos de magnesio en roca caliza por el método de volumetría complejométrica, n = 9 y $\alpha = 0,05$**

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico F
Día	0,532	2	0,266	0,292	0,750	3,403
Repeticiones	21,877	24	0,912			
Total	22,409	26				

Fuente: elaboración propia.

Tabla XIII. **Análisis de varianza de un factor para la cuantificación de óxidos de calcio en roca dolomita el método de volumetría complejométrica, n = 9 y $\alpha = 0,05$**

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico F
Día	1,840	2	0,920	0,070	0,933	3,403
Repeticiones	315,153	24	13,131			
Total	316,993	26				

Fuente: elaboración propia.

Tabla XIV. **Análisis de varianza de un factor para la cuantificación de óxidos de magnesio en roca dolomita por el método de volumetría complejométrica, n = 9 y $\alpha = 0,05$**

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico F
Día	0,361	2	0,180	0,280	0,758	3,403
Repeticiones	15,439	24	0,643			
Total	15,800	26				

Fuente: elaboración propia.

3.8.8. Prueba t- Student

Se realizó la prueba de t-Student de los valores de óxidos de calcio y magnesio en las muestras de rocas calizas y dolomitas obtenidos por FRX y los valores de referencia. Los datos fueron evaluados con un nivel de confianza del 95 % ($\alpha 0,05$).

Tabla XV. **Prueba t-Student con varianzas desiguales para la cuantificación de óxidos de calcio en roca caliza, n = 27 y $\alpha = 0,05$**

	Volumetría	FRX
Media	52,19	51,51
Varianza	2,51	3,50
Observaciones	27	27
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	51	
Estadístico t	1,43	
P(T<=t) una cola	0,08	
Valor crítico de t (una cola)	1,68	
P(T<=t) dos colas	0,16	
Valor crítico de t (dos colas)	2,01	

Fuente: elaboración propia.

Tabla XVI. **Prueba t-Student con varianzas desiguales para la cuantificación de óxidos de magnesio en roca caliza, n = 27 y $\alpha = 0,05$**

	Volumetría	FRX
Media	2,49	2,45
Varianza	0,86	1,75
Observaciones	27	27
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	47	
Estadístico t	0,15	
P(T<=t) una cola	0,44	
Valor crítico de t (una cola)	1,68	
P(T<=t) dos colas	0,88	
Valor crítico de t (dos colas)	2,01	

Fuente: elaboración propia

Tabla XVII. **Prueba t-Student con varianzas desiguales para la cuantificación de óxidos de calcio en roca dolomita, n = 27 y $\alpha = 0,05$**

	Volumetría	FRX
Media	42,82	42,47
Varianza	12,19	0,08
Observaciones	27	27
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	26	
Estadístico t	0,53	
P(T<=t) una cola	0,30	
Valor crítico de t (una cola)	1,71	
P(T<=t) dos colas	0,60	
Valor crítico de t (dos colas)	2,06	

Fuente: elaboración propia.

Tabla XVIII. **Prueba t-Student con varianzas desiguales para la cuantificación de óxidos de magnesio en roca dolomita, n = 27 y $\alpha = 0,05$**

	Volumetría	FRX
Media	8,46	8,28
Varianza	0,61	0,14
Observaciones	27	27
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	38	
Estadístico t	1,04	
P(T<=t) una cola	0,15	
Valor crítico de t (una cola)	1,69	
P(T<=t) dos colas	0,31	
Valor crítico de t (dos colas)	2,02	

Fuente: elaboración propia.

3.8.9. Análisis de reproducibilidad y repetibilidad

Se realizó un análisis de reproducibilidad y repetibilidad al método de fluorescencia por rayos X y volumetría complejométrica utilizando un análisis de varianza de dos factores para varias muestras.

La repetibilidad se calculó como:

$$\sigma_{repetibilidad}^2 = S^2$$

El índice de reproducibilidad depende si existe interacción entre el efecto A y el efecto B. Se estableció que la interacción es estadísticamente significativa si $F_{ab} > F_c$.

Si la interacción es estadísticamente significativa

$$\sigma_{reproducibilidad}^2 = \frac{S_a^2 - S_{ab}^2}{nb} + \frac{S_{ab}^2 - S^2}{n}$$

Si no existe interacción estadísticamente significativa

$$\sigma_{reproducibilidad}^2 = \frac{S_a^2 - S_{ab}^2}{nb}$$

Se calculó la relación entre repetibilidad y reproducibilidad

$$R\&R^2 = \sigma_{repetibilidad}^2 + \sigma_{reproducibilidad}^2$$

Se calculó la variación por partes y la variación total

$$\sigma_{parte}^2 = \frac{S_b^2 - S_{ab}^2}{na}$$

$$\sigma_t^2 = \sigma_{repetibilidad}^2 + \sigma_{reproducibilidad}^2 + \sigma_{parte}^2$$

Se determinó el porcentaje de repetibilidad y reproducibilidad

$$\%R\&R = \frac{R\&R}{\sigma_t^2} \times 100$$

3.8.9.1. Análisis de varianza de dos factores para varias muestras

Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo para la cuantificación de óxidos de calcio y magnesio en rocas calizas y dolomitas por el método de fluorescencia por rayos X (FRX), n = 9 y $\alpha = 0,05$.

Tabla XIX. **Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo para la cuantificación de óxidos de calcio y magnesio en rocas calizas y dolomitas por el método de FRX, n = 9 y $\alpha = 0,05$**

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico F
Muestra	48487	3	16162	12270	0,00	2,70
Día	0,08	2	0,04	0,03	0,97	3,09
Interacción AB	0,55	6	0,09	0,07	1,00	2,19
Repeticiones	126,45	96	1,32			
Total	48614,77	107				

Fuente: elaboración propia.

Tabla XX. **Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo para la cuantificación de óxidos de calcio y magnesio en rocas calizas y dolomitas por el método de volumetría complejométrica, $n = 9$ y $\alpha = 0,05$**

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico F
Muestra	49355	3	16454	3800	0.00	2.70
Día	0.62	2	0.31	0.07	0.93	3.09
Interacción AB	4.37	6	0.73	0.17	0.98	2.19
Repeticiones	415.56	96	4.33			
Total	49776.11	107				

Fuente: elaboración propia.

3.9. Plan de análisis de los resultados

Los resultados fueron evaluados estadísticamente por medio de un análisis de t-Student, de varianza, y un estudio de reproducibilidad y repetibilidad.

3.9.1. Métodos y modelos de los datos según tipo de variables

El análisis cuantitativo de los datos se realizó en dos etapas, la primera abarca la determinación del contenido de óxidos de calcio y magnesio presentes en las muestras; la segunda, corresponde al análisis estadístico de la cuantificación.

3.9.1.1. Determinar el contenido de calcio y magnesio utilizando la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX)

El espectrómetro de fluorescencia se configuró mediante el *software* del equipo para realizar las mediciones de óxidos de calcio y magnesio utilizando aire como atmósfera.

Se realizó un análisis cualitativo del espectro de fluorescencia obtenido para establecer la presencia de otros elementos traza. Se realizó el análisis cuantitativo del espectro cuyos resultados de la cuantificación de los elementos analizados se expresados como porcentaje en óxidos.

3.9.1.2. Determinar el contenido de calcio y magnesio utilizando volumetría complejométrica con EDTA

Se utilizó el procedimiento descrito en la Norma ASTM C-25, inciso 31. Para la cuantificación la concentración de óxidos de calcio y magnesio en las muestras se realizaron los cálculos correspondientes de la titulación con EDTA del analito previamente preparado.

Para la determinación de calcio, se realizó en función del volumen de EDTA necesario para la titulación de la alícuota tamponada utilizando indicador calcón. Los óxidos de calcio y magnesio son determinados simultáneamente con la titulación de la alícuota tamponada con indicador eriocromo negro T, el volumen para la determinación de los óxidos de magnesio se obtuvo restando el volumen de EDTA necesario para la determinación de calcio.

3.9.1.3. Determinación de los parámetros de desempeño del método de fluorescencia

Se determinó la media aritmética, desviación estándar y coeficiente de variación de los datos experimentales de cada método.

Se utilizó como valor de referencia los resultados de la cuantificación de óxidos de calcio y magnesio por el método de volumetría complejométrica. Se realizará una prueba de t-Student con varianzas desiguales con un nivel de confianza del 95 % entre la media de los datos experimentales y el valor de referencia para establecer si existe una diferencia estadísticamente significativa entre las mediciones y determinar si el método es exacto.

Tabla XXI. **Criterios de aceptación de la prueba t-Student**

Valor índice	Condición
$t_{cal} < t_c$	No existe diferencia significativa entre las medias
$t_{cal} > t_c$	Existe diferencia significativa entre las medias

Fuente: WALPOLE, Ronald; MYERS, Raymond; MYERS, Sharon; YE, Keying. *Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias*. p. 340.

Seguidamente se realizó un análisis de repetibilidad y reproducibilidad por el método de análisis de varianza de dos factores para los resultados obtenidos por el método de fluorescencia de rayos X y el método de volumetría complejométrica. Se comparó los resultados de la muestra (muestra-analito), y el día de medición con nueve repeticiones por cada condición.

Tabla XXII. **Criterios de aceptación análisis R&R**

Valor índice	Condición
$\%R\&R < 10 \%$	Adecuado
$10\% < \%R\&R < 30 \%$	Se puede implementar, necesita mejoras
$\%R\&R > 30 \%$	No adecuado

Fuente: PORTUONDO PAISAN, Yoel; PORTUONDO MORET, Juan. *La repetibilidad y reproducibilidad en el aseguramiento de la calidad de los procesos de medición*.
<https://www.redalyc.org/pdf/4455/445543770014.pdf>. Consulta: 12 de junio de 2021.

3.9.2. Programas para análisis de datos

- Microsoft Excel. Se empleará para la tabulación y manejo de datos
- Microsoft Word. Se empleará para la edición y elaboración del informe del proyecto de investigación.
- *Software Nex QC*. *Software* propio del equipo de fluorescencia de rayos X. Se emplea para la determinación de calcio y magnesio en las muestras analizadas.

4. RESULTADOS

Tabla XXIII. **Determinación del límite de cuantificación, detección, sesgo y porcentaje de recuperación relativa del método de FRX para la cuantificación de óxidos de calcio y magnesio en muestras de rocas calizas**

Parámetro de desempeño	Porcentaje (%) CaO	Porcentaje (%) MgO
Límite de cuantificación	0,1479	0,8249
Límite de detección	0,0448	0,2510
Sesgo	0,6910	0,1057
Porcentaje de recuperación aparente	98,67	95,76

Fuente: elaboración propia.

Tabla XXIV. **Determinación del límite de cuantificación, detección, sesgo y porcentaje de recuperación aparente del método de FRX para la cuantificación de óxidos de calcio y magnesio en muestras de rocas dolomitas**

Parámetro de desempeño	Porcentaje (%) CaO	Porcentaje (%) MgO
Límite de cuantificación	0,1177	2,6928
Límite de detección	0,0393	0,8160
Sesgo	0,1138	0,1968
Porcentaje de recuperación aparente	99,73	97,64

Fuente: elaboración propia.

Tabla XXV. **Análisis estadístico de la prueba t-Student de los resultados obtenidos de la determinación de óxidos de calcio y magnesio en las muestras utilizando el método de fluorescencia por rayos X y el método volumétrico**

Muestra	Analito	t _{cal}	t _{crítico}
Caliza	Porcentaje (%) CaO	1,43	2,01
	Porcentaje (%) MgO	0,15	2,01
Dolomita	Porcentaje (%) CaO	0,52	2,05
	Porcentaje (%) MgO	1,04	2,02

Fuente: elaboración propia.

Tabla XXVI. **Determinación del contenido óxidos de calcio y magnesio en las muestras de rocas calizas y dolomitas**

Método	Muestra	Porcentaje (%) CaO	Porcentaje (%) MgO
Volumetría complejométrica	Caliza	52,24 ± 1,66	2,49 ± 0,93
	Dolomita	42,45 ± 3,65	8,46 ± 0,78
Fluorescencia por rayos X (FRX)	Caliza	51,55 ± 1,66	2,39 ± 1,38
	Dolomita	42,46 ± 0,29	8,15 ± 0,34

Fuente: elaboración propia.

Tabla XXVII. **Análisis de varianza de un factor de los resultados obtenidos en diferentes días de la determinación de óxidos de calcio y magnesio en las muestras utilizando el método de fluorescencia por rayos X, N = 27 y $\alpha= 0,05$**

Muestra	Analito	F_{cal}	F_{crítico}
Caliza	Porcentaje (%) CaO	0,01	3,40
	Porcentaje (%) MgO	0,01	3,40
Dolomita	Porcentaje (%) CaO	2,59	3,40
	Porcentaje (%) MgO	0,48	3,40

Fuente: elaboración propia.

Tabla XXVIII. **Análisis de varianza de un factor de los resultados obtenidos de la determinación de óxidos de calcio y magnesio en las muestras utilizando el método volumétrico, N =27= y $\alpha= 0,05$**

Muestra	Analito	F_{cal}	F_{crítico}
Caliza	Porcentaje (%) CaO	0,43	3,40
	Porcentaje (%) MgO	0,29	3,40
Dolomita	Porcentaje (%) CaO	0,07	3,40
	Porcentaje (%) MgO	0,28	3,40

Fuente: elaboración propia.

Tabla XXIX. **Análisis de repetibilidad y reproducibilidad del método de FRX para la determinación de óxidos de calcio y magnesio en muestras de rocas calizas y dolomitas, N = 108 y $\alpha= 0,05$**

Método	FRX
$\sigma^2_{Repetibilidad}$	1,32
$\sigma^2_{Reproducibilidad}$	598
Interacción Día - Muestra	No significativa
Porcentaje (%) R&R	4,08
Conclusión	El método se considera aceptable

Fuente: elaboración propia.

Tabla XXX. **Análisis de repetibilidad y reproducibilidad del método de volumetría complejométrica para la determinación de óxidos de calcio y magnesio en muestras de rocas calizas y dolomitas, N = 108 y $\alpha= 0,05$**

Método	Volumetría
$\sigma^2_{Repetibilidad}$	4,32
$\sigma^2_{Reproducibilidad}$	609
Interacción día - Muestra	No significativa
Porcentaje (%) R&R	4,03
Conclusión	El método se considera aceptable

Fuente: elaboración propia.

Tabla XXXI. **Porcentaje de error máximo permitido del método para la cuantificación de óxidos de calcio y magnesio en las muestras de rocas calizas y dolomitas**

Muestra	Analito	Porcentaje (%) de error máximo permitido	
		Volumetría Complejométrica	Fluorescencia por rayos X
Caliza	Porcentaje (%) CaO	0,627	0,657
	Porcentaje (%) MgO	0,367	0,523
Dolomita	Porcentaje (%) CaO	1,382	0,114
	Porcentaje (%) MgO	0,308	0,148

Fuente: elaboración propia.

5. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

Se realizó la evaluación del método de fluorescencia por rayos X (FRX), para la cuantificación de óxidos de calcio y magnesio presentes en muestras de calizas y dolomitas tomando como valores de referencia los resultados obtenidos por el método volumetría complejométrica basada en la Norma ASTM C-25 (inciso 31).

Las muestras de roca caliza y dolomita fueron obtenidas de la cantera de extracción de la empresa “De la Roca” ubicada en zona 18 de la Ciudad de Guatemala y fueron analizadas por ambas metodologías en el Laboratorio de Análisis Físicoquímicos LAFIQ de la sección de Química Industrial del Centro de Investigaciones de la Facultad de Ingeniería.

Se realizó la preparación y homogenización de las muestras. Primero se secaron las muestras en un horno de convección forzada a 110 °C durante 2 horas. Luego se realizó la molienda y pulverización de las muestras en un mortero para después ser pasadas por un tamiz #40. Las muestras tamizadas fueron almacenadas dentro de un *beaker* en una desecadora a temperatura ambiente.

Para el análisis de fluorescencia por rayos X se utilizó el espectrómetro por energía dispersiva modelo NEX QC+ marca Rigaku. Para su análisis las muestras fueron colocadas dentro de un vial de plástico con un *film* de polietileno. Las condiciones de mediciones se configuraron utilizando aire como atmósfera, voltaje del tubo de rayos X de 6,5 kV para la región baja y 30 kV para la región media y un tiempo de medición de 30 segundos.

En la tabla XXIII y XXIV se presentan los resultados de la evaluación de los parámetros de desempeño: límite de detección (LOD), límite de cuantificación (LOQ), sesgo y exactitud, del método de FRX en la muestra de roca caliza y dolomita respectivamente.

La OGA, en su política de trazabilidad define la exactitud como el grado de concordancia entre el valor aceptado como valor de referencia y el valor encontrado. La exactitud del método fue evaluada estadísticamente en términos del porcentaje de recuperación aparente y sesgo comparando los resultados del método de FRX con los valores obtenidos por volumetría establecidos como valores de referencia.

Según la norma OGA-GEC-016, el porcentaje de recuperación del analito se debe de encontrar en el rango del 90 % - 110 % como criterio de aceptación para la evaluación de la exactitud del método. De acuerdo con la guía de Eurachem para la validación de métodos de ensayo, el porcentaje de recuperación para la evaluación de la exactitud puede ser remplazado por el porcentaje de recuperación aparente. En ambas muestras el porcentaje de recuperación aparente de la cuantificación de óxidos de calcio y magnesio es superior al 95 % y de acuerdo con el criterio de aceptación se puede concluir que el método es exacto para los analitos estudiados.

Estadísticamente se comprobó por medio de un análisis de t-Student con un nivel de confianza del 95 % que no existe una diferencia significativa entre los resultados de la cuantificación de óxidos de calcio y magnesio por ambos métodos para las muestras de roca caliza y dolomita analizadas, es decir, se cumple que $t_{cal} < t_{crítica}$, por lo que, el método se considera con veracidad aceptable (tabla XXIV).

El método de FRX en la muestra de roca caliza presenta un LOD y LOQ de 0,05 % y 0,15 % para la cuantificación del óxido de calcio; 0,25 % y 0,82 % para el óxido de magnesio respectivamente. En la muestra de roca dolomita los LOD y LOQ son de 0,03 % y 0,12 % para el óxido de calcio, 0,81 % y 2,69 % para el óxido de magnesio.

En ambos casos se observa que el límite de detección es menor para el óxido de calcio respecto al óxido de magnesio, por lo tanto, se puede decir que el método tiene menor sensibilidad analítica para la determinación del óxido de magnesio. El espectrómetro de Rigaku tiene la capacidad de detectar y cuantificar elementos desde el sodio hasta el uranio presentes en la muestra.

En la cuantificación de elementos ligeros, como el magnesio, debido a su bajo número atómico, la energía de los rayos X de fluorescencia emitidos es menor y puede ser absorbida por otras partículas cercanas de la muestra o presentes en el aire, esto produce una pérdida de energía que no llega a ser percibida por el detector que implica un cambio en la medida. El espectrómetro Next QC+ posee una cámara de vacío que evita la absorción de radiación del aire, puede ser utilizada para el análisis de muestras sólidas y secas; para la cuantificación de muestras húmedas o líquidos la atmósfera de vacío puede producir la vaporización de la muestra, por eso se recomienda utilizar una atmósfera de un gas inerte como el helio.

La roca caliza está compuesta de 50 % m/m como carbonato de calcio y se diferencia de la roca dolomita según su contenido de carbonato de magnesio, siendo en las calizas menor al 5 % mientras que en la dolomita su composición varía entre el 30 – 45 %. Estos carbonatos por medio de un tratamiento térmico o químico se degradan a óxidos de calcio y magnesio liberando CO₂.

En la tabla XXVI, se presentan los resultados de la cuantificación del contenido de óxidos de calcio y magnesio determinado por ambas metodologías. La caliza analizada contiene un 52 % de CaO y 2,5 % MgO, mientras que la dolomita contiene 42,5 % CaO y 8,5 % MgO. En ambas muestras tanto el calcio como el magnesio se encuentran como elementos mayoritarios, siendo el calcio su principal constituyente.

De acuerdo con las indicaciones de la OGA, al realizar un análisis de repetibilidad no es necesario la evaluación de la precisión intermedia del método, sin embargo, se comprobó a través de un análisis de varianza de un factor con un nivel de confianza del 95 %, que no existe una diferencia significativa entre los resultados obtenidos para las muestras analizadas en diferentes días, es decir, en las muestras de rocas calizas y dolomitas se cumple la $F_{\text{cal}} < F_{\text{crítica}}$ de las medias de los resultados de la cuantificación de óxidos de calcio y magnesio por ambos métodos, y se puede concluir estadísticamente que el método es preciso (tabla XXVI y XXVII).

El análisis de repetibilidad y reproducibilidad se realizó por el método ANOVA comparando los resultados obtenidos por cada configuración muestra-analito analizada. Se prepararon tres muestras por cada roca y se realizó la cuantificación de los óxidos durante tres días no consecutivos, con nueve repeticiones por día. (Tabla XXVII y XXVIII).

Para este tipo de análisis generalmente se utilizan los criterios de aceptación propuestos por la AIAG (*Automotive Industry Action Group*), los cuales establecen que el método se considera aceptable si cumple con un índice de porcentaje R&R < 10 %, el método se rechaza cuando el índice de porcentaje R&R > 30 %, otros autores establecen este límite de rechazo entre 15 % - 25 %;

si el índice se encuentra entre los límites de aceptación y rechazo, se considera un método que necesita mejoras y dependiendo del caso podría ser utilizado.

El método de FRX obtuvo un índice de porcentaje R&R de 4,08 y cumple con el criterio de aceptación de porcentaje R&R < 10 %, por lo que se considera un método que puede ser implementado ya que los resultados presentan un grado de concordancia aceptable al cambiar el tipo de muestra y día de medición. En el método de volumetría complejométrica se obtuvo un índice de porcentaje R&R de 4,03 % este cumple con el criterio de aceptación de porcentaje R&R < 10 % por lo cual también se considera un método de repetibilidad y reproducibilidad aceptable.

En ambos métodos se consideró que la interacción entre el día de medición y la muestra no tienen un efecto significativo en la varianza de los resultados porque según el análisis de varianza de dos factores, el valor de $F_{AB} < F_{c,AB}$.

El método volumétrico tiene mayor varianza en la repetición de las mediciones ($\sigma^2_{\text{Repetibilidad}}$), en comparación con el método de FRX, esta diferencia se puede atribuir a la influencia del analista. La titulación con indicador negro de eriocromo T es sensible al cambio de pH y se recomienda que la titulación se realice en menos de 10 minutos por la estabilidad de los complejos, asimismo la determinación de la concentración depende de la habilidad del analista, la calidad de los patrones y reactivos. El método de FRX a diferencia del método volumétrico, no necesita de una digestión ácida para la preparación de la muestra, lo cual representa otra ventaja del método de FRX, porque reduce el tiempo de preparación, influencia del analista y posibilidad de contaminación.

Las rocas tienen una superficie irregular y son de composición heterogénea; para el análisis de muestras geológicas por FRX generalmente se preparan en

forma de polvos o *pellets* con el objetivo de lograr una muestra homogénea en la cual la intensidad de los rayos X primarios sea distribuida de forma uniforme sobre el área irradiada.

El proceso de molienda y tamizado permite obtener un tamaño de partícula uniforme, el polvo de la muestra se distribuyó sobre el *film* dentro del vial de plástico con una capa de menos de 5 milímetros de espesor cubriendo el *film* en su totalidad, no se llena el vial debido a que los rayos X tienen una profundidad de penetración limitada que afectaría a la cuantificación de los elementos ligeros.

La técnica de FRX obtiene mejor precisión en la cuantificación de trazas de elementos ligeros cuando la muestra se prepara en pellets en lugar de polvo, al ser una muestra compacta se reducen los efectos de matriz y dispersión. La preparación del pellet puede ser con o sin un aditivo aglutinante con un bajo coeficiente de absorción, entre los más utilizados se encuentra la celulosa. El uso de *pellets* permite que las muestras tengan la misma densidad, por lo general tienen entre 3-5 g de muestra.

Finalmente, en la tabla XXIX se encuentra el porcentaje de error máximo permitido de los métodos para cada caso específico, este se determinó por medio de un análisis estadístico con un nivel de confianza del 95 %. El rango de error permitido para el método de fluorescencia por rayos X (0,1 – 0,7 %) es menor que el rango de error permitido para el método de volumetría complejométrica (0,3 – 1,4 %). Al comparar los resultados por el catión cuantificado, se observa que el porcentaje de error permitido es mayor para el calcio bajo las mismas condiciones exceptuando el caso del análisis por el método de fluorescencia de la muestra de roca dolomita.

CONCLUSIONES

1. El método de FRX se considera exacto para los casos estudiados. En la muestra de roca caliza presenta un LOD y LOQ de: 0,05 % y 0,15 % para la cuantificación del óxido de calcio; 0,25 % y 0,82 % para el óxido de magnesio. En la muestra de roca dolomita los LOD y LOQ son de: 0,03 % y 0,12 % para el óxido de calcio, 0,82 % y 2,69 % para el óxido de magnesio.
2. La muestra de roca caliza analizada presenta 52,2 % de contenido de óxidos de calcio y 2,5 % de óxido de magnesio. La muestra de roca dolomita analizada presenta 42,5 % de contenido de óxidos de calcio y 8,5 % de óxido de magnesio.
3. El método FRX se considera aceptable según el análisis de repetibilidad y reproducibilidad con un índice de porcentaje R&R de 4,08 %. El método de volumetría complejométrica es aceptable con un índice de porcentaje R&R de 4,03 %.
4. El porcentaje de error máximo permitido del método FRX presenta un rango de (0,1-0,7 %). El porcentaje de error máximo permitido para método de volumétrico se encuentra en un rango de (0,3-1,4 %).

RECOMENDACIONES

1. Utilizar el método de FRX como método principal para la cuantificación de óxidos de calcio y magnesio en muestras de calizas y dolomitas en el Laboratorio de Análisis Fisicoquímicos.
2. Evaluar el método de FRX para la cuantificación de óxidos en las rocas utilizando una atmósfera de vacío como condición de medición del espectrómetro Nex QC+.
3. Valuar el método de FRX para la cuantificación de óxidos en las rocas preparando la muestra en forma de pellets comprimidos de 5 g sin el uso de aglutinante.
4. Realizar una curva de calibración con estándares de carbonato de calcio en el rango de concentración del 50-99 % y de carbonato de magnesio en el rango de concentración del 0,6-40 %.

BIBLIOGRAFÍA

1. ASTM. *Normas de ASTM International adoptadas por la Comisión Guatemalteca de Normas*. [en línea]. <<https://newsroom.astm.org/normas-de-astm-international-adoptadas-por-la-comisión-guatemalteca-de-normas>>. [Consulta: 10 de marzo de 2021].
2. _____. *¿Qué es ASTM International?* [en línea]. <https://www.astm.org/images/what_is_astm_spanish.pdf>. [Consulta: 10 de marzo de 2021].
3. AVILA CALVILLO, Ana Sylvia. *Validación y verificación de métodos de ensayo para la determinación de calcio, magnesio y azufre con base a la norma ASTM C-25 en materiales utilizados como enmiendas agrícolas que son analizados en el laboratorio de suelos, plantas y aguas de la Asociac*. Trabajo de graduación de Ing. Química. Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos de Guatemala, 2016. 84 p.
4. CAMPILLO SEVA, Natalia. *Equilibrios y volumetrías de complejación*. España: Universidad de Murcia, 2011. 12 p.
5. CHAND, Prakash; KUMAR, Ashavani; GAUR, Anurag; MAHNA, Satish. *Elemental analysis of ash using X-Ray fluorescence technique*. [en línea]. <<https://asianjournalofchemistry21102009.weebly.com/uploads/2/9/7/1/2971446/048-s220-s224.pdf>>. [Consulta: 10 de marzo de 2021].

6. CHRISTIAN, Gary. *Química analítica*. 6a ed. México: McGraw-Hill, 2010. 856 p.
7. CLAVIJO DÍAZ, Alfonso. *Fundamentos de química analítica: equilibrio iónico y análisis químico*. Colombia: Universidad Nacional de Colombia, 2002. 1 007 p.
8. DE SENA NETO, Plácido Gondim; FERNÁNDEZ AMORIM, Enio; DURANTE INGUNZA, Maria del Pilar. *Analysis of cold asphalt concrete mixtures using construction and demolition wastes*. [en línea]. <<https://doi.org/10.1590/s1517-707620190004.0854>>. [Consulta: Consulta: 10 de marzo de 2021].
9. DICK, James Gardiner. *Química analítica*. México: El Manual Moderno, S.A. 1979, 715 p.
10. GABER, Wahab. *Characterizations of El Minia limestone for manufacturing paper filler and coating*. [en línea]. <<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.07.007>>. [Consulta: 2 de junio de 2021].
11. HERNÁNDEZ GUERRERO, Cirilo. Joaquín. *Rocas calizas: formación, ciclo del carbonato, propiedades, aplicaciones, distribución y perspectivas en la Mixteca Oaxaqueña*. [en línea]. <https://www.utm.mx/edi_antteriores/pdf/ensayo1t14R.pdf>. [Consulta: 2 de junio de 2021].

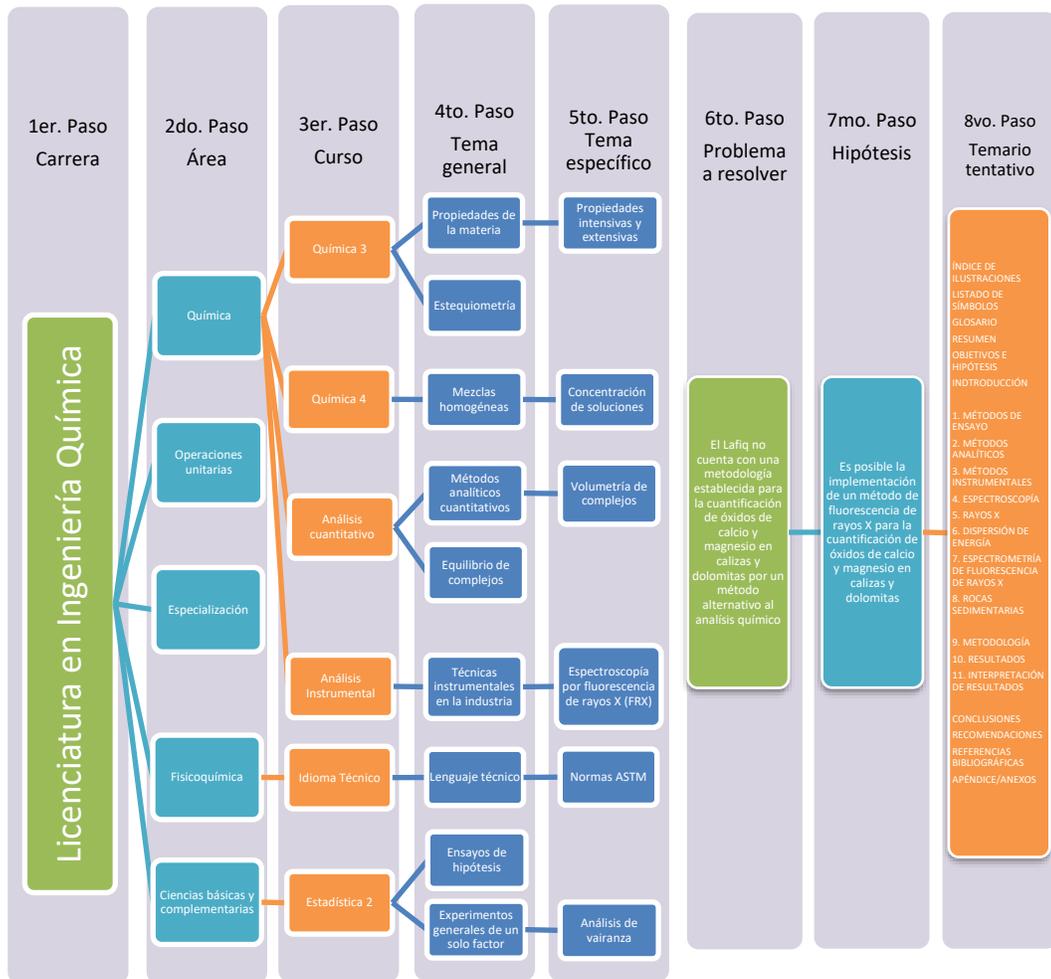
12. HOKURA, Akiko. *X-ray Fluorescence Spectrometry*. [en línea]. <<https://doi.org/10.2116/ANALSCI.HIGHLIGHTS2101>>. [Consulta: 10 de marzo de 2021].
13. JAMALUDDIN, Mohammed; DARWIS, Adrianto; MASSINAI, Muhammad Altin. *X-Ray Fluorescence (XRF) to identify chemical analysis of minerals in Buton island, SE Sulawesi, Indonesia*. [en línea]. <<https://doi.org/10.1088/1755-1315/118/1/012070>>. [Consulta: 10 de marzo de 2021].
14. LAGERSTRÖM, María; YTREBERG, Erick. *Quantification of Cu and Zn in antifouling paint films by XRF*. [en línea]. <<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121820>>. [Consulta: 10 de marzo de 2021].
15. National Center for Biotechnology Information. *Edetic acid*. [en línea]. <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6049>>. [Consulta: 14 de mayo de 2021].
16. Oficina Guatemalteca de Acreditación. *Política de selección y validación de métodos de ensayo OGA-GEC-016*. Guatemala: Ministerio de Economía, 2018. 34 p.
17. Organismo Argentino de Acreditación. *Guía para validación de métodos de ensayo*. Argentina: OAA, 2013. 17 p.

18. PORTUONDO PAISAN, Yoel; PORTUONDO MORET, Juan. *La repetibilidad y reproducibilidad en el aseguramiento de la calidad de los procesos de medición.* [en línea]. <<https://www.redalyc.org/pdf/4455/445543770014.pdf>>. [Consulta: 12 de junio de 2021].
19. PRADILLO, Beatriz. *Introducción a las técnicas instrumentales.* [en línea]. <<https://www.orbitalesmoleculares.com/introduccion-las-tecnicas-instrumentales/>>. [Consulta: 18 de mayo de 2021].
20. ŠILER, Pavel; KOLÁŘOVÁ, Ivana. *The possibilities of analysis of limestone chemical composition.* [en línea]. <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/379/1/012033>>. [Consulta: 10 de marzo de 2021].
21. SKOOG, Douglas; HOLLER, James; CROUCH, Stanley. *Principios de análisis instrumental.* 7a ed. México: CENGAGE. 2018. 888 p.
22. ThermoFisher Scientific. *XRF Technology.* [en línea]. <<https://www.thermofisher.com/gt/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/oes-xrd-xrf-analysis/x-ray-fluorescence-xrf.html>>. [Consulta: 22 de mayo de 2021].
23. VALENTINUZZI, María Cecilia. *Análisis por fluorescencia de rayos X: implementación de guías de haces en reflexión total.* Argentina: Trabajo de graduación de Doctorado en Física. Facultad de Matemática, Astronomía y Física. Universidad Nacional de Córdoba, 2008. 111 p.

24. WALPOLE, Ronald; MYERS, Raymond; MYERS, Sharon; YE, Keying.
Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias. 9a ed. México:
Pearson Educación, 2012. 816 p.

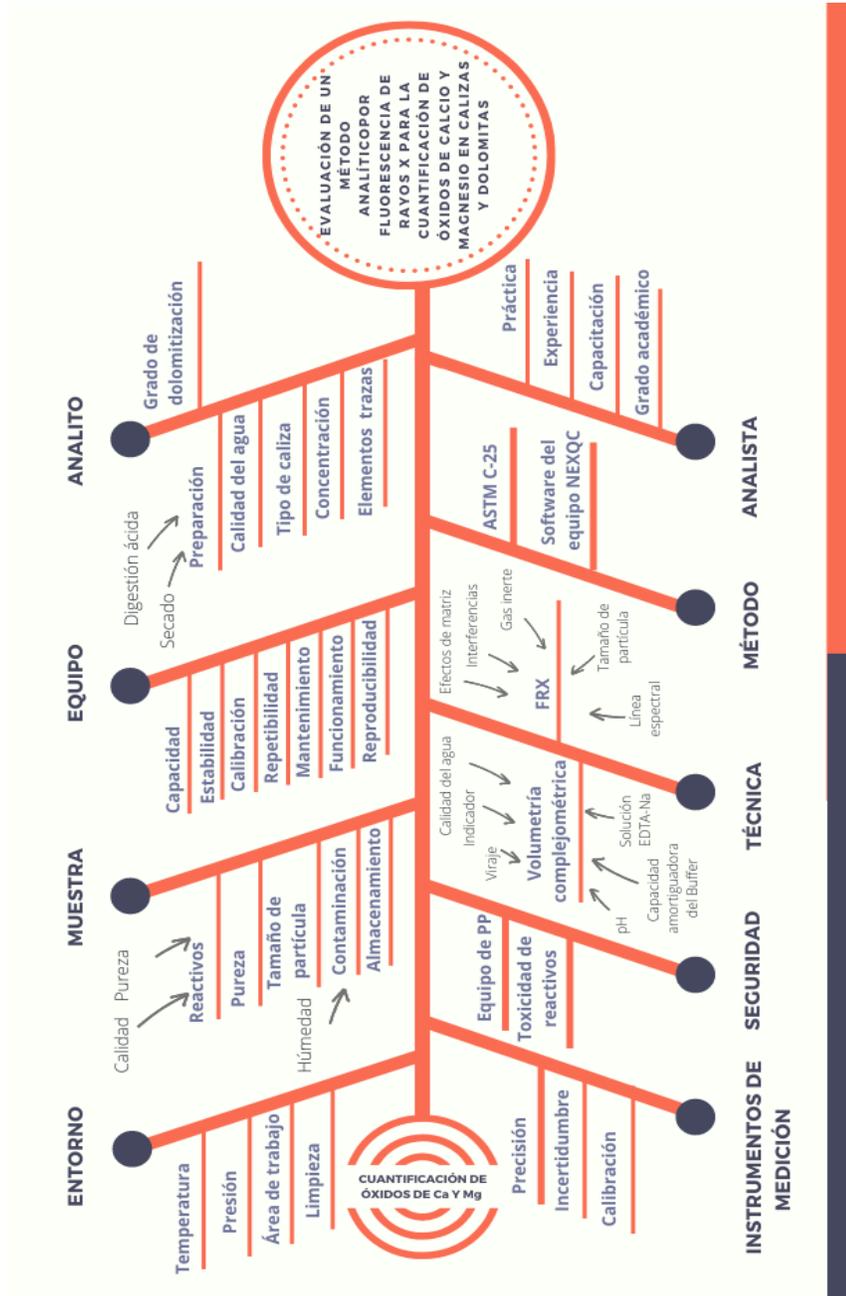
APÉNDICES

Apéndice 1. **Tabla de requisitos académicos**



Fuente: elaboración propia.

Apéndice 2. Diagrama de Ishikawa



Fuente: elaboración propia, empleando Lucidchart 2021.

Apéndice 3. **Muestras de rocas analizadas por el método de fluorescencia por rayos X. De izquierda a derecha, blanco, caliza y dolomita**



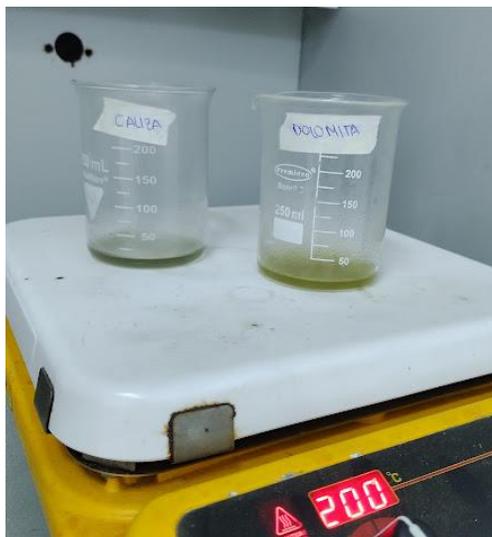
Fuente: elaboración propia, Laboratorio de Análisis Físicoquímicos – LAFIQ.

Apéndice 4. **Colocación de las muestras dentro del espectrómetro fluorescencia por rayos X**



Fuente: elaboración propia, Laboratorio de Análisis Físicoquímicos – LAFIQ.

Apéndice 5. **Digestión ácida de las muestras**



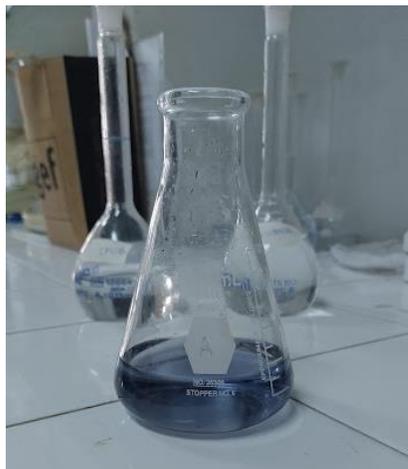
Fuente: elaboración propia, Laboratorio de Análisis Físicoquímicos – LAFIQ.

Apéndice 6. **Determinación de calcio por titulación complejométrica con calcón como indicador**



Fuente: elaboración propia, Laboratorio de Análisis Físicoquímicos – LAFIQ.

Apéndice 7. **Punto final de la titulación complejométrica con calcón como indicador para la determinación de calcio**



Fuente: elaboración propia, Laboratorio de Análisis Físicoquímicos – LAFIQ.

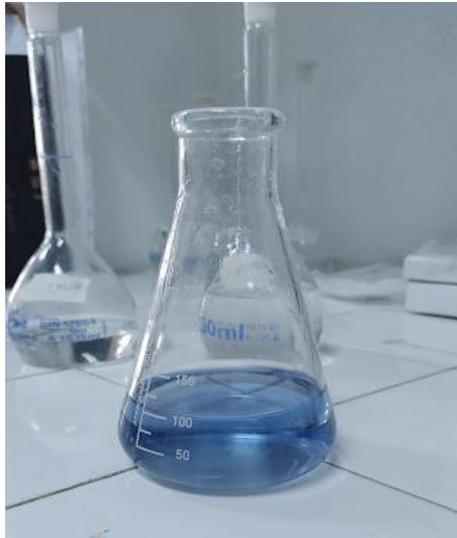
Apéndice 8. **Determinación de calcio y magnesio por titulación complejométrica con negro de eriocromo T como indicador**



Fuente: elaboración propia, Laboratorio de Análisis Físicoquímicos – LAFIQ.

Apéndice 9.

Punto final de la titulación complejométrica con negro de eriocromo T como indicador para la determinación de calcio y magnesio



Fuente: elaboración propia, Laboratorio de Análisis Físicoquímicos – LAFIQ.