



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

**PROPUESTA DE UN MODELO PARA ESTIMAR LA CONCENTRACIÓN DE ARCILLA EN
AGREGADO FINO, RELACIONANDO EL VALOR DE AZUL DE METILENO ABSORBIDO,
CALCULADO SEGÚN EL PROCEDIMIENTO DE LA NORMA COGUANOR NTG 41010 H 22,
CON LA DETECCIÓN DE ARCILLA POR MEDIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

Marybeth Rodríguez Vásquez

Asesorado por el Ing. Francisco Eduardo Carrillo Fajardo

Guatemala, septiembre de 2017

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**PROPUESTA DE UN MODELO PARA ESTIMAR LA CONCENTRACIÓN DE ARCILLA EN
AGREGADO FINO, RELACIONANDO EL VALOR DE AZUL DE METILENO ABSORBIDO,
CALCULADO SEGÚN EL PROCEDIMIENTO DE LA NORMA COGUANOR NTG 41010 H 22,
CON LA DETECCIÓN DE ARCILLA POR MEDIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA
POR

MARYBETH RODRÍGUEZ VÁSQUEZ

ASESORADO POR EL ING. FRANCISCO EDUARDO CARRILLO FAJARDO

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

GUATEMALA, SEPTIEMBRE DE 2017

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

DECANO	Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco
VOCAL I	Ing. Angel Roberto Sic García
VOCAL II	Ing. Pablo Christian de León Rodríguez
VOCAL III	Ing. José Milton de León Bran
VOCAL IV	Br. Jurgen Andoni Ramírez Ramírez
VOCAL V	Br. Oscar Humberto Galicia Nuñez
SECRETARIA	Inga. Lesbia Magalí Herrera López

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

DECANO	Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco
EXAMINADOR	Ing. Otto Raúl de León de Paz
EXAMINADORA	Inga. Adela María Marroquín González
EXAMINADORA	Inga. Cinthya Patricia Ortiz Quiroa
SECRETARIA	Inga. Lesbia Magalí Herrera López

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:

PROPUESTA DE UN MODELO PARA ESTIMAR LA CONCENTRACIÓN DE ARCILLA EN AGREGADO FINO, RELACIONANDO EL VALOR DE AZUL DE METILENO ABSORBIDO, CALCULADO SEGÚN EL PROCEDIMIENTO DE LA NORMA COGUANOR NTG 41010 H 22, CON LA DETECCIÓN DE ARCILLA POR MEDIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química, con fecha 19 de julio de 2016.

Marybeth Rodríguez Vásquez

Guatemala, 23 de junio de 2017

Ingeniero
Carlos Salvador Wong Davi.
Director
Escuela de Ingeniería Química.
Facultad de Ingeniería

Deseándole éxitos en sus labores diarias, me dispongo a informar que he revisado y aprobado el Informe Final de Trabajo de Graduación, con título: **Propuesta de un modelo para estimar la concentración de arcilla en agregado fino, relacionando el valor de azul de metileno absorbido, calculado según el procedimiento de la norma COGUANOR NTG 41010 h 22, con la detección de arcilla por medio de difracción de rayos X**, realizado por la estudiante Marybeth Rodríguez Vásquez, quien se identifica con carné 201122943, CUI 2164455820101 y se encuentra inscrita en la carrera de Ingeniería Química.

Atentamente

 Francisco Eduardo Carrillo Fajardo
Ingeniero Químico
Colegiado No. 1554

Ing. Qco. Francisco Eduardo Carrillo Fajardo
Colegiado activo 1554



Guatemala, 21 de agosto de 2017.
Ref. EIQ.TG-IF.033.2017.

Ingeniero
Carlos Salvador Wong Davi
DIRECTOR
Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería

Estimado Ingeniero Wong:

Como consta en el registro de evaluación del informe final EIQ-PRO-REG-007 correlativo **043-2016** le informo que reunidos los Miembros de la Terna nombrada por la Escuela de Ingeniería Química, se practicó la revisión del:

INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADUACIÓN

Solicitado por la estudiante universitaria: **Marybeth Rodríguez Vásquez**.
Identificada con número de carné: **2011-22943**.
Previo a optar al título de **INGENIERA QUÍMICA**.

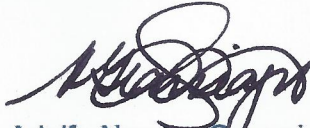
Siguiendo los procedimientos de revisión interna de la Escuela de Ingeniería Química, los Miembros de la Terna han procedido a **APROBARLO** con el siguiente título:

PROPUESTA DE UN MODELO PARA ESTIMAR LA CONCENTRACIÓN DE ARCILLA EN AGREGADO FINO, RELACIONANDO EL VALOR DE AZUL DE METILENO ABSORBIDO, CALCULADO SEGÚN EL PROCEDIMIENTO DE LA NORMA COGUANOR NTG 41010 H 22, CON LA DETECCIÓN DE ARCILLA POR MEDIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El Trabajo de Graduación ha sido asesorado por el Ingeniero Químico: **Francisco Eduardo Carrillo Fajardo**.

Habiendo encontrado el referido informe final del 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"


Ing. Adolfo Narciso Gramajo Antonio
COORDINADOR DE TERNA
Tribunal de Revisión
Trabajo de Graduación



C.c.: archivo



Ref.EIQ.TG.047.2017

El Director de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer el dictamen del Asesor y de los Miembros del Tribunal nombrado por la Escuela de Ingeniería Química para revisar el Informe del Trabajo de Graduación de la estudiante, **MARYBETH RODRÍGUEZ VÁSQUEZ** titulado: **"PROPUESTA DE UN MODELO PARA ESTIMAR LA CONCENTRACIÓN DE ARCILLA EN AGREGADO FINO, RELACIONANDO EL VALOR DE AZUL DE METILENO ABSORBIDO, CALCULADO SEGÚN EL PROCEDIMIENTO DE LA NORMA COGUANOR NTG 41010 H 22, CON LA DETECCIÓN DE ARCILLA POR MEDIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X"**. Procede a la autorización del mismo, ya que reúne el rigor, la secuencia, la pertinencia y la coherencia metodológica requerida.

"Id y Enseñad a Todos"

Ing. Carlos Salvador Wong Davi
Director
Escuela de Ingeniería Química



Guatemala, septiembre de 2017

Cc: Archivo
CSWD/ale

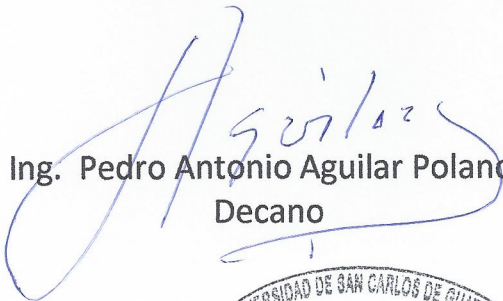




DTG.441.2017

El Decano 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: **PROPUESTA DE UN MODELO PARA ESTIMAR LA CONCENTRACIÓN DE ARCILLA EN AGREGADO FINO, RELACIONANDO EL VALOR DE AZUL DE METILENO ABSORBIDO, CALCULADO SEGÚN EL PROCEDIMIENTO DE LA NORMA COGUANOR NTG 41010 H 22, CON LA DETECCIÓN DE ARCILLA POR MEDIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X,** presentado por la estudiante universitaria: **Marybeth Rodríguez Vásquez,** y después de haber culminado las revisiones previas bajo la responsabilidad de las instancias correspondientes, autoriza la impresión del mismo.

IMPRÍMASE:


Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco
Decano

Guatemala, septiembre de 2017

/gdech



ACTO QUE DEDICO A:

Dios	Por ser fuente de amor y sabiduría constante y la guía esencial en cada etapa de mi vida.
Mis padres	Wolffan Stuardo Rodríguez Espinoza y Samara Floribel Vásquez Paz, quienes con su amor, esfuerzo, compromiso y ejemplo me han inspirado para cumplir todos mis sueños.
Mi hermana	Marysabel Rodríguez Vásquez, por ser mi amiga incondicional y mi compañera a lo largo de la vida.
Mis abuelos	Víctor Manuel Rodríguez, Elda Elizabeth Espinoza Bracamonte, Mahomed Vásquez Váldez y Berta Marina Paz Guerra, por sus enseñanzas y legado que forman parte de mí.
Mama Nina	Bertalina Rodríguez, por su amor, enseñanzas y compañía.
Mis tíos	Liana, Mahomed, Silvia, Armando, One, Daisy y Yovani, por brindarme su apoyo y cariño.

Estuardo y Mayary

Por ser mis segundos padres en la Tierra y querermme siempre de forma especial.

Mis primos

Por las mejores experiencias y los momentos más felices de mi vida.

Mi familia universitaria

Andrea, Paola, Mariela, Cindy, Andreita, Xara, Gustavo, Andrés, Rodrigo, Miguel, Tony y Alex, por todos los momentos compartidos y por alcanzar juntos la meta.

AGRADECIMIENTOS A:

Universidad de San Carlos de Guatemala	Por darme la oportunidad de aprender y poder contribuir para mejorar el país.
Facultad de Ingeniería	Por formarme profesionalmente.
Mis amigos	Mi familia universitaria: Andrea, Paola, Mariela, Cindy, Andreita, Xara, Gustavo, Andrés, Rodrigo, Miguel, Tony y Alex, por todos los momentos compartidos y por alcanzar juntos la meta.
Mi asesor	Ing. Francisco Eduardo Carrillo Fajardo, por su apoyo y amistad durante la realización del trabajo de graduación.
Cementos Progreso	Por la oportunidad de realizar mi trabajo de graduación y apostar por la educación para mejorar Guatemala.
CETEC	Por brindarme el apoyo técnico para culminar satisfactoriamente el trabajo de graduación.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	VII
LISTA DE SÍMBOLOS	XI
GLOSARIO	XIII
RESUMEN.....	XV
OBJETIVOS.....	XVII
HIPÓTESIS.....	XVIII
INTRODUCCIÓN	XIX
1. ANTECEDENTES	1
2. MARCO TEÓRICO.....	3
2.1. Concreto.....	3
2.1.1. Propiedades requeridas en el concreto fresco.....	3
2.1.1.1. Uniformidad	4
2.1.1.2. Buena trabajabilidad	4
2.1.1.3. Fraguado	5
2.1.2. Propiedades requeridas en el concreto endurecido.....	5
2.1.2.1. Resistencia a la compresión	5
2.1.2.2. Durabilidad.....	6
2.2. Componentes del concreto.....	6
2.2.1. Cemento <i>Portland</i>	6
2.2.1.1. Hidratación del cemento	7
2.2.2. Agregados	8
2.2.2.1. Clasificación de los agregados	9

	2.2.2.1.1.	Tamaño de partícula	9
	2.2.2.1.2.	Clasificación granulométrica	10
	2.2.2.1.3.	Clasificación petrológica.....	13
2.3.	Arcilla		14
	2.3.1.	Ilitas.....	15
	2.3.2.	Esmectitas.....	16
2.4.	Colorimetría/Espectrofotometría		16
	2.4.1.	Ley de Lambert-Beer.....	16
2.5.	Difracción de rayos X		17
	2.5.1.	rayos X	17
2.6.	Validación de métodos		18
	2.6.1.	Parámetros de validación	19
		2.6.1.1.	Selectividad
		2.6.1.2.	Linealidad
		2.6.1.3.	Sensibilidad
		2.6.1.4.	Límites.....
			2.6.1.4.1.
			Límite de detección (LOD)
			2.6.1.4.2.
			Límite de cuantificación (LOQ)
		2.6.1.5.	Exactitud.....
		2.6.1.6.	Robustez
3.	DISEÑO METODOLÓGICO.....		25
	3.1.	Variables	25
		3.1.1.	Variables dependientes
		3.1.2.	Variables independientes

3.2.	Delimitación del campo de estudio	25
3.3.	Recursos humanos disponibles	26
3.4.	Recursos materiales disponibles	26
3.4.1.	<i>Software</i> para el procesamiento de datos	27
3.5.	Técnica cualitativa o cuantitativa	27
3.6.	Recolección y ordenamiento de la información	27
3.6.1.	Método de ensayo colorimétrico	28
3.6.1.1.	Obtención de muestras.....	28
3.6.1.2.	Análisis químico de muestras	28
3.6.1.3.	Estandarización del colorímetro.....	29
3.6.1.4.	Determinación de la concentración inicial actual de azul de metileno	30
3.6.1.5.	Construcción de curva de calibración para colorimetría.....	31
3.6.1.5.1.	Preparación para espécimen de ensayo...	32
3.6.1.5.2.	Mezclado	32
3.6.1.5.3.	Filtración	33
3.6.1.5.4.	Dilución.....	33
3.6.1.5.5.	Ajuste a cero del colorímetro.....	33
3.6.1.5.6.	Medición de la absorbancia.....	33
3.6.1.5.7.	Cálculo de la concentración final de la solución de azul de metileno sin dilución	34
3.6.1.5.8.	Cálculo de valor de azul de metileno	34

3.6.1.5.9.	Representación gráfica de curva de calibración.....	35
3.6.2.	Verificación del método colorimétrico. Norma COGUANOR NTG 41010 h 22.....	36
3.6.2.1.	Linealidad	37
3.6.2.2.	Sensibilidad	38
3.6.2.3.	Límites.....	38
3.6.2.3.1.	Límite de detección	38
3.6.2.3.2.	Límite de cuantificación	38
3.6.2.4.	Exactitud.....	39
3.6.2.4.1.	Precisión (Repetibilidad)	39
3.6.3.	Método de difracción de rayos X	40
3.6.3.1.	Preparación de muestra	40
3.6.3.2.	Análisis de muestra	40
3.7.	Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información.....	52
3.8.	Análisis estadístico.....	54
4.	RESULTADOS.....	57
5.	INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	71
	CONCLUSIONES.....	75
	RECOMENDACIONES	77
	BIBLIOGRAFÍA.....	79
	APÉNDICES.....	81

ANEXO	87
-------------	----

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1.	Uniformidad en el concreto endurecido.....	4
2.	Agregado grueso.....	9
3.	Clasificación granulométrica	11
4.	Recta de calibración.....	21
5.	Sensibilidad (representación gráfica)	22
6.	Propuesta para curva de calibración	35
7.	Absorbancia vs. % de Arcillas	36
8.	Diagrama de flujo general de metodología experimental	41
9.	Diagrama de flujo de método colorimétrico / Estandarización de colorímetro	43
10.	Diagrama de flujo de método colorimétrico/ Preparación de muestras	45
11.	Diagrama de flujo de método colorimétrico/ Determinación de la concentración inicial de azul de metileno	46
12.	Diagrama de flujo de método colorimétrico/ Preparación para espécimen de ensayo	48
13.	Diagrama de flujo de método de difracción de rayos X	51
14.	Curva de calibración de método colorimétrico. Norma COGUANOR NTG 41010 h 22.....	59
15.	Representación gráfica de la absorbancia vs. Porcentaje de arcillas determinadas con el método colorimétrico.....	60
16.	Evaluación de muestra / Arcilla 100 %, mediante difracción de rayos X	62

17.	Evaluación de muestra / Arcilla 1 %, mediante difracción de rayos X...	63
18.	Evaluación de muestra / Arcilla 2,5 %, mediante difracción de rayos X	64
19.	Evaluación de muestra / Arcilla 5 %, mediante difracción de rayos X...	65
20.	Evaluación de muestra / Arcilla 7,5 %, mediante difracción de rayos X	66
21.	Evaluación de muestra / Arcilla 10 %, mediante difracción de rayos X	67
22.	Representación gráfica de la comparación entre los resultados obtenidos por colorimetría (VAM) y difracción de rayos X (% arcilla) ...	68

TABLAS

I.	Componentes principales del <i>clinker</i>	7
II.	Requisitos granulométricos para agregados gruesos	12
III.	Requisitos granulométricos para agregados finos	13
IV.	Límites para sustancias nocivas en agregados finos para concreto	15
V.	Parámetros de validación correspondientes según el método	24
VI.	Recursos materiales disponibles	26
VII.	Datos para elaboración de curva de calibración para colorimetría	32
VIII.	Estandarización del colorímetro	52
IX.	Determinación de la concentración actual de azul de metileno	52
X.	Análisis químico de materia prima	52
XI.	Curva de calibración para método colorimétrico	53
XII.	Datos para calcular los límites de cuantificación y detección del método.....	53
XIII.	Ensayo de muestras por difracción de rayos X.....	54
XIV.	Resultados obtenidos para la estandarización del colorímetro. Norma COGUANOR NTG 41010 h 22.....	57

XV.	Resultados obtenidos para la determinación de la concentración actual de azul de metileno.....	57
XVI.	Resultado del análisis químico de la materia prima	57
XVII.	Resultados obtenidos para la construcción de la curva de calibración para el método colorimétrico. Norma COGUANOR NTG 41010 h 22	58
XVIII.	Descripción de la curva de calibración. Norma COGUANOR NTG 41010 h 22	59
XIX.	Descripción de la representación gráfica de la Absorbancia vs. Porcentaje de arcillas determinadas con el método colorimétrico.....	60
XX.	Resultados obtenidos para la determinación de los límites de detección, cuantificación y precisión del método colorimétrico	61
XXI.	Parámetros de verificación establecidos para el método colorimétrico. Norma COGUANOR NTG 41010 h 22.....	61
XXII.	Comparación entre los valores de porcentaje de arcilla teórica y experimental.....	68
XXIII.	Descripción de la representación gráfica de la comparación entre los resultados obtenidos por colorimetría (VAM) y difracción de rayos X (% arcilla)	69

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
A	Absorbancia
Astd	Absorbancia estándar
Ai	Absorbancia final
Af	Absorbancia inicial
Cf	Concentración final
Ci	Concentración inicial
g	Gramo
mg	Miligramo
mL	Mililitro
nm	Nanómetro
m	Pendiente de recta
SAM	Solución de azul de metileno
VAM	Valor de azul de metileno

GLOSARIO

Absorbancia	Medida de la cantidad de radiación electromagnética que absorbe un cuerpo. Relaciona la concentración de la sustancia a la cual se incide un haz de luz con la intensidad inicial y la intensidad transmitida.
Agregados	Materiales geológicos naturales o manufacturados que se combinan con cemento <i>Portland</i> para la elaboración de concreto. Se categorizan de acuerdo a su tamaño en gruesos y finos.
Arcilla	Roca sedimentaria formada por silicatos de aluminio y cuyas partículas son menores a 0,002 mm. Es plástica en contacto con agua y se solidifica al ser expuesta a altas temperaturas.
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials.</i>
Azul de metileno	Sustancia orgánica colorante utilizada para tinciones en análisis de laboratorio. Su nombre químico es cloruro de metiltionina.
CETEC	Centro Tecnológico / Cementos Progreso.
COGUANOR	Comisión Guatemalteca de Normas.

Colorimetría	Ciencia encargada de estudiar, establecer y desarrollar métodos para cuantificar el color.
Difracción	Fenómeno físico que ocurre cuando la luz es desviada por cualquier obstáculo en su trayectoria o al atravesar una rendija.
DRX	Difracción de rayos X.
<i>Filler</i>	Agregado fino molido que pasa tamiz con abertura de 0,063 mm. Es utilizado para rellenar los espacios formados entre agregados gruesos en el concreto.
Validación	Conjunto de métodos y pruebas estadísticas mediante las cuales se determina la confiabilidad de un análisis de laboratorio, ensayo, etc.

RESUMEN

Con la presente investigación se buscó proponer un modelo matemático que relacionara dos métodos cuantitativos de análisis de arcilla en agregados finos utilizados para la elaboración de concreto, y que permitiera estimar la cantidad de arcilla contenida en una muestra al emplear el método menos confiable, asegurando la validez del mismo a través de la correlación del modelo construido con los resultados de ambos métodos al analizar una serie de muestras específicas.

Se implementó y verificó el método de ensayo: *Determinación rápida del valor de azul de metileno para el agregado fino o mineral de relleno usando un colorímetro. Norma COGUANOR NTG 41010 h 22*, para asegurar la confiabilidad de la práctica, y se compararon los resultados con análisis realizados por difracción de rayos X. Para ello se realizaron mezclas cuadruplicadas de *filler* calizo y arcilla en proporciones de 1, 2,5, 5, 7,5, y 10 % en arcilla. Tres de las muestras fueron analizadas mediante el método colorimétrico y la restante por difracción de rayos X.

Con los resultados obtenidos se relacionaron gráficamente los valores de azul de metileno VAM (mg/g), calculados por colorimetría con los porcentajes de arcilla reales detectados por difracción. Se obtuvo un gráfico cuyo modelo matemático corresponde a: $VAM = 0,335 \% + 0,896$, con tendencia semilineal ascendente y correlación $r=0,982$. Esto comprueba que existe una diferencia entre los dos métodos de análisis y el modelo propuesto no es válido, por lo tanto, proporcionará resultados poco confiables o certeros.

OBJETIVOS

General

Proponer un modelo para estimar la concentración de arcilla en agregado fino, relacionando el valor de azul de metileno absorbido, calculado según el procedimiento de la norma COGUANOR NTG 41010 h 22 con la detección de arcilla por medio de difracción de rayos X.

Específicos

1. Implementar el método de ensayo: determinación rápida del valor de azul de metileno para el agregado fino o mineral de relleno usando un colorímetro. Norma COGUANOR NTG 41010 h 22.
2. Verificar el método de ensayo: determinación rápida del valor de azul de metileno para el agregado fino o mineral de relleno usando un colorímetro. Norma COGUANOR NTG 41010 h 22.
3. Elaborar un modelo matemático que relacione valor de azul de metileno vs. concentración de arcillas cuantificada por difracción de rayos X.
4. Determinar la validez del modelo matemático que relaciona el valor de azul de metileno absorbido, analizado por colorimetría, y la concentración de arcilla cuantificada por difracción de rayos X, utilizando el método de los mínimos cuadrados.

Hipótesis

Es posible construir un modelo para estimar la concentración de arcilla en agregado fino, relacionando el valor de azul de metileno absorbido, calculado según el procedimiento de la norma COGUANOR NTG 41010 h 22 con la detección de arcilla por medio de difracción de rayos X.

Hipótesis nula

No existe correlación entre el valor de azul de metileno absorbido, analizado por colorimetría, y el % de arcilla detectado por medio de difracción de rayos X.

$$H_0: r < 0,99$$

Hipótesis alternativa

Existe correlación entre el valor de azul de metileno absorbido, analizado por colorimetría, y el % de arcilla detectado por medio de difracción de rayos X.

$$H_1: r > 0,99$$

INTRODUCCIÓN

Los agregados, constituyentes fundamentales y preponderantes en los concretos, se encuentran abundantemente en la naturaleza, específicamente en la corteza terrestre, capa rocosa, heterogénea y superficial de la Tierra. Son usualmente rocas sedimentarias o metamórficas, extraídas de yacimientos geológicos o canteras. Las características de los materiales son variables, según el punto de extracción, y dependen de los otros compuestos disponibles en el lugar. La investigación y la experiencia han permitido identificar aquellas sustancias nocivas contenidas en los agregados que afectan el desempeño óptimo de los concretos y que deben ser cuantificadas para la aceptabilidad o rechazo del lote de material al ser comparadas con parámetros de permisibilidad ya establecidos.

Una de las sustancias nocivas más comunes en la materia prima es la arcilla. La característica plástica de sus partículas influye en la disminución de la resistencia a la compresión del concreto. A su vez, forman una capa superficial sobre los agregados que impiden la adherencia de estos con el cemento, resultando en el mismo efecto. Cuando los agregados gruesos contienen material arcilloso muestran cierta coloración superficial fácil de identificar. La mayoría de este puede eliminarse por lavado. El problema se da cuando se ha triturado el material y el tamaño de partícula es tan pequeño que no puede diferenciarse o separarse del resto de componentes presentes en la muestra.

Se utiliza un método para estimar la presencia de arcillas en la materia prima, el cual se basa en la capacidad de absorción o “hinchamiento” que posee dicho mineral al entrar en contacto con agua. Se utiliza una sustancia

fácil de rastrear, como el azul de metileno, que disuelta en agua, presenta una coloración azul intenso. Cualquier cambio en la solución de azul será apreciable. Si es positiva la presencia de arcilla, esta absorberá la solución de azul hasta saturarse. La migración del reactivo hacia el fino ocasiona la reducción de color en la solución, haciendo posible relacionar el cambio de concentración del azul de metileno respecto a la cantidad de agregado analizado por medio de absorbancia. Sin embargo, debe aclararse que, en geología, las arcillas no están definidas por su composición química o estructura, sino por el tamaño de sus partículas (menores a 0,02 mm). Una partícula de reducida dimensión posee un área superficial elevada que le permite asociarse con más moléculas de agua que un agregado grueso. Expuesto esto, es probable que los agregados con contenido de limo, marga, arena, u otras clasificaciones granulométricas de finos, influyan en la absorción de azul de metileno, aunque en menor proporción, por lo que, en teoría, no puede atribuirse el fenómeno de absorción exclusivamente a la arcilla, y por lo tanto no puede cuantificarse con exactitud.

Existen análisis para la detección exacta del contenido de arcilla en una muestra, fundamentados en la composición química del material, como el de difracción de rayos X, sin embargo, su aplicación representa costos elevados, por lo que a veces no es conveniente a los intereses del experimentador. Con el trabajo de investigación se comprobará si existe relación entre la cantidad de azul de metileno absorbido, evaluado por un método colorimétrico, y el porcentaje de arcilla contenida en una muestra, determinada mediante difracción, que permita aceptar o rechazar el criterio de evaluación del primer ensayo y con ello potencializar el uso del método colorimétrico para sustitución de la difracción, además de comprobar si existe influencia de los otros materiales antes mencionados en la absorbancia del reactivo.

1. ANTECEDENTES

La historia del concreto se remonta al antiguo Egipto, donde se realizaban mezclas de adherencia para mampostería, elaboradas con algunas de las materias constituyentes del mismo. La poca resistencia a las inclemencias ambientales y la poca durabilidad de las edificaciones obligan a buscar técnicas de mejora de los materiales de construcción. Es hasta el siglo XIX, con la creación del cemento *Portland*, que se concibe el concreto como tal, tomando auge durante el siglo XX, con lo que se cambia la forma tradicional de construcción. Desde entonces se han realizado innumerables estudios para establecer todos los factores que influyen, tanto negativa como positivamente, en el material para las exigencias actuales.

En abril de 1999, José Estuardo Palencia Samayoa, presentó el trabajo de graduación: *Ensayo del azul de metileno para determinar la influencia de los finos arcillosos en las arenas de trituración*. El objetivo era implementar la metodología basada en la norma española UNE 83-130-90 y demostrar la posibilidad de detectar y medir la arcilla activa en las arenas en función del ensayo de azul de metileno. Este aspecto no fue concluyente, no obstante, con los datos obtenidos el autor elaboró límites de aceptabilidad de azul de metileno absorbido, relacionados con la resistencia a la compresión de las muestras. Así demostró que la presencia de arcilla influye en la disminución de las resistencias de los concretos.

En marzo de 2006, Diana Carolina Sierra Lemus presentó el trabajo de graduación *Sustancias reactivas nocivas en los agregados para concreto*. El objetivo era analizar diferentes muestras de agregados, mediante distintos

métodos, para la determinación y cuantificación de aquellas sustancias nocivas para el concreto, y compararlas con los límites permisibles teóricos para la aprobación de los agregados. Entre las sustancias evaluadas se encontraban las arcillas, las que según el estudio le aportan plasticidad a los concretos, además de impedir la adherencia de los agregados y el cemento en el concreto, resultando en la reducción de la resistencia a la compresión.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Concreto

Material para la construcción, de origen artificial, elaborado por diversas materias primas que por medio de una reacción química son cohesionadas, resultando en un sólido resistente a esfuerzos de compresión. La base fundamental para la elaboración de concreto consiste en tres componentes principales:

- Material aglutinante (cemento *Portland*)
- Agregados
- Agua

El concreto se elabora al mezclar los agregados gruesos y finos, que constituyen entre el 50 y 80 % de dicha mezcla, cemento y agua. Los dos últimos, al entrar en contacto, forman una pasta moldeable que se adhiere a los agregados, además de desencadenar una reacción de hidratación que resulta en el fraguado de la mezcla, haciendo que esta se endurezca y adopte una consistencia sólida.

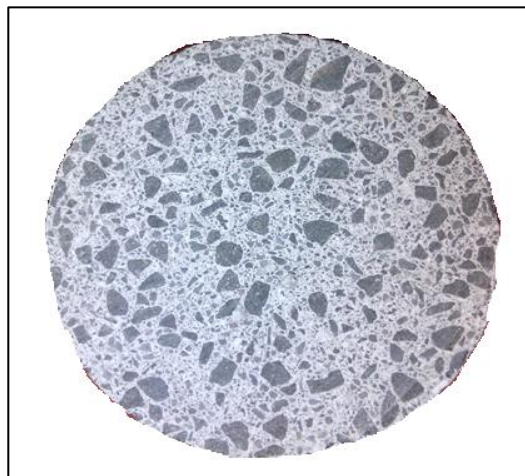
2.1.1. Propiedades requeridas en el concreto fresco

Se conoce como concreto fresco a la sustancia o pasta moldeable obtenida inmediatamente después de la adición de agua a la mezcla de sólidos, ideal para colocarla en moldes o encofrados, para que adopte una forma específica.

2.1.1.1. Uniformidad

Todos los componentes deben estar distribuidos de forma homogénea. Esto asegura que, una vez fraguado el concreto, los agregados finos y gruesos estén repartidos equitativamente, de forma que el esfuerzo al que será sometido el material sea repartido a lo largo y ancho del sólido formado y que pueda resistir compresiones óptimamente.

Figura 1. **Uniformidad en el concreto endurecido**



Fuente: Cementos Progreso, S.A. *Control de calidad*. <http://www.cempro.com/index.php/quienes-somos/procesos-de-calidad>. Consulta: 10 de junio de 2016.

2.1.1.2. Buena trabajabilidad

Se refiere a la capacidad de manipular, colocar y consolidar el concreto fácilmente. Esta propiedad es relativa y existen varios métodos para medirla, basados en la deformación de un cono. Se considera la consistencia y viscosidad del concreto fresco, además de su elevada densidad, ya que implica cierto esfuerzo para su aplicación. Deben controlarse dichos aspectos,

mediante la dosificación correcta de los agregados. Materiales finos aumentarán la trabajabilidad del material, ya que fluyen con mayor facilidad que los materiales que contienen mayor cantidad de gruesos. Sin embargo, una elevada cantidad de finos resulta en el incremento de agua debido a la absorción por el tamaño de partícula, lo que conlleva un incremento de cemento para poder cumplir con los requisitos de resistencia a la compresión.

2.1.1.3. Fraguado

El fraguado es la solidificación que resulta de la hidratación del cemento. Es un proceso lento, que requiere de algunos días para alcanzar el punto máximo, no obstante, debe ocurrir después de que el concreto ha sido colocado. Se ha estipulado un tiempo adecuado de dos horas a partir de realizada la mezcla, que le permita al aplicador transportar, manipular el concreto y colocarlo adecuadamente.

2.1.2. Propiedades requeridas en el concreto endurecido

Una vez completado el proceso de fraguado, el sólido formado debe cumplir con ciertas especificaciones que han sido normadas internacionalmente, con el único propósito de garantizar la calidad y confiabilidad del concreto.

2.1.2.1. Resistencia a la compresión

El concreto es ideal para soportar cargas axiales que actúan sobre determinada sección transversal, sin deformarse o romperse. Esto lo hace ideal para construcciones de gran magnitud y dimensión. La resistencia desarrollada se evalúa a los 3, 7, y 28 días para comprobar la tendencia del endurecimiento.

Se expresa normalmente como unidad de presión, usualmente en psi (libra por pulgada cuadrada). La resistencia depende directamente de la relación agua/cemento de la mezcla, así como de la proporción de agregados finos y gruesos en la misma.

2.1.2.2. Durabilidad

Capacidad del concreto de soportar satisfactoriamente acciones químicas, físicas, biológicas, ambientales, etc., manteniendo sus propiedades y características inalterables a lo largo de su vida útil y cumpliendo con los requerimientos previstos. Depende de la estructura del sólido, pero principalmente de su superficie. El nivel de compactación y la relación agua/cemento influirán directamente en la estabilidad del concreto y retardarán el desgaste del mismo.

2.2. Componentes del concreto

2.2.1. Cemento *Portland*

Componente aglutinante, obtenido a partir de la trituración de rocas calizas y arcillosas u otros materiales con óxidos de silicio, aluminio y hierro, y su posterior fundición (1450 °C), para obtener un componente conocido como *clinker*, el cual es molido hasta obtenerse un polvo fino grisáceo. Este, en contacto con agua, genera una reacción de hidratación haciendo que se solidifique la mezcla. Fue inventado en 1824 por el inglés Joseph Aspdin y su nombre se debe a su semejanza con las rocas que se encuentran en la Isla de Portland, Inglaterra.

La transformación de las materias primas se da a lo largo de hornos rotatorios horizontales y dependerá de la temperatura en el punto donde se encuentra el material. Al inicio se elimina el contenido de agua de los sólidos y se libera dióxido de carbono (CO_2) y óxido de calcio (CaO) de la disociación del carbonato cálcico (CaCO_3). Más adelante, el material sufre varias reacciones químicas, hasta que en la parte más caliente del horno, entre el 20 y 30 % del material se funde y el sílice y la alúmina se recombinan con el CaO . La masa se funde en pequeñas esferas, a lo que se conoce como *clinker*, el cual está formado por cuatro compuestos principales:

Tabla I. **Componentes principales del *clinker***

Nombre del compuesto	Fórmula	Abreviación
Silicato Tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S
Silicato Dicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Aluminato Tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Aluminoferrito Tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}$	C_4AF

Fuente: NEVILLE, Adam. *Tecnología del concreto*. p. 10.

Los silicatos son los componentes más importantes del cemento, responsables de la solidificación al hidratarse. Los aluminatos se encuentran en menor proporción y deben ser controlados, ya que provocan un fraguado temprano de la pasta formada.

2.2.1.1. Hidratación del cemento

La reacción de hidratación es sumamente compleja, por lo que se ha decidido estudiarse individualmente para cada compuesto. El producto de la hidratación de C_3S es el hidrato C_3SH_3 , materia no cristalina de composición variable e hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) cristalino. La reacción es la siguiente:



El C_2S sufre la misma reacción, únicamente variando la cantidad de hidróxido de calcio cristalino formado:



Los productos de las reacciones anteriores construyen paulatinamente una red cristalina fundamental que resulta en la formación del sólido. La hidratación del C_3A es la responsable del fraguado inicial del material. El componente hidratado tiene una estructura cristalina cúbica y se encuentra rodeado por los silicatos hidratados. La reacción generada es muy rápida, por lo que debe agregarse yeso a la mezcla para que actúe como retardante del fraguado. Todas las reacciones son exotérmicas.

2.2.2. Agregados

Son todos aquellos materiales sólidos que se agregan al cemento para aumentar el volumen del concreto y disminuir su costo. Estos le suman propiedades de resistencia y durabilidad a la mezcla. Constituyen aproximadamente el 75 % del concreto, por lo que sus propiedades son determinantes en el producto final.

Los agregados pueden ser obtenidos naturalmente por la abrasión o los efectos climáticos, ya sea de depósitos marinos, fluviales, yacimientos geológicos, o bien, triturados artificialmente con equipos especializados. Sus propiedades, sin embargo, dependerán de la roca madre de la que provienen y serán explicadas a continuación.

2.2.2.1. Clasificación de los agregados

2.2.2.1.1. Tamaño de partícula

Se clasifican en dos grupos: agregados gruesos y finos. Los agregados gruesos son todos aquellos materiales comprendidos en el rango de 9,5 mm a 50 mm. Usualmente reciben el nombre de grava.

Figura 2. Agregado grueso



Fuente: *Agregados gruesos para concreto*. <http://www.arkigrafico.com/los-agregados-de-concreto/>. Consulta: 10 de junio de 2016.

El tamaño del agregado le aporta durabilidad y soporte a la mezcla. Aumenta el volumen del concreto y, debido a su bajo costo, incrementa la capacidad económica del material. A mayor cantidad de agregado grueso en una mezcla, menor debe ser la dosificación de cemento para alcanzar resistencias a la compresión elevadas, sin embargo, perjudican la trabajabilidad y la compactación del concreto. Es por ello que se han establecido parámetros

de tamaño o granulométricos que indican la cantidad permitida de sólidos en una mezcla.

Los agregados finos, usualmente conocidos como arena, son todas aquellas partículas menores a 5 mm, utilizadas para rellenar los espacios vacantes entre los agregados gruesos, que por su distinta morfología no pueden acomodarse de forma precisa. Los finos, a su vez, aumentan la trabajabilidad de la mezcla y debido al tamaño sus partículas fluyen más fácil. No obstante, una cantidad alta de finos provoca mayor absorción de agua en la mezcla, debido a que sus partículas poseen mayor área superficial y, por lo tanto, mayor capacidad de interacción con las moléculas del líquido, incrementando la demanda de agua y resultando en la disminución de resistencia del concreto.

Dentro de los agregados finos existen clasificaciones basadas en el rango de tamaño de la partícula. Se conoce como arena a todo aquel material cuyas partículas sean mayores a 0,07 mm. Los materiales entre 0,06 y 0,02 mm se clasifican como limo. Aquellos cuyas partículas sean menores a 0,02 mm son clasificados como arcillas.

2.2.2.1.2. Clasificación granulométrica

Selección de material dependiendo el tamaño de partícula en un rango definido por el tamaño de abertura del tamiz con el que se separan. La Norma ASTM C 136 hace referencia al proceso.

Tanto el tamaño del agregado como la proporción en la formulación en el concreto determinan la calidad de la mezcla, la relación agua/cemento, la estabilidad y durabilidad de la mezcla, entre otros. Existen parámetros de

permisibilidad respecto a la dosificación adecuada de agregados finos o gruesos, normados por ASTM, así como del contenido granulométrico óptimo para cada grupo.

Figura 3. **Clasificación granulométrica**



Fuente: *Granulometría de agregado grueso*. <http://notasdeconcretos.blogspot.com/2011/04/granulometria-gradacion.html>. Consulta: 10 de junio de 2016.

Tabla II. Requisitos granulométricos para agregados gruesos

C 33

Size Number	Nominal Size (Sieves with Square Openings)	Amounts Finer than Each Laboratory Sieve (Square-Openings), Mass Percent													
		100 mm (4 in.)	90 mm (3½ in.)	75 mm (3 in.)	63 mm (2½ in.)	50 mm (2 in.)	37.5 mm (1½ in.)	25.0 mm (1 in.)	19.0 mm (¾ in.)	12.5 mm (½ in.)	9.5 mm (¾ in.)	4.75 mm (No. 4)	2.36 mm (No. 8)	1.18 mm (No. 16)	300 µm (No. 50)
1	90 to 37.5 mm (3½ to 1½ in.)	100	90 to 100	...	25 to 60	...	0 to 15	...	0 to 5	...	...	...	...	...	...
2	63 to 37.5 mm (2½ to 1½ in.)	...	...	100	90 to 100	35 to 70	0 to 15	...	0 to 5	...	...	...	...	...	...
3	50 to 25.0 mm (2 to 1 in.)	...	...	...	100	90 to 100	35 to 70	0 to 15	...	0 to 5	...	...	...	...	...
357	50 to 4.75 mm (2 in. to No. 4)	...	...	...	100	95 to 100	...	35 to 70	...	10 to 30	...	0 to 5	...	...	...
4	37.5 to 19.0 mm (1½ to ¾ in.)	...	...	...	...	100	90 to 100	20 to 55	0 to 15	...	...	...	...	...	...
467	37.5 to 4.75 mm (1½ in. to No. 4)	...	...	...	...	100	95 to 100	...	35 to 70	...	10 to 30	0 to 5	...	...	...
5	25.0 to 12.5 mm (1 to ½ in.)	...	...	...	...	...	100	90 to 100	20 to 55	0 to 10	0 to 5	...	...	...	...
56	25.0 to 9.5 mm (1 to ¾ in.)	...	...	...	...	...	...	90 to 100	40 to 85	10 to 40	0 to 15	0 to 5	...	...	...
57	25.0 to 4.75 mm (1 in. to No. 4)	...	...	...	...	...	100	95 to 100	...	25 to 60	...	0 to 10	0 to 5	...	...
6	19.0 to 9.5 mm (¾ to ¾ in.)	...	...	...	...	...	100	90 to 100	90 to 100	20 to 55	0 to 15	0 to 5	...	...	...
67	19.0 to 4.75 mm (¾ in. to No. 4)	...	...	...	...	...	...	100	90 to 100	...	20 to 55	0 to 10	0 to 5	...	...
7	12.5 to 4.75 mm (½ in. to No. 4)	...	...	...	...	...	...	...	100	90 to 100	40 to 70	0 to 15	0 to 5	...	...
8	9.5 to 2.36 mm (¾ in. to No. 8)	...	...	...	...	...	...	...	...	100	85 to 100	10 to 30	0 to 10	0 to 5	...
89	9.5 to 1.18 mm (¾ in. to No. 16)	...	...	...	...	...	...	...	...	100	90 to 100	20 to 55	5 to 30	0 to 10	0 to 5
9 ^A	4.75 to 1.18 mm (No. 4 to No. 16)	...	...	...	...	...	...	...	...	...	100	85 to 100	10 to 40	0 to 10	0 to 5

Fuente: ASTM. *Construction*. p. 15.

Los agregados finos son todos aquellos que pasan a través del tamiz de 4,75 mm (núm. 4). Dentro de los agregados finos existen otras divisiones. Las partículas cuyo límite inferior de tamaño es 0,07 mm son clasificadas como arenas. Las que se encuentran entre 0,06 y 0,02 mm son llamadas limo, y aquellos materiales con partículas menores a este rango se clasifican como arcillas.

Tabla III. **Requisitos granulométricos para agregados finos**

Tamiz (mm)	Porcentaje que pasa
9,5	100
4,75 (No. 4)	95-100
2,36 (No. 8)	80-100
1,18 (No. 16)	50-85
600µm. (No. 30)	25-60
300µm. (No. 50)	5-30
150µm. (No. 100)	0-10
75µm. (No. 200)	0-3

Fuente: ASTM. *Construction*. p. 13.

2.2.2.1.3. Clasificación petrológica

Los agregados pueden clasificarse según el tipo de roca madre de la cual provienen. En esta categoría es importante la morfología y las características estructurales y químicas del material. Las características de ciertos minerales se adecuan a las necesidades del concreto, por lo que son utilizadas con mayor frecuencia. Entre algunos grupos se encuentran:

- Basaltos
- Calizas
- Esquistos
- Cuarzo

Las diferencias mineralógicas preponderantes radican en el origen de formación de la roca. Pueden ser rocas ígneas, formadas como resultado del enfriamiento y solidificación de magma volcánica; sedimentarias, por la compactación y cementación de sedimentos que se forman en ríos, mares o accidentes hídricos, o metamórficas, por efecto de altas temperaturas y presiones sostenidas por cientos de años.

2.3. Arcilla

Rocas sedimentarias de mayor abundancia sobre la Tierra, formadas principalmente de silicatos de hierro, aluminio y magnesio. Su estructura se caracteriza por su morfología laminar, específicamente por estructuras cristalinas tetraédricas. Son blandas y poco densas. El grupo más abundante de las arcillas es el de los filosilicatos, que se distinguen por el apilamiento de sus capas cristalinas. Estos pueden ser de dos tipos: tetraédricas u octaédricas, cuyo nombre hace referencia al apilamiento respectivo. Dentro de las octaédricas existen dos subdivisiones más: las trioctaédricas y las dioctaédricas.

En el plano geológico, la definición de arcillas hace referencia al tamaño de partícula de cierto material. Aquellas con tamaño menor a 0,02 mm son clasificadas como materiales arcillosos, aun cuando su química y estructura no correspondan con la definición mineralógica de estas. También son

consideradas arcillas aquellas partículas que se desintegran con el simple contacto de las manos.

Debido a su estructura laminar, así como a la elevada área superficial en relación a su tamaño, las arcillas tienen una alta capacidad de absorción, específicamente de agua. Han sido consideradas como sustancias nocivas para el concreto, ya que le aportan plasticidad e incrementan la demanda de agua, reduciendo la resistencia de la mezcla. ASTM ha fijado parámetros para las arcillas (referentes al tamaño) permitidas para concreto.

Tabla IV. **Límites para sustancias nocivas en agregados finos para concreto**

Ítem	Porcentaje en masa del total de la muestra, Max
Terrones de arcilla y partículas friables	3,0
Carbón y lignito:	0,5
• Donde la apariencia del concreto es importante. • En otros concretos.	1,0

Fuente: Fuente: ASTM. *Construction*. p. 14.

2.3.1. Ilitas

Grupo perteneciente a los filosilicatos, caracterizados por su capacidad de exfoliación, condición que les permite dividirse en capas cristalinas secuenciales a lo largo del sólido, usualmente flexibles y elásticas. Su configuración cristalina es monoclinica. Es uno de los materiales más abundantes en la Tierra. Debido a su tamaño y su tendencia a formar

sedimentos, se ha considerado como uno de los grupos de arcillas más perjudiciales para la resistencia del concreto.

2.3.2. Esmectitas

Grupo perteneciente a los filosilicatos. Su estructura se da por el apilamiento de hojas “t-o-t” (tetraedro-octaedro-tetrahedro). Sustituye fácilmente sus átomos de silicio por iones aluminio y el espacio entre sus hojas laminares le permite absorber grandes cantidades de agua. Gracias a la capacidad de almacenamiento de humedad, están propensas a variar significativamente de volumen, por lo que cambian de tamaño a lo largo del tiempo. La humedad contenida les da consistencia plástica, por lo que influye en la disminución de resistencias en el concreto. Usualmente se presentan en tonalidades gris verdoso, rojizo amarillo, pardo, entre otros.

2.4. Colorimetría/Espectrofotometría

Técnica de análisis cuantitativo y/o cualitativo basada en la medición de absorbancia o transmitancia de un haz de luz monocromática al atravesar una sustancia en disolución. La fracción de luz absorbida por la solución a una longitud de onda específica está relacionada con la distancia óptica recorrida y por la concentración de la muestra. El fenómeno está descrito de acuerdo a la Ley de Lambert-Beer.

2.4.1. Ley de Lambert-Beer

Conocida también como la ley Bouguer-Lambert-Beer, en honor a los científicos que la desarrollaron, es una expresión matemática que describe el fenómeno de absorción de la luz por la materia.

$$A = -\text{Log}(10) \frac{I}{I_o} = -\epsilon c l \quad [\text{Ec. 1}]$$

La absorbancia (A) es la cantidad de luz absorbida por la materia. Esta se calcula al relacionar la intensidad de radiación incidente del haz de luz o la intensidad antes de atravesar la disolución de estudio, representada por I_o , con la intensidad saliente de la muestra (I). El logaritmo negativo de dicha relación es proporcional linealmente con el producto de la concentración de la disolución (c), así como la longitud del recipiente en el que se realiza la medición (l) y el coeficiente molar de extinción (ϵ).

2.5. Difracción de rayos X

Método utilizado para la identificación de compuestos cristalinos que resulta de la dispersión de los rayos X al incidir y penetrar en la materia. Los puntos reticulares de la red cristalina interfieren con el haz energético, desviándolo de su ruta original. Cada componente posee una difracción característica, dependiendo de su estructura, haciendo posible detectarlo e identificarlo.

2.5.1. Rayos X

Fueron descubiertos en 1895 por Wilhelm Röntgen en la Universidad de Würzburg, Alemania, de forma accidental, cuando estudiaba los rayos catódicos desarrollados en tubos de descarga. Notó que una pantalla fluorescente colocada a cierta distancia del tubo emitía un destello de luz cada vez que una descarga eléctrica pasaba por el tubo. Al desconocer el efecto observado, nombro a los rayos "X", por ignorar su naturaleza.

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones localizados en los orbitales internos de los átomos. De acuerdo a los modelos propuestos por W. Kossel, los electrones en un átomo se encuentran ordenados en orbitales K, L, M, N, correspondientes a los niveles atómicos $n=1, 2, 3, 4...$ etc. La energía de cada nivel incrementa conforme se acerca al núcleo del átomo, por lo que cuando un electrón del nivel inferior es excitado y promovido hacia el exterior del átomo, un electrón del nivel superior se acomoda en el espacio vacante. La transición del electrón de nivel resulta en la emisión de radiación altamente energética.

Los rayos X se producen al bombardear un metal puro o “blanco”, que funciona como ánodo, con electrones producidos en un cátodo caliente, acelerados mediante un potencial eléctrico elevado. Las colisiones de los electrones se convierten en rayos X. Otra forma es al incidir rayos X generados de una fuente primaria hacia una fuente secundaria.

2.6. Validación de métodos

Es el proceso por el cual se comprueba estadísticamente que un método de análisis es adecuado para los fines previstos y asegura que los resultados del mismo son confiables. La validación debe ser realizada por una persona designada para la labor, que efectúe el análisis de forma confiable, ordenada y trazable.

De acuerdo al método a evaluar, existen dos formas por las cuales garantizar la calidad de los mismos: por validación o por verificación. La validación se aplica para métodos no normalizados, aquellos que han sido desarrollados por el laboratorio, métodos nuevos publicados por instituciones

científicas o métodos que se aplican en el laboratorio que no han sido normalizados, y los métodos normalizados con una modificación significativa. En el último caso, deberá hacerse una validación retrospectiva, la cual se basa en la recopilación de datos históricos sobre los datos experimentales del laboratorio, para determinar los parámetros de validación y así evaluar los resultados para determinar su aceptabilidad. En caso de tener un método nuevo, deberá realizarse una validación prospectiva a través de análisis de datos experimentales. La verificación se aplica cuando los métodos son:

- Métodos normalizados
- Métodos normalizados usados fuera de su alcance propuesto
- Métodos previamente validados que hayan sufrido alteración significativa y deben volver a evaluarse
- Métodos normalizados modificados

Antes de iniciar con el análisis estadístico, es necesario elaborar un plan de validación en el que se establezca el alcance de la validación, una descripción de la metodología a seguir para la evaluación, materiales, reactivos, insumos en general, así como los parámetros de validación a desarrollar, número de análisis para cada prueba, criterios de aceptabilidad de los parámetros, responsables del análisis y validación del método, etc.

2.6.1. Parámetros de validación

2.6.1.1. Selectividad

Es la capacidad que tiene un método de cuantificar o cualificar un analito en presencia de interferentes. Cuando se trata de análisis cuantitativos, por medio de algún equipo específico mide la habilidad que tiene este de analizar

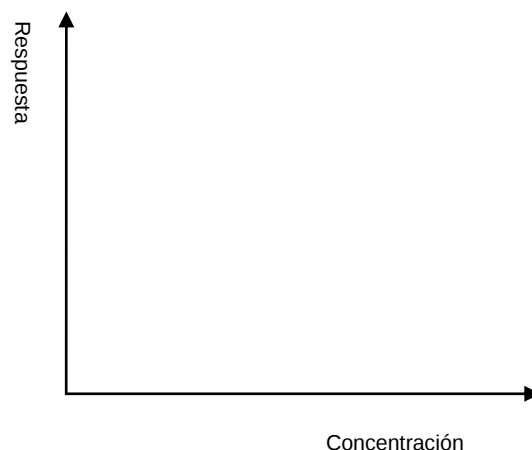
simultáneamente y/o separadamente el analito de interés, en presencia de otros componentes presentes en la muestra. La selectividad se determina al analizar un mínimo de tres testigos reactivos, tres blancos de matriz y tres estándares de concentración conocida del analito de interés. Deben compararse las lecturas y observar si existen variaciones entre las corridas.

2.6.1.2. Linealidad

Medición de la proporcionalidad que existe entre las respuestas instrumentales con una cantidad de analito evaluado dentro de un intervalo específico. Se determina gráficamente al trazar un gráfico que relacione la respuesta del equipo en función de la concentración evaluada. A esta técnica se le conoce usualmente como “recta de calibración”. El intervalo de trabajo debe comprender desde valores cercanos a cero (concentración de analito), hasta valores superiores al Límite Máximo Permitido (LMP). El análisis deberá realizarse con no menos de cuatro estándares; el número de muestras a analizar será establecido por el analista.

Para construir la recta de calibración deberán graficarse los valores de concentración del analito en el eje X y las respuestas del equipo en el eje Y. Para comprobar la linealidad de la curva deberá calcularse el coeficiente de correlación entre las variables dependientes e independientes. Los valores del coeficiente de correlación deben ser $r \geq 0,99$.

Figura 4. **Recta de calibración**



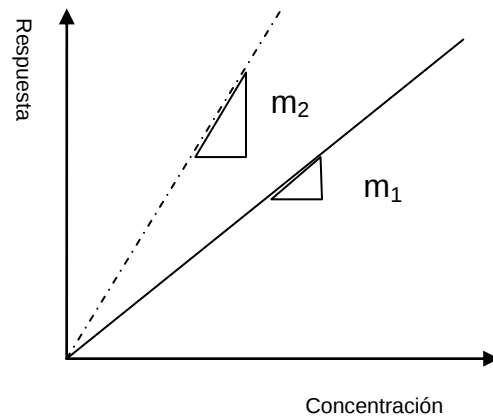
Fuente: elaboración propia.

Para obtener el modelo matemático de la recta el procedimiento deberá realizarse tres veces, y podrá ser analizado de dos maneras: con los valores promedios de las variables o mediante una comparación de prueba *t-Student* para cada curva de calibración construida.

2.6.1.3. Sensibilidad

Mide la capacidad de respuesta del instrumento frente a una pequeña variación de analito. Es el cociente entre el cambio en la indicación de un sistema de medición y el cambio en la cantidad del objeto de medición. En una regresión lineal, es la sensibilidad en la pendiente de la recta de calibración.

Figura 5. **Sensibilidad (representación gráfica)**



Fuente: elaboración propia.

2.6.1.4. Límites

2.6.1.4.1. Límite de Detección (LOD)

Es el valor respuesta referente a la menor concentración de analito detectada por el equipo, diferente a la ocasionada por ruido en el mismo.

$$LOD = 3,29 * S_o \quad \text{[Ec. 2]}$$

Donde S_o representa la desviación estándar de seis mediciones o más del blanco o concentración estimada cerca al blanco.

2.6.1.4.2. Límite de Cuantificación (LOQ)

Es el valor mínimo de concentración que puede cuantificarse con un nivel de exactitud aceptable.

$$LOD = 10 * S_o \quad [Ec. 3]$$

Donde S_o representa la desviación estándar de seis mediciones o más del blanco o concentración estimada cerca al blanco.

2.6.1.5. Exactitud

Es la medición de la diferencia entre los resultados del análisis y el valor de referencia aceptado. Muestra el grado de concordancia entre el resultado del ensayo y el valor de referencia. Determina el error sistemático del método.

Normalmente, se compara la respuesta obtenida con un material de referencia certificado, o mediante comparación con otros métodos. La exactitud es una combinación de veracidad y precisión. La veracidad determina el grado de coincidencia entre el valor medio obtenido de una serie de resultados y la referencia antes mencionada.

2.6.1.6. Robustez

Es la capacidad de un método analítico a no sufrir alteraciones o interferencias por pequeñas variaciones en las condiciones de análisis. Es una medida de fiabilidad y confianza del procedimiento. Entre algunas condiciones que pueden afectar están:

- Equipos
- Analistas
- Temperatura
- pH
- Tiempo de reacción

Dependiendo el tipo de método, deberán determinarse los parámetros de validación que correspondan al caso.

Tabla V. Parámetros de validación correspondientes según el método

Parámetro a evaluar		Características	Método cualitativo	Método cuantitativo		
				Normalizado	Modificado	Nuevo
Selectividad		Identificación analito Interferencia de matriz	Sí	No	Sí	Sí
Linealidad		Rango lineal	No	Sí	Sí	Sí
Sensibilidad		Pendiente	No	Sí o No	Sí	Sí
Límites		Crítico (LC) Detección (LOD) Cuantificación (LOQ)	Sí	Sí o No	Sí	Sí
Exactitud	Precisión	Repetibilidad	No	Sí	Sí	Sí
	Veracidad	Sesgo (s)	No	Sí o No	Sí o No	Sí
Robustez		Test de Youden y Steiner	No	No	Sí o No	Sí

Fuente: Instituto de Salud Pública de Chile. *Guía para la validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición.* p. 14.

3. DISEÑO METODOLÓGICO

3.1. Variables

3.1.1. Variables dependientes

Método de ensayo	Variable	Unidad
Colorimetría	Absorbancia	
	Valor de azul de Metileno	mg _{azul} / g _{muestra}

Fuente: elaboración propia.

3.1.2. Variables independientes

Método de ensayo	Variable	Unidad
Colorimetría	% arcilla en muestra	-----
DRX		

Fuente: elaboración propia.

3.2. Delimitación del campo de estudio

Se realizó un análisis colorimétrico y un análisis de difracción de rayos X en mezclas de arcilla y *filler* calizo empleado para la elaboración de concretos.

El análisis de difracción se realizó enfocado en la presencia de arcillas de los grupos de esmectitas e ilitas, sin embargo, no se encontraron dichas especies en el material proveído por el departamento de Geología de Cementos Progreso, no obstante, las características del mismo cumplían con las

especificaciones del método y se decidió realizar el análisis con fines experimentales para que sirviera de apoyo en futuras investigaciones. Los análisis se llevaron a cabo en el Laboratorio del Centro Tecnológico del Cemento (CETEC), del grupo Cementos Progreso S.A., ubicado en el interior de Finca La Pedrera, Zona 6 de Guatemala.

3.3. Recursos humanos disponibles

- Marybeth Rodríguez Vásquez-Investigadora
- Ing. Qco. Francisco Carrillo-Asesor

3.4. Recursos materiales disponibles

Tabla VI. Recursos materiales disponibles

Método	Cristalería y equipo	Reactivos
Colorimetría	• Tamiz 4, (75 mm (conforme a norma ASTM E 11) • Balanza • Micro pipeta $\pm 1\mu\text{l}$ • Colorímetro Pharo 4001 • 60 tubos de ensayo plásticos de 50 ml • 30 puntas de micropipeta • 1 pipetas de transferencia • Celda de vidrio circular • Horno ventilado • Centrífuga	• Azul de metileno • Agua desmineralizada
DRX	• Equipo de difracción de rayos X/ PANALytic • Portaobjetos • Pipeta de transferencia • Desecadora	• Cloruro de magnesio • Etilenglicol

Fuente: elaboración propia.

3.4.1. Software para el procesamiento de datos

- Microsoft Word versión 2013
- Microsoft Excel versión 2013

3.5. Técnica cualitativa o cuantitativa

La investigación involucró dos técnicas cuantitativas. El método de colorimetría se utilizó para calcular el cambio de concentración de azul de metileno antes y después de ser combinado a la suspensión de agregado. El resultado se expresó en mg de azul de metileno absorbido por gramo de fracción granulométrica evaluada. Dicho valor se relacionó con el porcentaje de arcillas, utilizando mezclas de agregados con concentración conocida. El método de difracción indicó el porcentaje de arcillas contenidas en la muestra. Las dos variables se relacionaron estadísticamente para determinar la existencia de relación entre ambas.

3.6. Recolección y ordenamiento de la información

La investigación involucró dos procedimientos generales: colorimetría y difracción de rayos X, respectivamente. El primero se realizó de acuerdo a la norma COGUANOR NTG 41010 h 22, además de su verificación. Ambos serán descritos a continuación.

3.6.1. Método de ensayo colorimétrico

3.6.1.1. Obtención de muestras

Los materiales fueron proporcionados por colaboradores de geología de Cementos Progreso. Cada muestra debió ser tomada de tres puntos distintos, elegidos aleatoriamente, y unificadas en una sola muestra, para garantizar la representatividad de agregado. Fueron almacenadas en bolsas plásticas identificadas adecuadamente, para evitar cualquier contaminación.

- Pasar el material por el tamiz 4,75 mm hasta obtener 30 gramos aproximadamente. Se rompieron y deshicieron los grumos de fracción gruesa retenida durante el tamizado (usar un mortero y un mazo recubierto de hule, y otros medios que no provoquen la fractura de las partículas de agregado).
- Secar el espécimen de ensayo a masa constante por la fuente de calor seleccionada. Se deja enfriar a temperatura ambiente antes de su ensayo. Se considera que la muestra está bien seca cuando un calentamiento subsiguiente causa o podría causar menos de 0,1 g de pérdida adicional en masa.

3.6.1.2. Análisis químico de muestras

Una vez preparado el material, realizar un análisis químico por fluorescencia de las arcillas para identificar la composición elemental del mismo y comprobar la naturaleza de las muestras. Utilizar el método de pastilla prensada para la lectura (requerimiento del equipo).

3.6.1.3. Estandarización del colorímetro

- Preparar solución de azul de metileno a concentración 0,50 % en masa.
- Insertar cubeta de vidrio llena hasta 2/3 con agua en colorímetro y poner a cero el instrumento.
- Transferir una alícuota de $130 \pm 1 \mu\text{m}$ de solución de azul de metileno a un tubo de ensayo de 50 ml.
- Diluir la alícuota con agua hasta que la masa neta de la solución sea $45,0 \pm 0,1 \text{ g}$.
- Colocar el tapón al tubo de ensayo y agitar por un tiempo de $5 \pm 1 \text{ s}$.
- Con una nueva pipeta de transferencia, se llena una cubeta de vidrio hasta 2/3 de su volumen con la solución diluida de azul de metileno.
- Se limpia la cubeta o celda con una toalla limpia para quitar cualquier marca o mancha superficial.
- Se inserta la cubeta o celda con la solución diluida de azul de metileno en el colorímetro y se mide su absorbancia.
- Se rota la cubeta o celda por un cuarto de revolución y se toma otra medida de a absorbancia.
- Se repite el procedimiento hasta tener cuatro mediciones de la absorbancia.

- Se calcula el promedio de los cuatro valores y se registra como Astd con una aproximación de 0,01 A.

3.6.1.4. Determinación de la concentración inicial actual de azul de metileno

- Se inserta una cubeta o celda llenada hasta $\frac{2}{3}$ con agua en el colorímetro y se pone a cero el instrumento.
- Se usa una micropipeta para transferir una alícuota de $130 \pm \mu\text{L}$ de la solución de azul de metileno a un tubo de ensayo.
- Se diluye la alícuota con agua hasta que la masa neta de la solución diluida sea de $45,0 \pm 0,1 \text{ g}$.
- Se coloca un tapón en el tubo de ensayo y se agita suavemente la solución diluida por $5 \pm 1 \text{ s}$.
- Con una nueva pipeta de transferencia, se llena una cubeta de vidrio hasta $\frac{2}{3}$ de su volumen con la solución diluida de azul de metileno.
- Se limpia la cubeta o celda con una toalla limpia para quitar cualquier marca o mancha superficial.
- Se inserta la cubeta o celda con la solución diluida de azul de metileno en el colorímetro y se mide su absorbancia.
- Se rota la cubeta o celda por un cuarto de revolución y se toma otra medida de la absorbancia.

- Se repite el procedimiento hasta tener cuatro mediciones de la absorbancia.
- Se calcula el promedio de los cuatro valores y se registra como A_i .
- Se determina la concentración inicial de la solución de ensayo usando la ecuación siguiente:

$$C_i = (0,50 \%) * \frac{A_i}{A_{std}} \quad [\text{Ec. 4}]$$

- Se repite el proceso con dos alícuotas más, y se calcula el promedio de estos tres valores al más cercano. 0,01 % es el registrado como la concentración promedio inicial actual de la concentración de azul de metileno.

3.6.1.5. Construcción de curva de calibración para colorimetría

Este paso corresponde a la etapa de validación. Por cuestiones descriptivas se menciona en este apartado. Se utilizó para establecer los límites de la curva una muestra de *filler* calizo puro y una muestra de arcilla. Para los puntos intermedios se realizaron mezclas de *filler* y arcilla con concentración en masa conocida, variando el contenido de uno de los materiales para cada muestra. Estas se prepararon según lo establecido al inicio del método.

Tabla VII. **Datos para elaboración de curva de calibración para colorimetría**

Muestra	% arcilla
<i>Filler</i> puro	0
1	1
2	2,5
3	5
4	7,5
5	10

Fuente: elaboración propia.

A continuación se presentará el procedimiento a seguir con cada muestra.

3.6.1.5.1. Preparación para espécimen de ensayo

- Se pesan $20 \pm 0,1$ g de la muestra y se registra como la masa actual del espécimen.
- Se coloca $30,0 \pm 0,1$ g de la solución de ensayo de azul de metileno en un tubo de ensayo de 50 ml.
- Se le agrega la muestra pesada a la solución de azul de metileno cuidando que todo quede incorporado.

3.6.1.5.2. Mezclado

Se tapona el tubo de ensayo y se agita a mano la mezcla por 60 ± 1 s. Se deja en reposo por 180 ± 5 s. Se agita de nuevo la mezcla por 60 ± 1 s para completar el proceso de mezclado.

3.6.1.5.3. Filtración

Se remueve el émbolo de la jeringa de 3mL y se le adapta un filtro de jeringa de 0,2 μ m. Usando una pipeta de transferencia, se le agrega 2 mL de la mezcla del espécimen de ensayo a la jeringa y se le coloca de nuevo el émbolo. Luego se empuja el émbolo despacio hasta que 0,5 a 1 mL de la solución filtrada se colecte en un vial nuevo de 1 mL.

3.6.1.5.4. Dilución

Usando una micropipeta, se transfiere $130 \pm 1\mu\text{L}$ de la solución filtrada a un nuevo tubo de ensayo. Se diluye la solución filtrada con agua hasta que su masa neta sea de $45,0 \pm 0,1\text{g}$. Se tapona el tubo de ensayo de 50mL y se agita suavemente la solución diluida por $5 \pm 1\text{s}$. Usando una nueva pipeta de transferencia, se llena la celda de colorímetro hasta que esté aproximadamente $\frac{2}{3}$ llena con la solución diluida.

3.6.1.5.5. Ajuste a cero del colorímetro

Se coloca una celda llena de agua hasta los $\frac{2}{3}$ en el colorímetro y se pone a cero el instrumento.

3.6.1.5.6. Medición de la absorbancia

Se remueve del colorímetro la celda con agua y se le reemplaza por la celda con la solución diluida del espécimen. Se mide y se registra la absorbancia al más cercano 0,01 A. Se gira la celda dentro del colorímetro, un cuarto de revolución, y se toma otra medida de la absorbancia. Se repite esto un total de 4 veces y se calcula el valor promedio de los 4 valores como A_f .

3.6.1.5.7. Cálculo de la concentración final de la solución de azul de metileno sin dilución

Usando el valor promedio de la A_f determinada en 3.6.1.4.6, se calcula la concentración final del azul de metileno antes de su dilución y con una aproximación al más cercano 1,01 %, usando la siguiente ecuación:

$$C_f = (0,50 \%) * \frac{A_f}{A_{std}} \quad [\text{Ec. 5}]$$

Repetir el procedimiento para dos muestras más y calcular la C_f promedio.

3.6.1.5.8. Cálculo de valor de azul de metileno

Para cada determinación de la concentración final de la solución de azul de metileno se determina el valor de azul de metileno (VAM en unidades de mg/g) usando la ecuación siguiente:

$$VAM = \frac{(C_i - C_f)(M_{MB})}{M_{FM}} * 1000 \quad [\text{Ecuación 6}]$$

Donde:

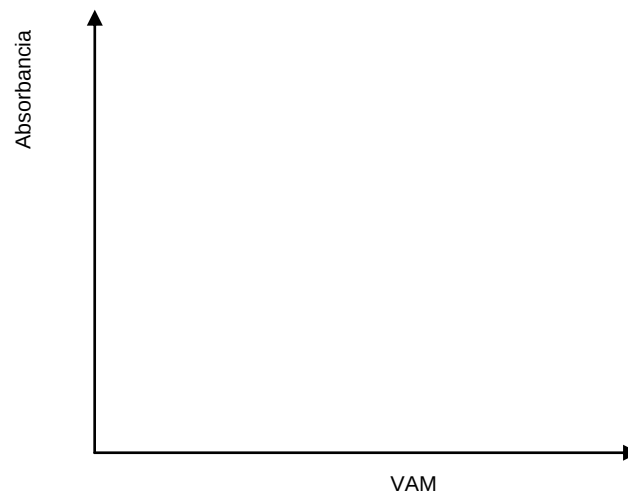
- C_i = Promedio de la concentración actual de azul de metileno
- C_f = Concentración final del azul de metileno
- M_{MB} = Masa de la solución de azul de metileno
- M_{FM} = Masa de agregado fino o *filler*

Se calcula el valor de azul de metileno (VAM) como el promedio de tres determinaciones individuales obtenidas.

3.6.1.5.9. Representación gráfica de curva de calibración

Realizar un gráfico con los valores de absorbancia representados en el eje y, y valor de azul de metileno en el eje x.

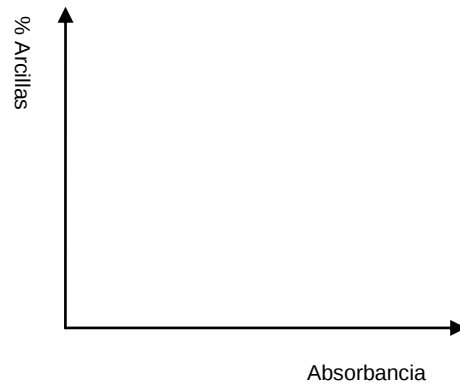
Figura 6. **Propuesta para curva de calibración**



Fuente: elaboración propia.

Relacionar gráficamente la absorbancia cuantificada con el espectrofotómetro y el porcentaje de arcillas teóricas analizadas.

Figura 7. **Absorbancia vs. % de Arcillas**



Fuente: elaboración propia.

Además, relacionar gráficamente el valor de azul de metileno con el % de arcilla de la muestra y obtener el modelo matemático.

3.6.2. Verificación del método colorimétrico. Norma COGUANOR NTG 41010 h 22

El método es cuantitativo y normalizado, por lo que corresponde una verificación. De acuerdo a la tabla II, se evaluaron los siguientes parámetros:

- Linealidad
- Sensibilidad
- Límites
- Precisión

3.6.2.1. Linealidad

- Obtener el coeficiente de correlación de la curva de calibración descrita en el apartado 3.6.1.5.9, utilizando las siguientes ecuaciones:

$$r = \frac{S_{xy}}{S_x * S_y} \quad [\text{Ec. 7}]$$

Donde:

- r = coeficiente de correlación
- S_{xy} = covarianza de (x,y)
- S_x = desviación estándar de x
- S_y = desviación estándar de y

$$S_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i * y_i}{n} - (\bar{x} * \bar{y}) \quad [\text{Ec. 8}]$$

Donde:

- $\bar{x}$ = valor promedio de variables x
- $\bar{y}$ = valor promedio de variables y

$$S_x = \sqrt{\left(\frac{\sum x_i^2}{n}\right) - (\bar{x})^2} \quad [\text{Ec. 9}]$$

$$S_y = \sqrt{\left(\frac{\sum y_i^2}{n}\right) - (\bar{y})^2} \quad [\text{Ec. 10}]$$

El coeficiente de correlación para la recta de calibración debe ser $r \geq 0,999$, para aceptar la linealidad del modelo.

3.6.2.2. Sensibilidad

Del modelo matemático de la recta de calibración, explicado en el apartado 3.6.2.1, calcular la pendiente:

$$m = \frac{\sum x_i y_i - (\sum x_i \sum y_i / n)}{\sum x_i^2 - \left(\frac{(\sum x_i)^2}{n} \right)} \text{ [Ecuación 11]}$$

Donde:

- m = pendiente de la recta de calibración.

3.6.2.3. Límites

3.6.2.3.1. Límite de detección

Realizar diez lecturas de absorbancia de una muestra de blanco o cercana al límite esperado y utilizar la ecuación 2.

3.6.2.3.2. Límite de cuantificación

Realizar diez lecturas de absorbancia de una muestra de blanco o cercana al límite esperado y utilizar la ecuación 3.

3.6.2.4. Exactitud

3.6.2.4.1. Precisión (repetibilidad)

- Obtener diez muestras de un mismo lote de material, de acuerdo a las especificaciones establecidas anteriormente.
- Analizarlas por el método de colorimetría y calcular el valor de azul de metileno.
- Calcular la desviación estándar y el coeficiente de variación de la serie de datos, como se muestra a continuación:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad [\text{Ec. 12}]$$

Donde:

- S = Desviación estándar
- x_i = Valor de una lectura
- $\bar{x}$ = Promedio de la serie de datos
- n = número de datos

$$\%CV = \frac{S}{\bar{x}} \quad [\text{Ec. 13}]$$

Donde:

- CV = coeficiente de variación

3.6.3. Método de difracción de rayos X

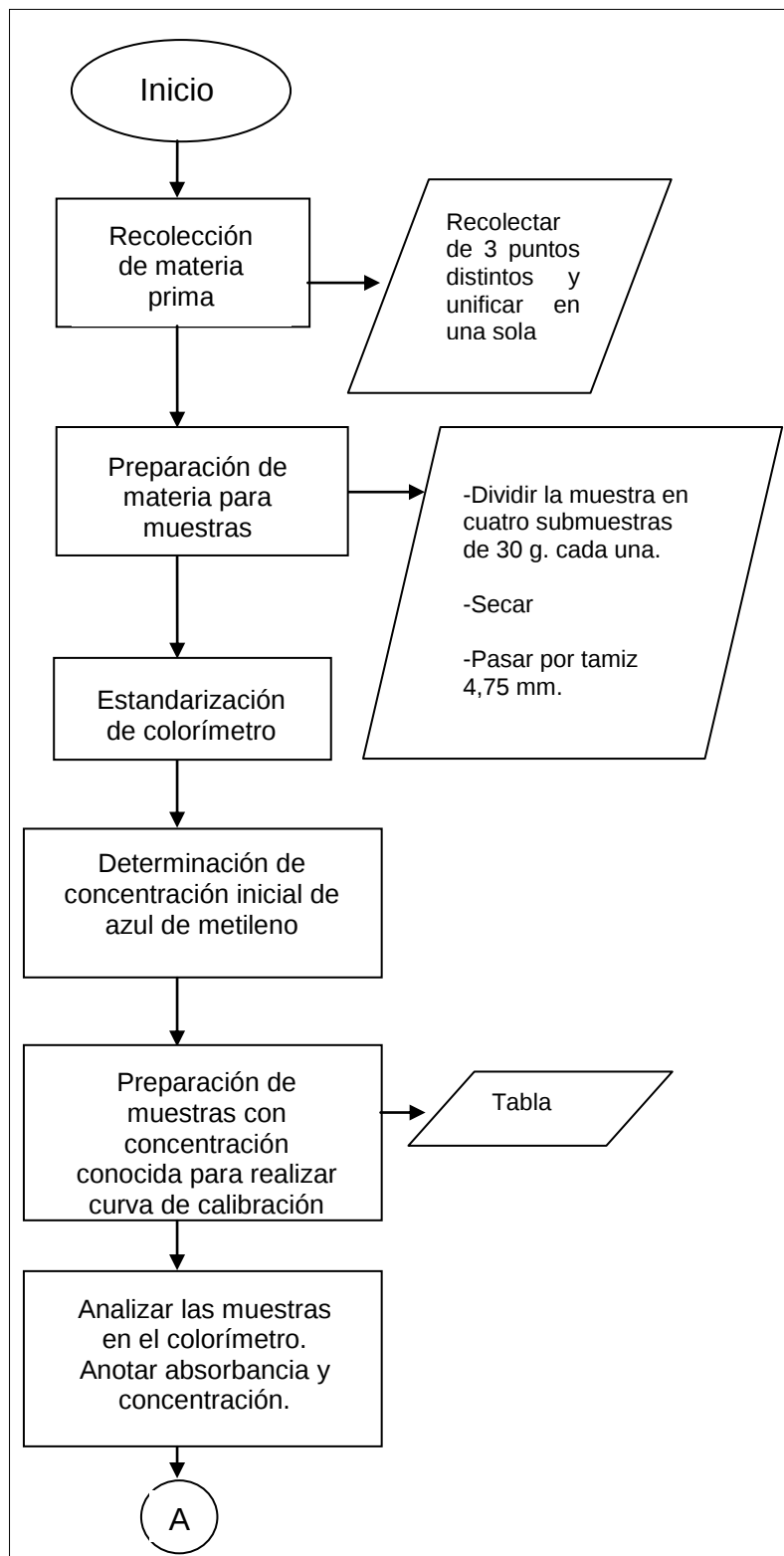
3.6.3.1. Preparación de muestra

- Pasar el material a analizar a través de tamiz núm. 200.
- Recolectar el material en bolsas plásticas y guardar en un lugar seco hasta su utilización.
- Realizar una suspensión de material en agua de aproximadamente 15 g/ml.
- Tomar una alícuota de 10 ml de suspensión y depositarla sobre papel filtro (este deberá ser sometido a succión por equipo especial de filtración).
- Realizar un lavado con 25 ml de agua desmineralizada.
- Agregar 25 ml de una solución 1 M de MgCl_2 .
- Remover el filtro y dejar secar 1 hora al ambiente.
- Colocar nuevamente el papel filtro con el material en el equipo y agregar una cantidad suficiente de etilenglicol para cubrir todo el material.
- Remover el papel filtro y dejar secar por 2 días en un desecador.

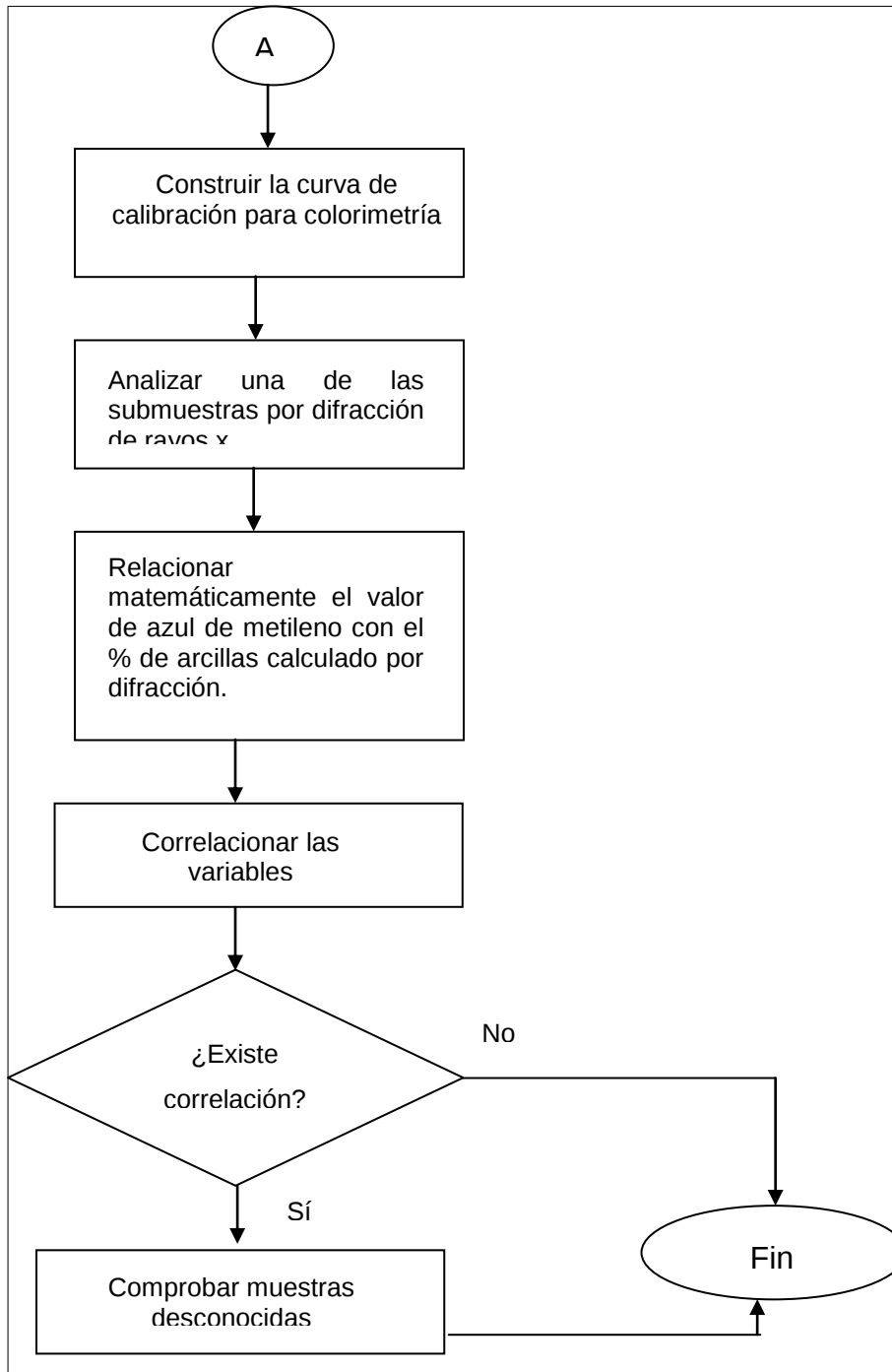
3.6.3.2. Análisis de muestra

- Una vez seco el papel filtro y el material, trasladar el último a un mortero utilizando para ello una espátula pequeña y deshacer cualquier grupo o partícula remanente.
- Preparar la muestra de acuerdo con las normas del equipo.
- Realizar la lectura.

Figura 8. Diagrama de flujo general de metodología experimental

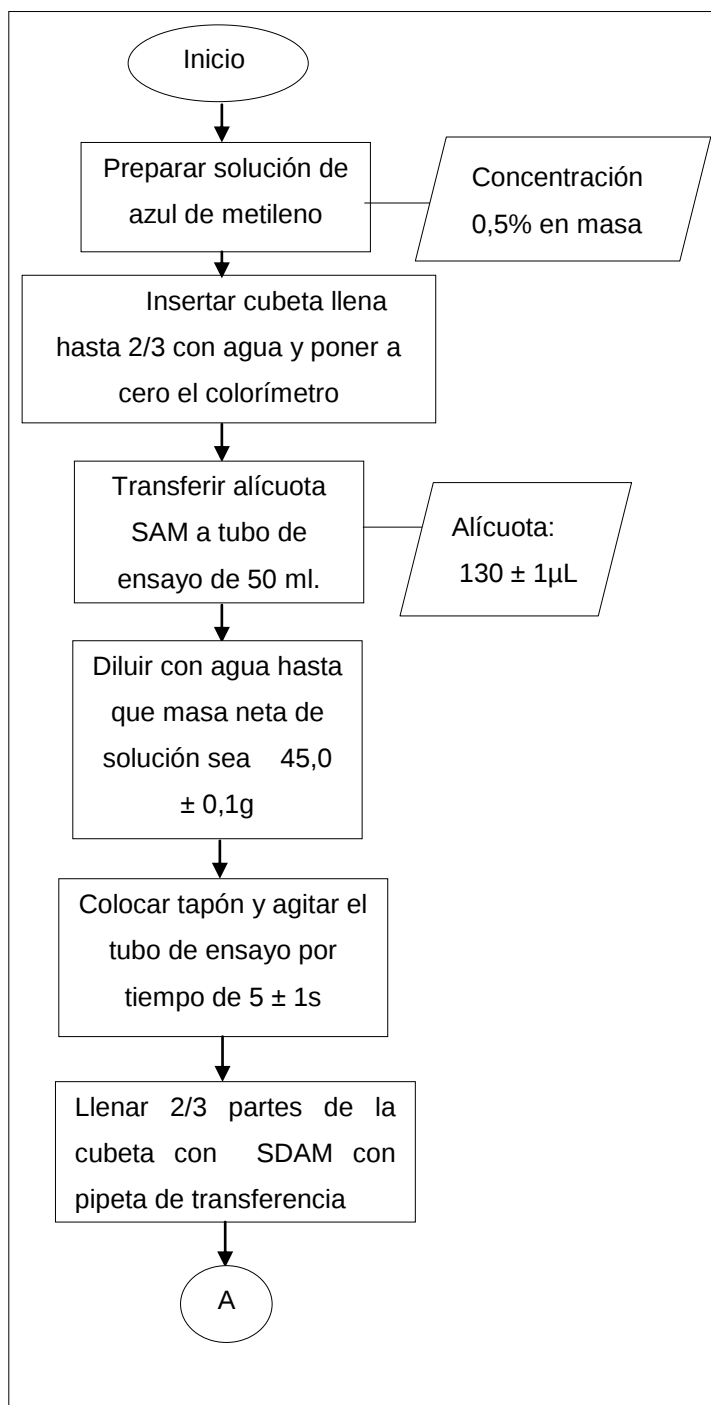


Continuación de la figura 8.

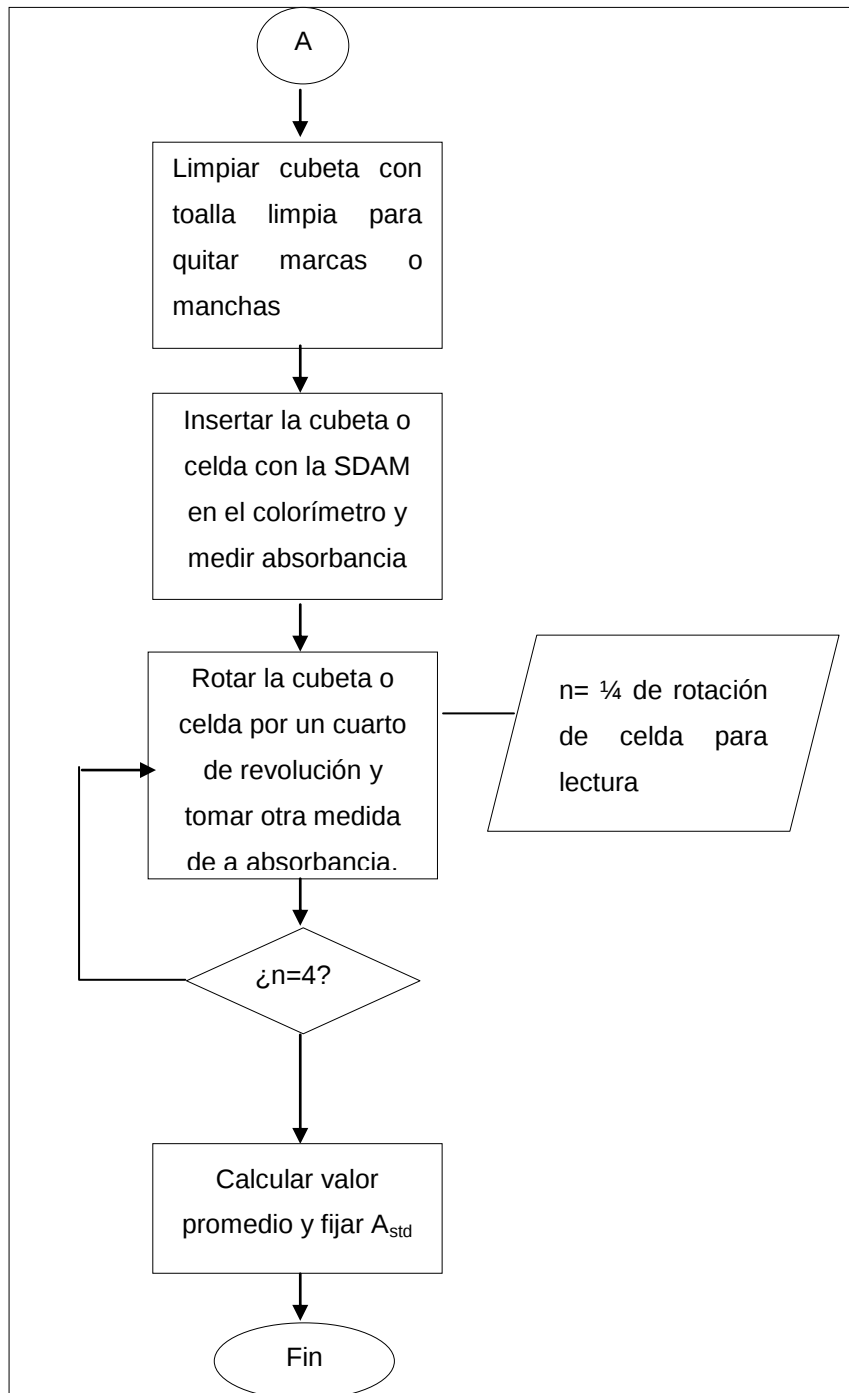


Fuente: elaboración propia.

Figura 9. **Diagrama de flujo de método colorimétrico / Estandarización de colorímetro**

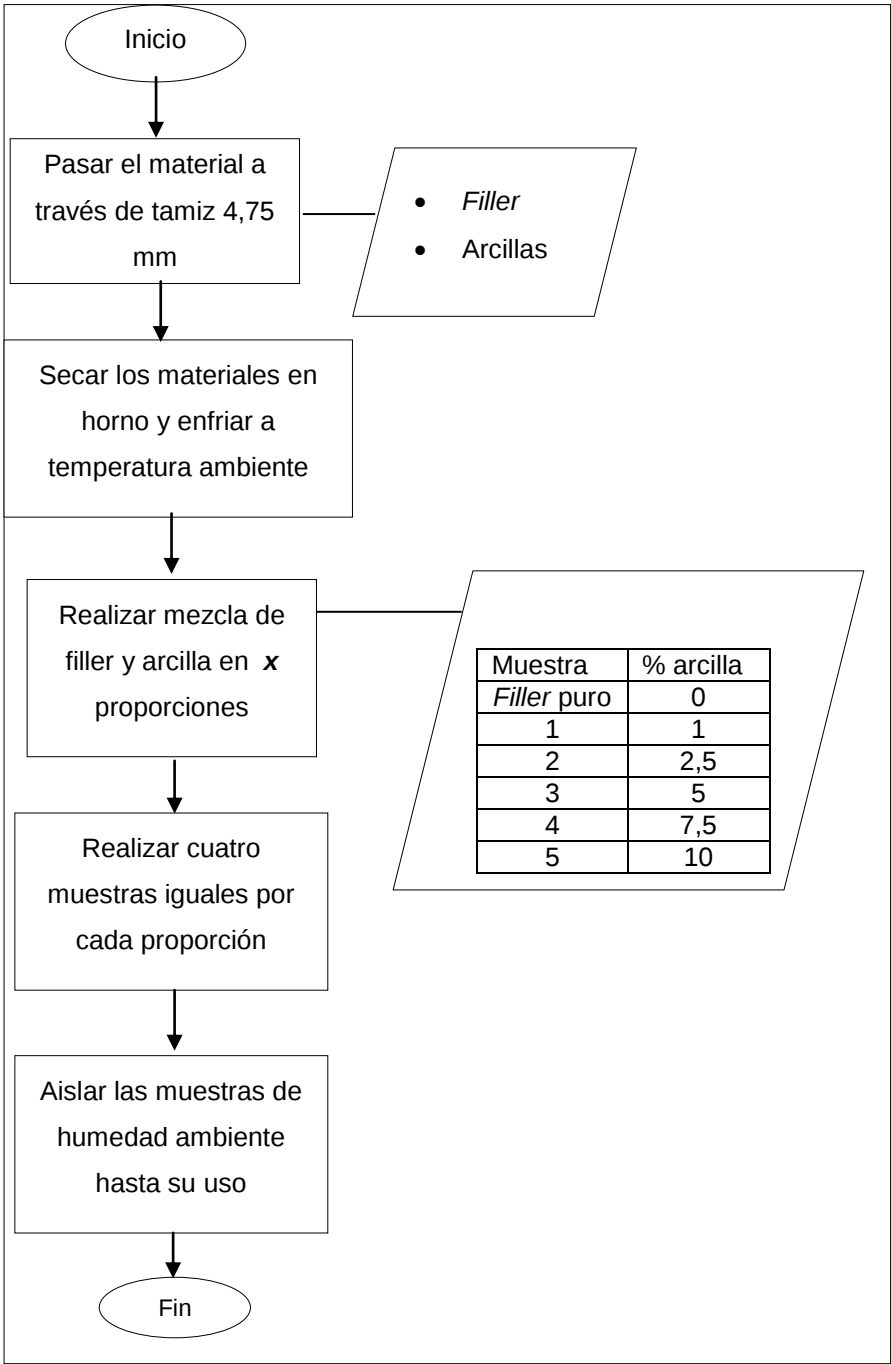


Continuación de la figura 9.



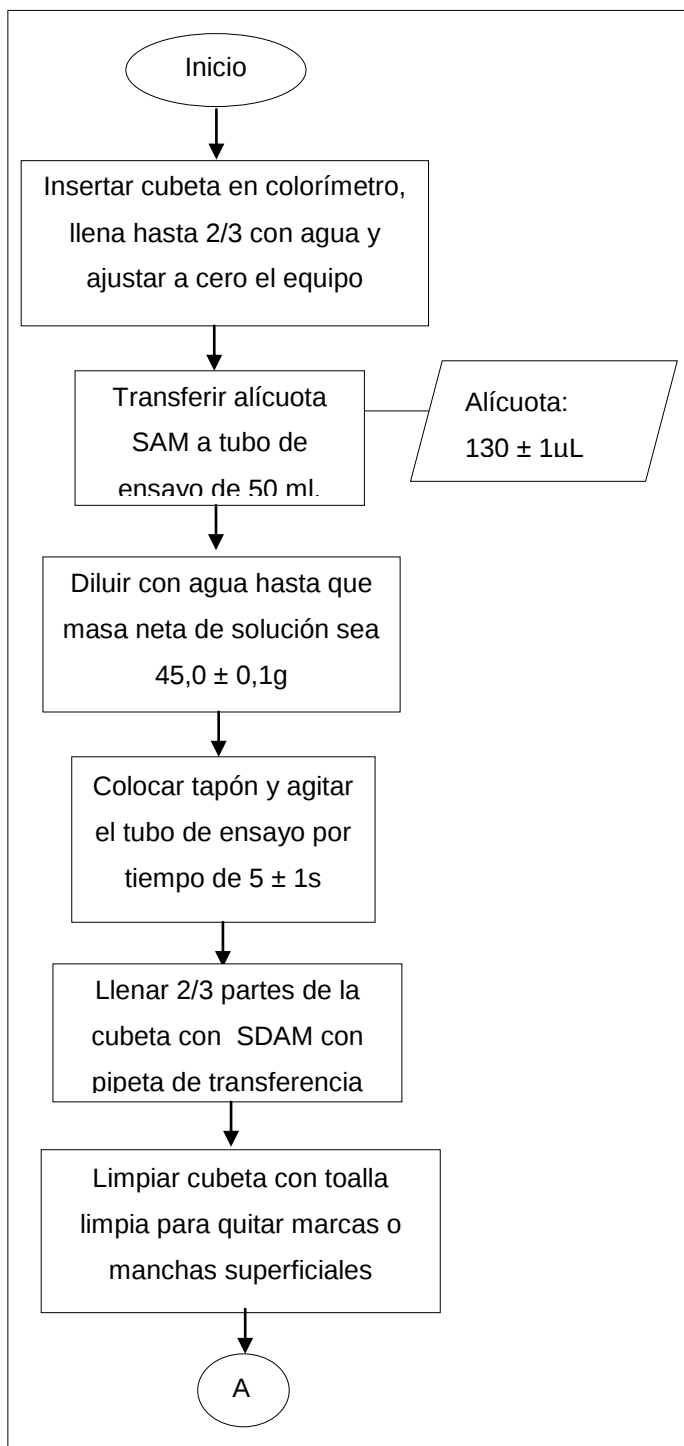
Fuente: elaboración propia.

Figura 10. **Diagrama de flujo de método colorimétrico/ Preparación de muestras**

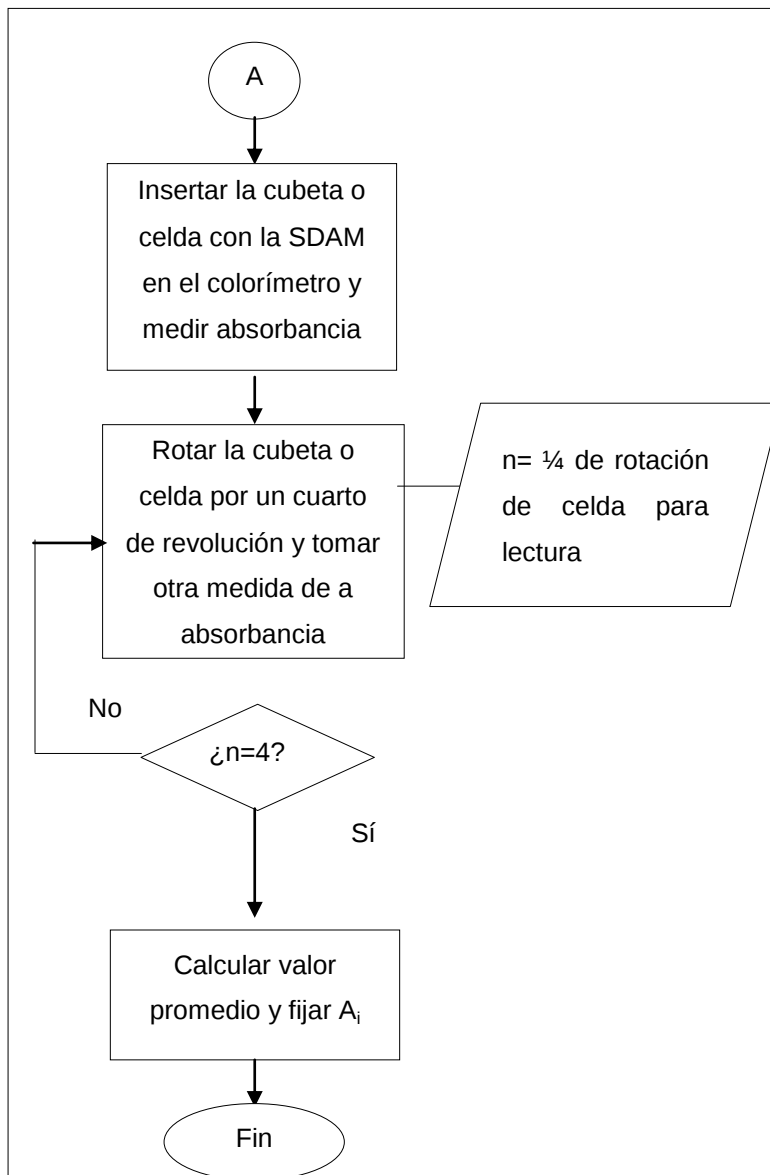


Fuente: elaboración propia.

Figura 11. **Diagrama de flujo de método colorimétrico/ Determinación de la concentración inicial de azul de metileno**

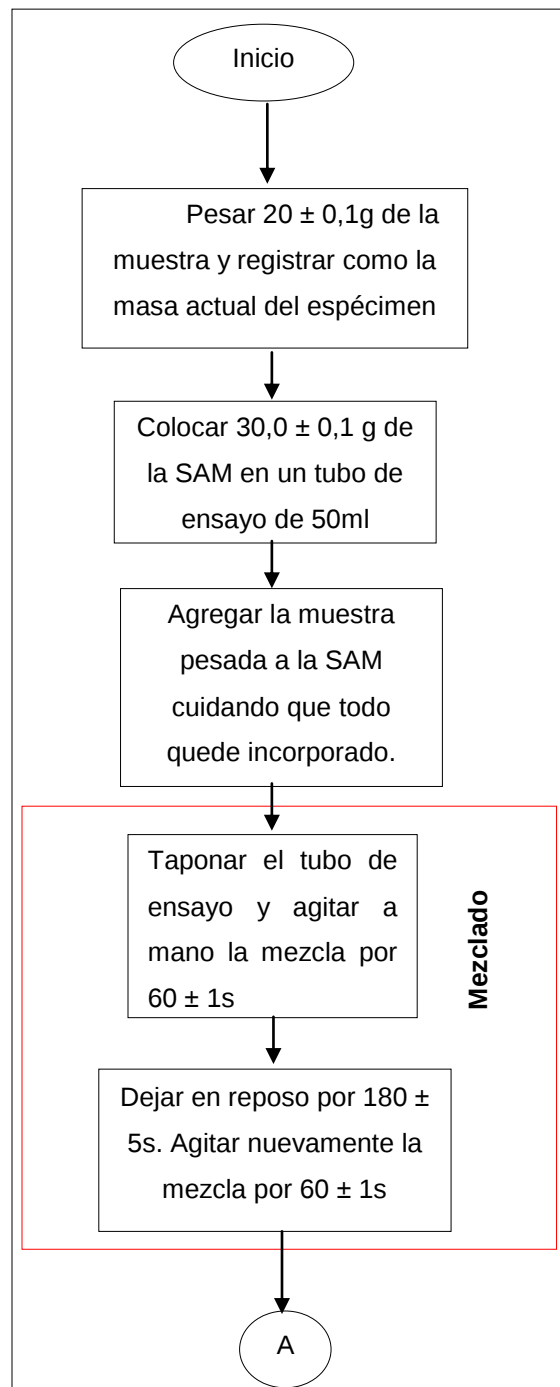


Continuación de la figura 11.

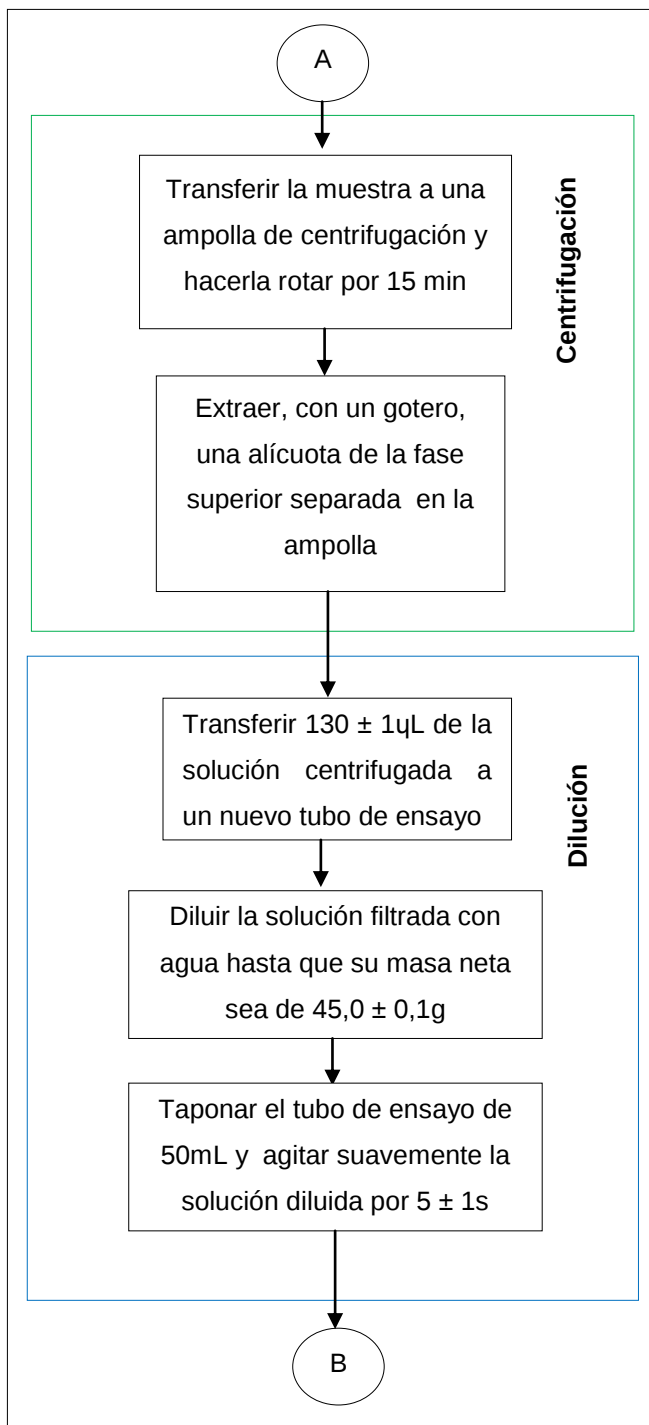


Fuente: elaboración propia.

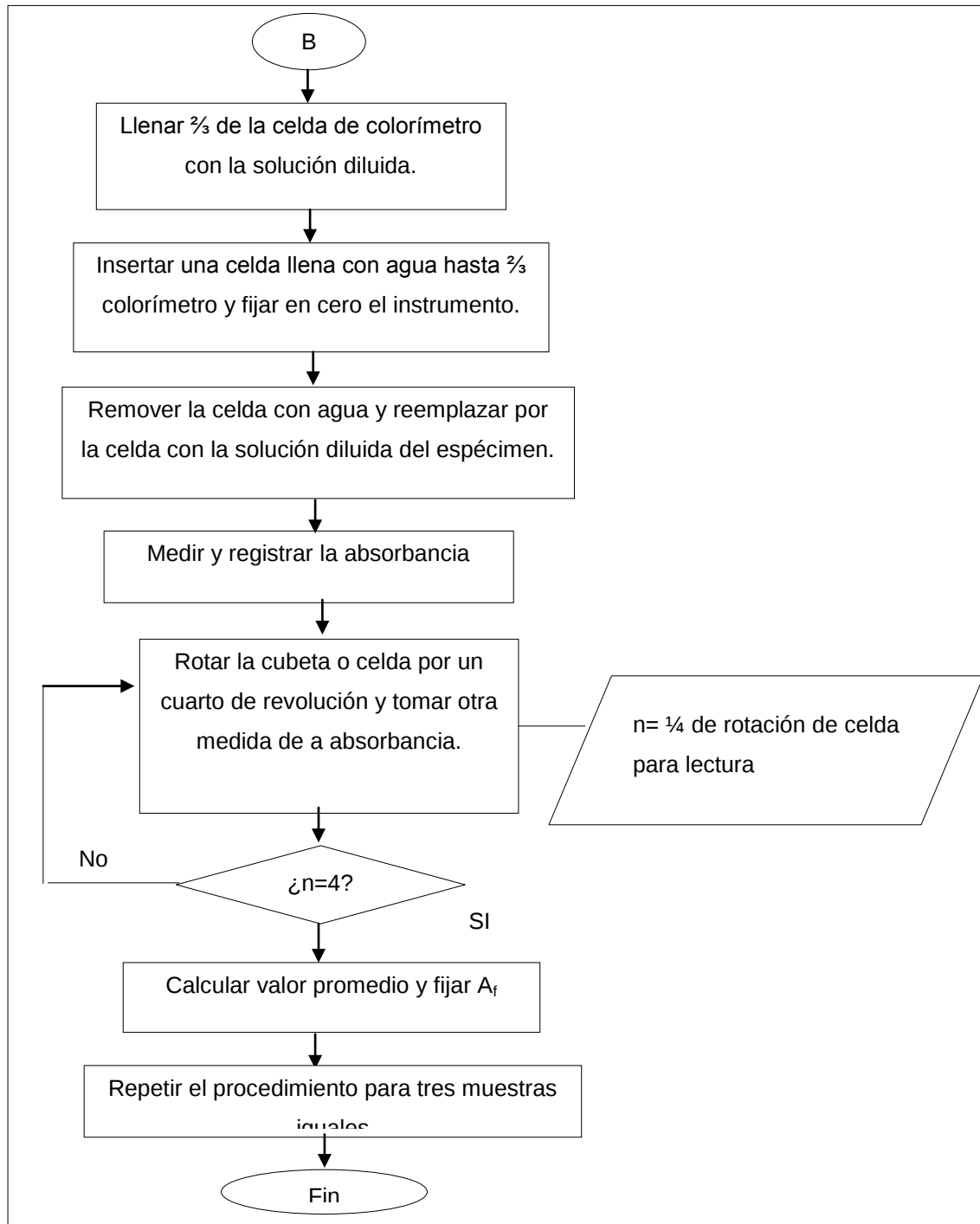
Figura 12. Diagrama de flujo de método colorimétrico/ Preparación para espécimen de ensayo



Continuación de la figura 12.

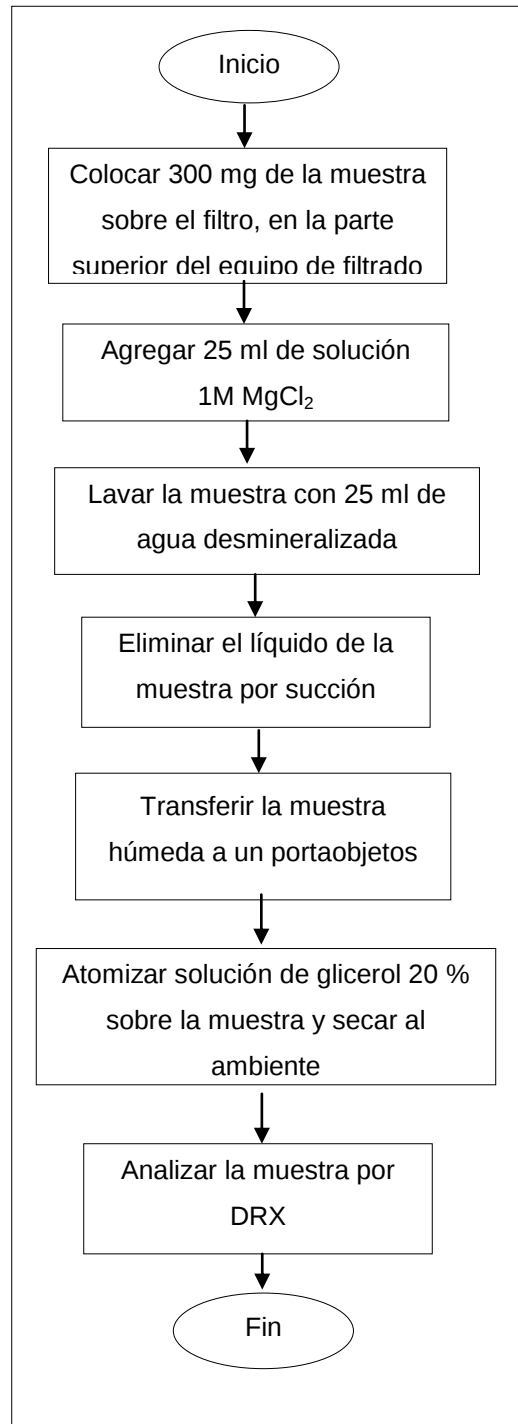


Continuación de la figura 12.



Fuente: elaboración propia.

Figura 13. Diagrama de flujo de método de difracción de rayos X



Fuente: elaboración propia.

3.7. Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información

A continuación se presentan las tablas y herramientas utilizadas para la recopilación de la información y su posterior análisis:

Tabla VIII. **Estandarización del colorímetro**

Muestra	A 1	A 2	A 3	A 4	Astd	Astd prom
1						
2						
3						

Fuente: elaboración propia.

Tabla IX. **Determinación de la concentración actual de azul de metileno**

Muestra	A 1	A 2	A 3	A 4	Ai	Ci	Ci prom
1							
2							
3							

Fuente: elaboración propia.

Tabla X. **Análisis químico de materia prima**

Materia	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% CaO	% MgO	% K ₂ O	% Na ₂ O	% P.F
Arcilla								

Fuente: elaboración propia.

Tabla XI. **Curva de calibración para método colorimétrico**

Muestra	Peso sólido g	Peso SAM g	A 1	A 2	A 3	A 4	Cf	Af prom	VAM prom
Arcilla 0%	1-a								
	1-b								
	1-c								
Arcilla 1%	2-a								
	2-b								
	2-c								
Arcilla 2,5%	3-a								
	3-b								
	3-c								
Arcilla 5%	4-a								
	4-b								
	4-c								
Arcilla 7,5%	5-a								
	5-b								
	5-c								
Arcilla 10%	6-a								
	6-b								
	6-c								

Fuente: elaboración propia.

Tabla XII. **Datos para calcular los límites de cuantificación y detección del método**

A (Muestra 10%)	Masa agregado	Masa SAM	VAM

Fuente: elaboración propia.

Tabla XIII. **Ensayo de muestras por difracción de rayos X**

Muestra	% arcilla (Colorimetría)	% arcilla (Difracción de rayos x)
<i>Filler</i> puro	0	0
1	1	
2	2,5	
3	5	
4	7,5	
5	10	
Arcilla	100	

Fuente: elaboración propia.

3.8. **Análisis estadístico**

Los aspectos de la verificación del método colorimétrico corresponden a este inciso, sin embargo, fueron descritos en el inciso anterior ya que forman parte de los resultados del trabajo de investigación y, por lo tanto, pertenecen al marco metodológico del mismo.

Se realizó un análisis de correlación entre dos variables cuantitativas, el valor de azul de metileno y el porcentaje de arcilla detectada por difracción de rayos X, respectivamente. Para ello se utilizó el método de ajuste de mínimos cuadrados para la construcción del modelo matemático que más concordara con el presentado por la tendencia de las variables a relacionar.

Para la elaboración del modelo se tomaron los porcentajes de arcilla calculados por difracción de rayos X, como la variable independiente X, el VAM y la variable dependiente Y. Como primera instancia, se realizó una diferencia de cuadrados para una tendencia lineal: ecuación $Y = ax + b$, con el fin de encontrar los valores de a y b. Este método relaciona tanto la varianza de los

datos de cada variable como la covarianza de los datos. Para ello se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$a = \frac{n(\sum x_i y_i) - (\sum x_i)(\sum y_i)}{n(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2} \quad [\text{Ec. 14}]$$

$$b = \frac{(\sum y_i) - a(\sum x_i)}{n} \quad [\text{Ec. 15}]$$

Una vez formada la ecuación, se calcula el coeficiente de correlación, r.

$$r = \frac{n(\sum x_i y_i) - (\sum x_i)(\sum y_i)}{\sqrt{[n(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2][n(\sum y_i^2) - (\sum y_i)^2]}} \quad [\text{Ec. 16}]$$

- r= 1: tendencia lineal positiva
- r=0: no existe relación o tendencia lineal
- r=-1 tendencia lineal inversa

4. RESULTADOS

Tabla XIV. **Resultados obtenidos para la estandarización del colorímetro.**
Norma COGUANOR NTG 41010 h 22

Muestra	A 1	A 2	A 3	A 4	Astd	Astd prom
1	2,354	2,356	2,349	2,349	2,352	2,342
2	2,341	2,345	2,337	2,339	2,341	
3	2,336	2,336	2,332	2,329	2,333	

Fuente: elaboración propia.

Tabla XV. **Resultados obtenidos para la determinación de la concentración actual de azul de metileno**

Muestra	A 1	A 2	A 3	A 4	Ai	Ci	Ci prom
1	2,359	2,355	2,350	2,351	2,354	0,00502526	0,0050290
2	2,370	2,371	2,368	2,366	2,369	0,00505729	
3	2,344	2,346	2,342	2,344	2,344	0,00500445	

Fuente: elaboración propia.

Tabla XVI. **Resultado del análisis químico de la materia prima**

Materia	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% CaO	% MgO	% K ₂ O	% Na ₂ O	% P.F
Arcilla	66,55	20,82	1,08	1,31	0,97	1,71	0,14	7,52

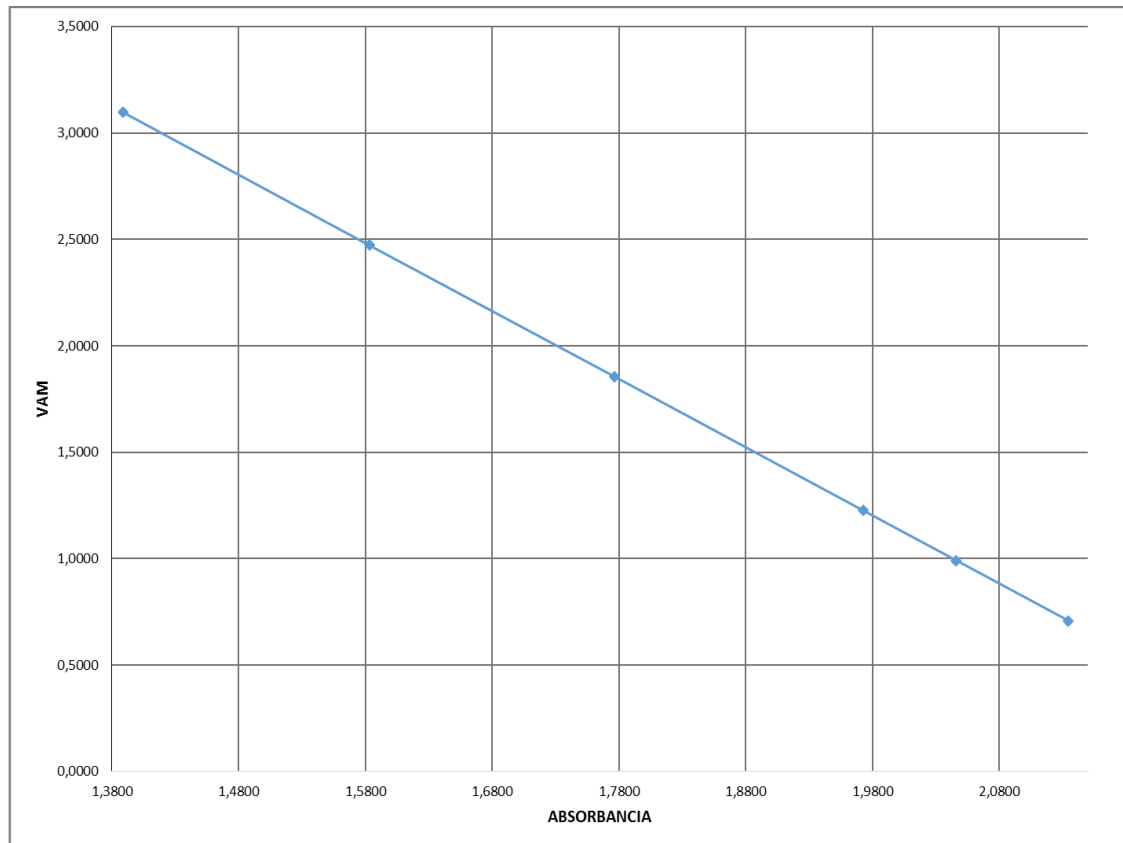
Fuente: elaboración propia.

Tabla XVII. **Resultados obtenidos para la construcción de la curva de calibración para el método colorimétrico. Norma COGUANOR NTG 41010 h 22**

Muestra		Peso sólido g	Peso SAM g	A 1	A 2	A 3	A 4	Cf	Af prom	VAM prom
Arcilla 0%	1-a	20,01	30,02	2,110	2,105	2,095	2,099	0,00449	2,102	0,707
	1-b	20,01	30,01	2,162	2,162	2,156	2,156	0,00461		
	1-c	20,01	30,00	2,144	2,146	2,142	2,141	0,00457		
Arcil la	2-a	20,00	30,00	2,037	2,038	2,033	2,034	0,00435	2,046	0,992
	2-b	20,00	30,02	2,053	2,051	2,050	2,049	0,00438		
	2-c	20,00	30,01	2,059	2,047	2,047	2,044	0,00438		
Arcil la2,	3-a	20,00	30,03	1,964	1,968	1,967	1,96	0,00419	1,973	1,227
	3-b	20,00	30,04	1,972	1,973	1,965	1,967	0,00420		
	3-c	20,01	30,05	1,986	1,989	1,982	1,983	0,00424		
Arcil la	4-a	20,01	30,04	1,785	1,784	1,779	1,780	0,00380	1,776	1,855
	4-b	20,02	30,01	1,786	1,789	1,788	1,784	0,00381		
	4-c	20,00	30,01	1,762	1,763	1,759	1,759	0,00376		
Arcil la	5-a	20,00	30,02	1,593	1,590	1,587	1,586	0,00339	1,583	2,474
	5-b	20,00	30,02	1,556	1,558	1,549	1,552	0,00332		
	5-c	20,01	30,00	1,613	1,612	1,607	1,601	0,00343		
Arcil la	6-a	20,01	30,03	1,404	1,408	1,408	1,406	0,00300	1,389	3,097
	6-b	20,01	30,03	1,373	1,375	1,367	1,369	0,00293		
	6-c	20,01	30,04	1,391	1,393	1,385	1,388	0,00297		

Fuente: elaboración propia.

Figura 14. Curva de calibración de método colorimétrico. Norma COGUANOR NTG 41010 h 22



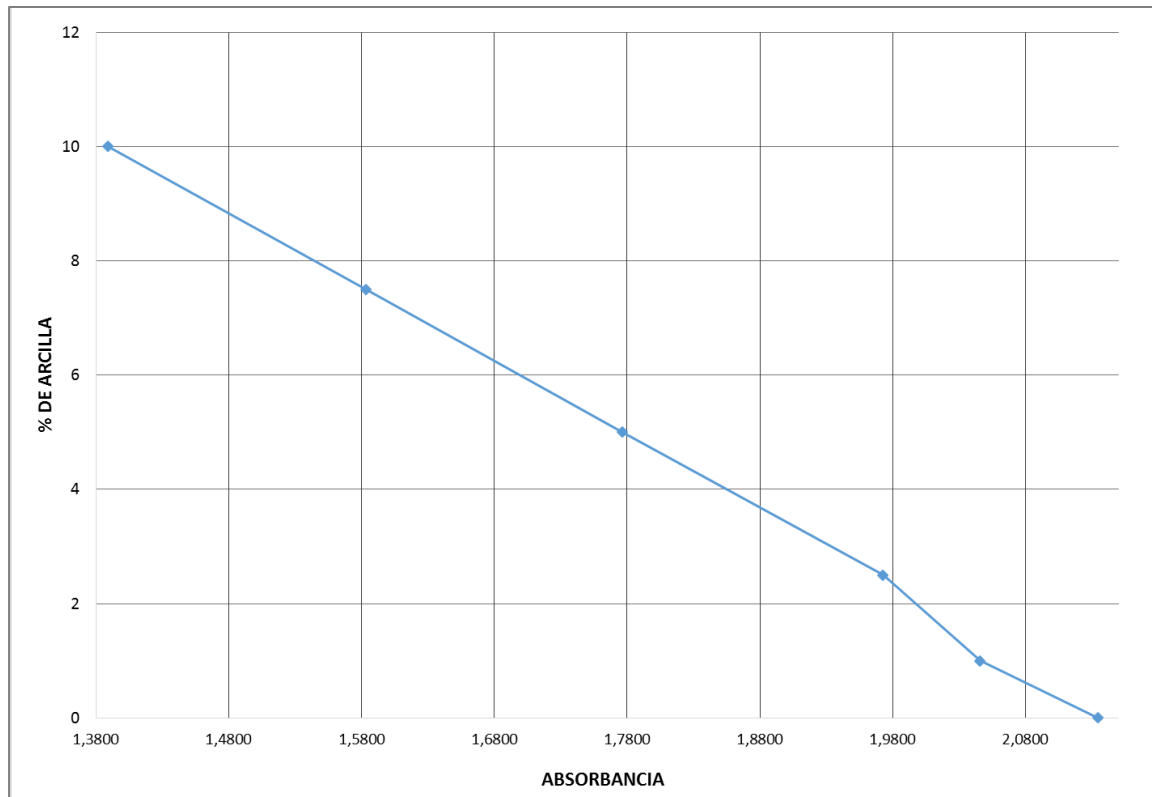
Fuente: elaboración propia.

Tabla XVIII. Descripción de la curva de calibración. Norma COGUANOR NTG 41010 h 22

Ecuación lineal	VAM= -0,312 Abs + 2,355
Coeficiente de correlación	1

Fuente: elaboración propia.

Figura 15. **Representación gráfica de la absorbancia vs. Porcentaje de arcillas determinadas con el método colorimétrico**



Fuente: elaboración propia.

Tabla XIX. **Descripción de la representación gráfica de la Absorbancia vs. Porcentaje de arcillas determinadas con el método colorimétrico**

Ecuación lineal	$\% = -13,471 + 28,81 A$
Coefficiente de correlación	0,998

Fuente: elaboración propia.

Tabla XX. **Resultados obtenidos para la determinación de los límites de detección, cuantificación y precisión del método colorimétrico**

A (Muestra 10%)	Masa agregado G	Masa SAM G	VAM mg/g
1,404	20,01	30,02	3,048
1,408	20,00	30,01	3,035
1,408	20,01	30,01	3,034
1,406	20,01	30,00	3,039
1,373	20,02	30,01	3,144
1,375	20,00	30,04	3,144
1,367	20,00	30,02	3,168
1,369	20,02	30,00	3,156
1,391	20,01	30,01	3,088
1,393	20,01	30,00	3,081

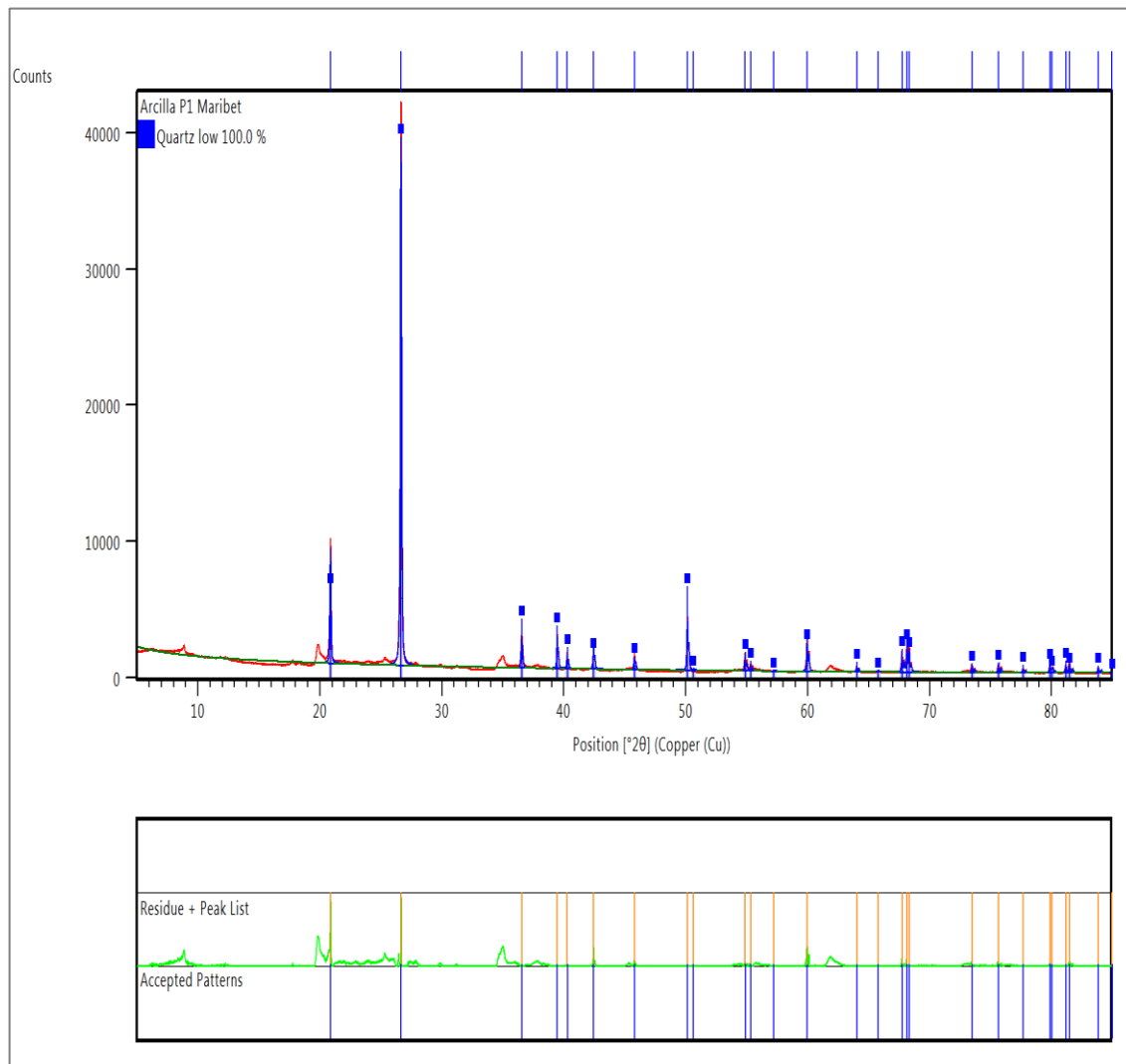
Fuente: elaboración propia.

Tabla XXI. **Parámetros de verificación establecidos para el método colorimétrico. Norma COGUANOR NTG 41010 h 22**

Linealidad	r = 1	
Sensibilidad	m= 0,0021	
Límites	Límite de detección LOD	Límite de cuantificación LOQ
	0,179 mg/g	0,545 mg/g
Precisión (repetibilidad)	$S= 0,054 \text{ mg/g}$ $CV= 1,762 \%$	

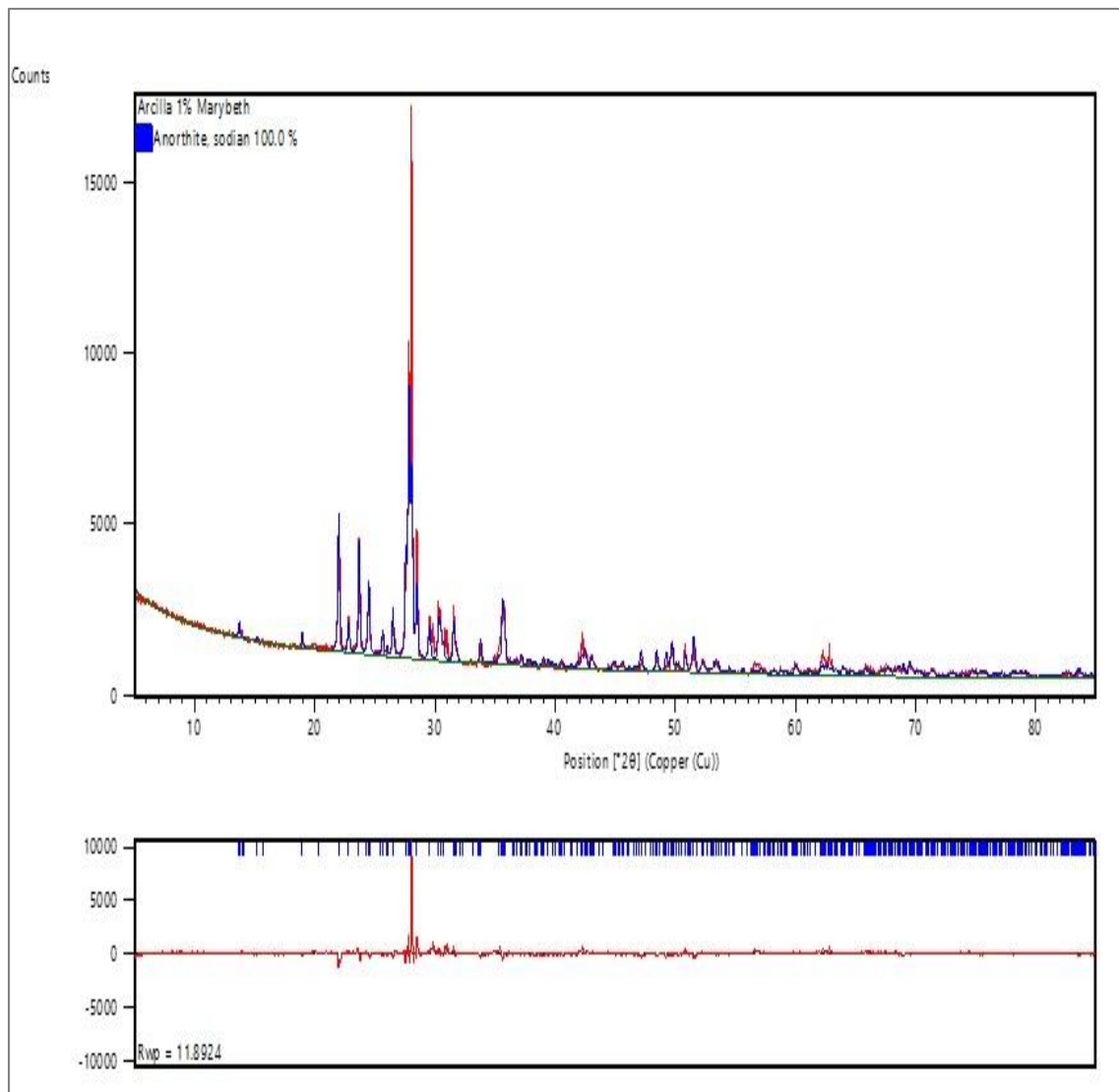
Fuente: elaboración propia.

Figura 16. **Evaluación de muestra / Arcilla 100 %, mediante difracción de rayos X**



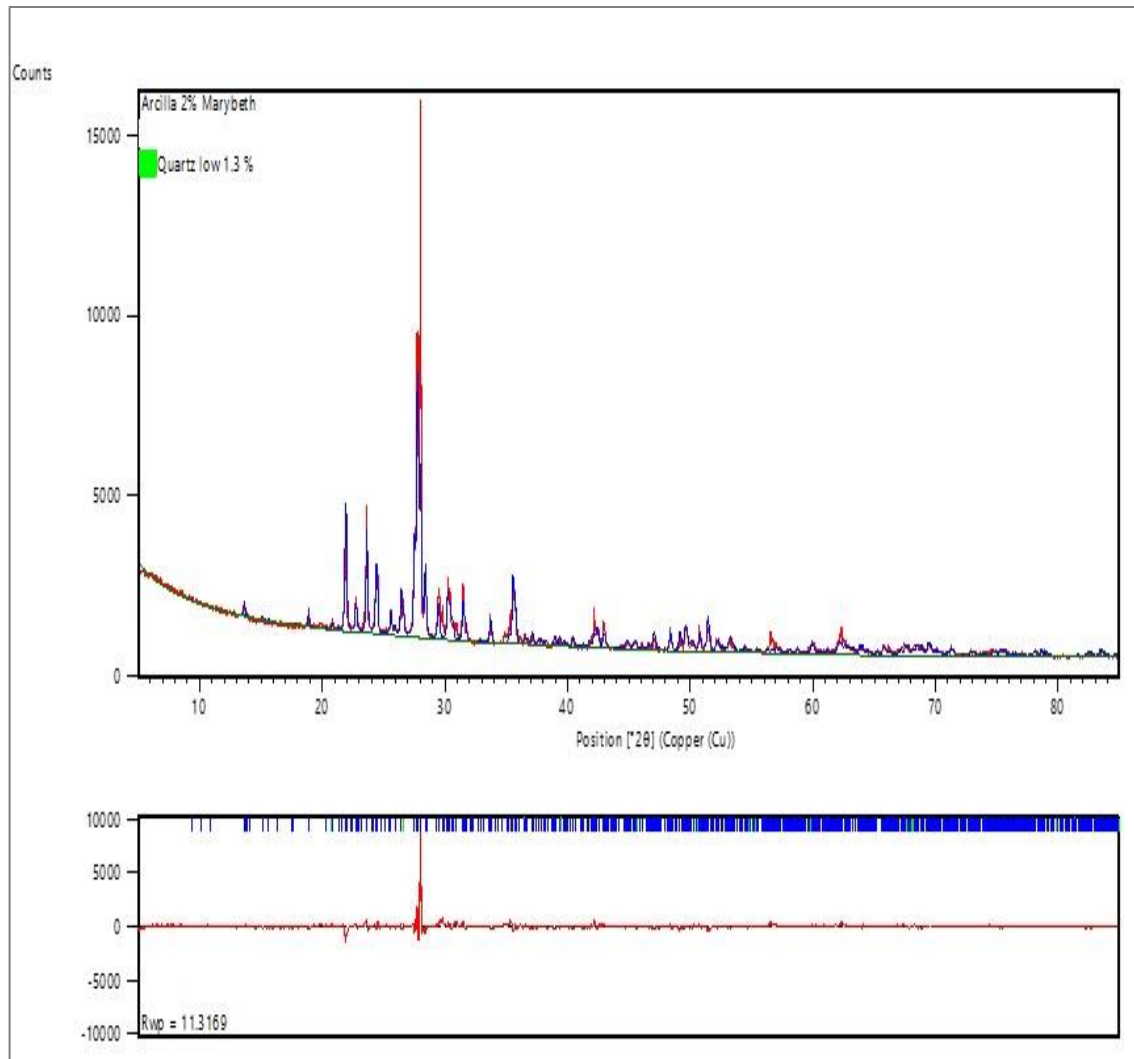
Fuente: XRD PANalytic, CETEC.

Figura 17. **Evaluación de muestra / Arcilla 1 %, mediante difracción de rayos X**



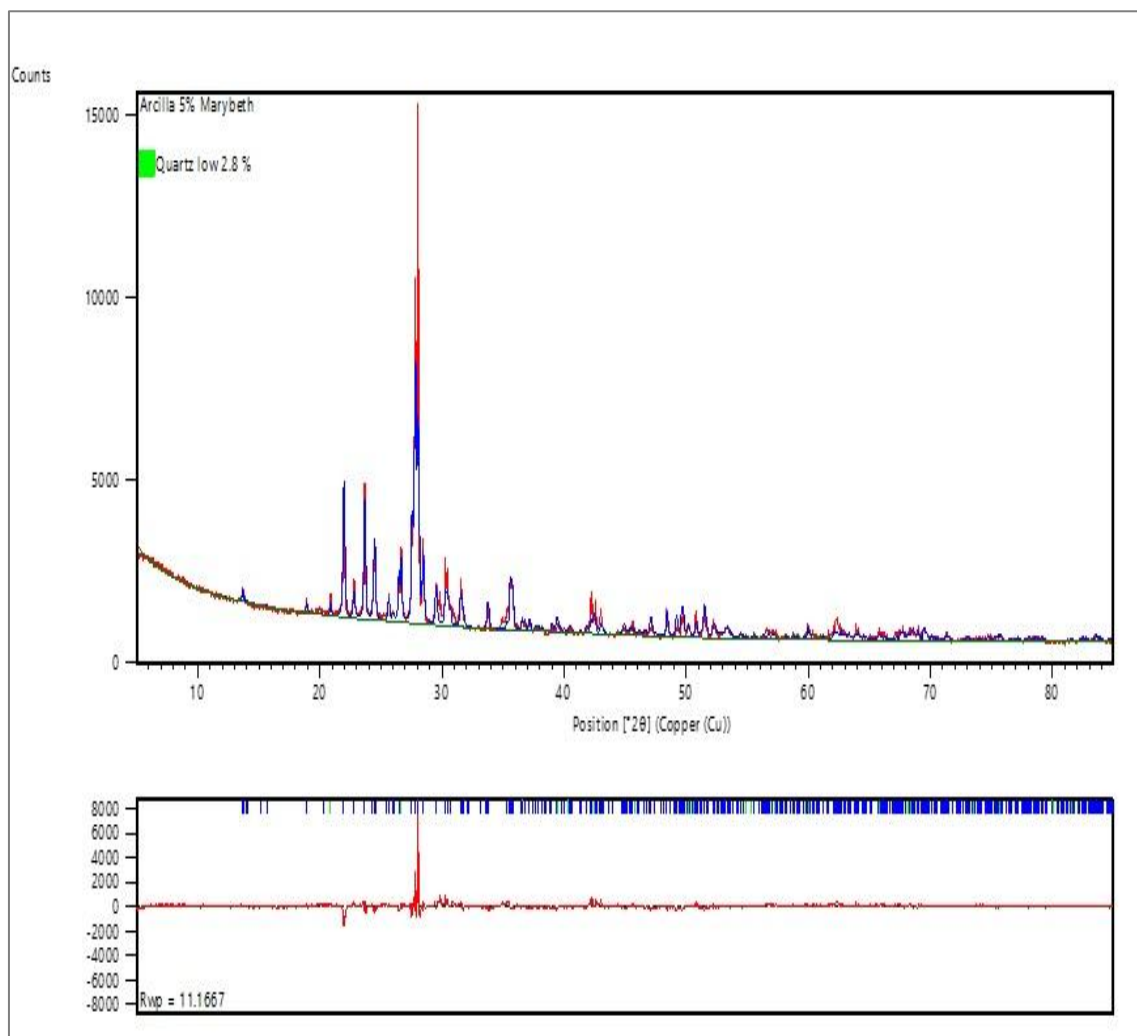
Fuente: XRD PANalytic, CETEC.

Figura 18. **Evaluación de muestra / Arcilla 2,5 %, mediante difracción de rayos X**



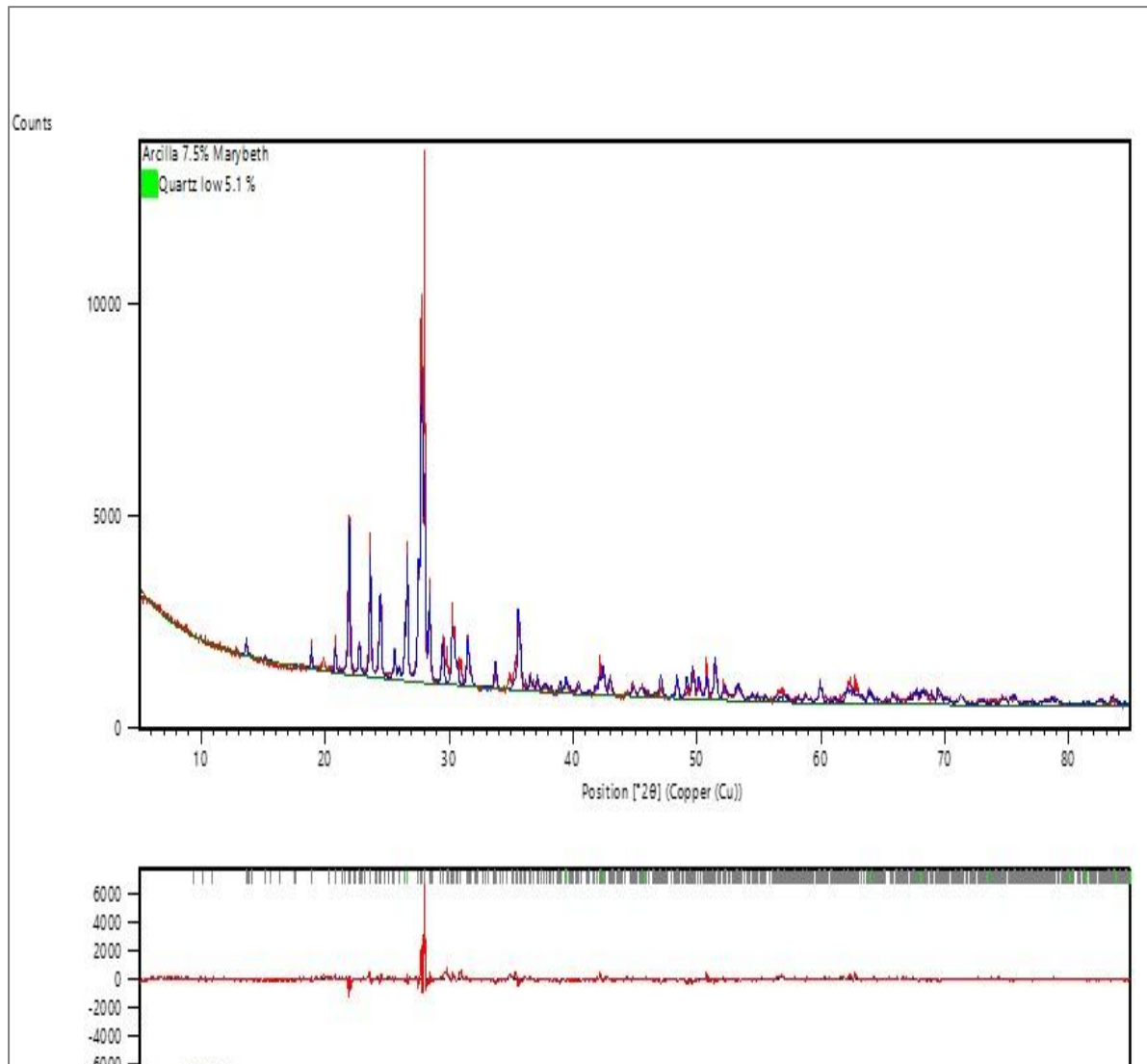
Fuente: XRD PANalytic, CETEC.

Figura 19. **Evaluación de muestra / Arcilla 5 %, mediante difracción de rayos X**



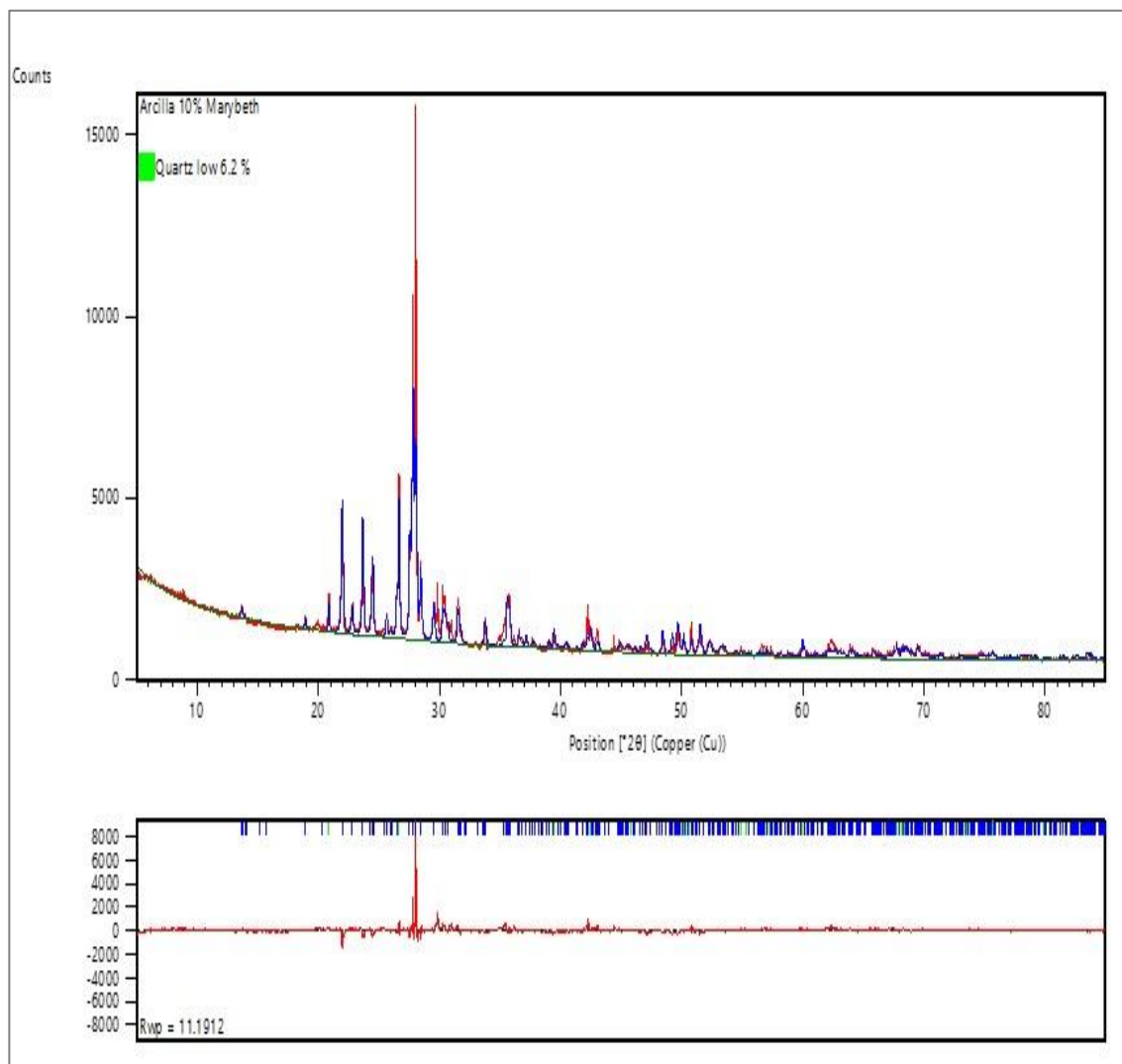
Fuente: XRD PANalytic, CETEC.

Figura 20. **Evaluación de muestra / Arcilla 7,5 %, mediante difracción de rayos X**



Fuente: XRD PANalytic, CETEC.

Figura 21. Evaluación de muestra / Arcilla 10 %, mediante difracción de rayos X



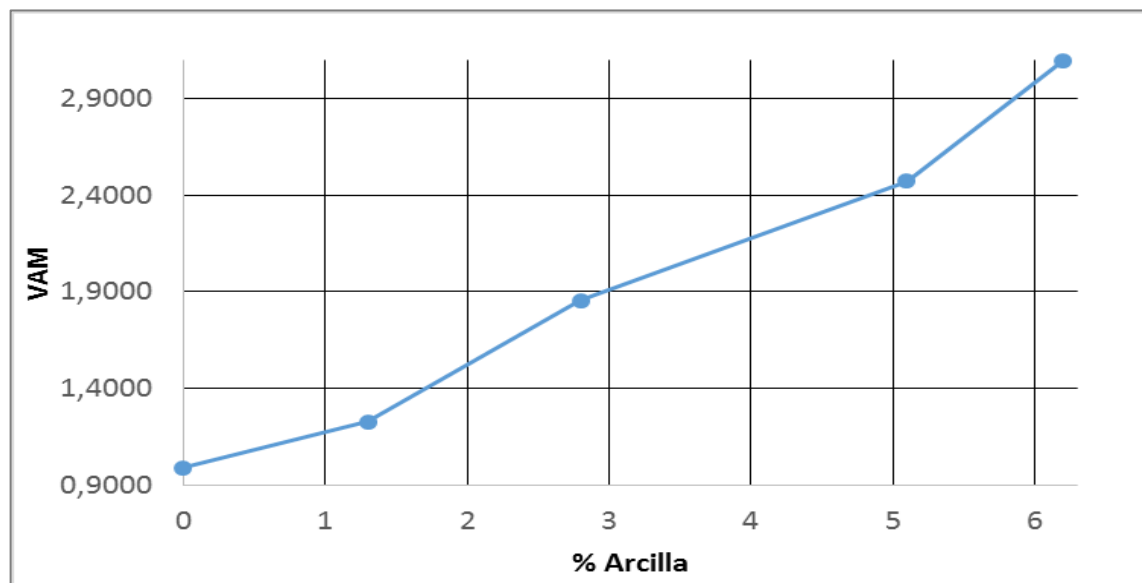
Fuente: XRD PANalytic, CETEC.

Tabla XXII. **Comparación entre los valores de porcentaje de arcilla teórica y experimental**

Muestra	% arcilla (colorimetría)	% arcilla (difracción de rayos x)
<i>Filler puro</i>	0	0
1	1	0
2	2,5	1,3
3	5	2,8
4	7,5	5,1
5	10	6,2
Arcilla	100	100

Fuente: elaboración propia.

Figura 22. **Representación gráfica de la comparación entre los resultados obtenidos por colorimetría (VAM) y difracción de rayos X (% arcilla)**



Fuente: elaboración propia.

Tabla XXIII. Descripción de la representación gráfica de la comparación entre los resultados obtenidos por colorimetría (VAM) y difracción de rayos X (% arcilla)

Ecuación lineal	VAM = 0,335 % + 0,896
Coeficiente de correlación	0,982

Fuente: elaboración propia.

5. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

Existen diferentes métodos para identificar arcilla presente en los agregados finos utilizados para la elaboración de concreto, sin embargo, los principios de los mismos se basan en propiedades distintas y no siempre hay concordancia entre resultados. Debido a ello se compararon dos métodos, uno colorimétrico basado en la Norma COGUANOR NTG 41010 h 22, el cual se fundamenta en un aspecto físico de la arcilla, y el método de difracción de rayos X, enfocado en el análisis químico del material, con el fin de comprobar qué tanto se diferencia uno de otro, así como de establecer el método más adecuado de acuerdo a los requerimientos del analista.

El estudio consistió en elaborar mezclas de arcilla y *filler* calizo en proporciones conocidas. Cada mezcla se reprodujo cuatro veces, tres para ser analizadas por colorimetría y la restante por difracción. Los materiales fueron proporcionados por colaboradores de Cementos Progreso. El *filler* provenía de la Planta Palín Este de AGRECA y la arcilla de un yacimiento identificado como Trinidad. Ya que la arcilla es un material diverso y de identificación poco certera, se realizó un análisis de fluorescencia de rayos X para constatar que el material con el que se estaba trabajando cumpliera con la composición química de una arcilla. Los porcentajes de sílice y de aluminio fueron de 66,55 y 20,82 %, respectivamente, por lo que inicialmente se consideró como arcilla al material de experimentación.

La segunda etapa de la investigación consistió en implementar y verificar el método de ensayo: *Determinación rápida del valor de azul de metileno para el agregado fino o mineral de relleno usando un colorímetro. Norma*

COGUANOR NTG 41010 h 22, ya que era la primera vez que se realizaba dicho procedimiento en el laboratorio y debía asegurarse la confiabilidad de la práctica. Considerando que el método era normalizado y cuantitativo, y de acuerdo a la tabla V, se establecieron los parámetros a verificar: linealidad, sensibilidad, límites (de detección y cuantificación) y precisión. Para ello se preparó una solución de azul de metileno estándar, con una concentración 0,5 % en masa, de acuerdo a las especificaciones de la norma. Se midió su absorbancia con el espectrofotómetro Pharo 4001, la cual fue de 2,342. Se ajustó la lectura del equipo en una longitud de onda de 610 nm, ya que el azul de metileno es una sustancia fotosensible, lo que significa que se degrada con la luz; por lo tanto, sufre modificaciones a lo largo del tiempo y fue necesario medir la absorbancia de la solución de azul de metileno al inicio de cada día de experimentación.

Para establecer la linealidad y sensibilidad del método se construyó una curva de calibración que relacionara la absorbancia de la muestra con el valor de azul de metileno respectivo, de acuerdo a la norma. Se utilizaron mezclas en proporciones de 0, 1, 2,5, 7, 7,5 y 10 % de arcilla en *filler* calizo para fijar los puntos de la curva. Cada mezcla se analizó tres veces de acuerdo al procedimiento descrito en el inciso 3.6.1. Se obtuvo un gráfico con tendencia lineal (figura 14) con un coeficiente de correlación $r = 1$, lo que indicó proporcionalidad directa entre la absorbancia y la concentración, con lo que se demostró que el método cumplía con la Ley de Lambert- Beer, además de presentar una tendencia negativa, lo que indica que a mayores valores de absorbancia, menor valor de azul de metileno resultante y, por lo tanto, menor cantidad de arcilla presente en la muestra. Este comportamiento se pudo comprobar visualmente, ya que al poner en contacto la solución de azul de metileno con las mezclas y luego someterlas a centrifugación, aquellas con mayor cantidad de arcilla absorbían mayor cantidad de azul de metileno,

resultando una fase acuosa sin color que, al ser analizada por el equipo, proporcionaba valores de absorbancia bajos. Esto también pudo corroborarse con la figura 15, la cual relaciona la absorbancia de las muestras con el porcentaje de arcillas respectivo; la tendencia obtenida fue lineal negativa, similar a la de la curva de calibración. Respecto a la sensibilidad del método, se obtuvo un valor de pendiente de 0,312, lo que indica que el método es poco sensible y que una diferencia significativa entre las lecturas del equipo no repercutirá demasiado en los valores de azul de metileno calculados. Para fines de la investigación, se consideró a la absorbancia o la respuesta del equipo como la variable independiente y al valor de azul de metileno como la variable dependiente.

Para definir los límites de detección LOD y cuantificación LOQ, así como la precisión del método, se analizaron diez muestras de la mezcla con proporción de 10 % de contenido de arcilla, debido a que según lo explicado en el párrafo anterior, la absorbancia disminuye con la presencia de arcillas y en este punto el color de la muestra es poco detectable, además de ser el límite máximo del rango a evaluar. El LOD establecido fue 0,179 mg/g y el LOQ fue 0,545 mg/g. En cuanto a la precisión, esta se analizó mediante la dispersión de los valores de azul de metileno calculados. Se obtuvo una desviación estándar de los datos de 0,054 mg/g, así como un coeficiente de variación de 1,76 %; de acuerdo al criterio de aceptabilidad fijado en la norma se puede argumentar que el procedimiento fue ejecutado con precisión.

La tercera etapa inició con el análisis de la arcilla por medio de difracción de rayos X. Fue necesaria una preparación previa del material para que pudiera ser analizado por el equipo, de acuerdo a la bibliografía consultada. Esto conllevó una serie de lavados, saturación catiónica y filtraciones, además de una saturación del material con etilenglicol, proceso que duró al menos tres

días, ya que era necesario que el mismo estuviera completamente seco. La muestra se analizó en el Difractómetro PANalytic de CETEC. El difractograma de la figura 16 indicó una composición al 100 % de cuarzo. Si bien eran dos tipos de arcillas en específico las que se deseaba identificar (esmecticas e ilitas), se consideró la poca probabilidad de encontrar dichos tipos de arcillas al ser este un material tan diverso y de difícil identificación, por lo que se decidió realizar la investigación con el material original para fines experimentales y de referencia para futuras experiencias, además del hecho que era un material totalmente rastreable en otras muestras debido a su composición pura.

Las demás muestras no fueron sometidas a preparación previa, ya que se comprobó que no había ningún cambio significativo en las lecturas del equipo de difracción causadas por la misma y, además, retrasarían significativamente la investigación. Las figuras 17, 18, 19, 20, y 21 son los difractogramas de las muestras con proporción en arcilla de 1, 2,5, 5, 7,5, y 10 % respectivamente.

Los porcentajes de cuarzo mostrados en cada difractograma fueron considerados como el valor real de arcilla en la muestra y se relacionaron gráficamente con los valores de azul de metileno previamente establecidos para cada una de las mezclas evaluadas. Se obtuvo un modelo lineal con ecuación $VAM = 0,335\% + 0,896$ y un coeficiente de correlación $r=0,982$. Si bien la gráfica presentó una tendencia semilineal, los datos no cumplían con el criterio establecido y se comprobó la hipótesis nula.

A pesar de que se demostró que los métodos no se relacionan, se consideró más recomendable el de colorimetría basado en la Norma COGUANOR NTG 41010 h 22, ya que da una aproximación cercana a los valores reales de arcilla y material fino presentes en las muestras, es más rápido de realizar y es menos costoso en términos económicos.

CONCLUSIONES

1. Se implementó satisfactoriamente el método de ensayo: *Determinación rápida del valor de azul de metileno para el agregado fino o mineral de relleno usando un colorímetro. Norma COGUANOR NTG 41010 h 22.*
2. Se establecieron los parámetros de validación: linealidad, sensibilidad, límites (detección y cuantificación) y precisión del método de ensayo: *Determinación rápida del valor de azul de metileno para el agregado fino o mineral de relleno usando un colorímetro. Norma COGUANOR NTG 41010 h 22.* El método es lineal ($r=1$), poco sensible y preciso. Los límites de detección y cuantificación son 0,179 mg/g y 0,545 mg/g, respectivamente.
3. Se relacionó el valor de azul de metileno con el porcentaje de arcillas detectadas mediante difracción de rayos X, a través del modelo matemático lineal: $VAM = 0,335 \% + 0,896$.
4. La correlación del modelo matemático del VAM vs. el porcentaje de arcillas detectadas mediante difracción de rayos X es $r=0,982$, lo que indica que el modelo no es válido y se comprueba así la hipótesis nula; los resultados serán poco confiables.
5. A pesar de la diferencia significativa entre resultados, se considera como mejor opción de análisis al método colorimétrico, ya que es más rápido, menos costoso y se aproxima a los resultados esperados.

RECOMENDACIONES

1. Antes de poner en práctica el método colorimétrico, es recomendable preparar una cantidad suficiente de solución estándar de azul de metileno, almacenarla en recipiente color ámbar y en un lugar oscuro, sin luz.
2. Realizar una curva de calibración para cada material a analizar, ya que los resultados dependerán de las características del mismo.
3. Comparar la influencia que tiene la centrifugación sobre la filtración en el procedimiento del método colorimétrico y determinar qué tanto influye en los resultados.
4. Realizar un estudio general para identificar y clasificar tipos de arcillas y su localización, para fines informativos y de recopilación para futuras investigaciones.
5. Establecer a nivel laboratorio, y con demostraciones físicas, los criterios de aceptabilidad de los valores de azul de metileno calculados en muestras de agregados finos.

BIBLIOGRAFÍA

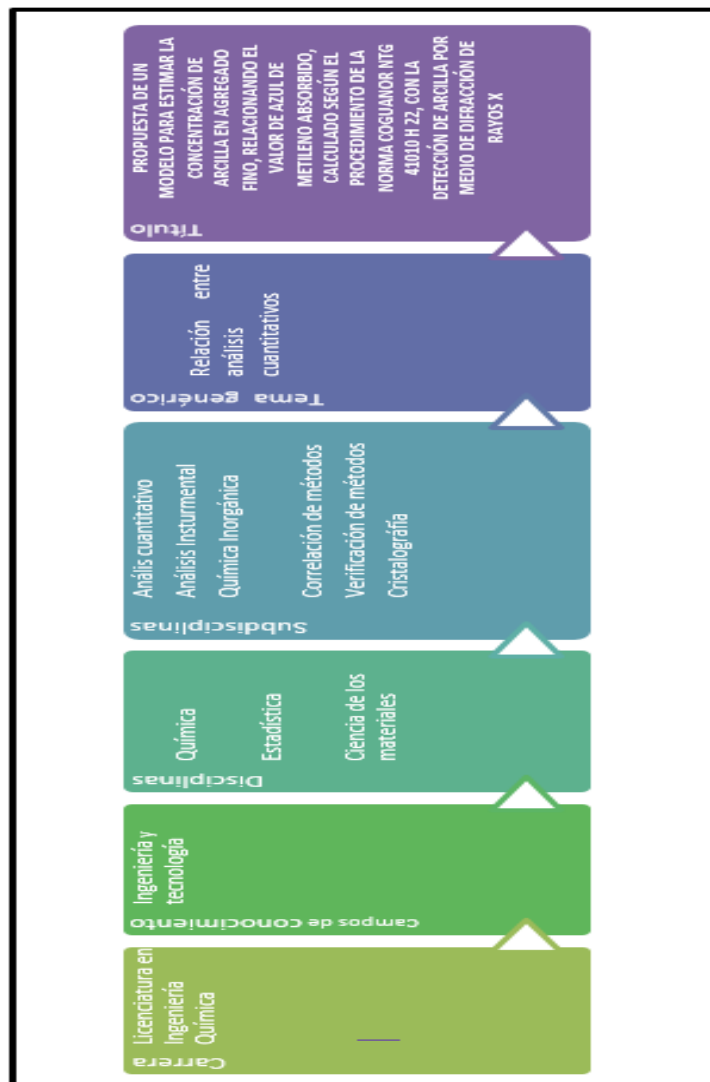
1. ASTM International. *Annual book of ASTM standards*. Section 4, Volume 4.02- Concrete and Aggregates. EE.UU: Staff, 2013. 1081 p.
2. CHUPINA DE LEÓN, Alejandra. *Estudio comparativo entre las técnicas más utilizadas para la caracterización de arcillas y su aplicación industrial en la fabricación de ladrillos*. Trabajo de graduación de Ingeniería Química. Universidad de San Carlos de Guatemala. Facultad de Ingeniería, 2006. 123 p.
3. DUFFAU, Boris; ROJAS, Fabiola; GUERRERO, Isabel; ROA, Luis; RODRÍGUEZ, Luis; SOTO, Marcelo; AGUILERA, Marisol; SANDOVAL, Soraya. *Validación de métodos y determinación de la incertidumbre en la medición. Aspectos generales sobre la validación de métodos*. Chile: Instituto de Salud Pública de Chile 2010. 70 p.
4. JACKSON, M. L. *Soil chemical analysis*. New Jersey: Prentice Hall Inc. 1958. 520 p.
5. NEVILLE, Adam. *Tecnología del concreto*. 2da ed. Inglaterra: Pearson, 2010. 460 p.
6. PALENCIA SAMAYOA, José Estuardo. *Ensayo del azul de metileno para determinar la influencia de los finos arcillosos en las arenas de*

tritución. Trabajo de graduación de Ing. Civil. Universidad de San Carlos de Guatemala. Facultad de Ingeniería, 1999. 82 p.

7. SIERRA LEMUS, Diana Carolina. *Sustancias reactivas nocivas en los agregados para concreto*. Trabajo de graduación de Ing. Química. Universidad de San Carlos de Guatemala. Facultad de Ingeniería, 2006. 115 p.
8. SKOOG, Douglas; HOLLER, James. *Principios de análisis instrumental*. 5a ed. España: McGraw-Hill, 2011. 1027 p.
9. SRODON, Jan. *Precise identification of illite/smectite interstratification by x-ray power diffraction*. Institute of Geology, Polish Academy of Sciences. Poland: 1980. 12 p.

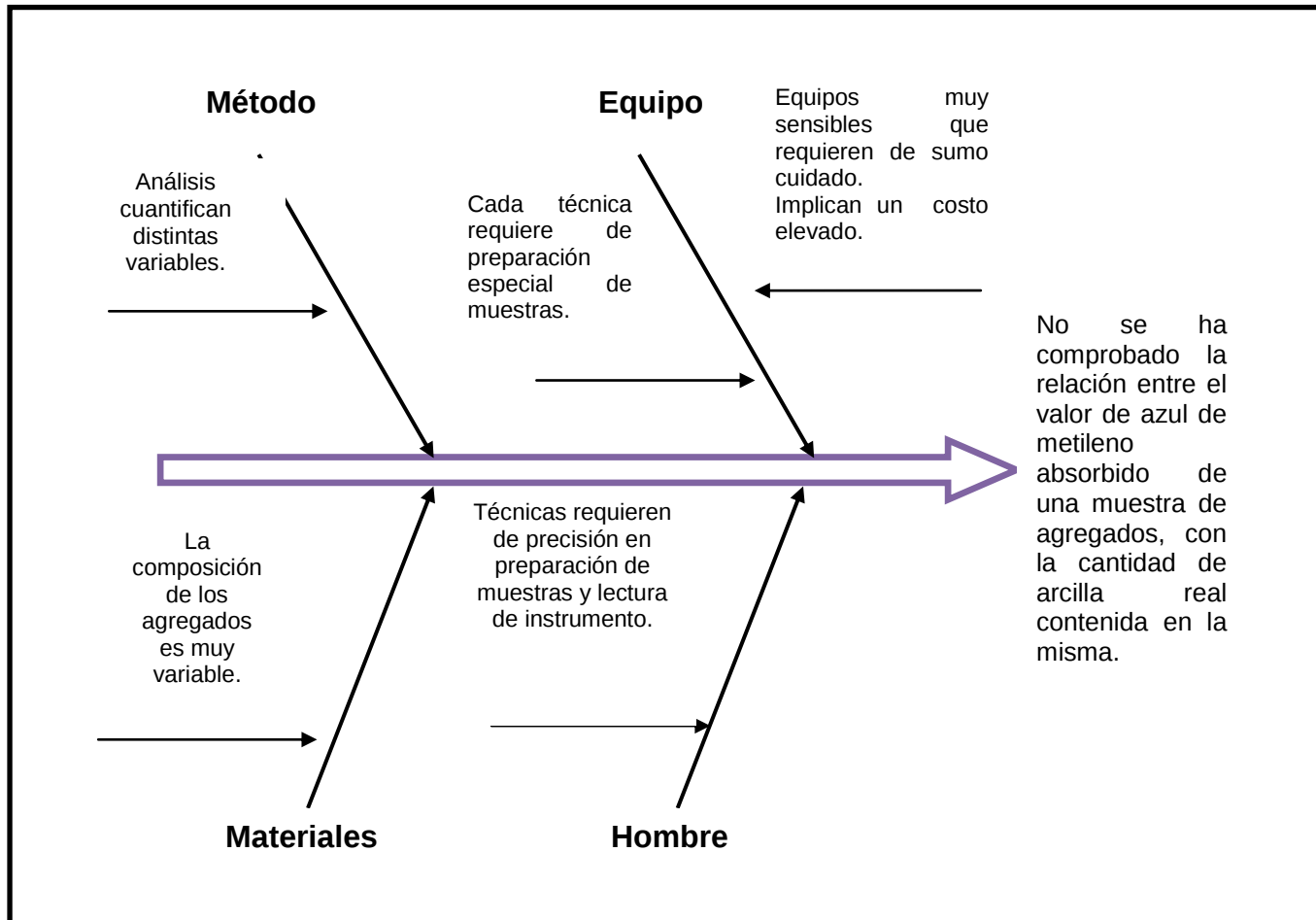
APÉNDICES

Apéndice 1. Tabla de requisitos académicos



Fuente: elaboración propia.

Apéndice 2. Diagrama de Ishikawa



Fuente: elaboración propia.

Apéndice 3. **Preparación de materia prima (reducción de tamaño de partículas)**



Fuente: elaboración propia.

Apéndice 4. **Tamizaje de materia prima**



Fuente: elaboración propia.

Apéndice 5. Almacenamiento de materia prima



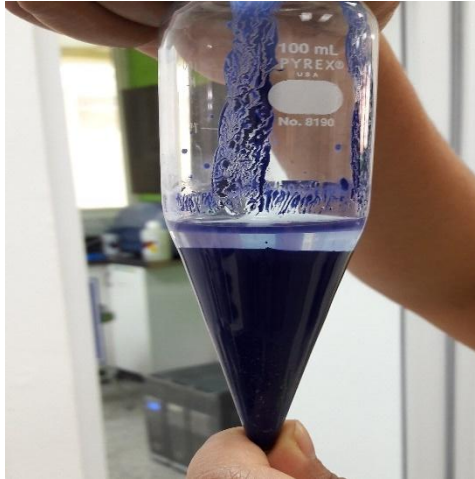
Fuente: elaboración propia.

Apéndice 6. Dosificación y preparación de muestras



Fuente: elaboración propia.

Apéndice 7. **Separación de fases posterior a centrifugación de muestras**



Fuente: elaboración propia.

Apéndice 8. **Comparativa de la absorción de azul de metileno entre muestras con diferente contenido de arcilla**



Fuente: elaboración propia.

Apéndice 9. **Sistema de filtración utilizado para la preparación de muestras para ser analizadas por difracción de rayos X**



Fuente: elaboración propia.

ANEXO

Anexo 1. Extracto de Norma COGUANOR NTG 41010 h 22

14. PRECISIÓN Y SESGO

14.1 Precisión – Aún no se ha podido completar un estudio completo de ensayos multilaboratorio, para este método, por lo que la precisión del mismo no se ha determinado.

NOTA 7 – Un estimado preliminar de la precisión para un solo operador en un laboratorio, fue determinado por resultados de ensayo sobre un mismo material en un mismo laboratorio. El material fue un agregado fino de obra se obtuvieron 8 resultados de ensayo, cada uno de los cuales fue el promedio de 3 determinaciones como lo pide el método de ensayo. El promedio de estos resultados fue: 2.04 mg/g. La desviación estándar del resultado de ensayo definido como el promedio de tres determinaciones individuales, fue de 0.08 mg/g. Por lo tanto, la máxima diferencia entre resultados de ensayos duplicados en 95% de comparaciones de pares, cada uno generado en el mismo laboratorio se espera que sea de 0.22 mg/g.

Fuente: Norma COGUANOR NTG 41010 h 22. p. 12.

