



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

**EVALUACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DE LA CALIBRACIÓN ESTÁTICA Y  
DINÁMICA DE UN EQUIPO EMISOR DE RAYOS GAMMA (PGNAA) TOMANDO  
COMO PATRÓN UN ANALIZADOR DE RAYOS X, UTILIZADO EN LA INDUSTRIA  
DE CEMENTO; MEDIANTE MÉTODO ESTABLECIDO EN NORMA ASTM D 6543**

**María Alejandra Estrada de los Angeles**

Asesorado por el Ing. Raúl Antonio Esteban García

Guatemala, agosto de 2014

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**EVALUACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DE LA CALIBRACIÓN ESTÁTICA Y  
DINÁMICA DE UN EQUIPO EMISOR DE RAYOS GAMMA (PGNAA) TOMANDO  
COMO PATRÓN UN ANALIZADOR DE RAYOS X, UTILIZADO EN LA INDUSTRIA  
DE CEMENTO; MEDIANTE MÉTODO ESTABLECIDO EN NORMA ASTM D 6543**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
POR

**MARÍA ALEJANDRA ESTRADA DE LOS ANGELES**  
ASESORADO POR EL ING. RAÚL ANTONIO ESTEBAN GARCÍA

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

**INGENIERA QUÍMICA**

GUATEMALA, AGOSTO DE 2014

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA  
FACULTAD DE INGENIERÍA



**NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA**

DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
VOCAL I	Ing. Alfredo Enrique Beber Aceituno
VOCAL II	Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco
VOCAL III	Inga. Elvia Miriam Ruballos Samayoa
VOCAL IV	Br. Narda Lucía Pacay Barrientos
VOCAL V	Br. Walter Rafael Véliz Muñoz
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

**TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO**

DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
EXAMINADORA	Inga. Dinna Lissette Estrada Moreira
EXAMINADOR	Dr. Adolfo Narciso Gramajo Antonio
EXAMINADOR	Ing. Jorge Mario Estrada Asturias
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

## HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

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

**EVALUACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DE LA CALIBRACIÓN ESTÁTICA Y DINÁMICA DE UN EQUIPO EMISOR DE RAYOS GAMMA (PGNAA) TOMANDO COMO PATRÓN UN ANALIZADOR DE RAYOS X, UTILIZADO EN LA INDUSTRIA DE CEMENTO; MEDIANTE MÉTODO ESTABLECIDO EN NORMA ASTM D 6543**

Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química, con fecha 24 de enero de 2014.



**María Alejandra Estrada de los Angeles**

Guatemala 09 de Julio del 2014

Ingeniero  
V́ctor Manuel Monz3n Valdez  
Director de Escuela de Ingenieŕa Qúmica  
Escuela de Ingenieŕa Qúmica  
Facultad de Ingenieŕa Qúmica USAC  
Presente

Estimado Ingeniero Monz3n Valdez

Informo a usted que he revisado el Informe Final del Trabajo de Graduaci3n titulado: **EVALUACI3N E IMPLEMENTACI3N DE LA CALIBRACI3N ESTÁTICA Y DINÁMICA DE UN EQUIPO EMISOR DE RAYOS GAMMA (PGNAA) TOMANDO COMO PATR3N UN ANALIZADOR DE RAYOS X, UTILIZADO EN LA INDUSTRIA DE CEMENTO; MEDIANTE METODO ESTABLECIDO EN NORMA ASTM D 6543**, de la estudiante: María Alejandra Estrada de los Angeles con n3mero de carn3: 2007-18852.

Despu3s de haber realizado la revisi3n del Informe Final y haber hecho las correcciones pertinentes, considero que llena los requisitos para su aprobaci3n.

Sin otro particular y agradeci3ndole la atenci3n que se sirva dar a la presente, me suscribo de usted.

Atentamente,

  
Ing. Qco. Ra3l Antonio Esteban Garća

Asesor

Colegiado No. 1,142

*Raul Antonio Esteban Garcia*  
Ing. Químico  
Colegiado 1.142



Guatemala, 14 de julio de 2014  
Ref. EIQ.TG-IF.022.2014

Ingeniero  
**Víctor Manuel Monzón Valdez**  
DIRECTOR  
Escuela de Ingeniería Química  
Facultad de Ingeniería

Estimado Ingeniero Monzón:

Como consta en el registro de evaluación del informe final EIQ-PRO-REG-007 correlativo **145-2013** 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: **María Alejandra Estrada de los Angeles**.  
Identificada con número de carné: **2007-18852**.

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:

**EVALUACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DE LA CALIBRACIÓN ESTÁTICA Y DINÁMICA DE UN EQUIPO EMISOR DE RAYOS GAMMA (PGNA) TOMANDO COMO PATRÓN UN ANALIZADOR DE RAYOS X, UTILIZADO EN LA INDUSTRIA DE CEMENTO; MEDIANTE MÉTODO ESTABLECIDO EN NORMA ASTM D 6543**

El Trabajo de Graduación ha sido asesorado por el Ingeniero Químico: **Raúl Antonio Esteban García**.

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. César Ariel Villela Rodas  
COORDINADOR DE TERNA  
Tribunal de Revisión  
Trabajo de Graduación



C.c.: archivo





Ref.EIQ.TG.152.2014

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, **MARÍA ALEJANDRA ESTRADA DE LOS ANGELES** titulado: **"EVALUACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DE LA CALIBRACIÓN ESTÁTICA Y DINÁMICA DE UN EQUIPO EMISOR DE RAYOS GAMMA (PGNAA) TOMANDO COMO PATRÓN UN ANALIZADOR DE RAYOS X, UTILIZADO EN LA INDUSTRIA DE CEMENTO; MEDIANTE MÉTODO ESTABLECIDO EN NORMA ASTM D 6543"**. Procede a la autorización del mismo, ya que reúne el rigor, la secuencia, la pertinencia y la coherencia metodológica requerida.

Ing. Víctor Manuel Monzón Valdez  
DIRECTOR  
Escuela de Ingeniería Química



Guatemala, agosto 2014

Cc: Archivo  
VMMV/ale





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: **EVALUACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DE LA CALIBRACIÓN ESTÁTICA Y DINÁMICA DE UN EQUIPO EMISOR DE RAYOS GAMMA (PGNAA) TOMANDO COMO PATRÓN UN ANALIZADOR DE RAYOS X, UTILIZADO EN LA INDUSTRIA DE CEMENTO; MEDIANTE MÉTODO ESTABLECIDO EN NORMA ASTM D 6543**, presentado por la estudiante universitaria: **María Alejandra Estrada de los Angeles** y después de haber culminado las revisiones previas bajo la responsabilidad de las instancias correspondientes, se autoriza la impresión del mismo.

IMPRÍMASE.



Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos  
DECANO

Guatemala, agosto de 2014



/cc

## **ACTO QUE DEDICO A:**

- Dios** Por el don de la vida, la salud y sabiduría; por estar conmigo en cada paso que doy y colocar los lugares y personas correctas que me apoyaron para culminar esta etapa.
- Mis padres** Adán Estrada y Sandra de Estrada, por su inmenso amor y apoyo incondicional en todo momento; por ser unos padres ejemplares, creer siempre en mí y ser ese equilibrio emocional que tantas veces necesité; los amo.
- Mis hermanos** Adán José y Yeriel Carolina, por su apoyo, cariño y paciencia; por ser esos mejores amigos con los que siempre cuento; los quiero.
- Mis abuelos paternos** Celestino Estrada (q.e.p.d.), por su amor y sus sabios consejos que llevo en mi corazón; lo extraño. Délfida de Estrada, por su cariño y ejemplo de tenacidad
- Mis abuelos maternos** Ramón de los Ángeles (q.e.p.d.), porque aunque no lo conocí, admiro la valentía con la que vivió. Felícita Calderón (q.e.p.d.), por el amor y la dulzura con la que siempre me instruyó.

**Mis tíos**

Por brindarme su apoyo, consejos, grandes enseñanzas y creer siempre en mí, con especial cariño a mis tíos Virginia de los Ángeles, Juan de los Ángeles y Leonel Calderón.

**Mis primos**

Por su cariño, motivación y por compartir su alegría; en especial a Ana María Estrada, por ser como una hermana y apoyarme siempre.

**Familias Estrada Pérez,  
Massella Conde y León  
Mendizabal**

Infinitas gracias por creer en mí, por el gran apoyo que me brindaron en la hospitalidad de sus hogares.

**Mis amigos**

Gracias por su amistad y cariño; por tantos momentos y experiencias que vivimos juntos, fueron un pilar importante para alcanzar esta meta, en especial a María José Monterroso, Beatriz Martínez, Max Salazar, Luis Ruiz, Leslie Estrada y Lidia Fajardo; son la familia que yo escogí.

## **AGRADECIMIENTOS A:**

**La Universidad de San  
Carlos de Guatemala**

Por ser el centro que me permitió formarme como profesional, alcanzar mí sueño y ser el medio para conocer excelentes personas.

**Cementos Progreso  
S. A.**

Gracias familia cementera por todo el apoyo y los recursos brindados para realizar este trabajo de investigación.

**Mi asesor**

Un gran amigo, el Ing. Raúl Antonio Esteban García; gracias por su tiempo, amistad, esfuerzo, dedicación y por el aporte de sus conocimientos.

**Lic. Saúl Loaiza**

Por ser ese mentor que con dedicación y amabilidad compartió sus conocimientos conmigo; sin usted no hubiera sido posible esta investigación.

**Dr. Adolfo Gramajo**

Por apoyarme e impulsarme a dar mi mayor esfuerzo cada día para lograr mis metas, es un ejemplo a seguir.

**Ing. Luis Sologaistoa**

Por el apoyo brindado y por ser ejemplo de dedicación, bondad, respeto y liderazgo.

**Mi revisor**

Ingeniero César Ariel Villela, gracias por su tiempo y dedicación en la revisión de este proyecto.

**Mis compañeros de trabajo**

Gracias por compartir sus experiencias y enseñarme a emprender con buena actitud el reto diario del trabajo en equipo.

**Pbro. Raúl Ruano**

Por ser mi guía espiritual, por compartirme su amistad y el apoyo brindado con su tiempo y oraciones.



2.2.	Técnica análisis por activación neutrónica AAN.....	9
2.2.1.	Reacciones que intervienen en método AAN.....	10
2.2.1.1.	AAN de rayos gamma inmediatos.....	10
2.2.1.2.	AAN de rayos gamma retardados .....	11
2.2.2.	Analizador a través de la faja .....	12
2.2.2.1.	Principio de análisis en equipo CB-GN (PGNAA).....	12
2.2.2.2.	Componentes del equipo CB-GN (PGNAA) .....	15
2.3.	Fundamento teórico de la fluorescencia de rayos X .....	16
2.3.1.	Excitación .....	16
2.3.2.	Emisión .....	16
2.3.3.	Analizador por fluorescencia de rayos X (FRX) .....	17
2.3.3.1.	Principio de análisis en equipo FRX .....	17
2.3.3.2.	Componentes del equipo FRX .....	20
2.3.3.3.	Preparación de las muestras a analizar en FRX .....	21
2.3.3.3.1.	Método de pastilla prensada .....	23
2.3.3.3.2.	Método de fusión .....	24
2.4.	Calibración .....	25
2.4.1.	Resultados del proceso de calibración.....	25
2.4.2.	Información obtenida en la calibración .....	26
2.4.3.	Calibración estática variando peso en la banda .....	26
2.4.4.	Calibración estática realizada actualmente .....	27
2.4.4.1.	Procedimiento de calibración estática.....	27
2.5.	Normas ASTM.....	30

2.5.1.	Norma ASTM D 6543.....	30
2.5.2.	Importancia y uso de Norma ASTM D 6543 .....	31
2.6.	Procedimiento utilizado en la calibración dinámica.....	32
2.6.1.	Realización de muestras de mezcla prehomogenizada .....	32
2.6.2.	Realización de pruebas a harina cruda proveniente de las mezclas prehomogenizadas.....	32
2.6.3.	Comparación de los valores obtenidos de óxidos por los dos métodos.....	33
2.7.	Procedimiento a utilizar en la simulación de la calibración dinámica con base en la calibración estática.....	33
2.8.	Documentación con base en el Sistema de Gestión ISO 9001:2008.....	34
3.	DISEÑO METODOLÓGICO .....	35
3.1.	Variables.....	35
3.1.1.	Variables de control .....	35
3.1.2.	Variables independientes.....	36
3.1.3.	Variables dependientes .....	37
3.2.	Delimitación de campo de estudio .....	38
3.3.	Recursos humanos disponibles .....	39
3.4.	Recursos materiales disponibles .....	39
3.5.	Técnica cuantitativa .....	40
3.5.1.	Diagrama de flujo del proceso .....	41
3.6.	Recolección y ordenamiento de la información .....	42
3.7.	Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información .....	42
3.7.1.	Calibración dinámica.....	42

3.7.2.	Calibración estática simulando calibración dinámica.....	46
3.8.	Análisis estadístico.....	47
3.8.1.	Elección del diseño experimental.....	47
3.8.1.1.	Calibración dinámica.....	47
3.8.1.2.	Diseño de rechazo de datos .....	48
3.8.1.3.	Realización de curvas de calibración.....	49
3.8.1.4.	Determinación de rangos de validez para cada óxido.....	50
4.	RESULTADOS.....	51
4.1.	Análisis comparativo de datos en equipo emisor de rayos gamma y fluorescencia de rayos X .....	51
4.2.	Determinación margen de error en equipo emisor de rayos gamma <i>versus</i> equipo de fluorescencia de rayos X.....	56
4.2.1.	Verificación de la calibración dinámica.....	56
4.2.2.	Verificación métodos de análisis de materia prima en la industria de cemento .....	61
4.3.	Granulometría óptima en mezcla prehomogenizada y harina cruda .....	62
4.4.	Parámetros para simular calibración dinámica con base en calibración estática.....	63
4.5.	Documentación método de calibración dinámica .....	64
5.	INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS .....	69
	CONCLUSIONES.....	73
	RECOMENDACIONES .....	75

BIBLIOGRAFÍA .....	77
APÉNDICES .....	81
ANEXOS .....	91



# ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

## FIGURAS

1.	Principio de análisis equipo CB-GN (PGNAA).....	14
2.	Componentes del equipo CB-GN (PGNAA) .....	15
3.	Interacción de rayos X con la muestra en un equipo FRX.....	18
4.	Rendimiento de fluorescencia en función al número atómico .....	19
5.	Componentes del equipo FRX .....	21
6.	Método de pastilla prensada .....	23
7.	Método de fusión.....	25
8.	Bloques de referencia .....	29
9.	Colocación de bloques de referencia en equipo CB-GN (PGNAA) .....	29
10.	Comparación datos de óxido de silicio en ambos equipos .....	51
11.	Comparación datos de óxido de aluminio en ambos equipos .....	52
12.	Comparación datos de óxido de hierro en ambos equipos.....	52
13.	Comparación datos de óxido de calcio en ambos equipos.....	53
14.	Comparación datos de óxido de magnesio en ambos equipos .....	53
15.	Comparación datos de óxido de potasio en ambos equipos .....	54
16.	Comparación datos de relación caliza – esquisto (LSF) en ambos equipos.....	54
17.	Comparación datos módulo de silicio (MS) en ambos equipos .....	55
18.	Comparación datos módulo de aluminio (MA) en ambos equipos .....	55
19.	Comparación datos óxido de silicio en ambos equipos después de la calibración dinámica .....	57
20.	Comparación datos óxido de aluminio en ambos equipos después de la calibración dinámica .....	57

21.	Comparación datos óxido de hierro en ambos equipos después de la calibración dinámica .....	58
22.	Comparación datos óxido de calcio en ambos equipos después de la calibración dinámica .....	58
23.	Comparación datos óxido de magnesio en ambos equipos después de la calibración dinámica .....	59
24.	Comparación datos óxido de potasio en ambos equipos después de la calibración dinámica .....	59
25.	Comparación datos relación caliza- esquisto (LSF) en ambos equipos después de la calibración dinámica .....	60
26.	Comparación datos módulo de silicio (MS) en ambos equipos después de la calibración dinámica .....	60
27.	Comparación datos módulo de aluminio (MA) en ambos equipos después de la calibración dinámica .....	61
28.	Documentación método de calibración dinámica.....	64

## TABLAS

I.	Compuestos químicos en la formación de clínker .....	7
II.	Elementos analizados directamente y elementos basados en modelos empíricos.....	13
III.	Partes del analizador de fluorescencia de rayos X .....	21
IV.	Métodos de preparación de las muestras a analizar .....	22
V.	Determinación de las variables de control .....	35
VI.	Determinación de las variables independientes.....	36
VII.	Determinación de las variables dependientes .....	37
VIII.	Análisis de mezcla prehomogenizada por equipo emisor de rayos gamma y equipo de fluorescencia de rayos X .....	42

IX.	Determinación de mezcla prehomogenizada conociendo los datos del equipo de fluorescencia y material correctivo .....	44
X.	Datos a evaluar y cambio en equipo de rayos gamma y fluorescencia de rayos X .....	45
XI.	Análisis de mezcla prehomogenizada por equipo emisor de rayos gamma y equipo de fluorescencia de rayos X en calibración estática ..	46
XII.	Rango de validez de datos en analizador de rayos gamma <i>versus</i> analizador de fluorescencia de rayos X.....	56
XIII.	Comparación métodos de análisis para la materia prima en la industria de cemento .....	62
XIV.	Granulometría óptima en trituradora de impacto y molino vertical .....	62
XV.	Parámetros modificados en el aislador IS01 para simular calibración dinámica .....	63



## LISTADO DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
$Cf_{252}$	Californio 252
cm	Centímetro
$\mu$	Coeficiente de atenuación
$\lambda$	Constante de desintegración radiactiva en un núcleo particular
$h$	Constante de Planck
$\rho$	Densidad de la muestra
S	Desviación estándar de la muestra
T	Diferencia absoluta
$\Delta_{GMM\ i-j-FRX\ i-j}$	Diferencia de datos equipo emisor de rayos X y equipo emisor de rayos gamma i- j ésimo dato
RMSD	Diferencia de la raíz media cuadrática
E	Energía del fotón
$\nu$	Frecuencia de onda
°C	Grado centígrado
h	Hora
kPa	Kilo Pascal
A	Masa atómica
$MC_{FRX\ i-j}$	Material correctivo en equipo de fluorescencia de rayos X i- j ésimo dato.

<b>MP<sub>FRXi j</sub></b>	Mezcla pre homogenizada en equipo de fluorescencia de rayos X i –j ésimo dato.
<b>Z</b>	Número atómico
<b>N</b>	Número de átomos radiactivos en el tiempo t
<b>N<sub>o</sub></b>	Número de átomos radiactivos en el tiempo t = 0
<b>n</b>	Número de datos
<b>pf</b>	Pérdida al fuego
<b><math>\bar{x}</math></b>	Promedio de la muestra
<b>X</b>	Símbolo del elemento en estudio
<b>t</b>	Tonelada
<b>I</b>	Transmisión
<b>X<sub>0</sub></b>	Valor atípico
<b>O<sub>Ai</sub></b>	Valor del óxido en bloque de referencia en equipo emisor de rayos gamma
<b>O<sub>Ri</sub></b>	Valor del óxido en hoja de referencia en equipo emisor de rayos gamma
<b>N<sub>GMMi j</sub></b>	Valor obtenido en el equipo emisor de rayos gamma i – j ésimo dato
<b>N<sub>FRXi j</sub></b>	Valor obtenido en el equipo fluorescencia de rayos i – j ésimo dato
<b>N<sub>GMMPF11</sub></b>	Valor obtenido en equipo emisor de rayos gamma con pérdida al fuego en i – j ésimo dato.
<b>X<sub>i</sub></b>	Valor para cada dato
<b>u</b>	Velocidad de la luz

## GLOSARIO

<b>AAN</b>	Análisis por activación neutrónica; método que consiste en irradiar una muestra y un blanco de composición conocida con un flujo de neutrones térmicos, es decir, neutrones lentos.
<b>Calibración</b>	Conjunto de operaciones que establecen, en unas condiciones especificadas, la relación que existe entre los valores indicados por un instrumento o sistema de medida, o los valores representados por una medida materializada y los correspondientes valores conocidos de una magnitud de medida.
<b>Calibración dinámica</b>	Tipo de calibración realizada tomando como referencia un equipo que fue calibrado con anterioridad con un patrón primario.
<b>Calibración estática</b>	Calibración que se realiza con bloques de referencia brindados por el proveedor y el equipo a calibrar sin movimiento.
<b>Caliza</b>	Roca sedimentaria compuesta mayoritariamente por carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y frecuentemente presenta trazas de magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ).

<b>Cemento</b>	Material de construcción formado por la mezcla de varios elementos adhesivos; se define también como un conglomerante, es decir, un producto que mezclado con agua forma pastas que fraguan y endurecen, dando lugar a productos hidratados.
<b>Esquisto</b>	Constituyen un grupo de rocas caracterizados por la preponderancia de minerales laminares que favorecen su fragmentación en capas delgadas. Son rocas ricas en hierro, aluminio y silicio.
<b>Fluorescencia de rayos X</b>	El análisis de rayos X espectroquímico se basa en el hecho de que los elementos químicos emiten radiaciones características cuando se someten a una excitación apropiada. La emisión de la característica de espectros de línea puede ser inducida, ya sea por el impacto de la radiación de alta energía a partir de un tubo de rayos X o de una fuente radiactiva adecuada.
<b>Harina cruda</b>	Polvo fino sin cambio químico que se obtiene de los molinos en la tercera etapa para la fabricación de cemento.
<b>LSF</b>	Módulo a controlar en la formación de la mezcla prehomogenizada, indica la relación entre caliza y esquisto agregado es decir la relación de CaO vrs SiO <sub>2</sub> y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .

<b>MA</b>	Módulo de aluminio, es uno de los factores a controlar en la fabricación de la mezcla prehomogenizada; está dado por la relación ( $Al_2O_3 / Fe_2O_3$ ).
<b>Mezcla prehomogenizada</b>	Se forma en la segunda etapa de la fabricación de cemento y consta de 80 % y 20 % de caliza y esquisto respectivamente.
<b>MS</b>	Módulo de silicio, es uno de los factores a controlar en la fabricación de la mezcla prehomogenizada; está dado por la relación ( $SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ ).
<b>Neutrón</b>	Es una partícula subatómica, un nucleón, sin carga neta, presente en el núcleo atómico de prácticamente todos los átomos.
<b>Norma ISO 9001:2008</b>	Elaborada por la Organización Internacional para la Estandarización (ISO), especifica los requisitos para un Sistema de gestión de la calidad (SGC) que pueden utilizarse para su aplicación interna por las organizaciones, sin importar si el producto o servicio lo brinda una organización pública o empresa privada.
<b>Norma ASTM</b>	Documento que ha sido desarrollado y establecido dentro de los principios de consenso de la organización, y que cumple los requisitos de los

procedimientos y regulaciones de ASTM; que por sus siglas en inglés significa American Society for Testing and Materials.

**Óxido** Compuesto binario que contiene uno o varios átomos de oxígeno el cual, normalmente, presenta un estado de oxidación.

**Pérdida al fuego** Empleado para determinar el porcentaje de material que se volatiliza y elimina bajo las condiciones de temperatura de 900 °C a 1000 °C.

**PGNAA** Por sus siglas en inglés Prompt Gamma Neutron Activation Analysis; técnica de “Análisis Gamma por Activación Rápida de Neutrones.

**Rayos gamma** Tipo de radiación electromagnética, y por tanto constituida por fotones, producida generalmente por elementos radiactivos o por procesos subatómicos como la aniquilación de un par positrón-electrón.

**Trituración** Nombre del proceso para reducir el tamaño de las partículas de una sustancia sin que se sufra ningún cambio químico, apoyado por el uso de trituradoras.

## RESUMEN

En esta investigación se presenta el método para la calibración dinámica del equipo: Análisis gamma por activación rápida de neutrones (PGNAA), por sus siglas en inglés. El equipo es utilizado para cuantificar los óxidos presentes en la materia prehomogenizada, para la fabricación de mezcla inicial en el proceso de cemento.

Este objetivo se determinó siguiendo el método establecido en Normas Internacionales ASTM (American Society for Testing Materials), para la calibración dinámica de equipo industrial emisor de rayos gamma; se evaluaron los datos obtenidos para cada óxido en siete mezclas distintas y su comparación con las lecturas de un equipo de fluorescencia de rayos X (FRX), calibrado con material de referencia primario certificado, ubicado en el Laboratorio de Control de Calidad de la industria cementera.

Por medio de la documentación, análisis comparativo y determinación de error de los datos encontrados se obtiene un diagnóstico actual del equipo, que permite realizar los ajustes necesarios para su correcto funcionamiento, además se estableció que la frecuencia adecuada para realizar la verificación del equipo debe ser una vez al mes y cuando se presenten condiciones críticas o resultados que alteren los márgenes de error determinados.

Actualmente, el analizador PGNAA cuenta con la calibración estática indicada por el fabricante, por lo que en esta investigación se realizó la simulación de una calibración dinámica, modificando con la ayuda del equipo de instrumentación la condición de movimiento en la faja donde son colocados

los bloques de referencia, se concluye entonces, que bajo este procedimiento es necesario la modificación de uno de los óxidos, esta se hace directamente en el equipo de cómputo donde se obtienen los resultados del analizador. Por esta razón es necesaria la implementación de la calibración dinámica, porque muestra un panorama más certero de la condición del equipo.

Ambos procedimientos basados en la Norma Internacional ASTM D 6543 son documentados bajo Sistema de Gestión de Calidad de la Norma ISO 9001:2008 que servirá de guía para calibraciones posteriores.

## **OBJETIVOS**

### **General**

Evaluar e implementar la calibración estática y dinámica para la detección de óxidos en calizas y esquistos en un equipo emisor de rayos gamma; tomando como patrón un equipo emisor de rayos X y según Norma ASTM D 6543, en la mezcla inicial de la fabricación de cemento.

### **Específicos**

1. Realizar análisis comparativo de datos obtenidos en el equipo emisor de rayos gamma con referencia en el equipo emisor de rayos X, calibrado con material de referencia.
2. Determinar el margen de error permitido en los resultados obtenidos por el equipo emisor de rayos gamma, comparado con el equipo de fluorescencia de rayos X.
3. Evaluar y especificar la granulometría óptima en mezcla pre homogenizada y harina cruda.
4. Establecer parámetros necesarios para simular una calibración dinámica con base en la calibración estática ya realizada en la industria cementera.



## INTRODUCCIÓN

En la industria cementera se utiliza el equipo con la técnica PGNAA como método de análisis elemental, debido al desarrollo de detectores de alta eficiencia en la resolución para la radiación gamma. En el proceso, el equipo es adaptado en la detección de óxidos en los materiales que intervienen como materia prima para la fabricación de la mezcla inicial prehomogenizada.

Entre sus mayores ventajas están: la amplia aplicación en la cuantificación de varios elementos simultáneamente presentes en una muestra, es un método no destructivo de análisis que presenta una baja actividad residual y es una técnica de rápida respuesta, debido a que no hay espera por decaimiento radiactivo.

Dada la importancia del equipo PGNAA, en la presente investigación se implementa la calibración dinámica del mismo, siguiendo el método establecido en normas internacionales ASTM; se evaluaron los datos obtenidos para cada óxido en siete mezclas distintas y su comparación con las lecturas de un equipo de fluorescencia de rayos X (FRX), calibrado con material de referencia primario certificado.

Con base en la comparación realizada con los datos de cada equipo, se establece, además el margen de error permitido para cada uno de los óxidos, con el objetivo que personal de la industria cementera, al verificar que los datos están excediendo estos rangos puedan realizar la calibración pertinente.

También se incluye en la investigación la modificación en la calibración estática que la empresa cementera ya realiza a una calibración dinámica simulada.

Por último, se realizó y entregó a la industria cementera un documento con base en la Norma de Gestión de Calidad ISO 9001:2008 con el procedimiento de la calibración dinámica implementada, para que sirva de guía en actividades posteriores.

## 1. ANTECEDENTES

La realización de una mezcla inicial prehomogenizada de acuerdo a estándares químicos del plan de calidad que la industria cementera establece es la base para la fabricación de los distintos tipos de cemento, y la importancia radica en la determinación en línea de la composición de la mezcla de minerales por el equipo PGNAA.

La técnica utilizada es descrita por Enrique López Rivera en su investigación: *Análisis por activación de neutrones en el estudio de elementos de corrosión en polímeros compatibles BOP.F* de la Universidad Autónoma de Nuevo León, México, como: “Una técnica experimental que se aplica a la mayoría de los elementos químicos. Las mediciones de trazas extremadamente pequeñas de materiales, las cuales no pueden determinarse por las técnicas normales analíticas, pueden efectuarse relativamente de una manera más rápida y simple, si el elemento puede convertirse en radiactivo por el bombardeo de partículas rápidas, neutrones, o rayos gamma.”

José Luis Iturbe García, en su presentación: *Análisis por activación neutrónica* narra que este análisis fue descubierto en 1936, cuando Hevesy y Levi encontraron muestras que contenían ciertos elementos de tierras raras, las cuales resultaron altamente radiactivas después de exponerlas a una fuente de neutrones. De estas observaciones, rápidamente reconocieron el potencial de emplear reacciones nucleares sobre muestras, seguidas por la medición de la radiactividad inducida para facilitar la identificación tanto cualitativa como cuantitativa de los elementos presentes en las muestras.

La empresa Cementos Lima S. A., en su investigación y aplicación: *Análisis in situ de la cantera de caliza usando análisis por activación neutrónica de gammas inmediatos*, describe que con la técnica PGNAA se pueden analizar la mayoría de los elementos constituyentes de la caliza debido a que el Ca, Si, Fe, Al y S tienen un valor de sección eficaz apreciable de captura neutrónica esto se observa cuando se compara con las composiciones químicas obtenidas por un equipo de fluorescencia de rayos X (FRX).

En este experimento se concluye la viabilidad de la técnica de PGNAA, ya que puede determinar *in situ* la concentración de varios componentes tales como: CaO, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y SO<sub>3</sub> en la cantera. El perfil de la concentración del elemento de interés de la perforación en función de la profundidad que se obtiene con esta técnica, es una información que permite conocer cómo es la distribución del mineral de interés en la cantera y permitirá realizar una mejor proyección de explotación de la cantera. Los resultados que se obtienen son rápidos y prácticamente después de realizar la medición.

Se denominará Industria Cementera al objeto de estudio de esta investigación y esta posteriormente ha realizado con el equipo emisor de rayos gamma la calibración estática que el fabricante propone; basándose en el siguiente método: se evalúan los datos o lecturas de bloques de cantidad definida y concentración teórica, utilizados como patrón de cada elemento individual a lo largo de un tiempo establecido; para este método el equipo se mantiene en posición estática y es esta la principal causa de la búsqueda de un método dinámico que simule, de mejor manera, las condiciones de operación rutinarias.

## **2. MARCO TEÓRICO**

### **2.1. Cemento**

El cemento es un material de construcción formado por la mezcla de varios elementos adhesivos. Este resistente material de amplio uso en obras, debe su nombre a lo que los romanos denominaban *opus caementitium*, que del latín al español es traducible como obra cementicia. Los romanos llamaban así a una mezcla de grava y otros materiales similares al hormigón que utilizaban para fabricar los morteros. El material se conoce, principalmente, por su rol en la fabricación de concreto, que se suele confundir e incluso ser utilizado como sinónimo; se debe tener claro que el primero es una forma de adhesivo, que al mezclado con áridos, tales como la arena, más fibras de acero y agua, llega a formar concreto.

El cemento se conoce también, por el nombre de cemento hidráulico, nombre que incluye a todas aquellas sustancias aglomerantes que hacen fraguar y endurecer la mezcla con agua, lo que puede suceder incluso, bajo el agua. En realidad este uso de la palabra tampoco es del todo correcto, ya que también existe la variedad no hidráulica, que se debe emplear en seco.

#### **2.1.1. Proceso de fabricación de cemento**

El cemento se obtiene cuando se muele conjuntamente clínker con yeso y aditivos, en equipo de molienda especial. Estos aditivos ayudan a regular la calidad del cemento. Los materiales para la fabricación deben contener la adecuada proporción de calcio, hierro, sílice y aluminio.

Las etapas básicas de fabricación de los cementos se describen a continuación:

#### **2.1.1.1. Extracción de materia prima**

La materia prima consistente de piedra caliza y material arcilloso (esquisto) es extraída de canteras cercanas a la planta por medios mecánicos con maquinaria especializada como tractores o desgarradores de excavadoras y también, por la utilización de explosivos con voladuras controladas; el método seleccionado depende de la dureza del material.

#### **2.1.1.2. Trituración y prehomogenización**

El siguiente paso es la reducción de tamaño de las rocas que pueden ser desde 1 metro de diámetro; provenientes de la extracción de canteras, por medio de trituradoras. Es en esta parte del proceso, donde se da la primera mezcla de caliza y esquistos, denominada prehomogenizada, de acuerdo a estándares químicos establecidos por la industria cementera, la mezcla es analizada en línea por un equipo que utiliza la técnica de: análisis gamma por activación rápida de neutrones y detecta los materiales para realizar los ajustes necesarios en el proceso de formación.

#### **2.1.1.3. Molienda de harina cruda**

En la tercera etapa del proceso se continúa con la reducción del tamaño de las partículas y se efectúa un secado de los materiales, previo a ser sometidos a altas temperaturas en los hornos. Los molinos reciben los materiales triturados y prehomogenizados, y en ellos se realiza simultáneamente la mezcla y pulverización de los mismos.

El producto es un polvo muy fino llamado: harina cruda con la composición química adecuada para el tipo de cemento que se esté produciendo.

La reducción en la variación de la calidad de la harina cruda, se hace posible gracias al almacenamiento de la misma en silos especiales para homogenización; el control de calidad de la harina cruda se realiza en el producto que está entrando a los silos, a través de un analizador de rayos X, que pueden realizar análisis químicos completos en tiempos muy cortos y con gran precisión.

#### **2.1.1.4. Clinkerización**

La materia prima así procesada (harina cruda) se introduce en hornos rotatorios donde se calcina a temperaturas del orden de 1 400 grados centígrados, hasta que alcanza un estado de fusión incipiente. En este estado se producen las reacciones químicas requeridas y el material se subdivide y aglutina en fragmentos no mayores a 6 centímetros, cuya forma se regulariza por efecto de la rotación del horno. A este material fragmentado resultante de la calcinación, se le denomina clínker, presenta forma redondeada y color gris oscuro.

#### **2.1.1.5. Molienda de cemento**

El siguiente paso es la molienda de clínker, este se muele conjuntamente con una reducida proporción de yeso, que tiene la función de regular el tiempo de fraguado y aditivos, y con ello se obtiene el polvo fino de color gris que se conoce como cemento. Además, durante la molienda, el clínker puede combinarse con una escoria o un material de características puzolánicas para producir un cemento mezclado.

También es factible incorporar aditivos durante la molienda del clínker, siendo de uso frecuente los auxiliares de molienda.

#### **2.1.1.6. Envasado y despacho**

El paso final es el almacenaje en silos y el producto puede ser despachado en pipas a granel o envasados en sacos.

#### **2.1.2. Tipos de cemento**

A partir del clínker es posible fabricar los distintos tipos de cemento:

Cemento Portland: cemento hidráulico producido al pulverizar clínker y una o más formas de sulfato de calcio como adición de molienda.

Cemento hidráulico modificado con puzolana: consiste en una mezcla homogénea de clínker, yeso y puzolana producido por molienda conjunta o separada.

Cemento hidráulico modificado con escoria: consiste en una mezcla homogénea de clínker, yeso y escoria granulada de alto horno, producido por molienda conjunta o separada

#### **2.1.3. Composición química del cemento**

Las materias primas que se usan para la fabricación de clínker aportan 4 óxidos fundamentales:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaO}$ , las siguientes reacciones entre sistema cuaternario determina los diferentes tipos de cemento.

Tabla I. **Compuestos químicos en la formación de clínker**

Compuesto	Fórmula del óxido	Nombre común
Silicato tricálcico	$3\text{CaO SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$
Silicato Dicálcico	$2\text{CaO SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$
Aluminoferrito tetracálcico	$4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$

Fuente: LUJÁN MONTES, Brian Alexander. *Determinación de la relación de diámetro promedio de partícula medida en un granulómetro láser y resistencias tardías para un cemento tipo I, para la implementación de un sistema de medición en línea.* p. 27-30.

### 2.1.3.1. Mezcla prehomogenizada

En la segunda etapa del proceso de fabricación de cemento, se forma la denominada mezcla inicial o prehomogenizada; consta básicamente de una relación 80-20 por ciento caliza y esquisto respectivamente, es de gran importancia monitorear el valor de los óxidos que los materiales que sirven de materia prima aportan a dicha mezcla, por lo que en la industria cementera cuenta con el equipo PGNAA para este trabajo.

### 2.1.4. Operación unitaria

Las operaciones unitarias son un área de proceso o un equipo donde se incorporan materiales, insumos o materias primas y ocurre una función determinada, son actividades básicas que forman parte del proceso.

Existen además, operaciones físicas complementarias como la que se desarrolla en esta investigación: trituración o reducción de tamaño

#### **2.1.4.1. Reducción de tamaño**

Mediante esta operación los sólidos son cortados o partidos en partes más pequeñas, transformando al material al estado granular o pulverulento.

El término trituración se aplica, generalmente, al desmenuzamiento de materiales muy gruesos hasta tamaños del orden de 3 milímetros, molienda es, en cambio, un término empleado para referirse a la obtención de productos en polvo. La trituración se suele llevar a cabo aplicando fuerzas de compresión y la molienda mediante fuerzas de cizalla.

En un proceso de reducción de tamaño, se obtienen partículas de tamaño muy variable y, con frecuencia, se necesita clasificarlas en grupos que cubren un determinado rango de dimensiones. La especificación de un producto suele requerir que no contenga partículas mayores de (o menores de, según el proceso) un cierto tamaño; conocida esta especificación como granulometría. En los estudios de reducción de tamaño suele hacerse referencia al de las partículas, en términos de apertura de malla.

#### **2.1.4.2. Equipos utilizados en la industria cementera**

Trituradora de impacto es la utilizada para la reducción de tamaño de la caliza agregada a la mezcla inicial de la fabricación de cemento, consta de cuatro mecanismos de impacto. Para la realización de harina cruda, la Industria cementera cuenta con molinos de bolas horizontales y verticales, el mecanismo es básicamente, pulverizar materias que han sufrido previamente un proceso de machaqueo mediante la rotación de un tambor que contiene bolas de acero o de otro material.

## 2.2. Técnica análisis por activación neutrónica AAN

El Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares de México expone en su investigación: *análisis por activación neutrónica (AAN)*, que este método consiste en irradiar una muestra y un blanco de composición conocida con un flujo de neutrones térmicos, es decir, neutrones lentos. Un núcleo atómico de símbolo químico X, de número atómico Z y de masa atómica A, captura un neutrón con una probabilidad intrínseca llamada sección eficaz, formando un núcleo radiactivo del mismo número Z, pero con una masa A+1. Este núcleo se transforma en general, por radiactividad beta en un núcleo de otro elemento con símbolo Y con número atómico Z+1.

La secuencia de eventos que ocurren durante el tipo más común de reacciones nucleares utilizadas en el AAN, son especialmente, las reacciones de captura de neutrones o mejor conocida como reacción (n,  $\gamma$ ). Cuando un neutrón interactúa con el núcleo blanco por medio de una colisión no elástica, se forma un núcleo compuesto en estado excitado. La energía de excitación del núcleo compuesto es debido a la energía de unión del neutrón con el núcleo. El núcleo compuesto se desexcita casi instantáneamente en una configuración más estable a través de la emisión de uno o más rayos gamma inmediatos característicos.

En algunos casos, esta nueva configuración produce un núcleo radiactivo, el cual de igual forma, se desexcita o decae por emisión de uno o más rayos gamma llamados retardados también característicos, pero con una velocidad mucho más lenta de acuerdo a la vida media del núcleo radiactivo. Dependiendo de las especies radiactivas particulares, sus vidas medias pueden tener un rango de fracciones de segundo a varios años. En principio, con respecto al tiempo de medición, en el AAN cae dentro de dos categorías:

- El AAN de rayos gamma inmediatos: donde las mediciones tienen lugar durante la irradiación.
- El AAN de rayos gamma retardados: donde la medición sigue al decaimiento radiactivo.

El segundo modo de operación es el más común; así cuando se menciona el AAN se asume, generalmente que se realizó la medida de los rayos gamma retardados. Casi el 70 por ciento de los elementos tienen propiedades adecuadas para ser determinados por AAN.

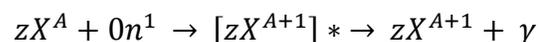
### **2.2.1. Reacciones que intervienen en método AAN**

Se describen a continuación las reacciones que intervienen en cada uno de los tipos de técnica de análisis por activación neutrónica.

#### **2.2.1.1. AAN de rayos gamma inmediatos**

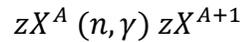
La reacción nuclear, comúnmente aplicada en el análisis por activación es la reacción neutrón-gamma, la cual es denotada por (n, γ). Cuando un isótopo estable se expone en un flujo de neutrones térmicos (E=0,025 eV), el evento más probable es la captura de un neutrón.

Si esto sucede se forma un núcleo compuesto excitado de número másico una unidad mayor, pero del mismo elemento. Este se desexcita rápidamente emitiendo uno o más rayos gamma rápidos. Esta reacción se describe en forma general como:



(Ecuación No. 1)

O bien de una manera más concisa como:



(Ecuación No.2)

Debido a que no se efectúa ningún cambio en z en la captura del neutrón, el radioelemento residual retiene la identidad química del material expuesto en el flujo de neutrones.

#### 2.2.1.2. AAN de rayos gamma retardados

Para cualquier especie radiactiva dada, la actividad inducida en una muestra irradiada decrece con el tiempo. Esta razón de decaimiento tiene un valor constante característico del isótopo particular. La razón de decaimiento de una especie dada en cualquier instante es directamente proporcional al número de átomos presentes en el radioisótopo en ese instante.

Así, la relación de decaimiento está dada por:

$$dN/dt = -\lambda N$$

(Ecuación No. 3)

La solución de la ecuación con las condiciones de un tiempo arbitrario cero y un tiempo t después, será:

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

(Ecuación No. 4)

Si el tiempo,  $T_{1/2}$ , es la medición durante la cual el número de átomos decrece a la mitad del número que originalmente estaban presentes, se tiene:

$$\frac{1}{2} N_0 = N_0 e^{-\lambda T_{1/2}}$$

(Ecuación No. 5)

Donde:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

$T_{1/2}$  = vida media del radionúclido

Sustituyendo ecuación 4 y 5 se tiene:

$$N = N_0 e^{\frac{\{-t \ln 2\}}{T_{1/2}}}$$

(Ecuación No. 6)

Después de un período de n vidas medias

$$N = N_0 (1/2)^n$$

(Ecuación No. 7)

## **2.2.2. Analizador a través de la faja**

El equipo utilizado en la industria cementera es conocido como CB-GN, por sus siglas en inglés CrossBelt Analyzer que significa: analizador en línea. Este realiza medidas en línea de la composición de los elementos de la materia prima utilizada; incluyendo los materiales individuales como: caliza, esquisto, y la mezcla de estos.

### **2.2.2.1. Principio de análisis en equipo CB-GN (PGNAA)**

El CB-GN realiza un análisis elemental no destructivo que pasa a través de él. El método utilizado es el descrito en páginas anteriores como AAN de

rayos gamma inmediatos o análisis gamma por activación rápida de neutrones (prompt gamma neutron activation analysis PGNAA). El analizador contiene doble material sellado de Californio-252 que fusiona espontáneamente y emite neutrones.

Todos los elementos responden al bombardeo de neutrones por la emisión de un espectro único de rayos gamma. El CB-GN emplea tecnología propia para detectar y cuantificar la magnitud de las diferentes energías de rayos gamma que interviene en la composición elemental del material durante un período. La proporción de óxidos se calcula a partir de las proporciones elementales utilizando la fracción molar de los elementos oxidados.

La precisión o la medición dependen, principalmente de la longitud de tiempo de las mediciones y de la eficiencia en la producción de rayos gamma de cada elemento. En la tabla II se muestran los elementos que pueden ser analizados directamente y los que el equipo basándose en modelos empíricos calcula.

Tabla II. **Elementos analizados directamente y elementos basados en modelos empíricos**

<b>Elementos analizados directamente</b>	<b>Elementos basados en modelos empíricos</b>
Calcio (Ca)	Factor de saturación de calcio (LSF)
Silicio (Si)	Módulo de silicio
Hierro (Fe)	Relación hierro – aluminio
Aluminio (Al)	Silicato dicálcico (C <sub>2</sub> S)
Magnesio (Mg)	Silicato tricálcico (C <sub>3</sub> S)

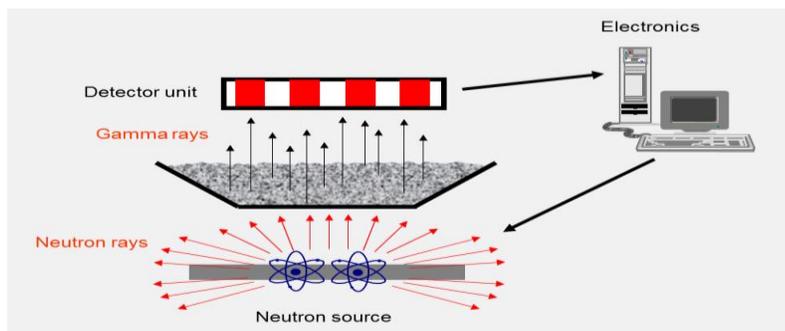
Continuación de la tabla II.

Manganeso (Mn)	Ferrita dicálcica (C <sub>2</sub> F)
Potasio (K)	Aluminato tricálcico (C <sub>3</sub> A)
Sodio (Na)	Aluminoferrito tetracálcico (C <sub>4</sub> AF)
Azufre (S)	Humedad
Cloro (Cl)	Índice y factor de combustibilidad
Titanio (Ti)	Pérdida por ignición

Fuente: CB-GN *CrossBelt Analyzer Operation & Maintenance Manual*- p. 2-1

El equipo CB-GN, también mide el flujo de neutrones emitido por el Cf<sub>252</sub>, que es fuertemente atenuado por el hidrógeno en el material sobre la cinta transportadora. Para una carga dada en la faja el contenido de hidrógeno puede ser calculado como una función del flujo de neutrones. Para los materiales en los que todo el hidrógeno se encuentra en la forma de H<sub>2</sub>O, la humedad se puede calcular a partir del contenido de hidrógeno. En la figura 1 se describe el principio de análisis del equipo:

Figura 1. **Principio de análisis equipo CB-GN (PGNAA)**



Fuente: CB-GN *CrossBelt Analyzer Operation & Maintenance Manual* p. 2-2

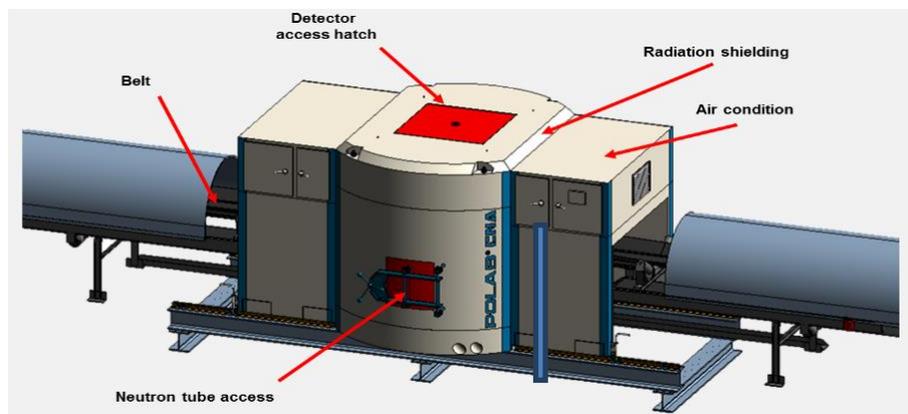
Se observa en la figura 1 el proceso inicia en Neutron source, que son las fuentes de neutrones de  $Cf_{252}$  encargadas de emitir neutrones (Neutron rays), luego se puede ver cómo estos neutrones atraviesan la capa de material de interés y a través de la técnica análisis gamma por activación de neutrones emiten rayos gamma (*Gamma rays*) que son medidos en un detector especializado (*Detector unit*) y finalmente los valores son interpretados en un dispositivo electrónico (*Electronics*).

#### 2.2.2.2. Componentes del equipo CB-GN (PGNAA)

El equipo CB-GN consta básicamente de las partes que se muestran en la figura 2.

- Faja transportadora (*Belt*).
- Acceso al tubo de neutrones, ubicación de fuentes  $Cf_{252}$  (*Neutron tube Access*).
- Protección contra la radiación (*Radiation Shielding*).
- Acceso a detector (*Detector Access hatch*).

Figura 2. Componentes del equipo CB-GN (PGNAA)



Fuente: CB-GN *CrossBelt Analyzer Operation & Maintenance Manual* p. 2-3

### **2.3. Fundamento teórico de la fluorescencia de rayos X**

El fundamento de la fluorescencia de rayos-X radica en la existencia de un sistema atómico con distintos niveles de energía y las posibles transiciones electrónicas entre ellos. La base de la técnica analítica de la fluorescencia de rayos-X por dispersión en longitud de onda (WDFRX) es la medida de la energía de la radiación emitida en estas transiciones energéticas y es conocida como fluorescencia de rayos-X.

El fenómeno de fluorescencia de rayos-X se puede describir en dos etapas:

- Excitación
- Emisión

#### **2.3.1. Excitación**

Si se considera un sistema en su estado fundamental, es decir de menor energía, al aplicarse una energía de una magnitud suficiente, esta puede ser absorbida por el sistema, pasando este a un estado de mayor energía o estado excitado debido a la salida de electrones del átomo. A la excitación producida por rayos X que provienen del tubo de rayos-X, se le llama radiación primaria o fotones de rayos-X primarios.

#### **2.3.2. Emisión**

Los estados excitados son inestables, y el átomo tiende a volver a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones desde los niveles más externos hacia los niveles más internos, para ocupar los huecos

producidos. Este proceso produce desprendimiento de energía en forma de radiación de rayos X secundaria llamada fluorescencia de rayos X.

### **2.3.3. Analizador por fluorescencia de rayos X (FRX)**

El equipo utilizado en la industria cementera que sirve de referencia para la calibración del equipo emisor de rayos gamma es un equipo de fluorescencia de rayos X.

#### **2.3.3.1. Principio de análisis en equipo FRX**

El análisis de rayos X espectroquímico se basa en el hecho de que los elementos químicos emiten radiaciones características cuando se someten a una excitación apropiada. La emisión de la característica de espectros de línea puede ser inducida, ya sea por el impacto de la radiación de alta energía a partir de un tubo de rayos X o de una fuente radiactiva adecuada. En general, la excitación directa de electrones se utiliza en las técnicas de microsonda de electrones, mientras que las fuentes de radioisótopos y generadores de protones se asocian comúnmente con la dispersión de energía.

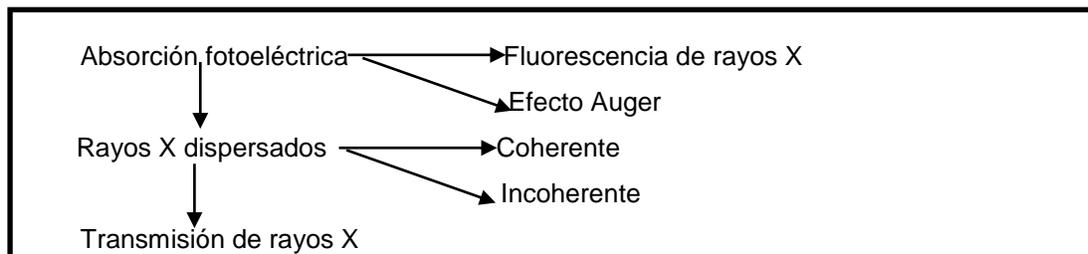
Emisión de rayos X: en el experimento de FRX se exponen los átomos a los rayos X (llamada primaria rayos X) , mientras que en un experimento de emisión óptica se podría usar una descarga eléctrica o una fuente de plasma de alta temperatura para proporcionar cierta cantidad de energía.

El átomo, entonces absorbe parte o la totalidad de esta energía y esto ayuda a desplazar los electrones. El desplazamiento de electrones puede ocurrir dentro del átomo, es decir, el electrón pasa a un estado de energía más alto dentro del mismo átomo mediante la absorción de la energía incidente, en

cuyo caso se obtiene un átomo excitado. El electrón, también puede dejar el átomo en cuyo caso se obtiene un átomo ionizado (un ion positivo), ya que habrá exceso de carga positiva en el núcleo. En una situación general, tanto los átomos excitados y los iones pueden estar presentes juntos.

En este caso, cuando los rayos primarios del tubo de rayos X interactúan con la muestra se dan los fenómenos que se describen en la figura 3:

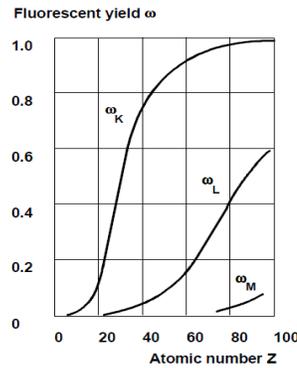
Figura 3. **Interacción de rayos X con la muestra en un equipo FRX**



Fuente: ARL 9800 *Series User Manual*- p. 3-3.

- Absorción fotoeléctrica: en la figura 4 se muestra el rendimiento de fluorescencia como una función del número atómico. Las líneas K son más probables que las líneas L que explica la diferencia en el rendimiento para la K y las transiciones de tipo L. En términos prácticos, espectrometría de rayos X, se utiliza la línea K para medir elementos con baja por su número atómico medio, mientras se cambian a medir las líneas L para los elementos pesados , o incluso a las líneas M.

Figura 4. Rendimiento de fluorescencia en función al número atómico



Fuente: ARL 9800 Series User Manual- p. 3-3.

- Dispersión de rayos X: la dispersión primaria de rayos X por los resultados de la muestra se da en dos procesos: la dispersión coherente (sin pérdida de energía) y dispersión de incoherente (con un poco de pérdida de energía).
- Transmisión: la transmisión es la contraparte de la absorción. La transmisión o absorción de los rayos X en la materia puede ser descrita por una relación exponencial. La intensidad de los rayos X (de la energía E o longitud de onda  $\lambda$ ) incidente en una muestra de espesor t (en cm) está dada por:

$$I = I_0 e^{-\mu \rho t}$$

(Ecuación No. 8)

El coeficiente de atenuación de masa se refiere aquí a una longitud de onda particular, en un absorbedor dado, y es, de hecho, la suma de dos coeficientes  $\tau$  y  $\sigma$ , donde  $\tau$  es el coeficiente de absorción fotoeléctrica de masas y  $\sigma$  la masa coeficiente de dispersión:

$$\mu_{total} = \tau_{photo} + (\sigma_{coherent} + \sigma_{incoherent})$$

(Ecuación No. 9).

### 2.3.3.2. Componentes del equipo FRX

- Instrumentación: en fluorescencia de rayos X que, básicamente, se distinguen dos tipos de instrumentos: la dispersión de longitud de onda (WDX) y el espectrómetro de energía dispersiva (EDX). Tanto WDX y EDX emplean una fuente de rayos X para excitar la muestra. Estos se diferencian esencialmente en la forma se detectan los espectros de rayos X emitidos por la muestra.

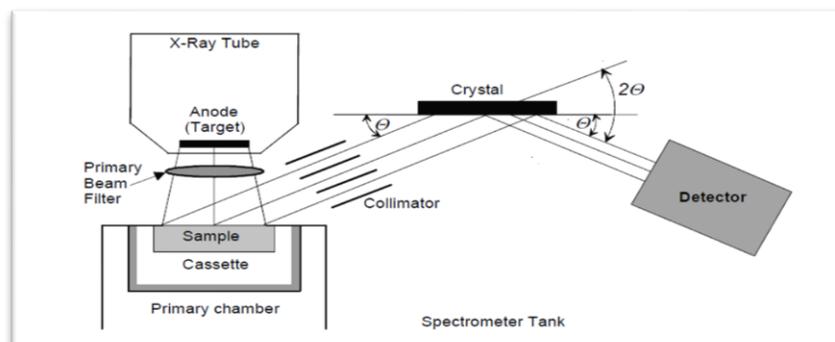
En WDX, el espectro de fluorescencia se dispersa en longitudes de onda discretas utilizando un dispositivo de dispersión (por ejemplo, un cristal) que se detecta después usando un contador proporcional de gas o de centelleo. En EDX, se mide todo el espectro de fluorescencia utilizando directamente un detector en estado sólido, tal como Si (Li) o HPGe que luego es procesados utilizando un analizador multicanal para obtener la información en una escala de energía. La energía y la longitud de onda de un fotón se relacionan de la siguiente manera:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = 12,4/\lambda$$

(Ecuación No. 10).

Los principales componentes de un espectrómetro WDX se puede ver en la figura 5. Estos son: tubo de rayos X, primaria colimadores, cristales, colimadores y detectores secundarios. Otros componentes: filtros de haz primario, máscara de aberturas y filtros de atenuación.

Figura 5. Componentes del equipo FRX



Fuente: ARL 9800 Series User Manual- p. 3-10.

Tabla III Partes del analizador de fluorescencia de rayos X

Partes del Analizador	
Inglés	Español
X Ray tube	Tubo de rayos X
Primary beam filter	Manga de filtro primario
Anode (target)	Ánodo (Objetivo)
Sample	Muestra
Casstle	Cámara de protección
Primary chamber	Cámara primaria
Collimator	Colimador
Crystal	Cristal
Spectrometer tank	Tanque espectrómetro
Detector	Detector

Fuente: ARL 9800 Series User Manual- p. 3-10.

### 2.3.3.3. Preparación de las muestras a analizar en FRX

La espectrometría de rayos X es esencialmente un método comparativo de análisis, es fundamental que todas las normas y muestras desconocidas se presenten al espectrómetro de una manera reproducible e idéntica. Cualquier

método de preparación de la muestra debe dar muestras que son reproducibles y que, durante un cierto intervalo de calibración, tienen propiedades físicas similares como coeficiente de absorción de masa, densidad y tamaño de partícula. Además, el método de preparación de la muestra debe ser rápido y barato y no debe introducir adicional sistemática significativa errores, por ejemplo, la introducción de elementos traza de contaminantes en un diluyente.

Una muestra preparada adecuadamente debe:

- Ser representativa del material.
- Ser homogénea.
- Cuando sea posible, ser lo suficientemente gruesa como para satisfacer las necesidades de una muestra infinitamente gruesa.

En la tabla IV se muestran los métodos de preparación para el material de interés.

Tabla IV. **Métodos de preparación de las muestras a analizar**

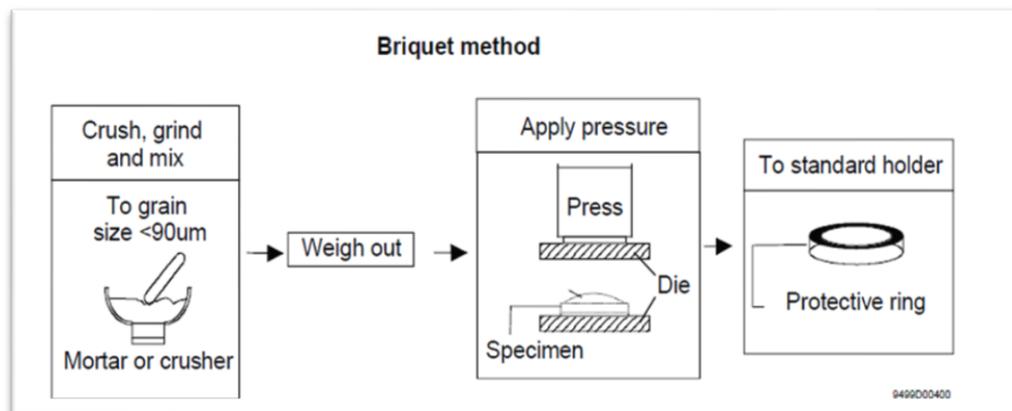
Tipo	Soporte de la muestra	Preparación		Muestra	Propósito
Polvo	Metales	Molienda	Pulverizado	Soporte de la muestra sólida	Ecuilización de la densidad y suavidad de la superficie
	Productos químicos				
	Polímeros				
	Plantas	Molienda	Fusión		Eliminación de la diferencia mineralógica y granulométrica
	Cerámica				
	Mineral				
	Suelo				
	Sedimento				
Óxido					

Fuente: ARL 9800 Series User Manual- p. 3-10.

### 2.3.3.3.1. Método de pastilla prensada

Cuando los polvos no se ven afectados por las limitaciones de tamaño de partícula, el método más rápido y más simple de preparación es presionar directamente en briquetas (o gránulos) de densidad constante, con o sin el uso adicional de un aglutinante. En general, siempre que las partículas de polvo son menores a 50 micras de diámetro de la muestra que se va a peletizar en alrededor de 10-30 toneladas. Cuando las propiedades de auto - unión del polvo son pobres, la presión puede tener que ser empleado o en casos extremos se agregará una carpeta antes de la granulación. Si es necesario, añadir un aglutinante la elección del agente de unión se debe hacer con cuidado. Además de tener buenas propiedades de auto unión el aglutinante debe estar libre de elementos contaminantes importantes y deben tener una baja absorción. También debe ser estable bajo condiciones de vacío y de irradiación. Del gran número de agentes de unión que se han empleado con éxito, probablemente los más útiles son cera y metilcelulosa.

Figura 6. Método de pastilla prensada



Fuente: ARL 9800 Series User Manual p. 5-4.

### **2.3.3.3.2. Método de fusión**

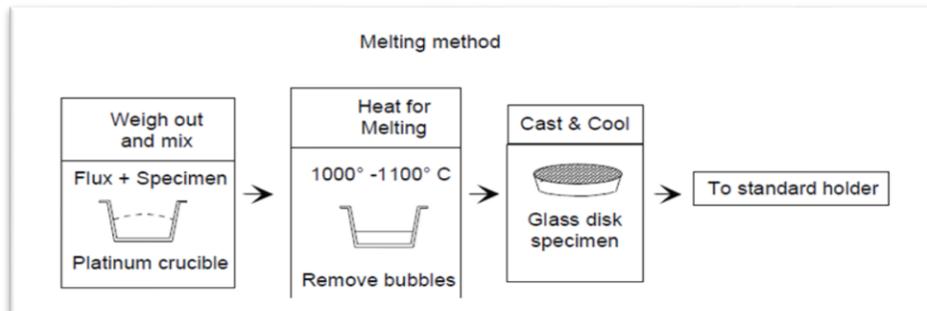
La mejor manera de eliminar completamente tanto el tamaño de grano y los efectos mineralógicos es utilizar la técnica de fusión basado en el método del Dr. F. Claisse. La disolución o descomposición de una porción de la muestra por un flujo se obtiene a temperatura elevada y produce un vidrio homogéneo. Esto elimina tamaño de partícula y efectos mineralógicos por completo. La técnica de fusión también, tiene ventajas adicionales:

- Posibilidad de dilución alta o baja espécimen con el fin de disminuir los efectos de matriz.
- Posibilidad de añadir compuestos, tales como: amortiguadores pesados o normas internas para reducir o compensar para efectos de matriz.
- Posibilidad de preparar las normas de composición deseada.

En esencia, el procedimiento de fusión consiste en calentar una mezcla de la muestra y el flujo a alta temperatura (800 ° - 1,200 °C), de manera que el flujo se funde y se disuelve la muestra. La composición global y las condiciones de enfriamiento debe ser tal que el producto final después del enfriamiento es un vidrio de la fase uno.

El calentamiento de la mezcla de la muestra de flujo se realiza, por lo general, en crisoles de aleación de platino, pero grafito, también puede ser utilizado cuando las condiciones lo permitan. Los fundentes utilizados con más frecuencia son boratos, a saber, tetraborato de litio y metaborato de litio o tetraborato de sodio. Tetraborato de litio es ampliamente utilizado, ya que puede responder a la mayoría de los casos. En algunos casos, las mezclas de estos flujos son más eficaces.

Figura 7. **Método de fusión**



Fuente: ARL 9800 Series User Manual p. 5-5.

## 2.4. **Calibración**

La calibración se define como el conjunto de operaciones que establecen, en unas condiciones especificadas, la relación que existe entre los valores indicados por un instrumento o sistema de medida, o los valores representados por una medida materializada y los correspondientes valores conocidos de una magnitud de medida (Calibración de equipos de medida. Instituto de Estudios Avanzados de Madrid – 2000).

### 2.4.1. **Resultados del proceso de calibración**

Mediante el proceso de calibración se pueden obtener los siguientes resultados:

- Estimación de los errores de indicación del instrumento de medida.
- Determinación de otras propiedades metrológicas, como incertidumbre o diferentes valores de precisión.
- El resultado de una calibración debe ser recogido en un documento denominado informe de calibración.

- El resultado de una calibración puede ser expresado en mediante un factor de calibración o de un conjunto de factores que pueden tomar la forma de una curva de calibración.

La importancia de la calibración reside en mostrar una fotografía instantánea de la situación del equipo o instrumento de medida, a partir de la cual se pueden efectuar las correcciones necesarias para asegurar su correcto funcionamiento.

#### **2.4.2. Información obtenida en la calibración**

Como consecuencia del proceso de calibración, se obtiene información sobre la capacidad de medida del equipo y se garantiza la comparabilidad mediante:

- Valor de la relación entre el valor del equipo y el valor proporcionado por el patrón.
- Corrección: la relación que nos indica uno o varios valores numéricos que se tienen que utilizar para obtener los valores verdaderos la medida.
- Incertidumbre: el valor numérico de la corrección o la función respuesta obtenida, tendrá una incertidumbre asociada debida al método utilizado, y al patrón y equipos utilizados. Esta incertidumbre, que se propaga a todos los resultados obtenidos, puede calcularse utilizando la información generada en el proceso de calibración.

#### **2.4.3. Calibración estática variando peso en la banda**

La industria cementera al equipo emisor de rayos gamma (CB-GN PGNAA) realiza periódicamente una calibración estática; esta consiste en

colocar bloques de cantidad definida y concentración variable de cada uno de los óxidos a determinar y verificar sus valores a través del tiempo. Valores que son comparados con documentación proporcionada por el fabricante; el objetivo fue simular esta calibración, pero dando movimiento a las lecturas de material, esto se hizo cambiando las variables de flujo de material y altura de cama de material analizada.

#### **2.4.4. Calibración estática realizada actualmente**

Los bloques o normas de referencia se ejecutan para la compensación del cinturón inicial, verificaciones de rendimiento en pruebas, después de la reposición de origen o cambios de la banda transportadora, así como para la verificación de la calibración periódica.

Las normas de referencia se suministran con los valores estandarizados para los principales óxidos, determinados en la fábrica del equipo CB-GN PGNAA los cuales se comparan con análisis posteriores.

Es importante almacenar los patrones de referencia en un entorno protegido y con sombra cerca del dispositivo mecánico que se utiliza para la carga y descarga de ellos en el equipo, no se deben almacenar en el extremo y no deben apilarse más de tres.

##### **2.4.4.1. Procedimiento de calibración estática**

- a) Vaciar y detener la cinta transportadora (asegurar que la cinta no pueda iniciar bloqueando la fuente de energía adecuadamente).
- b) Es necesario limpiar los bloques o normas de referencia y verificar el número de pieza a analizar.

- c) Cambiar el control en el equipo para ser trabajado en local, manipulado por el operador.
- d) Fijar las correas que atraviesan las normas de referencia o bloques y anclarlas a la grúa que los moviliza hasta el equipo CB-GN PGNAA; utilizar una regla o metro para verificar que los bloques estén centrados dentro del sistema.
- e) Colocar el equipo en modo calibración y seleccionar el bloque de referencia a analizar.
- f) Después de haber colocado los bloques correctamente, recopilar los datos por 75 minutos.
- g) Repetir los pasos del b al f para cada uno de las normas de referencia de los distintos óxidos a evaluar.
- h) Comparar los valores obtenidos con los valores de referencia proporcionados por el fabricante.
- i) Para la comparación de datos se debe calcular RMSD (diferencia de la raíz media cuadrática) siguiendo la siguiente fórmula.

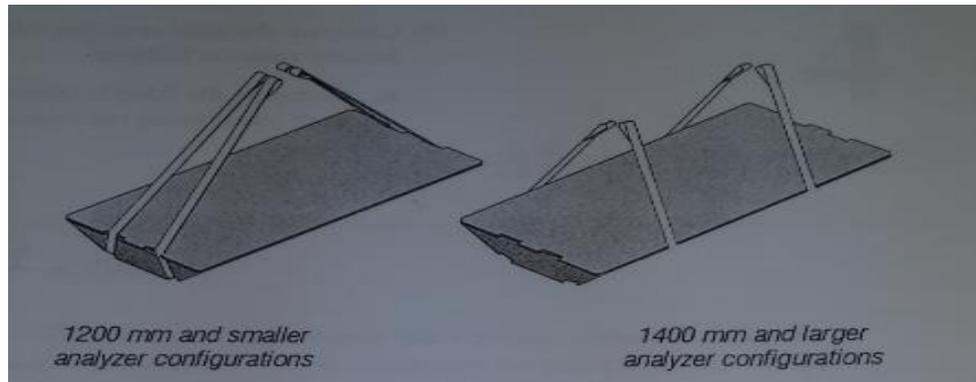
$$RMSD = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2}}{\sqrt{n}}$$

(Ecuación No. 11)

- j) El resultado del RMSD debe ser inferior al proporcionado por el fabricante.

En la figura 8 se muestra la forma de los bloque o normas de referencia utilizados.

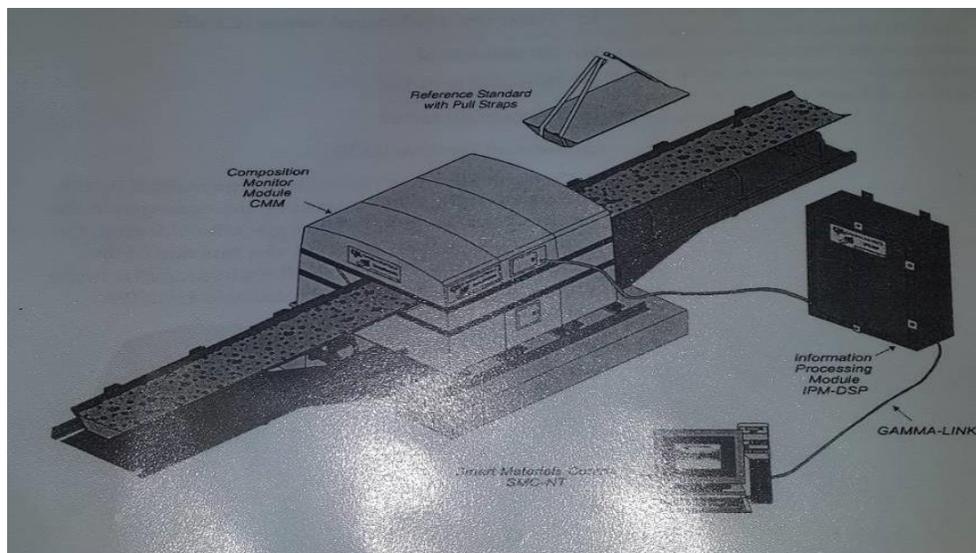
Figura 8. **Bloques de referencia**



Fuente: CB-GN *CrossBelt Analyzer Operation & Maintenance Manual* p. 3-19.

En la figura 9 se muestra cómo los bloques o normas de referencia son colocados en el Equipo CB-GN (PGNAA).

Figura 9. **Colocación de bloques de referencia en equipo CB-GN (PGNAA)**



Fuente: CB-GN *CrossBelt Analyzer Operation & Maintenance Manual*- p. 1-4

## **2.5. Normas ASTM**

Organismo de Normalización fundado en mayo de 1898. American Section of the International Association for Testing Material (ASTM, por sus siglas en inglés). En la página electrónica de la Organización ASTM, se describe que es una de las mayores organizaciones en el mundo que desarrollan normas voluntarias por consenso. ASTM es una organización sin ánimo de lucro, que brinda un foro para el desarrollo y publicación de normas voluntarias por consenso, aplicables a los materiales, productos, sistemas y servicios. Los miembros de ASTM, que representan a productores, usuarios, consumidores, el Gobierno y el mundo académico de más de 100 países, desarrollan documentos técnicos que son la base para la fabricación, gestión y adquisición, y para la elaboración de códigos y regulaciones.

Como se usa en ASTM, una norma es un documento que ha sido desarrollado y establecido dentro de los principios de consenso de la organización, y que cumple los requisitos de los procedimientos y regulaciones de ASTM. Las normas elaboradas por consenso se elaboran con la participación de todas las partes que tienen intereses en el desarrollo o uso de las normas.

### **2.5.1. Norma ASTM D 6543**

Norma que sirve de base para la realización de la calibración dinámica del equipo emisor de rayos gamma: Guía estándar para la evaluación de las mediciones realizadas a minerales por los analizadores en línea (Standar Guide to the Evaluations or Measurements Made by Online Coal Analyzers).

La técnica de regresión lineal por mínimos cuadrados se utiliza, normalmente para conexión de la línea recta en la calibración de campo de los analizadores de minerales. En el supuesto del uso ordinario de mínimos cuadrados que la variable independiente no está sujeta a error, cuando en realidad tanto las independientes y las variables dependientes están sujetos a error, conduce a sesgos de calibración.

También, estimadores Grubbs se utilizan a menudo en las pruebas de precisión de la medición del analizador. La suposición inherente con el uso de la metodología de Grubbs para la estimación de la precisión analizador de que este está calibrado perfectamente puede dar lugar a prueba de aceptación de un analizador que no está midiendo nada.

En este trabajo se implementó un modelo estadístico de estimadores de Grubbs, para descartar datos anómalos en el análisis; se determinó entonces, la calibración y prueba de precisión.

### **2.5.2. Importancia y uso de Norma ASTM D 6543**

- Los analizadores en línea se utilizan para proporcionar datos de calidad en muestras de minerales. Los resultantes se usan como una herramienta de producción o para alguna aplicación contractual. Esta guía proporciona medios para evaluar el sistema y los datos obtenidos.
- El usuario debe familiarizarse con la terminología y el diseño del documento. La sección de diseño de pruebas y recolección de datos proporcionará los medios por los que se reunieron todos los datos del análisis. El diseño de la prueba debe ser considerado cuidadosamente para asegurar cumplimiento de los requisitos del usuario.

- Los procedimientos definidos en esta guía se pueden utilizar para probar la exactitud y la precisión de un analizador en línea, para la aceptación después de su instalación, para comprobar la precisión y exactitud durante el uso rutinario (control de calidad), cuando se realizan cambios en el sistema, la naturaleza del mineral está probando cambios, y determinar los factores matemáticos que se utilizan para la calibración del analizador en línea.

## **2.6. Procedimiento utilizado en la calibración dinámica**

Para la calibración dinámica de un equipo emisor de rayos gamma (PGNAA) *versus* analizador de rayos X, utilizado en la industria de cemento; mediante método establecido en la Norma ASTM D 6543 se sigue el procedimiento que a continuación se describe:

### **2.6.1. Realización de muestras de mezcla prehomogenizada**

Con el apoyo del equipo de materias primas, utilizando caliza y material arcilloso de la cantera y con base en la programación establecida por la industria cementera se realizaron las siete mezclas prehomogenizadas de interés, procesando el material en una trituradora de cuatro mecanismo de impacto; las muestras fueron analizadas por el equipo emisor de rayos gamma, determinando los óxidos de importancia, la información fue documentada adecuadamente.

### **2.6.2. Realización de pruebas a harina cruda proveniente de las mezclas prehomogenizadas**

En el Laboratorio de Control de Calidad de la industria cementera se realizaron las pruebas a las mismas siete mezclas, cuando estas salieron de los

molinos, se preparan las muestras por el método de fusión y con el analizador de fluorescencia de rayos X se determinaron los óxidos de importancia, la información fue documentada adecuadamente.

### **2.6.3. Comparación de los valores obtenidos de óxidos por los dos métodos**

Siguiendo el método propuesto en la Norma ASTM D 6543; teniendo los resultados del equipo de fluorescencia de rayos X certificado con anterioridad, estos son comparadas con los valores obtenidos por el equipo emisor de rayos gamma y es aplicado el método de estimadores de Grubbs para descartar datos atípicos y proceder, entonces a la calibración y ajustes del mismo para el correcto funcionamiento del equipo CB-GN PGNAA.

### **2.7. Procedimiento a utilizar en la simulación de la calibración dinámica con base en la calibración estática**

Para cumplir este objetivo en la investigación se trabajó con el equipo de instrumentación y aplicaciones de la industria cementera, el cambio en la velocidad de movimiento de faja y altura del material fueron modificados desde sensores computarizados, luego los datos obtenidos fueron comparados con los de la calibración estática realizada normalmente, tomando en cuenta la ecuación de raíz media cuadrática que el fabricante propone para determinar el grado de aceptación, además se realizaron las curvas de calibración para cada óxido de importancia.

## **2.8. Documentación con base en el Sistema de Gestión ISO 9001:2008**

Ambas calibraciones realizadas fueron documentas con base en los requerimientos del Sistema de Gestión de Calidad ISO 9001, ya que la industria cementera está certificada bajo esta normativa.

### 3. DISEÑO METODOLÓGICO

#### 3.1. Variables

Para lograr el cumplimiento de los objetivos y como resultado de la revisión bibliográfica, se describen a continuación las variables que influyeron en el procedimiento experimental planteado, así como las variables que fueron sujetas a medición para determinar las variables respuestas de la investigación.

##### 3.1.1. Variables de control

Se describen a continuación todas las variables de control involucradas:

Tabla V. **Determinación de las variables de control**

No.	Variable	Dimensional / fórmula		Factor potencial de diseño	
				Constantes	Variables
<b>Análisis comparativo de datos obtenidos en el equipo emisor de rayos gamma y el equipo emisor rayos X</b>					
1	Muestra de mezcla prehomogenizada a evaluar en equipo de emisor de rayos gamma	Concentración	[ ]	X	
2	Muestra de harina cruda a evaluar en equipo emisor de rayos X	Concentración	[ ]	X	
<b>Mediciones directas en ambos equipos</b>					
1	Determinación relación caliza/esquisto	LSF			X
2	Cantidad de dióxido de silicio	SiO <sub>2</sub>			X

Continuación de la tabla V.

3	Cantidad de trióxido de aluminio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			X
4	Cantidad de trióxido de hierro	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			X
5	Cantidad de óxido de calcio	CaO			X
6	Cantidad de óxido de magnesio	MgO			X
7	Cantidad de óxido de potasio	K <sub>2</sub> O			X
<b>Mediciones indirectas en ambos equipos</b>					
1	Módulo de silicio	MS			X
2	Módulo de aluminio	MA			X
<b>Parámetros para simulación de calibración dinámica en PGNAA</b>					
1	Velocidad de flujo en faja transportadora	toneladas por hora	t/h		X
2	Atura de cama de material	Centímetros	cm		X

Fuente: elaboración propia.

### 3.1.2. Variables independientes

Se describen en la tabla VI todas las variables independientes:

Tabla VI. **Determinación de las variables independientes**

No.	Variable	Dimensional / Fórmula	Factor potencial de diseño		
			Constantes	Variables	
<b>Análisis comparativo de datos obtenidos en el equipo emisor de rayos gamma y el equipo emisor rayos X</b>					
1	Muestra de mezcla prehomogenizada a evaluar en equipo de emisor de rayos gamma	Concentración	[ ]	X	

Continuación de la tabla VI.

2	Muestra de harina cruda a evaluar en equipo emisor de rayos X	Concentración	[ ]	X	
<b>Parámetros para simulación de calibración dinámica en PGNAA</b>					
1	Velocidad de flujo en faja transportadora	toneladas por hora	t/h		X
2	Atura de cama de material	Centímetros	cm		X

Fuente: elaboración propia.

### 3.1.3. Variables dependientes

Se describen a continuación todas las variables independientes involucradas.

Tabla VII. **Determinación de las variables dependientes**

No.	Variable	Dimensional / Fórmula	Factor potencial de diseño		
			Constantes	Variables	
<b>Mediciones directas en ambos equipos</b>					
1	Determinación relación caliza/esquisto	LSF			X
2	Cantidad de dióxido de silicio	SiO <sub>2</sub>			X
3	Cantidad de trióxido de aluminio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			X
4	Cantidad de trióxido de hierro	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			X
5	Cantidad de óxido de calcio	CaO			X
6	Cantidad de óxido de magnesio	MgO			X
7	Cantidad de óxido de potasio	K <sub>2</sub> O			X

Continuación de la tabla VII.

Mediciones Indirectas en ambos equipos					
1	Módulo de silicio	MS			X
2	Módulo de aluminio	MA			X

Fuente: elaboración propia.

### 3.2. Delimitación de campo de estudio

- Campo de estudio: química analítica.
- Área de investigación: análisis cuantitativo.
- Línea de investigación: analizadores industriales.
- Proceso: evaluación e implementación de la calibración estática y dinámica de un equipo emisor de rayos gamma (PGNAA) tomando como patrón un analizador de rayos X.
- Ubicación: Área de Materias Primas y Laboratorio de Control de Calidad, industria cementera, Guatemala.
- Clima: temperaturas que oscilan entre los 22 -30 °C, según época del año.
- Presión: atmosférica 100 kPa.
- Humedad relativa: en el área de cantera alrededor 5,5 % y en el área de laboratorio menor al 2 %.

### **3.3. Recursos humanos disponibles**

- Investigador: María Alejandra Estrada de los Angeles
- Asesor: Ing. Qco. Raúl Antonio Esteban García
- Co-asesor: Lic. Qco. Saúl Loaiza.
- Gerente de Materias Primas: Ing. Qco. Luis Alberto Sologaitoa
- Gerente de Control de Calidad: Lic. Qco. Saúl Loaiza

### **3.4. Recursos materiales disponibles**

- Equipo emisor de rayos gamma (CB-GN PGNAA).
- Equipo de fluorescencia de rayos X (FRX).
- Equipo electrónico para lectura de datos (PC).
- Faja transportadora de material.
- Fundidor que utiliza gas propano para preparar mezclas para equipo de rayos X.
- Crisoles de aleación de metales.
- Disco de vidrio.
- Base de datos QCX
- Reactivos

- Claisse (66,67 % tetraborato de litio ( $\text{Li}_2(\text{B}_4\text{O}_7)$ ), 32,83 % borato de litio ( $\text{LiBO}$ ) y 0,50% bromuro de litio( $\text{LiBr}$ )).

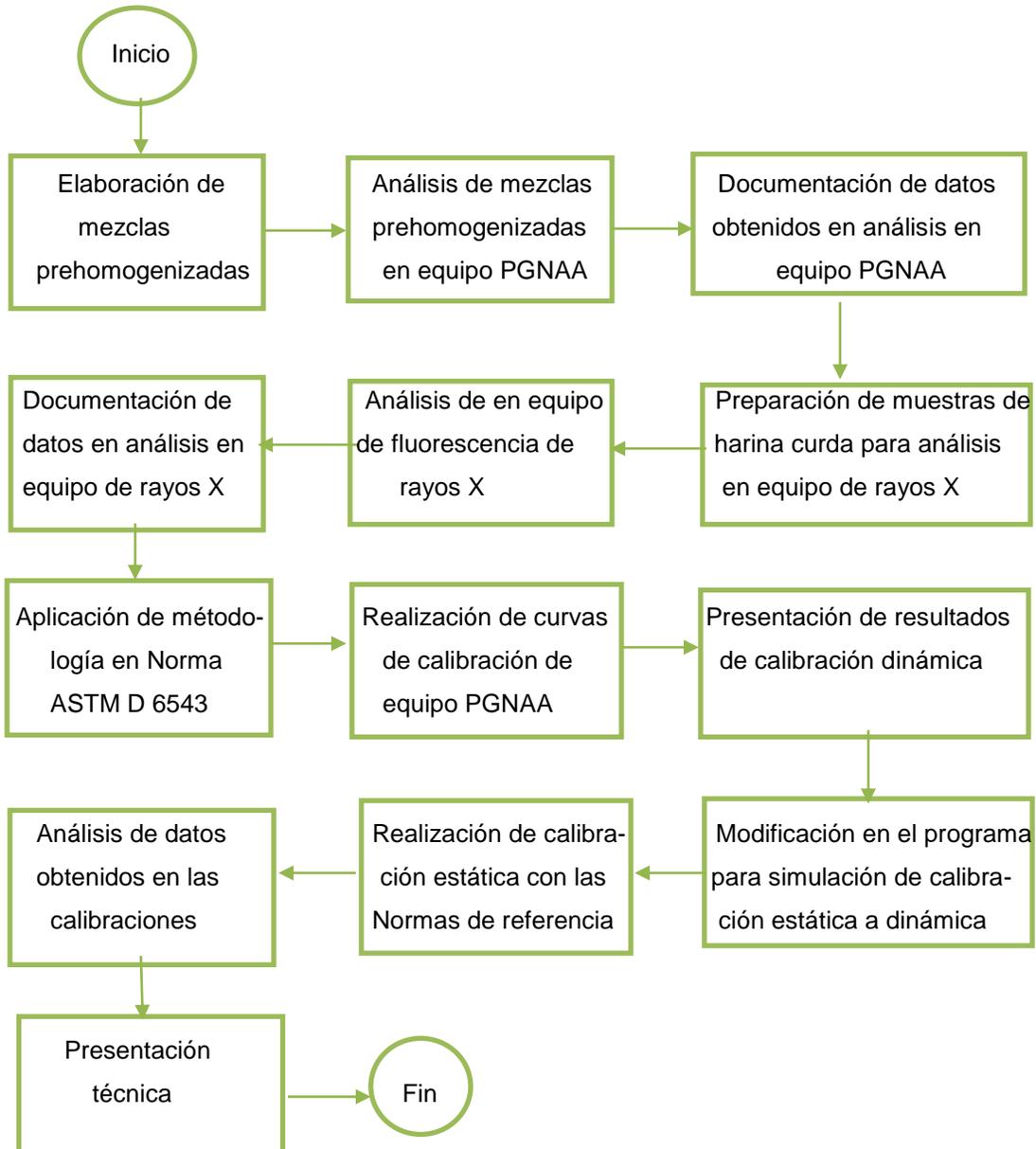
### **3.5. Técnica cuantitativa**

- Se desarrolló una técnica cuantitativa dentro de la investigación, la cual consistió en los siguientes pasos:
- Se realizaron las mezclas de material prehomogenizado con materia prima extraída de las canteras de la industria cementera, las muestras fueron analizadas por el equipo emisor de rayos gamma (CB-GN PGNA).
- Siguiendo el proceso de fabricación de cemento el material entra a molinos para disminuir el tamaño de partícula y al salir de estos se obtiene la mezcla denominada harina cruda a la que se efectuaron las pruebas para la determinación de óxidos en el Laboratorio de Control de Calidad por medio del equipo de fluorescencia de rayos X.
- Se aplicó del método de estimadores de Grubss descrito en la Norma ASTM D 6543, se determinaron las curvas de calibración de cada elemento y se estableció el método de calibración dinámico.

Además, en la investigación se desarrolló una técnica para la simulación dinámica a la calibración estática que actualmente la industria cementera realiza, la técnica consistió en cambiar la velocidad de flujo en la banda transportadora donde se colocan los bloques o normas de referencia de cada óxido; y realizar la comparación por medio de la determinación de las nuevas curvas de calibración.

### 3.5.1. Diagrama de flujo del proceso

Se describe a continuación el diagrama de flujo del proceso:



### 3.6. Recolección y ordenamiento de la información

Para poder evaluar los objetivos del proyecto categoría tesis se tabularon los resultados obtenidos en los procesos involucrados, con el propósito de realizar un estudio estadístico para establecer conclusiones sobre los objetivos planteados de manera preliminar al iniciar el experimento.

### 3.7. Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información

Las siguientes tablas muestran cómo se recolectó la información y fue procesada por el análisis estadístico.

#### 3.7.1. Calibración dinámica

Las tablas VIII, IX y X muestran la recolección, ordenamiento y procesamiento de la información

Tabla VIII. **Análisis de mezcla prehomogenizada por equipo emisor de rayos gamma y equipo de fluorescencia de rayos X**

Óxidos	Datos equipo emisor de rayos gamma (Trituradora)	Datos equipo fluorescencia de rayos X (Molino)
SiO <sub>2</sub>	N <sub>GMM11</sub>	N <sub>FRX11</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N <sub>GMM12</sub>	N <sub>FRX12</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N <sub>GMM13</sub>	N <sub>FRX13</sub>
CaO	N <sub>GMM14</sub>	N <sub>FRX14</sub>
MgO	N <sub>GMM15</sub>	N <sub>FRX15</sub>
K <sub>2</sub> O	N <sub>GMM17</sub>	N <sub>FRX16</sub>
LSF	N <sub>GMMLSF1</sub>	N <sub>FRXLSF1</sub>
MS	N <sub>GMMMS1</sub>	N <sub>FRXMS1</sub>
MA	N <sub>GMMMA1</sub>	N <sub>FRXMA1</sub>

Fuente: elaboración propia.

La tabla VIII fue la utilizada para la recolección de la información en las siete mezclas analizadas para realizar la calibración dinámica; donde  $N_{GMM11}$  representa el valor obtenido en el equipo emisor de rayos gamma de la mezcla 1 y el óxido 1; por su parte  $N_{FRX11}$  representa el valor dado por el equipo de fluorescencia de rayos en X en la mezcla 1 y el óxido 1. La misma connotación es usada para la relación de saturación caliza y arcilla LSF y los módulos MS y MA en cada equipo, estos se describen:

Módulo de silicio (MS)

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

(Ecuación No. 12)

Módulo de aluminio (MA)

$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

(Ecuación No. 13)

Los datos obtenidos del molino y analizado por el equipo de fluorescencia de rayos X son la sumatoria de la mezcla prehomogenizada y la adición de material correctivo; por lo que conociendo el porcentaje agregado de cada uno de estos, se procede a realizar la diferencia para trabajar con los valores de mezcla prehomogenizada únicamente.

Con un balance de masa se obtiene:

Análisis FRX = % material correctivo·(cantidad material correctivo en análisis de FRX) + % mezcla prehomogenizada·(cantidad mezcla prehomogenizada).

Despejando para conocer el valor de mezcla prehomogenizada utilizado se tabulan los datos de la siguiente manera:

Tabla IX. **Determinación de mezcla prehomogenizada conociendo los datos del equipo de fluorescencia y material correctivo**

Óxidos	Datos equipo fluorescencia de rayos X (Molino)	Datos material correctivo agregado	Datos mezcla prehomogenizada en FRX
<b>SiO<sub>2</sub></b>	N <sub>FRX11</sub>	MC <sub>FRX11</sub>	MP <sub>FRX11</sub>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	N <sub>FRX12</sub>	MC <sub>FRX 12</sub>	MP <sub>FRX12</sub>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	N <sub>FRX13</sub>	MC <sub>FRX 13</sub>	MP <sub>FRX13</sub>
<b>CaO</b>	N <sub>FRX14</sub>	MC <sub>FRX 14</sub>	MP <sub>FRX 14</sub>
<b>MgO</b>	N <sub>FRX15</sub>	MC <sub>FRX 15</sub>	MP <sub>FRX15</sub>
<b>K<sub>2</sub>O</b>	N <sub>FRX17</sub>	MC <sub>FRX 17</sub>	MP <sub>FRX 16</sub>
<b>% Material correctivo agregado</b>			
<b>% Mezcla prehomogenizada</b>			

Fuente: elaboración propia

En la tabla IX se tiene que; MC<sub>FRX11</sub> es el material correctivo agregado para la mezcla 1 y el óxido 1 en análisis; por su parte MP<sub>FRX11</sub> que es el dato de interés, ya que representa el valor de la mezcla prehomogenizada del análisis 1 y el óxido 1.

“La pérdida al fuego viene dada por la suma de sustancias que se marchan de la muestra al calentar el cemento a 1 000 °C hasta constancia de peso”, así lo describe Omar Cardozo en su artículo: *Composición química del cemento*; por esta razón el equipo de fluorescencia de rayos X incorpora esta medida en su análisis y es necesario aplicar este factor a los datos obtenidos por el equipo emisor de rayos gamma, siguiendo la siguiente ecuación;

$$N_{GMMPF11} = \frac{N_{GMM 11}}{(100 - pf)} * 100$$

(Ecuación No. 14).

Se observa en esta ecuación que  $N_{GMMPF11}$  representa el valor obtenido por el equipo emisor de rayos gamma menos la relación de pérdida al fuego que este sufre donde precisamente  $pf$  = pérdida al fuego.

La tabla X muestra los datos finales a los que se realizó el análisis estadístico para llevar a cabo la calibración dinámica con base en la Norma ASTM D 6543.

Tabla X. **Datos a evaluar y cambio en equipo de rayos gamma y fluorescencia de rayos X**

Óxidos	Datos mezcla prehomogenizada en FRX	Datos equipo emisor de rayos gamma X (análisis pérdida al fuego)	Delta ( $MP_{FRX} - N_{GMMPF}$ )
<b>SiO<sub>2</sub></b>	$MP_{FRX11}$	$N_{GMMPF11}$	$\Delta_{GMM 11- FRX11}$
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	$MP_{FRX12}$	$N_{GMMPF12}$	$\Delta_{GMM 12- FRX12}$
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	$MP_{FRX13}$	$N_{GMMPF13}$	$\Delta_{GMM 13- FRX13}$
<b>CaO</b>	$MP_{FRX 14}$	$N_{GMMPF14}$	$\Delta_{GMM 14- FRX14}$
<b>MgO</b>	$MP_{FRX15}$	$N_{GMMPF15}$	$\Delta_{GMM 15- FRX15}$
<b>K<sub>2</sub>O</b>	$MP_{FRX 17}$	$N_{GMMPF17}$	$\Delta_{GMM 16- FRX16}$
<b>LSF</b>	$N_{FRXLSF1}$	$N_{GMMLSF1}$	$\Delta_{GMMLSF1- FRXLSF1}$
<b>MS</b>	$N_{FRXMS1}$	$N_{GMMMS1}$	$\Delta_{GMMMS1- FRXMS1}$
<b>MA</b>	$N_{FRXMA1}$	$N_{GMMMA1}$	$\Delta_{GMMMA1- FRXMA1}$

Fuente: elaboración propia.

Se calcula el cambio o diferencia (delta) para la comparación de los equipos como  $\Delta_{(GMM - FRX)}$ .

### 3.7.2. Calibración estática simulando calibración dinámica

La calibración estática se realiza con los bloques de referencia dados por el proveedor, la recolección de la información a analizar se muestra en la tabla XI.

Tabla XI. **Análisis de mezcla prehomogenizada por equipo emisor de rayos gamma y equipo de fluorescencia de rayos X en calibración estática**

Óxidos	Datos equipo emisor de rayos gamma (referencia)	Datos equipo emisor de rayos gamma (bloque a analizar)
<b>SiO<sub>2</sub></b>	O <sub>R1</sub>	O <sub>A1</sub>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	O <sub>R2</sub>	O <sub>A2</sub>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	O <sub>R3</sub>	O <sub>A3</sub>
<b>CaO</b>	O <sub>R4</sub>	O <sub>A4</sub>
<b>MgO</b>	O <sub>R5</sub>	O <sub>A5</sub>
<b>K<sub>2</sub>O</b>	O <sub>R7</sub>	O <sub>A6</sub>
<b>LSF</b>	O <sub>RLSF</sub>	O <sub>ALSF</sub>
<b>MS</b>	O <sub>RMS</sub>	O <sub>AMS</sub>
<b>MA</b>	O <sub>RMA</sub>	O <sub>AMA</sub>

Fuente: elaboración propia.

Se tiene que O<sub>R1</sub> representa el valor del óxido dado por el proveedor en la hoja de referencia y O<sub>A1</sub> el valor obtenido por el equipo emisor de rayos gamma del bloque de referencia analizado.

### **3.8. Análisis estadístico**

Se realizó un análisis de datos cuantitativos que surgen del estudio de una muestra poblacional, en el cual se requiere analizar el efecto en conjunto de las variables involucradas para verificar si existe una interacción significativa o no al momento de determinar la calibración dinámica propuesta en Normativa ASTM D 6543 para el equipo CB-GN PGNAA.

#### **3.8.1. Elección del diseño experimental**

Se muestran a continuación los pasos que se siguieron para el desarrollo experimental de la información:

##### **3.8.1.1. Calibración dinámica**

Se evaluó e implementó la calibración dinámica para un equipo emisor de rayos gamma considerando para ello un diseño de tratamiento de dos factores: valores de óxidos obtenidos por el equipo emisor de rayos gamma (factor T) y valores de óxidos obtenidos por el equipo de fluorescencia de rayos X (factor t). Para cada factor se consideraron a y b niveles respectivamente.

Para el presente tratamiento  $a = 4$ ,  $b = 2$ , obteniéndose 7 pruebas en total, ejecutadas al azar. Se analizaron entonces, siete mezclas pre homogenizadas propuestas por el método de la Normativa ASTM D 6543 para cada óxido de interés, como se muestra en la tabla IX, analizado el valor de cada óxido, relación LSF y módulos de aluminio y silicio siete veces en total.

### 3.8.1.2. Diseño de rechazo de datos

Un valor atípico es una observación con un valor que no parece corresponderse con el resto de los valores en el grupo de datos. Los valores atípicos, también suelen llamarse valores aberrantes o inconsistentes.

Para el rechazo de datos atípicos, se utilizó la prueba de Grubbs, esta utiliza una estadística de prueba, T, que es la diferencia absoluta entre el valor atípico,  $X_0$ , y el promedio de la muestra  $\bar{X}$  dividida por la desviación estándar de la muestra, s.

$$T = \frac{|X_0 - \bar{X}|}{s}$$

(Ecuación No. 15)

Donde:

T = diferencia absoluta

$X_0$  = valor atípico

$\bar{X}$  = promedio de la muestra

S = desviación estándar de la muestra

A partir de esta prueba de Grubbs se necesita, entonces encontrar el promedio de la muestra y la desviación estándar.

- Promedio de datos

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

(Ecuación No. 16)

Donde:

$\bar{X}$  = promedio de datos

$X_i$  = valor i (cada valor obtenido)

n = número de datos

## Desviación estándar

La desviación estándar (S) permitió cuantificar la dispersión de los valores para una misma medición respecto al valor promedio, lo cual representa el error aleatorio causado por diversos factores:

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

(Ecuación No. 17)

Donde:

S= desviación estándar

$\bar{X}$  = promedio de datos

$X_i$  = valor i (cada valor obtenido)

n = número de datos

Cuando se escoge el nivel de significación 0,05 (o 5 %), se tiene un 95 % de confianza de que se ha adoptado la decisión correcta y una probabilidad 0,05 de ser falsa.

Los datos obtenidos con la estimación de Grubbs fueron comparadas con la tabla mostrada en la sección de anexos, para la cantidad de muestras y el nivel de confianza; si el dato es mayor al observado en tabla, el dato sospecho se eliminó del conjunto de datos.

### **3.8.1.3. Realización de curvas de calibración**

Luego de haber descartado datos atípicos en los resultados obtenidos de las siete mezclas prehomogenizadas, se realizaron las curvas de calibración con los datos obtenidos por el equipo de fluorescencia de rayos X; se hicieron de esta manera para la determinación de la calibración dinámica y para la

simulación de la calibración dinámica los valores de las mezclas fueron comparados con los datos proporcionados por el fabricante para cada óxido; además se determinó el modelo matemático para cada curva, utilizando la graficación de datos en el paquete Microsoft Excel 2010.

#### **3.8.1.4. Determinación de rangos de validez para cada óxido**

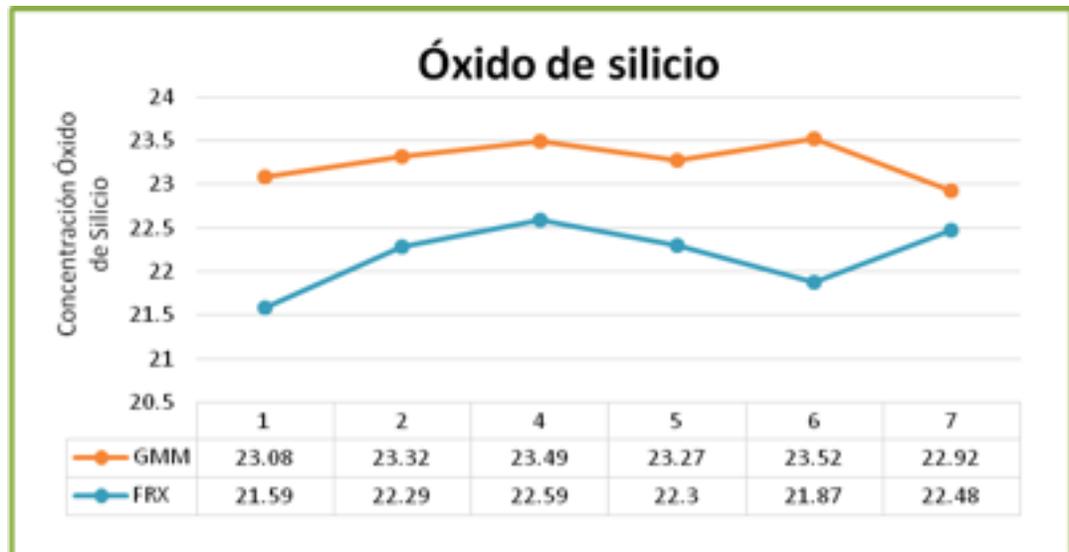
En el programa de Microsoft Excel 2010 se aplicó para cada grupo de datos de todos los óxidos y módulos la prueba t asumiendo varianzas iguales, y con la diferencia de las medias obtenidas se encontró en la tabla de precisión de límites de validación adjunta en los anexos, el rango permitido para cada diferencia.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. Análisis comparativo de datos en equipo emisor de rayos gamma y fluorescencia de rayos X

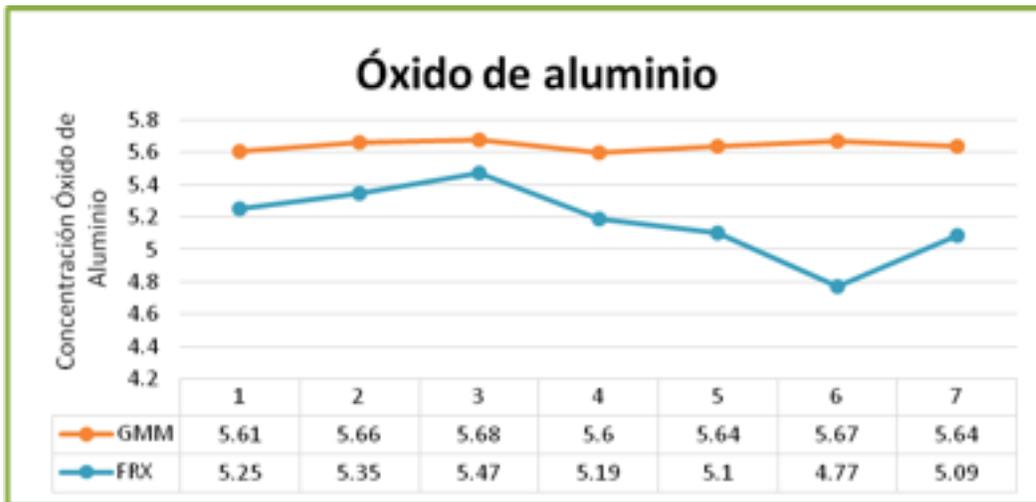
Se muestran a continuación las figuras que describen el análisis comparativo entre ambos analizadores:

Figura 10. Comparación datos de óxido de silicio en ambos equipos



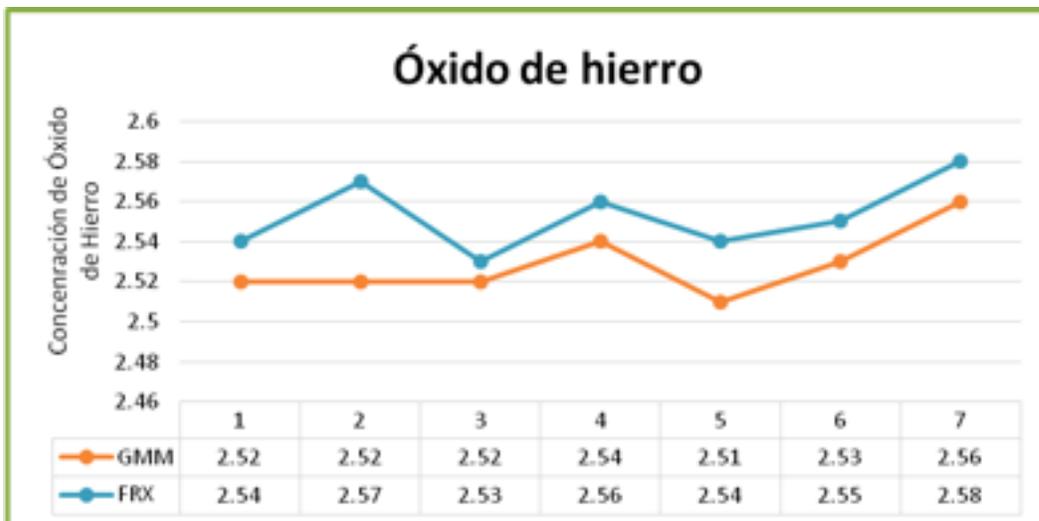
Fuente: elaboración propia.

Figura 11. Comparación datos de óxido de aluminio en ambos equipos



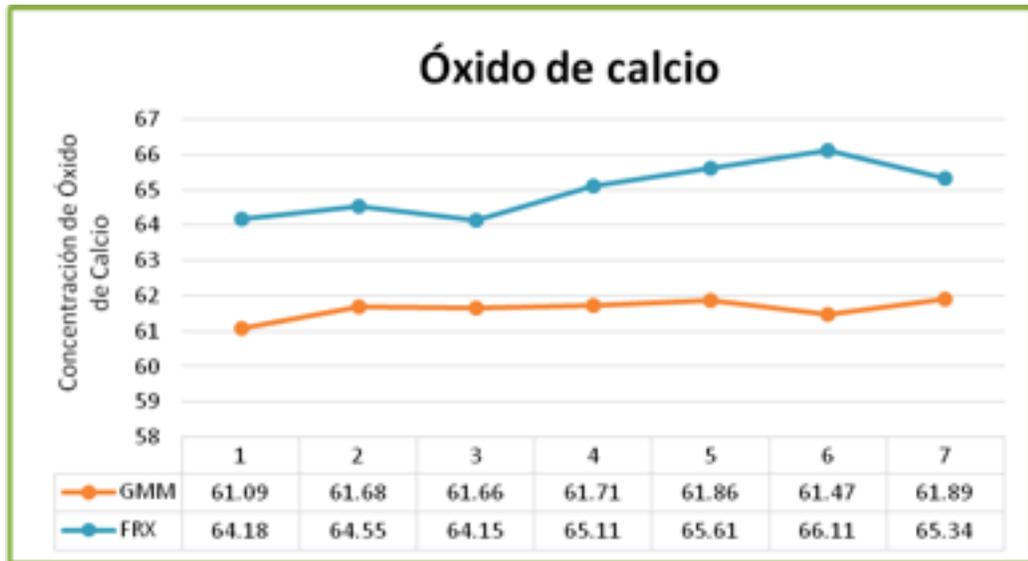
Fuente: elaboración propia.

Figura 12. Comparación datos de óxido de hierro en ambos equipos



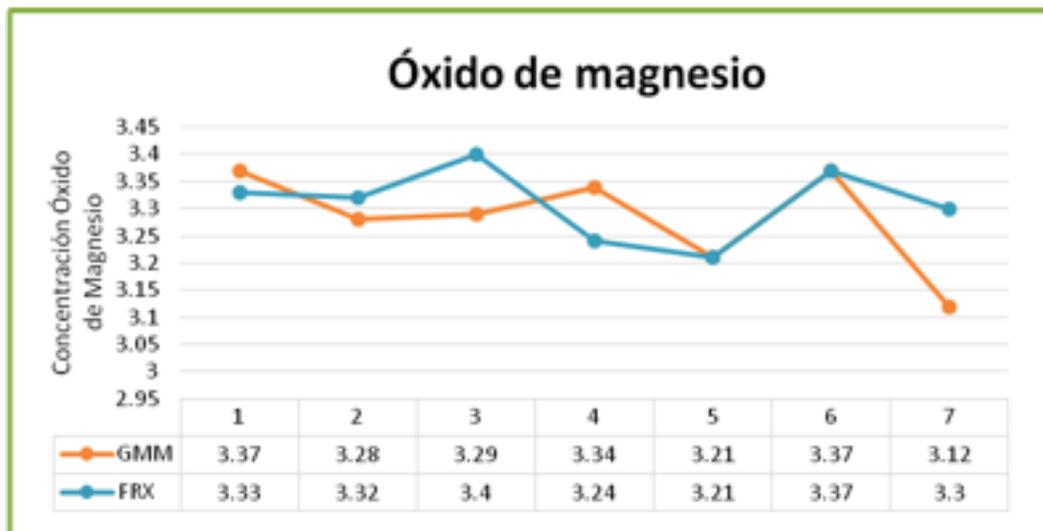
Fuente: elaboración propia.

Figura 13. Comparación datos de óxido de calcio en ambos equipos



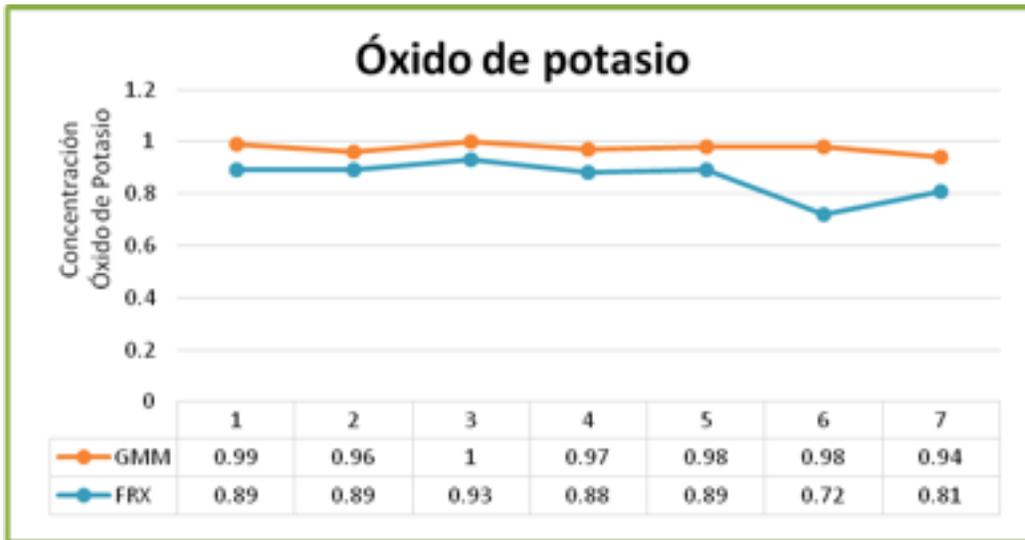
Fuente: elaboración propia.

Figura 14. Comparación datos de óxido de magnesio en ambos equipos



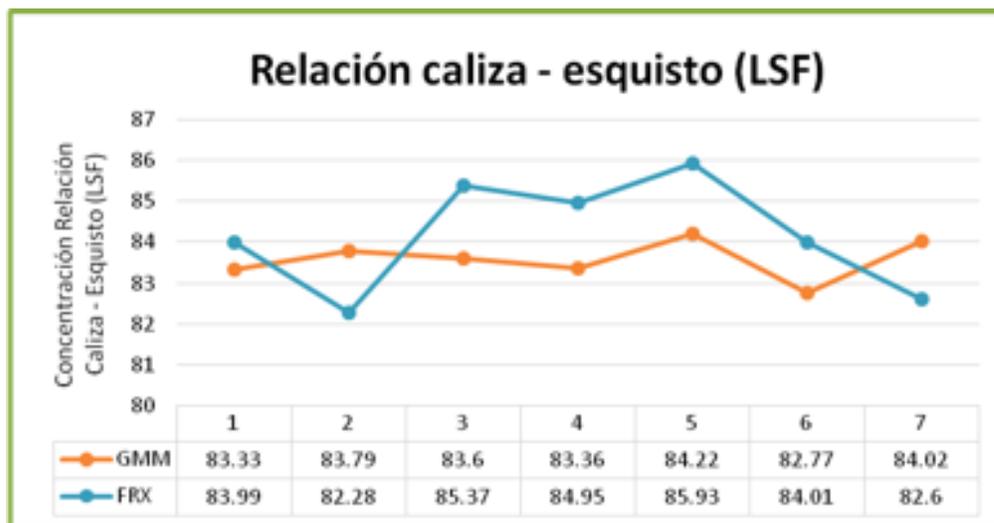
Fuente: elaboración propia.

Figura 15. **Comparación datos de óxido de potasio en ambos equipos**



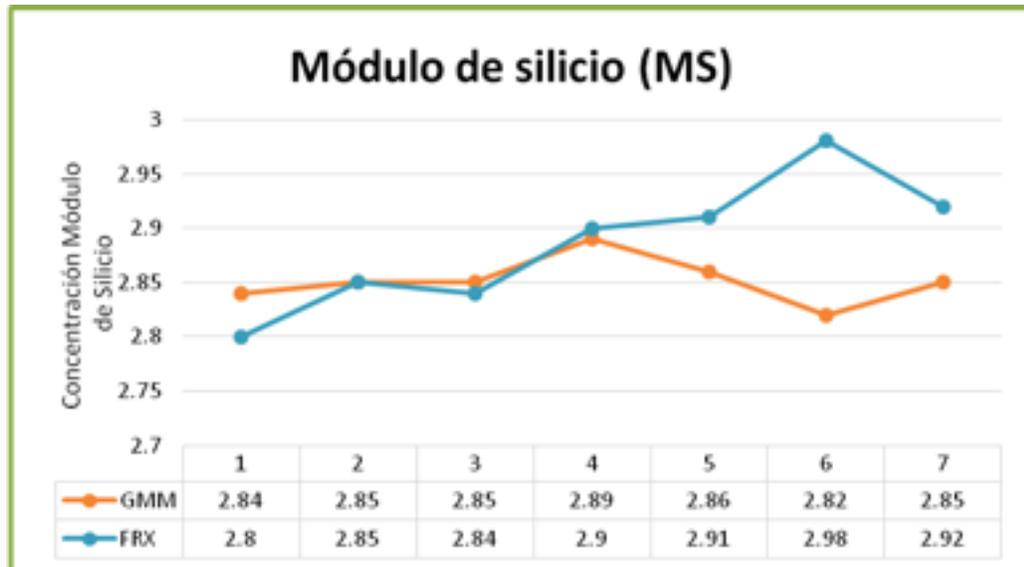
Fuente: elaboración propia.

Figura 16. **Comparación datos de relación caliza – esquisto (LSF) en ambos equipos**



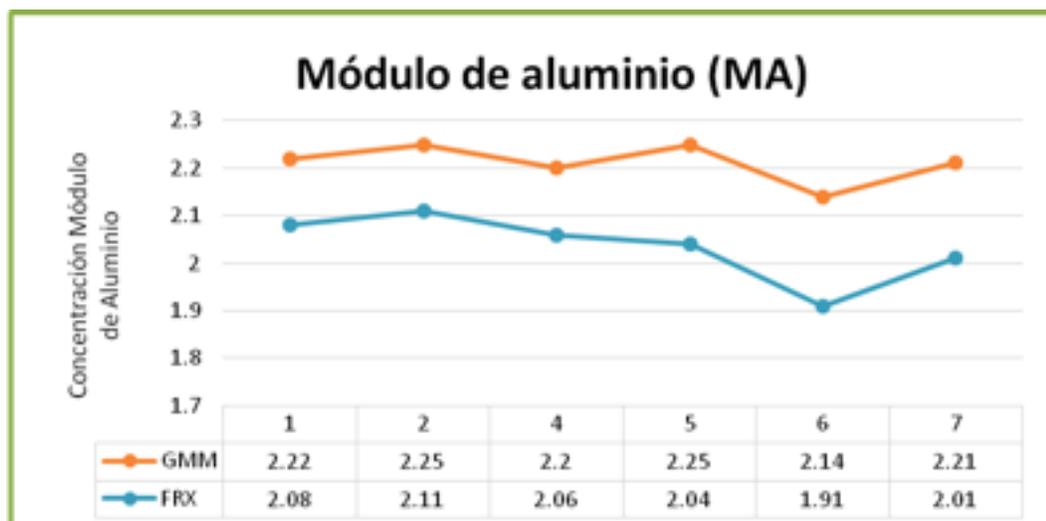
Fuente: elaboración propia.

Figura 17. Comparación datos módulo de silicio (MS) en ambos equipos



Fuente: elaboración propia.

Figura 18. Comparación datos módulo de aluminio (MA) en ambos equipos



Fuente: elaboración propia.

## 4.2. Determinación margen de error en equipo emisor de rayos gamma versus equipo de fluorescencia de rayos X

En la tabla XII se muestra el rango de error permitido para cada óxido, el cual depende de la diferencia encontrada entre analizadores.

Tabla XII. Rango de validez de datos en analizador de rayos gamma versus analizador de fluorescencia de rayos X

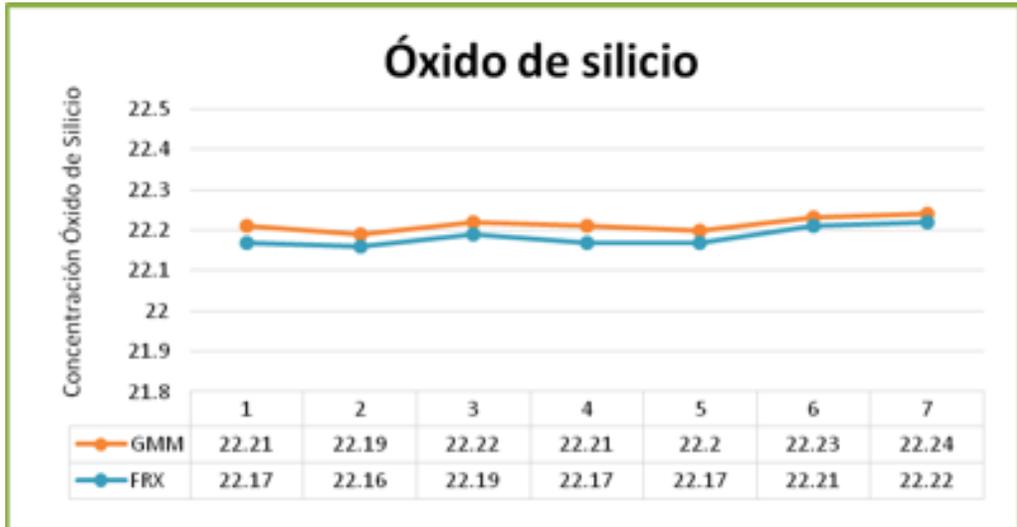
Óxido /Módulo	Fórmula	Diferencia entre equipos	Rango permitido
Óxido de silicio	SiO <sub>2</sub>	1,03	<b>0,20</b>
Óxido de aluminio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,47	<b>0,05</b>
Óxido de hierro	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,025	<b>0,05</b>
Óxido de calcio	CaO	3,38	<b>0,20</b>
Óxido de magnesio	MgO	0,08	<b>0,05</b>
Óxido de potasio	K <sub>2</sub> O	0,12	<b>0,05</b>
Relación caliza – esquistos	LSF	1,41	<b>0,20</b>
Módulo de silicio	MS	0,02	<b>0,05</b>
Módulo de aluminio	MA	0,19	<b>0,05</b>

Fuente: *Accuracy limits for validation*. Datos calculados y rango permitido.

### 4.2.1. Verificación de la calibración dinámica

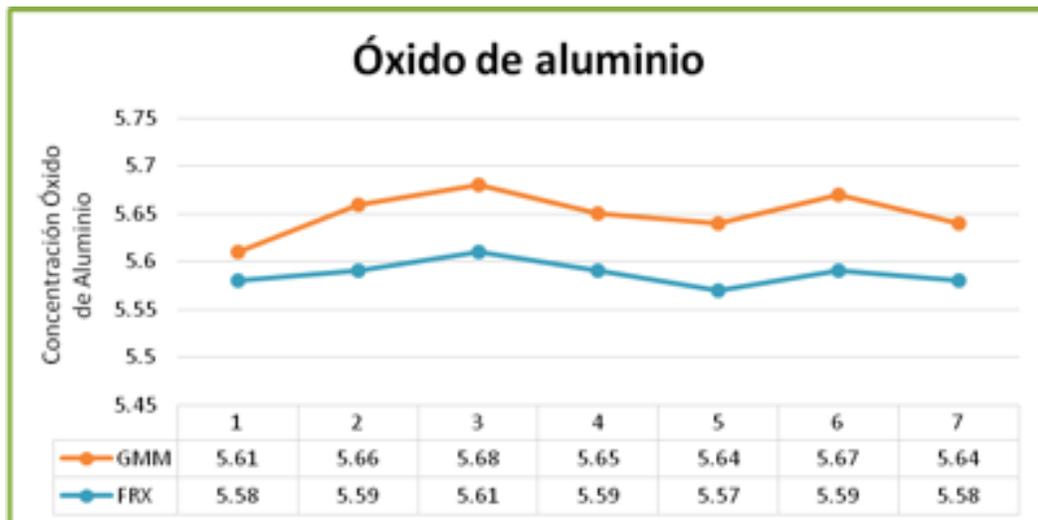
Se muestran a continuación las figuras que describen el análisis comparativo entre ambos analizadores después de haber realizado la calibración dinámica:

Figura 19. **Comparación datos óxido de silicio en ambos equipos después de la calibración dinámica**



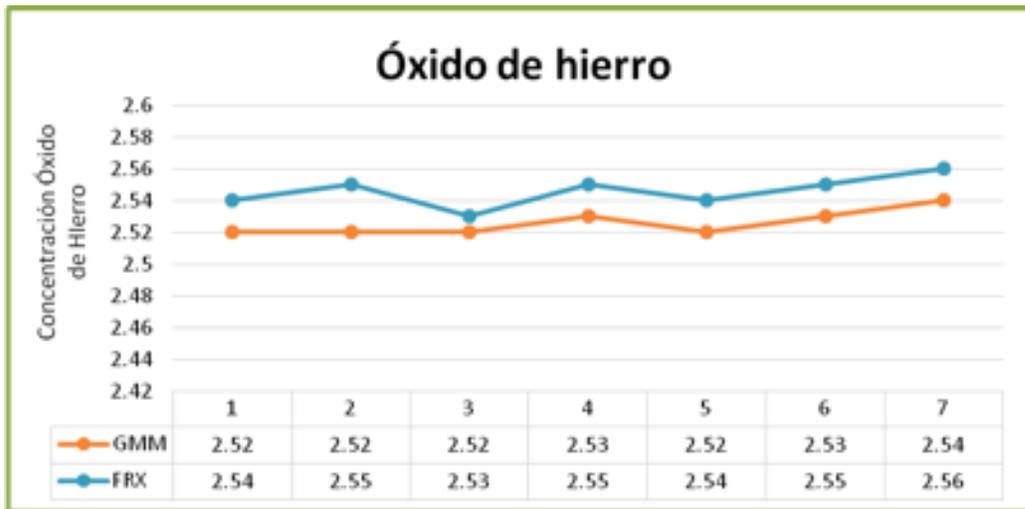
Fuente: elaboración propia.

Figura 20. **Comparación datos óxido de aluminio en ambos equipos después de la calibración dinámica**



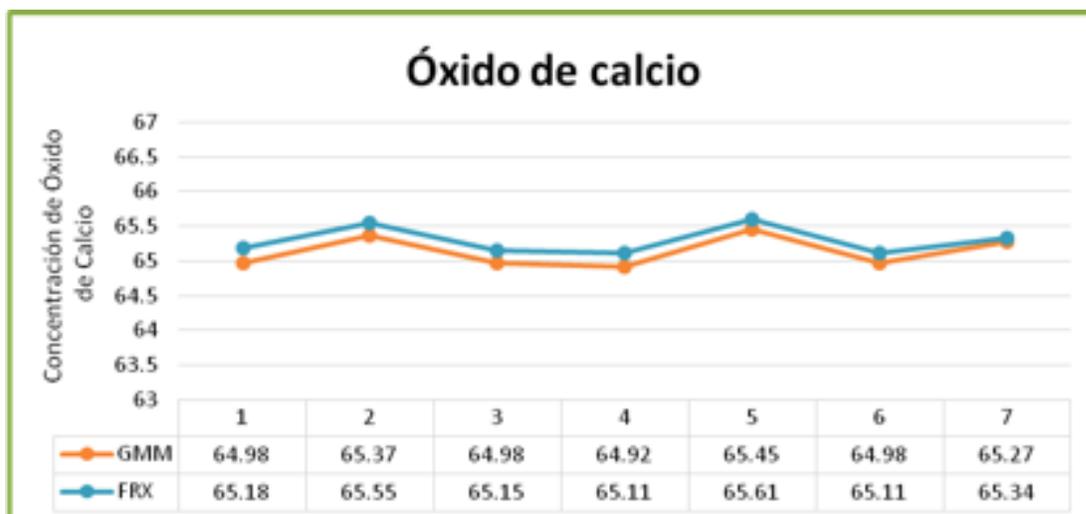
Fuente: elaboración propia.

Figura 21. **Comparación datos óxido de hierro en ambos equipos después de la calibración dinámica**



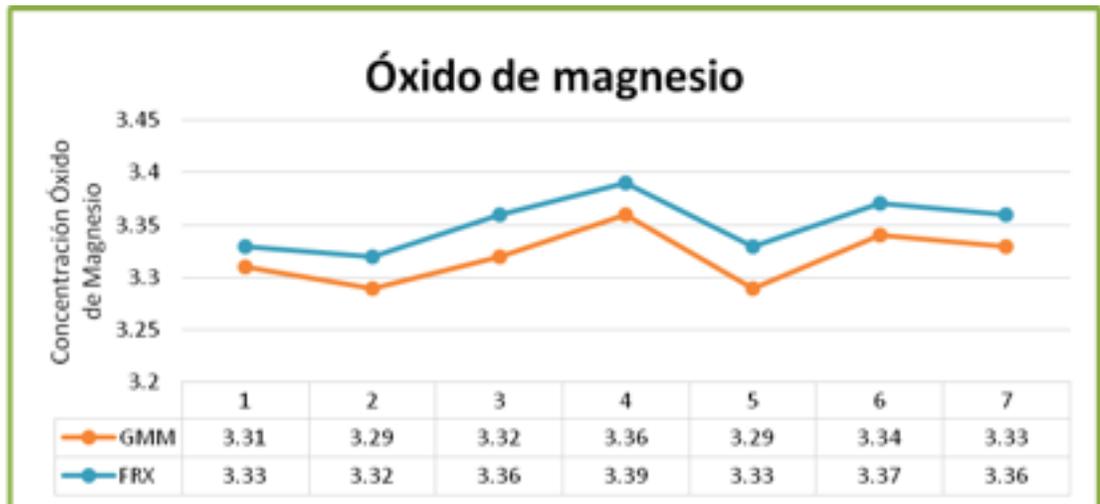
Fuente: elaboración propia.

Figura 22. **Comparación datos óxido de calcio en ambos equipos después de la calibración dinámica**



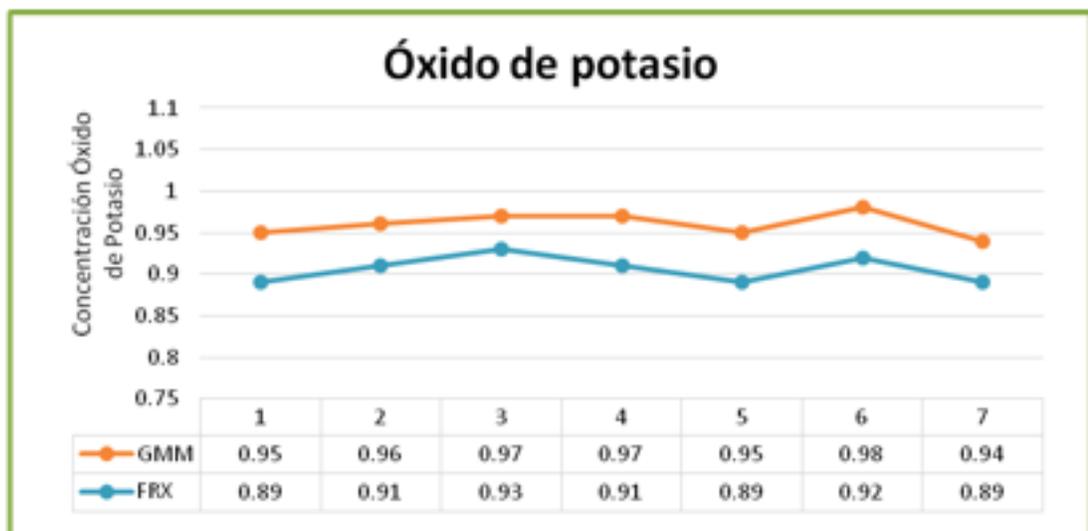
Fuente: elaboración propia.

Figura 23. **Comparación datos óxido de magnesio en ambos equipos después de la calibración dinámica**



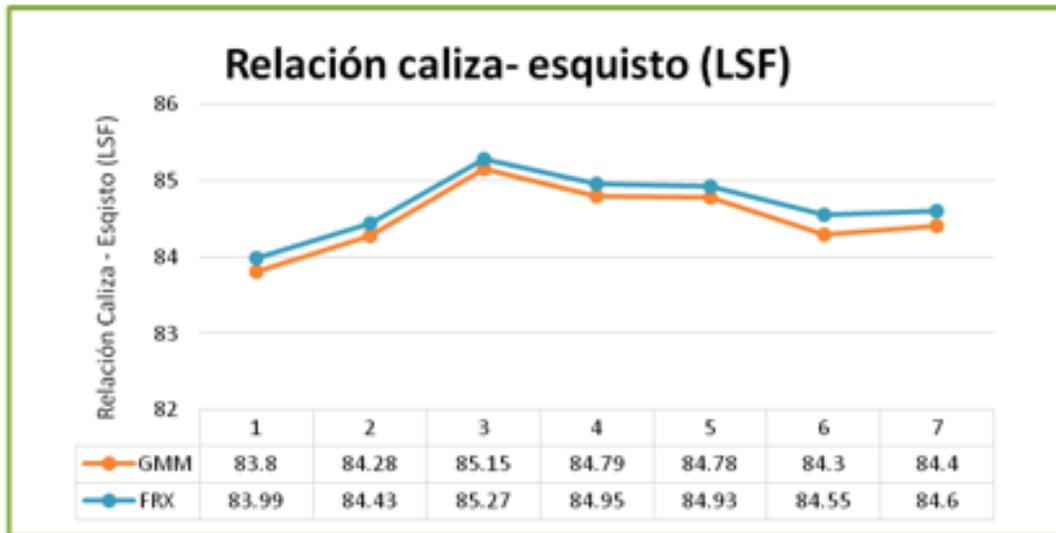
Fuente: elaboración propia.

Figura 24. **Comparación datos óxido de potasio en ambos equipos después de la calibración dinámica**



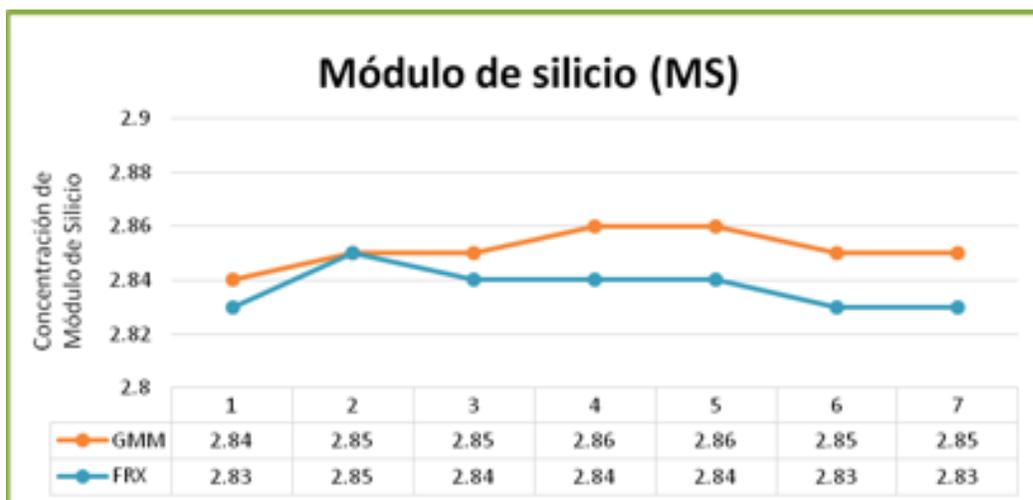
Fuente: elaboración propia.

Figura 25. **Comparación datos relación caliza- esquisto (LSF) en ambos equipos después de la calibración dinámica**



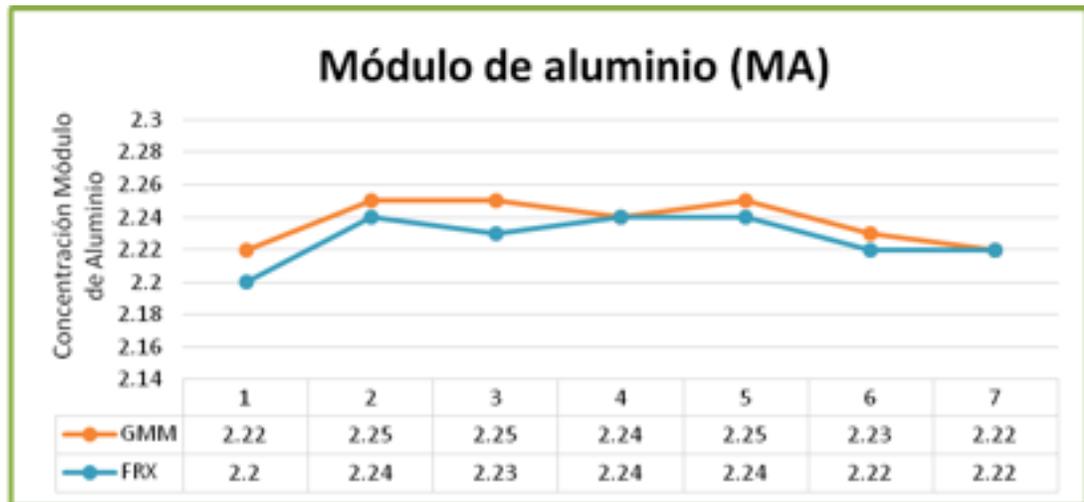
Fuente: elaboración propia.

Figura 26. **Comparación datos módulo de silicio (MS) en ambos equipos después de la calibración dinámica**



Fuente: elaboración propia.

Figura 27. **Comparación datos módulo de aluminio (MA) en ambos equipos después de la calibración dinámica**



Fuente: elaboración propia.

#### 4.2.2. **Verificación métodos de análisis de materia prima en la industria de cemento**

En la tabla XIII se muestran los datos comparativos de los tres métodos utilizados en la industria cementera para el análisis de materia prima.

Tabla XIII. **Comparación métodos de análisis para la materia prima en la industria de cemento**

Óxido /Módulo	Método tradicional	Equipos de fluorescencia de rayos X	Equipo emisión de rayos gamma
SiO <sub>2</sub>	22,16	22,18	22,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,61	5,59	5,65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,51	2,55	2,52
CaO	65,18	65,29	65,13
MgO	3,31	3,35	3,32
K <sub>2</sub> O	0,93	0,91	0,96
LSF	84,2	84,7	84,5
MS	2,81	2,84	2,85
MA	2,25	2,23	2,24

Fuente: elaboración propia.

#### 4.3. Granulometría óptima en mezcla prehomogenizada y harina cruda

En la tabla XIV se define la granulometría óptima en cada uno de los equipos utilizados para la reducción de tamaño de la materia prima.

Tabla XIV. **Granulometría óptima en trituradora de impacto y molino vertical**

Equipo	Granulometría máxima
Trituradora de Impacto (mezcla prehomogenizada)	150 mm (15 cm) de longitud
Molino Vertical (harina cruda)	150 mm (15 cm) de longitud

Fuente: F.L.Smith & Co. *Mantenimiento mecánico de molinos verticales*, módulo 11 operación del molino vertical,. A/S, 1998. 16 p.

#### 4.4. Parámetros para simular calibración dinámica con base en calibración estática

Se describe a continuación el procedimiento utilizado para modificar los parámetros en la simulación de la calibración dinámica.

Tabla XV. **Parámetros modificados en el aislador IS01 para simular calibración dinámica**

<b>Paso 1</b>	<b>Paso 2</b>	<b>Paso 3</b>	<b>Paso 4</b>
Identificar entradas señaladas para toneladas. TPH IN (+, -) y velocidad de banda BELT SPEED IN (+, -).	Utilizar una fuente fluke calibrador de procesos para simular miliamperios	Colocar 16 miliamperios y dejar el mismo valor a ambos canales de TPH y BELT SPEED IN	Dejarlo por el tiempo que sea prudente o cuando el operador de trituradora lo indique

Fuente: Instructivo para Calibración Gammametrics. Área de Aplicaciones.

#### 4.5. Documentación método de calibración dinámica

En la figura 28 se describe el procedimiento para realizar la calibración dinámica propuesta:

Figura 28. Documentación método de calibración dinámica

<b>INSTRUCTIVO PARA LA CALIBRACIÓN DINÁMICA Y VERIFICACIÓN DEL EQUIPO EMISOR DE RAYOS GAMMA, TOMANDO COMO PATRÓN EQUIPO DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X</b>	<b>CÓDIGO</b>	<b>XX</b>
	<b>REVISIÓN</b>	<b>1</b>
	<b>FECHA</b>	<b>03.2014</b>
	<b>PÁGINAS</b>	<b>¼</b>

<p><b>1. OBJETIVO</b></p> <p>El presente instructivo describe en forma clara, los pasos a seguir para la calibración dinámica del equipo emisor de rayos Gamma tomando como patrón un equipo de fluorescencia de rayos X.</p> <p><b>2. ALCANCE</b></p> <p>El presente instructivo abarca desde la preparación del equipo a calibrar, hasta la obtención de los resultados del mismo.</p> <p><b>3. RESPONSABILIDADES</b></p> <p><b>Jefe de Materias Primas:</b> asegurar la aplicación, ejecución y buen desarrollo del presente documento, brindando los recursos y materiales para su ejecución.</p> <p><b>Operador de Trituradora Krupp:</b> ejecutar las tareas definidas en el presente documento, verificar el estado actual de los equipos en el área de materias primas, registrar los datos en los registros necesarios e informar a sus superiores sobre cualquier anomalía encontrada en el equipo durante la calibración y/o verificación.</p> <p><b>Asistente del Laboratorio:</b> ejecutar las tareas definidas en el presente documento, verificar el estado actual de los equipos en el laboratorio, registrar los datos en los registros necesarios e informar a sus superiores sobre cualquier anomalía encontrada en el equipo durante la calibración y/o verificación.</p> <p><b>4. DEFINICIONES</b></p> <p><b>Calibración:</b> Es la determinación de los valores que reporta un instrumento de medición en comparación con los respectivos valores verdaderos expresados por el patrón o los patrones de referencia.</p> <p><b>Verificación</b> Es la comprobación de los instrumentos para medir cumplen o no con los criterios de la norma y/o requerimientos establecidos. Esto es, solo se distingue si la desviación del instrumento a verificar está dentro o no de los límites permitidos.</p>
--

Continuación de la figura 28.

<b>INSTRUCTIVO PARA LA CALIBRACIÓN DINÁMICA Y VERIFICACIÓN DEL EQUIPO EMISOR DE RAYOS GAMMA, TOMANDO COMO PATRÓN EQUIPO DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X</b>		<b>CÓDIGO</b>	<b>XX</b>
		<b>REVISIÓN</b>	<b>1</b>
		<b>FECHA</b>	<b>03.2014</b>
		<b>PÁGINAS</b>	<b>2/4</b>
<b>Patrones</b>	Una medida materializada destinada para conservar o reproducir una unidad o valor de cierta medición. Pueden distinguirse varios tipos como los primarios, secundarios y terciarios. Se les conoce con el nombre de estándares.		
<b>Certificado</b>	Documento que expresa los valores registrados durante tal prueba y la incertidumbre con la cual fueron obtenidos.		
<b>Trazabilidad</b>	Es la propiedad que garantiza el resultado de una medición mediante la asociación a "Patrones nacionales o Internacionales". Estos es una cadena continua de comparaciones.		
<b>Incertidumbre</b>	Término utilizado en la metrología para expresar la duda en la validez de un resultado de una medición. Se expresa como un parámetro que caracteriza la dispersión de los valores.		
<b>Muestra de referencia</b>	Material del cual se conoce su composición química y propiedades, que se usa para las verificaciones de los equipos de análisis. Pueden ser estándares primarios o estándares secundarios, dependiendo de su importancia y/o uso.		
<b>1.1. Equipos utilizados</b>			
Equipo analizador de rayos Gamma marca GMMS.			
Equipo analizador de rayos X marca ARL.			
Trituradora de Impacto marca KRUPP.			
<b>Equipo de seguridad:</b>			
Guantes de algodón, para manejo de muestras.			
Pinzas para manejo de muestras.			
Guantes de Kevlar para alta temperatura.			
Medidor de radiación.			
Careta de protección contra calor y radiación térmica.			
Lentes de seguridad.			
<b>1.2.</b>			
<b>1.3. Descripción</b>			
Las actividades descritas se siguen lo descrito en el Procedimiento de Control de Equipos de Medición y Monitoreo, asimismo, el registro de las validaciones y/o calibraciones deben quedar registradas			

Continuación de la figura 28.

<b>INSTRUCTIVO PARA LA CALIBRACIÓN DINÁMICA Y VERIFICACIÓN DEL EQUIPO EMISOR DE RAYOS GAMMA, TOMANDO COMO PATRÓN EQUIPO DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X</b>	<b>CÓDIGO</b>	<b>XX</b>
	<b>REVISIÓN</b>	<b>1</b>
	<b>FECHA</b>	<b>03.2014</b>
	<b>PÁGINAS</b>	<b>3/4</b>
<p><b>5. Condiciones en el cuarto del equipo emisor de rayos Gamma:</b></p> <p>Temperatura del aire en el cuarto GMM debe estar entre 21 a 27°C.            La humedad relativa del cuarto GMM no debe ser mayor de 75%.            Anotar las condiciones en el formato indicado.</p> <p><b>5.1 Condiciones del laboratorio:</b></p> <p>La temperatura del aire en el laboratorio físico y cuarto ARL debe estar entre 21 a 27°C.            La humedad relativa del laboratorio no debe ser mayor de 75 % para cuarto del equipo FRX.            Anotar las condiciones en el formato indicado.</p> <p><b>6. Calibración dinámica equipo PGNAAA</b></p> <p><b>6.1 <u>Proceso de calibración dinámica</u></b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Realizar mezcla prehomogenizada en trituradora de impacto.</li> <li>2. Recopilar y documentar información del análisis realizado por el equipo emisor de rayos Gamma en mezcla prehomogenizada.</li> <li>3. Recolectar muestras del molino vertical respondientes a la mezcla prehomogenizada ingresada.</li> <li>4. Realizar análisis de detección de óxidos y módulos de las muestras de harina cruda en equipo FRX.</li> <li>5. Recopilar y documentar información del análisis realizado por el equipo FRX.</li> <li>6. A los datos encontrados en ambos equipos realizar cálculos para reportarlos en base seca.</li> <li>7. Aplicar procedimiento en Norma ASTM D 3645 para descartar datos anómalos.</li> <li>8. A los datos encontrados calcular rango de incertidumbre basado en tabla determinada.</li> <li>9. Si la diferencia entre equipos está fuera del rango de incertidumbre, realizar cambios necesarios en equipo emisor de rayos Gamma.</li> </ol> <p><b>6.2 Verificación de equipo emisor de rayos Gamma</b>  <u>Frecuencia de la verificación:</u> 1 vez por mes</p> <p><b>6.3 Verificación analizador de PGNN</b>  <u>Calibración dinámica:</u>            La calibración dinámica es la que se hace con base a los resultados químicos de cada uno de los elementos y módulos analizados por el analizador al final de pila, contra los resultados obtenidos en el muestreador del molino vertical</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Resultados necesarios para el cálculo:</li> <li>- Resultados finales de pila, obtenidos en trituradora de impacto: cada elemento químico (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO) y módulo (LSF, MS, MA) obtenidos en analizador.</li> <li>- Resultados finales de pila, obtenidos en molino: cada elemento químico (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO) y módulo (LSF, MS, MA) obtenidos en analizador. Tomar en cuenta que el material que se analiza en el molino, tiene el material de la pila+ material correctivo adicionado.</li> </ul> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) obtener la diferencia matemática entre molino – equipo emisor de rayos gamma</li> <li>2) El valor de la diferencia se verifica en la tabla nombrada en el procedimiento anterior y si queda fuera de rango, realizar cambios correspondientes</li> </ol>		

Continuación de la figura 28.

<b>INSTRUCTIVO PARA LA CALIBRACIÓN DINÁMICA Y VERIFICACIÓN DEL EQUIPO EMISOR DE RAYOS GAMMA, TOMANDO COMO PATRÓN EQUIPO DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X</b>	<b>CÓDIGO</b>	<b>XX</b>
	<b>REVISIÓN</b>	
	<b>FECHA</b>	<b>03.2014</b>
	<b>PÁGINAS</b>	<b>4/4</b>
<u>Calibración estática simulando calibración dinámica</u>		
<p>Este procedimiento se hace al cambiar: fuentes, detectores, placas protectoras o bloques protectores en analizador.</p> <p>Previo a iniciar los análisis, hacer limpieza de la superficie del bloque con: aire para eliminar polvo. Luego con etanol y trapo, para eliminar restos de grasa o material orgánico.</p>		
<p>1) Requerimientos necesarios:</p> <p style="padding-left: 40px;">Faja 291-CS1 parada. Sistema en modo calibración. Recolectar los datos por lo menos durante 1 hr para cada estándar. Calcular las diferencias entre las lecturas actuales y los valores nominales de los estándares.</p>		
<p>2) Menú en PLC:</p> <p>El PLC en el analizador tiene un menú que se debe seleccionar para cada material de referencia:</p> <p>Menu                           enter change mode                enter enter calibration mode    enter</p> <p>Buscar la identificación del estándar a colocar en el analizador. Presionar enter. Realizar cambios para simular movimiento en faja 291 CS1.</p>		
<p>1) Se analiza cada bloque durante 65 minutos continuos. 2) La información se recolecta en la computadora Opcon, localizada en el control central de la trituradora. Dicha información se obtiene seleccionando los datos obtenidos para cada material de referencia durante el análisis. 3) Generar un promedio de los resultados para cada elemento. 4) Hacer el cálculo de los valores a y b de la ecuación lineal para cada elemento.</p>		
<p><b>7. Referencias</b></p> <p>MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE ÓXIDOS Y MÓDULOS POR F RAYOS X. MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE GRANULOMETRIAS. FORMATO DE VERIFICACIÓN Y CALIBRACIÓN DE EQUIPOS. FORMATO DE REGISTROS. FORMATO DE EQUIPOS FÍSICOS. FORMATO DE REGISTRO. LISTADO DE EQUIPOS DE MEDICIÓN Y MONITOREO.</p>		
<p><b>8. Anexos</b></p> <p>No aplica</p>		



## 5. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

El interés en realizar esta investigación dio inicio al observar que existen variaciones de lecturas en los analizadores que detectan los distintos óxidos en la materia prima de la industria cementera, y tomando en cuenta que el equipo PGNAA ubicado al final de la primera trituración y pre homogenización de materiales no tiene un procedimiento de calibración dinámica establecido; ya que se le realizaba una calibración estática propuesta por el fabricante.

Por su parte, el equipo de fluorescencia de rayos X ubicado en el Laboratorio de Control de Calidad es calibrado con periodicidad y con material primario de referencia certificado. Es a través de esta afirmación que se plantearon los objetivos de este proyecto y se determinó la metodología de investigación.

La cual inicia con la realización de las mezclas prehomogenizadas en la trituradora de impacto y su respectivo análisis en el equipo PGNAA. Luego de la obtención de datos por el equipo emisor de rayos gamma, la mezcla prehomogenizada ingresa al molino vertical para continuar con el proceso de reducción de tamaño a la partículas; a la salida de este molino se realizan los análisis en el equipo de fluorescencia de rayos X; tomando en cuenta que, en este proceso es agregado material correctivo a la mezcla prehomogenizada el siguiente paso en la metodología, ya que se conoce el porcentaje del material correctivo agregado es realizar un balance de masa y obtener los datos de óxidos exclusivos de la mezcla prehomogenizada para realizar un análisis de mayor exactitud.

El siguiente paso es la aplicación de Norma Internacional ASTM D 6543, la cual establece la técnica de estimadores de Grubbs para descartar datos anómalos en el análisis; con los resultados de esta aplicación se cumple con el primer objetivo de esta investigación y se realizan gráficas donde se comparan los resultados de ambos analizadores, se observa entonces que:

El equipo PGNAA presenta lecturas arriba del equipo de fluorescencia de rayos X en la detección de óxido de silicio, aluminio, potasio y el módulo de aluminio; con una diferencia mayor de 1,65 unidades en la figura 10 correspondiente a la gráfica de óxido de silicio, ya que el promedio de la diferencia de datos entre los óxidos que presentan este comportamiento es de 0,47 unidades.

Caso contrario ocurre en las gráficas que muestran los óxidos de hierro y calcio, ya que se observa que el equipo de fluorescencia de rayos X presenta lecturas mayores al equipo emisor de rayos gamma; donde la diferencia mayor entre datos están en la figura 13, gráfica que muestra las lecturas de óxido de calcio en la mezcla prehomogenizada. La figura 14 que muestra la gráfica de comparación en el óxido de magnesio difiere de los dos casos anteriores porque se observan dos puntos donde no existe diferencia alguna entre los datos de los analizadores. Y en las figuras 16 y 17 correspondientes a la relación caliza – esquistos y módulo de silicio respectivamente, que son de gran importancia en la fabricación de mezcla prehomogenizada presentan diferencias mínimas incluso se observan varios puntos que convergen y que son exactamente iguales en los dos analizadores.

La comparación de estas lecturas sirvió para dar un diagnóstico y estado actual del equipo PGNAA, concluyendo que es necesario establecer los límites o rangos de incertidumbre permitidos entre los resultados de los analizadores

para determinar la frecuencia y situaciones críticas en la que debe realizarse la calibración dinámica.

Continuando con la metodología se aplica un análisis para determinar el rango permitido a los resultados, que consiste en encontrar la diferencia entre cada analizador y utilizando el criterio de la tabla Accuracy limits for validation de una de las Normas ISO se muestran en la tabla XII en forma descendente se observa que los óxidos de silicio, óxido de calcio y relación caliza – esquisto son los más tolerantes con un valor de 0,20; el resto de módulos son menos tolerantes con un valor de 0,05.

El criterio establecido en la tabla XII es de vital importancia para las modificaciones que requiera el equipo PGNAA cuando fue comparada con el equipo de fluorescencia de rayos X y aplicadas las correcciones para completar la calibración dinámica se observan de las figuras 19 a 27 que el equipo PGNAA presenta lecturas arriba del equipo de fluorescencia de rayos X en la detección de óxido de silicio, aluminio, potasio y el módulo de aluminio; con una diferencia mayor de 0,06 unidades en la figura 20 correspondiente a la gráfica de óxido de aluminio, observándose una disminución considerable en la diferencia entre analizadores y comportamientos similares se observan en las gráficas restantes.

Una de las variables que relaciona los equipos de trituración y molienda que utiliza la industria cementera para reducción de tamaño de partícula es la granulometría; por lo que se define teóricamente en la tabla XIV el tamaño óptimo de partícula que debe salir de la trituradora de impacto e ingresar al molino vertical, este es de 15 centímetros de largo para favorecer el trabajo mecánico, en factores de operación y mantenimientos.

Al observar que la calibración estática propuesta por el fabricante puede ser modificada para obtener resultados de mayor exactitud simulando una calibración dinámica con el apoyo del equipo de instrumentación de la industria cementera se establecen los parámetros para realizar dicho cambio, estos son: la colocación de una fuente Fluke calibrador de procesos en las señales de toneladas TPH IN (+,-) y velocidad de banda BELT SPEED IN e+,-) en el aislador IS01 y se cambiaron a 16 miliamperios en ambos canales durante el tiempo que se realizó la calibración indicada por el operador.

Por último se encuentra en la sección de resultados el instructivo para la calibración dinámica y verificación del equipo emisor de rayos Gamma, tomando como patrón el equipo de fluorescencia de rayos X; fue elaborado con base en la Normativa del Sistema de Gestión de Calidad ISO 9001:2008, se presentan los objetivos, el alcance, responsabilidades. En esta sección se especifican las personas que intervienen en todo el proceso de calibración y verificación, importante mencionar que el instructivo, también especifica los equipos de seguridad que se deben utilizar y las condiciones ambientales en las que se desarrolla.

Se describe paso a paso el procedimiento para la calibración dinámica y se establece que la frecuencia con la que debe hacerse la verificación es una vez al mes, en cualquiera de los turnos que se trabajan en el área de Materias Primas. Por último, se anexan las referencias de otros procedimientos o instructivos que la industria cementera ya realiza y, que sirvieron de guía para la elaboración de este.

## CONCLUSIONES

1. Existe variación de lecturas entre los analizadores PGNAA y FRX, que sirven para la detección de óxidos en la materia prima de la industria cementera.
2. Mediante el análisis comparativo se observa que el equipo PGNAA presenta lecturas arriba del equipo de fluorescencia de rayos X en la detección de óxido de silicio, aluminio, potasio y el módulo de aluminio.
3. En la figura 10, correspondiente a la gráfica de óxido de silicio, se observa la diferencia más grande entre los datos en los que de fluorescencia de rayos X tiene lecturas abajo del equipo PGNAA.
4. En las gráficas que muestran los óxidos de hierro y calcio se observa que el equipo de fluorescencia de rayos X presenta lecturas mayores al equipo emisor de rayos gamma.
5. La figura 14 muestra la gráfica de comparación en el óxido de magnesio, en ella se observan dos puntos donde no existe diferencia alguna entre los datos de los analizadores.
6. Con base en las gráficas comparativas de los analizadores es necesario realizar calibración dinámica del equipo PGNAA.

7. En la tabla XII se muestran los óxidos de silicio y aluminio son los más tolerantes teniendo un rango o error de incertidumbre de 0,20.
8. En la gráficas 19 a 27 correspondientes a la verificación de la calibración dinámica se observa cómo disminuye la diferencia de lecturas entre los analizadores de materia prima.
9. Se define teóricamente en la tabla XIV el tamaño óptimo de partícula que debe salir de la trituradora de impacto e ingresar al molino vertical, este es de 15 centímetros de largo.
10. En el procedimiento para la calibración dinámica realizado con base en Sistema de Gestión ISO 9001:2008 se establece que la frecuencia con la que debe hacerse la verificación del equipo PGNAA es de una vez al mes.

## RECOMENDACIONES

1. Es necesario realizar un balance de masa para descartar la química del material correctivo agregado en el molino vertical a la mezcla prehomogenizada.
2. Realizar la verificación mensual propuesta en el instructivo para la calibración dinámica.
3. Cada vez que se quiera verificar el estado del equipo PGNAA por medio de la calibración estática, se debe trabajar en conjunto con el equipo de instrumentación para modificar variables y simular movimiento en la faja.
4. Dejar constancia del estado del equipo PGNAA antes y después de efectuar la calibración dinámica propuesta.
5. Promover que la verificación y la calibración de los analizadores de la industria cementera sean basados en procedimientos de normas internacionales para asegurar su correcto funcionamiento.
6. Equipar adecuadamente los cuartos donde se encuentran los analizadores con instrumentos de medición de temperaturas, para realizar el control indicado en el Instructivo ISO 9001:2008 propuesto.



## BIBLIOGRAFÍA

ASTM D6543 – *Standard Guide to the Evaluation of Measurements Made by Online Coal Analyzers*. [en línea: <http://www.astm.org/Standards/D6543.htm>]. [Consulta: 8 de noviembre de 2013].

BARREDA Muralles, Jorge Fernando. *Revisión de sostenibilidad al sistema de planificación de mantenimiento en Cementos Progreso, S.A. Planta San Miguel*. Trabajo de graduación de Ing. Mecánica. Universidad de San Carlos de Guatemala, Facultad de Ingeniería. 2003. 124 p.

CARDOZO, Omar. *Composición química del cemento* [en línea: <http://es.scribd.com/doc/24863679/Composicion-Quimica-Del-Cemento>]. [Consulta: 4 de octubre de 2013].

CASTRO, Liliana. *Métodos estadísticos utilizados para la evaluación de los resultados*. Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Argentina, 2010. 428 p.

*Espectrometría de fluorescencia de rayos X*. [en línea: [http://imaisd.usc.es/riaidt/raiosx/formularios/UNED\\_Curso\\_Fluorescencia.pdf](http://imaisd.usc.es/riaidt/raiosx/formularios/UNED_Curso_Fluorescencia.pdf)]. [Consulta: 5 de noviembre de 2013].

*Fundamento teórico de la fluorescencia de rayos X.* [en línea: [http://xml.cie.unam.mx/xml/ms/Doctos/FUNDAMENTOS\\_FRX.pdf](http://xml.cie.unam.mx/xml/ms/Doctos/FUNDAMENTOS_FRX.pdf)]. [Consulta: 7 de noviembre de 2013].

GARCÍA-Patrón Peris. *Tratamientos estadísticos en ensayos de aptitud: aplicación de la mediana para detección de resultados anómalos*. Madrid: 2008. 235 p.

ITURBE GARCÍA, José Luis. *Análisis por activación neutrónica*. México, 2006. 1243 p.

KRUPP Fordertechnik. *Technical Documentation Impact Crusher with 2 Pcs. Apron Feeders*. Germany. 1998. 547 p.

LUJÁN MONTES. Brian Alexander *Determinación de la relación diámetro promedio de partícula medida en un granulómetro láser y resistencias tardías para un cemento tipo I, para la implementación de un sistema de medición en línea*. Trabajo de graduación de Ing. Química, Universidad de San Carlos de Guatemala, Facultad de Ingeniería. 2007. 92 p.

MEDINA Rafael. *Análisis in situ de la cantera de caliza usando análisis por activación neutrónica de Gammas inmediatos*. Cementos Lima S. A. 157 p.

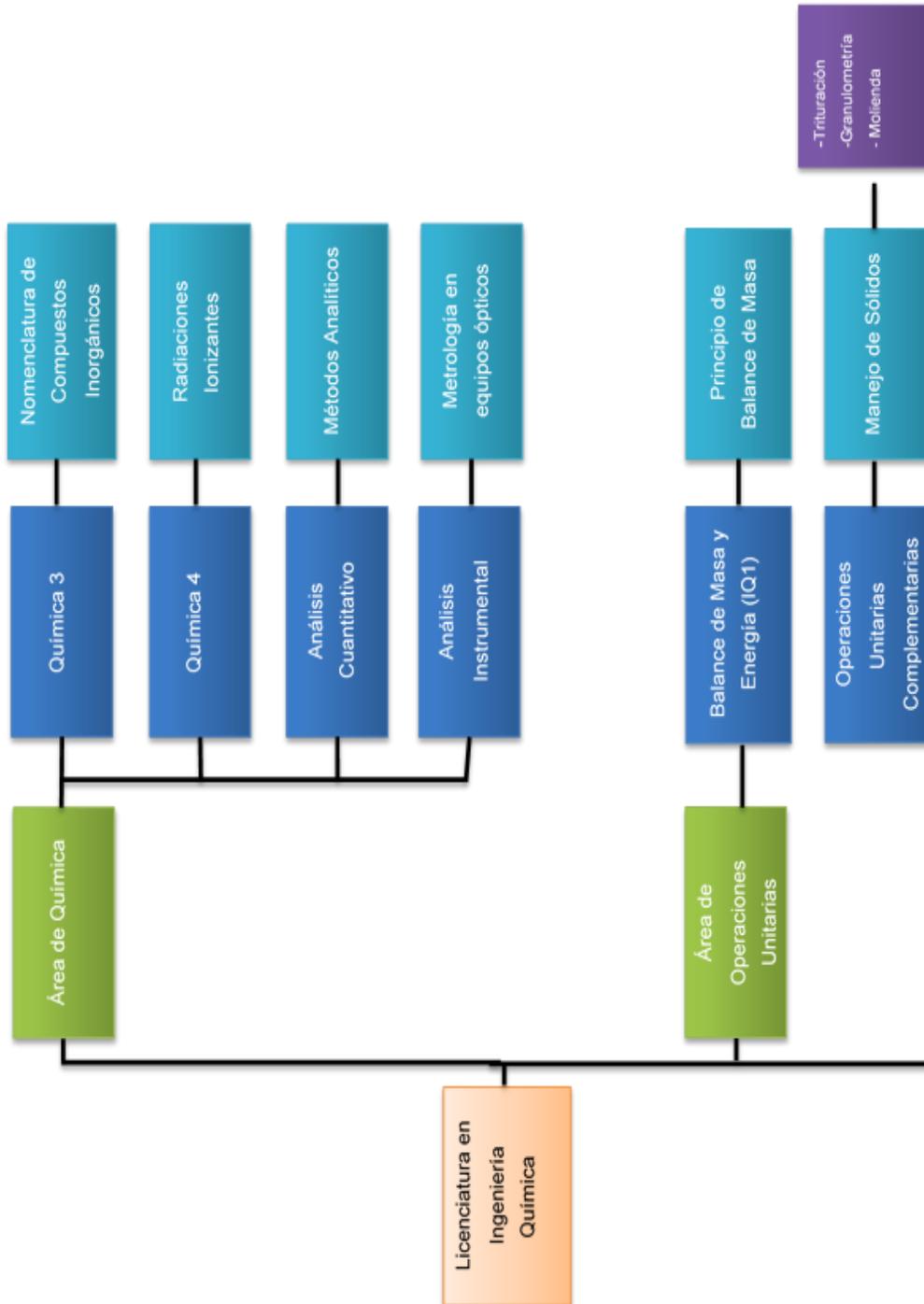
Protocolo IUPAC *Technical Report. The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories*. Pure Appl.Chem., Vol 78, nº 1. 2006. 1534 p.

- RIV, Jordi. *Calibración de equipos de medida*. Madrid: Departamento de Química Analítica y Orgánica. 2008. 895 p.
- THERMO. Electron Corporation, *ARL 9800 Series user manual. Manual de equipo de fluorescencia de rayos X*. Inglaterra 2003. 253 p.
- THERMO. Electron Corporation *CB-GN CrossBeltAnalyzer Operation & Maintenance Manual. Manual de equipo emisor de rayos gamma*. Argentina 1998. 645 p.

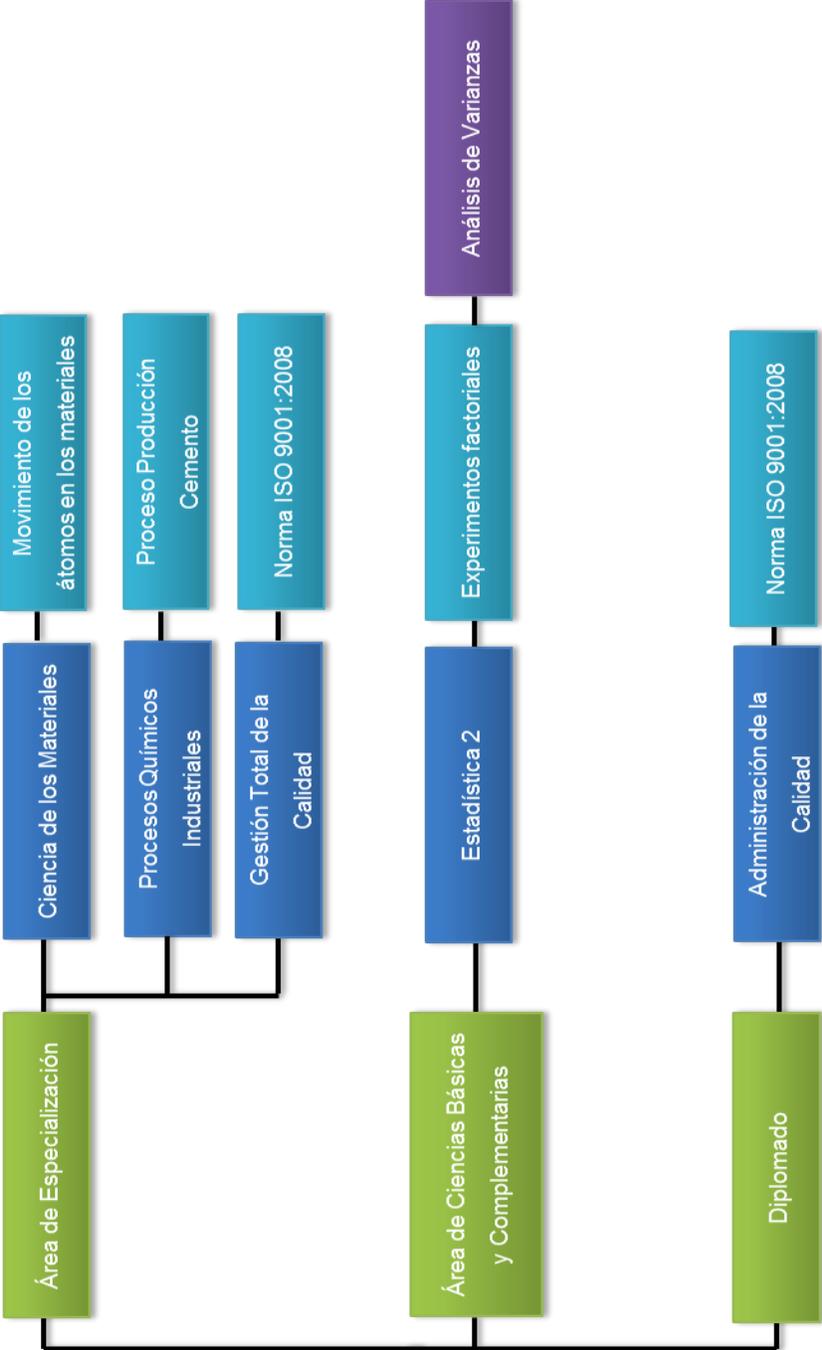


# APÉNDICES

## Apéndice 1. Tabla de requisitos académicos

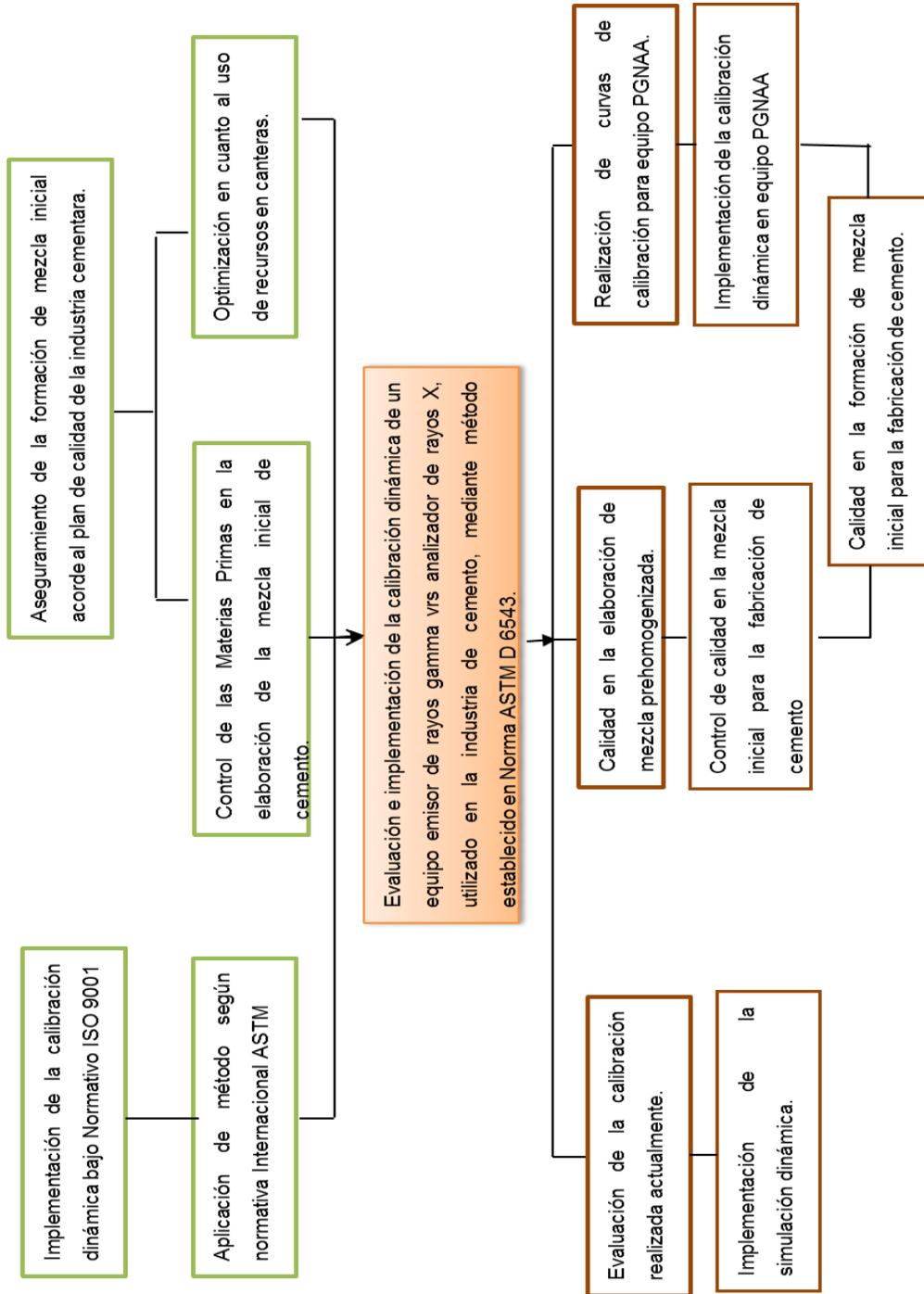


Continuación del apéndice 1.



Fuente: elaboración propia.

## Apéndice 2. Árbol de problemas



Fuente: elaboración propia.

### Apéndice 3. Datos calculados

Tablas con datos obtenidos en equipo emisor de rayos gamma y equipo de fluorescencia de rayos X.

#### Óxido de silicio

Pila	No.	SiO <sub>2</sub> (GMM)	SiO <sub>2</sub> (XRF)
8	1	23,08	21,59
9	2	23,32	22,29
10	3	23,36	22,64
11	4	23,49	22,59
12	5	23,27	22,3
16	6	23,52	21,87
17	7	22,92	22,48

#### Óxido de aluminio

Pila	No.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (GMM)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (XRF)
8	1	5,61	5,25
9	2	5,66	5,35
10	3	5,68	5,47
11	4	5,6	5,19
12	5	5,64	5,1
16	6	5,67	4,77
17	7	5,64	5,09

Continuación del apéndice 3.

### Óxido de hierro

Pila	No.	Fe2O3 (GMM)	Fe2O3 (FRX)
8	1	2,52	2,54
9	2	2,52	2,57
10	3	2,52	2,53
11	4	2,54	2,56
12	5	2,51	2,54
17	7	2,56	2,58

### Óxido de calcio

Pila	No.	CaO (GMM)	CaO (FRX)
8	1	61,09	64,18
9	2	61,68	64,55
10	3	61,66	64,15
11	4	61,71	65,11
12	5	61,86	65,61
16	6	61,47	66,11
17	7	61,89	65,34

Continuación del apéndice 3.

### Tabla de óxido de magnesio

Pila	No.	MgO (GMM)	MgO (FRX)
8	1	3,37	3,33
9	2	3,28	3,32
10	3	3,29	3,4
11	4	3,34	3,24
12	5	3,21	3,21
16	6	3,37	3,37
17	7	3,12	3,3

### Óxido de potasio

Pila	No.	K2O (GMM)	K2O (FRX)
8	1	0,99	0,89
9	2	0,96	0,89
10	3	1	0,93
11	4	0,97	0,88
12	5	0,98	0,89
16	6	0,98	0,72
17	7	0,94	0,81

Continuación del apéndice 3.

### Relación caliza – esquisto (LSF)

Pila	No.	LSF (GMM)	LSF (FRX)
8	1	83,33	97,45
9	2	83,79	97,04
10	3	83,6	97,44
11	4	83,36	97,76
12	5	84,22	98,4
16	6	82,77	98,94
17	7	84,02	98,05

### Módulo de silicio (MS)

Pila	No.	MS (GMM)	MS (FRX)
8	1	2,84	2,76
9	2	2,85	2,81
10	3	2,85	2,82
11	4	2,89	2,9
12	5	2,86	2,91
16	6	2,82	2,98
17	7	2,85	2,92

Continuación apéndice 3.

**Módulo de aluminio (MA)**

<b>Pila</b>	<b>No.</b>	<b>MA (GMM)</b>	<b>MA (FRX)</b>
8	1	2,22	2,06
9	2	2,25	2,09
10	3	2,25	2,14
11	4	2,2	2,02
12	5	2,25	2
16	6	2,14	1,89
17	7	2,21	1,97

Fuente: elaboración propia.

Apéndice 4.

Calibración dinámica

INSTRUCTIVO SEGURO DE TRABAJO / ANÁLISIS DE SEGURIDAD EN EL TRABAJO		
TAREA: CALIBRACIÓN DE EQUIPO DE ANÁLISIS EMISOR DE RAYOS GAMMA		
<b>Equipo de Protección Personal Requerido:</b> <input type="checkbox"/> CHALECO REFLECTIVO <input checked="" type="checkbox"/> GUANTES DE CUERO <input type="checkbox"/> CARETA <input checked="" type="checkbox"/> MASCARILLA CONTRA POLVO <input checked="" type="checkbox"/> CASCO <input checked="" type="checkbox"/> ANTEOJOS DE SEGURIDAD <input type="checkbox"/> PROTECCION AUDITIVA <input type="checkbox"/> EQUIPO RESPIRACION ASISTIDA <input type="checkbox"/> ARNES Y LINEA DE VIDA <input checked="" type="checkbox"/> GAFAS PARA POLVO <input checked="" type="checkbox"/> ZAPATOS DE SEGURIDAD <input type="checkbox"/> ROPA DE PROTECCION <input type="checkbox"/> GUANTES DE HULE <input type="checkbox"/> OTROS:		
Página: 1 de 1	ELABORADO POR: María Alejandra Estrada	REVISADO POR: Lic. Saúl Loaiza
Fecha: 01.2014	PUESTO: Operador de Trituradora Krupp	
	DEPARTAMENTO: MATERIAS PRIMAS	
Secuencia de pasos (1)	Riesgos Potenciales (2)	Control / Acciones Recomendadas (3)
Notificar al Jefe de Materias Primas y al Operador Krupp de colocar el equipo en local	Ninguno	Ninguno
Bloquear faja transportadora 291-CS1	Riesgo Eléctrico: Contacto eléctrico directo	Utilizar candado para bloqueo y etiqueta. Asegurar que la faja esté parada físicamente. Seguir instrucciones descritas en el <b>Procedimiento de etiquetado y bloqueo</b> . Debe bloquear por el Oficial de Aislamiento y Bloqueo. Colocar la llave en una caja multi-bloqueo Todas las personas que ingresan deben bloquear en realizar la calibración deben bloquear en caja multibloqueo. Anotar el nombre de los colaboradores, contratistas y terceros, que estén trabajando y bloqueado el equipo en el Formato de <b>Permiso de Trabajo</b>
Fijar las correas que atraviesan los bloques de referencia y anclarlas a la grua que los moviliza hasta el equipo emisor de rayos gamma	Riesgo Mecánico: Atrapamiento por o entre objetos móviles. Riesgo Mecánico: Choque contra objetos móviles	Utilizar equipo de protección personal EPP Procedimiento administrativo para el uso y control de grua
Informar al operador Krupp de colocar el equipo en modo Calibración	Ninguno	Ninguno
Recopilar información por 75 minutos con cada bloque de referencia para cada óxido de interés	Riesgo Físico: Radiaciones Ionizantes (Exposición a rayos gamma)	El encargado de realizar la calibración debe portar dosímetro para monitorear constantemente la cantidad permitida de rayos gamma a la que debe exponerse
Retirar bloque de referencia de cada óxido con la utilización de grua móvil	Riesgo Mecánico: Atrapamiento por o entre objetos móviles. Riesgo Mecánico: Choque contra objetos móviles	Utilizar equipo de protección personal EPP Procedimiento administrativo para el uso y control de grua
Quitar blqueo a faja transportadora	Riesgo Eléctrico: Contacto eléctrico directo	Las personas que participaron en la calibración deben desbloquear en caja multibloqueo. Seguir Instrucciones en el Procedimiento de <b>Etiquetado y Bloqueo y por el Oficial de Aislamiento y Bloqueo</b> .

Fuente: elaboración propia.

**Apéndice 5. Imágenes de colocación de bloques de referencia en equipo emisor de rayos gamma**

Operador colocando cuerdas para enganchar el bloque



Bloque de referencia sobre faja y listo para ser analizado por el equipo emisor de rayos gamma



## ANEXOS

### Anexo 1. Calibración Dinámica

**Tabla de valores críticos para prueba de Grubbs**

N	0.1	0.075	0.05	0.025	0.01	N	0.1	0.075	0.05	0.025	0.01
3	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	53	0	0	2.981	3.151	999
4	1.42	1.44	1.46	1.48	1.49	54	0	0	2.988	3.158	999
5	1.6	1.64	1.67	1.71	1.75	55	0	0	2.995	3.165	999
6	1.73	1.77	1.82	1.89	1.94	56	0	0	3.002	3.172	999
7	1.83	1.88	1.94	2.02	2.1	57	0	0	3.009	3.179	999
8	1.91	1.96	2.03	2.13	2.22	58	0	0	3.016	3.186	999
9	1.98	2.04	2.11	2.21	2.32	59	0	0	3.023	3.193	999
10	2.03	2.1	2.18	2.29	2.41	60	0	0	3.03	3.2	999
11	2.09	2.14	2.23	2.36	2.48	61	0	0	3.036	3.206	999
12	2.13	2.2	2.29	2.41	2.55	62	0	0	3.042	3.212	999
13	2.17	2.24	2.33	2.46	2.61	63	0	0	3.048	3.218	999
14	2.21	2.28	2.37	2.51	2.66	64	0	0	3.054	3.224	999
15	2.25	2.32	2.41	2.55	2.71	65	0	0	3.06	3.23	999
16	2.28	2.36	2.44	2.59	2.75	66	0	0	3.066	3.236	999
17	2.31	2.38	2.47	2.62	2.79	67	0	0	3.072	3.242	999
18	2.34	2.41	2.5	2.65	2.82	68	0	0	3.078	3.248	999
19	2.36	2.44	2.53	2.68	2.85	69	0	0	3.084	3.254	999
20	2.38	2.46	2.56	2.71	2.88	70	0	0	3.09	3.26	999
21	0	0	2.58	2.73	2.91	71	0	0	3.095	3.265	999
22	0	0	2.6	2.76	2.94	72	0	0	3.1	3.27	999
23	0	0	2.62	2.78	2.96	73	0	0	3.106	3.275	999
24	0	0	2.64	2.8	2.99	74	0	0	3.11	3.28	999
25	0	0	2.66	2.82	3.01	75	0	0	3.115	3.285	999
26	0	0	2.68	2.84	999	76	0	0	3.12	3.29	999
27	0	0	2.7	2.86	999	77	0	0	3.125	3.295	999
28	0	0	2.72	2.88	999	78	0	0	3.13	3.3	999
29	0	0	2.73	2.9	999	79	0	0	3.135	3.305	999
30	0	0	2.75	2.91	999	80	0	0	3.14	3.31	999
31	0	0	2.76	2.93	999	81	0	0	3.144	3.314	999
32	0	0	2.78	2.95	999	82	0	0	3.148	3.318	999
33	0	0	2.79	2.96	999	83	0	0	3.152	3.322	999
34	0	0	2.81	2.97	999	84	0	0	3.156	3.326	999
35	0	0	2.82	2.98	999	85	0	0	3.16	3.33	999
36	0	0	2.83	2.992	999	86	0	0	3.164	3.334	999
37	0	0	2.84	3.004	999	87	0	0	3.168	3.338	999
38	0	0	2.85	3.016	999	88	0	0	3.172	3.342	999
39	0	0	2.86	3.028	999	89	0	0	3.176	3.346	999
40	0	0	2.87	3.04	999	90	0	0	3.18	3.35	999
41	0	0	2.88	3.05	999	91	0	0	3.183	3.353	999
42	0	0	2.89	3.06	999	92	0	0	3.186	3.356	999
43	0	0	2.9	3.07	999	93	0	0	3.189	3.359	999
44	0	0	2.91	3.08	999	94	0	0	3.192	3.362	999
45	0	0	2.92	3.09	999	95	0	0	3.195	3.365	999
46	0	0	2.928	3.098	999	96	0	0	3.198	3.368	999
47	0	0	2.936	3.106	999	97	0	0	3.201	3.371	999
48	0	0	2.944	3.114	999	98	0	0	3.204	3.374	999
49	0	0	2.952	3.122	999	99	0	0	3.207	3.377	999
51	0	0	2.967	3.137	999	100	0	0	3.21	3.38	999
52	0	0	2.974	3.144	999						

Fuente: Norma internacional ASTM D6543.

Anexo2. **Tabla de valores de precisión para determinar rango de validez**

**Table 2 — Accuracy limits for validation**

<b>Content of element species</b> % mass fraction absolute	<b>Accuracy limit for “normal” performance</b> % mass fraction absolute	<b>Accuracy limit for “expert” performance</b> % mass fraction absolute
0 to 0,49	0,05	0,02
0,50 to 0,99	0,08	0,03
1,00 to 6,99	0,20	0,08
7,00 to 14,99	0,30	0,12
15,00 to 29,99	0,38	0,15
30,00 to 49,99	0,50	0,20
50,00 to 79,99	0,63	0,25
80,00 to 100	0,75	0,30

NOTE All values of accuracy are expressed on the basis of fused, i.e. loss-on-ignition-free, samples.

Fuente: Norma Internacional ISO 9001:2008.