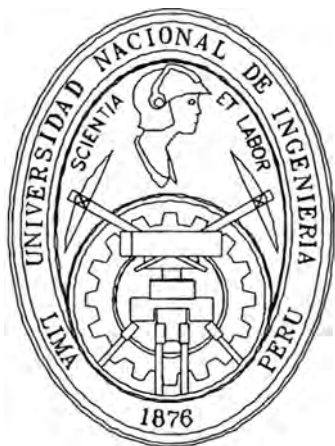


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y MANUFACTURERA



APORTES TECNICOS EN ANALISIS QUIMICO, ENSAYOS FISICOS  
MECANICOS Y ACREDITACION DEL LABORATORIO PARA LA  
INDUSTRIA CEMENTERA

**INFORME TECNICO**

PARA LA OBTENCION DEL TITULO PROFESIONAL DE:  
INGENIERO QUIMICO

PRESENTADO POR:

**SANTIAGO ESTRADA NUÑEZ**

PROMOCION: 89-I

LIMA - 1999 - PERU

**A Mis Padres**

**Jesús Antonio y Catalina**

## INDICE

I.-	Introducción	Pág.
II .-	Actividad Profesional	?
	A. El Organo Empresarial.	5
	B. Relación Profesional – Empleador.	5
	C. Trabajo Profesional Desarrollado.	5
	D. Funciones desempeñadas que necesitaron el conocimiento de Técnicas Profesionales.	6
	E. Objetivos. Alcances y características principales de cada actividad.	7
	F. Alternativas de Solución. Análisis Técnico Económico y Selección de lo más conveniente.	25
	G. Desarrollo y sustentación de los conceptos fundamentales de la Asesoría, Investigación, Desarrollo de Proyectos, etc. Acompañado de la información técnica pertinente.	26
	H. Desarrollo de los conceptos complementarios y de los detalles de la solución planteada.	55
	I. Control de ejecución o desarrollo de las etapas de trabajo.	62
	J. Determinación de la performance.	62
	K. Evaluaciones económicas definitivas.	62
	L. El Cemento Hoy.	63
	M. Conclusiones y resultados finales.	68
III.-	Resumen	69
IV.-	Bibliografía	70
V.-	Anexos	70

## I.- INTRODUCCION

El ámbito tecnológico y económico cambiante de nuestro tiempo incorpora la filosofía de la calidad como una de las herramientas que inexorablemente conduce a una visión reformadora del individuo.

Por lo cual los conceptos de calidad están siendo tomados en cuenta en los círculos sociales, políticos y empresariales, dejando de lado planteamientos meramente circunstanciales y superficiales; ya que al ser consideradas una exigencia más que un deseo se tiende a asumirla obligatoriamente.

Cabe mencionar que el éxito de la cultura de la calidad dará sus resultados en la medida que se incorporen en la sociedad también los principios de calidad moral, ética y justicia.

Con estas palabras se inicia la exposición sobre la actividad profesional en el Laboratorio Antenor Rizo Patrón Lequerica (ARPL) Tecnología Industrial S. A.

Esta empresa orienta su labor principalmente hacia el campo de la Industria del Cemento y tiene como objetivo central elaborar informes de los Análisis Químicos, Ensayos Físicos y Mecánicos efectuados sobre materias primas (calizas y crudos), productos intermedios (clinker), producto final (cemento) y materiales relacionados de las Fábricas de Cemento Lima S. A. y Cemento Andino S. A.

Los resultados de los Análisis y Ensayos son rigurosamente desarrollados teniendo presente el Sistema de Aseguramiento de la Calidad en concordancia con los lineamientos básicos de las Guías : INDECOPI, Normas Itintec, Guías ISO/IEC.

Cabe destacar la importancia de la Química Clásica como plataforma de soporte básico del análisis químico instrumental, que sustenta la base de datos para elaborar las diferentes curvas o correlaciones de los diferentes materiales (calizas, crudos, arcillas, arenas, minerales de hierro, puzolanas, cemento y clinker, yeso).

El análisis químico instrumental se realiza con equipos analíticos que en la mayoría de casos incorpora tecnología de punta y que califican con las respectivas normas de análisis.

Hoy la planta de cemento es una industria de gran dinamismo, que implementa constantemente nuevas tecnologías. La búsqueda de eficiencia, calidad y reducción en el consumo de energía supone desde luego una mejora continua de la planta de cemento a través de nuevos equipos tales como separadores de alta eficiencia, chancadoras de rodillos, molinos de rodillo, modificaciones de los ciclones precalentadores, como del enfriador.

Además grandes esfuerzos están siendo orientados hacia la automatización. Varias plantas están introduciendo sistemas de control expertos, los cuales permiten reducir el consumo de combustible, incrementar la vida del refractario y facilitan el quemado del crudo.

Una buena calidad de cemento requiere un clinker con un alto contenido de silicato tricálcico ( $C_3S$ ) y baja cal libre. Esta condición es alcanzada entre otras variables con una mezcla cruda con valores de saturación de cal alto y módulo de sílice ambos constantes.

Los resultados generados por el laboratorio analítico constituyen hoy parte de la información técnica tan necesaria sobre todo para efectos de competitividad en el mercado. Si la información en general se considera como un cuarto poder de la sociedad además de los poderes legislativo, ejecutivo, y judicial, la información técnica bien puede considerarse como un cuarto pilar de la economía moderna, además del capital, trabajo y materias primas.

De esta manera la calidad de la información generada es un objetivo prioritario de la química analítica de hoy y mañana. En ese sentido ARPL evalúa la calidad externa analizando productos elaborados o para monitorizar los procesos productivos de las plantas de cemento, así como también la calidad interna en sus resultados generados.

El control de calidad, por ser un conjunto de acciones, planificadas y ejecutadas para proporcionar una información analítica con un nivel definido de calidad (exactitud y representatividad) que satisfaga los requisitos impuestos por las normas, tanto ITINTEC como ASTM, es una parte activa de los sistemas de garantía de calidad y esta sujeto a su contraste mediante los sistemas de Evaluación de la calidad.

Con la finalidad de que el Laboratorio ARPL Tecnología Industrial S. A. sea reconocido como una institución competente dentro del campo del Análisis químico, físico y mecánico en sus diferentes áreas, se sometió a una Auditoría, condición necesaria para acreditar que sus análisis se realizan con métodos validados, equipos calificados, procedimientos documentados, con estándares trazables, e instrumentos calibrados de acuerdo a nuestro sistema de aseguramiento de la calidad, obteniéndose con éxito el mencionado certificado en el año 1995.

## **II.- ACTIVIDAD PROFESIONAL**

### **A.- El Organo Empresarial**

Nombre : Compañía Antenor Rizo Patrón Lequerica (ARPL) Tecnología Industrial S. A. Departamento de Laboratorio

Dirección : Av. Carlos Villarán 508, Primer Piso, Santa Catalina, La Victoria, Lima.

Forma Jurídica : Empresa de Propiedad Privada

Sector al que pertenece : Sector Industria Turismo e integración

Estructura Orgánica : (Anexo 1)

Layout de la Unidades de Producción : (Anexo 2)

### **B.- Relación Profesional – Empleador**

Condición : Nombrado

Documento Probatorio : Boleta de Pago (Anexo 3)

### **C.- Trabajo Profesional Desarrollado**

Cargo Desempeñado : Jefe del Area de Espectrometría de Rayos X

Funciones Asignadas al Cargo Desempeñado

- Supervisar los trabajos de análisis de su respectiva área.
- Visar los resultados de los Ensayos.
- Coordinar con el Jefe de Laboratorio sobre las necesidades de reactivos y otros materiales, así como el estado de los equipos para su mantenimiento.
- Preparar informes mensuales de las actividades desarrolladas en su área.
- Vigilar el cumplimiento de las normas y Metodologías de Ensayos establecidos en el Laboratorio.
- Cumplir con lo establecido en el Manual de Calidad en lo que a sus funciones se refiere.
- Efectuar los análisis de Laboratorio que le son encomendados.

- Reportar los resultados de sus labores en las hojas de Ensayo (cuadernos) y remitirlos a su superior.
- Velar por el buen uso de los equipos de Laboratorio.
- Vigilar la correcta utilización de los reactivos.
- Colaborar en la elaboración de los partes mensuales y otros informes.
- Realizar otras funciones que le asigne el Jefe de Laboratorio.

Tiempo de Prestación de Servicios en la Actividad Descrita : 3 Años y 9 meses.

**D.- Funciones desempeñadas que necesitaron el conocimiento de técnicas profesionales**

Tipo de Técnicas de Ingeniería Necesarias :

- Técnicas de Análisis Químico
- Técnicas de Análisis Físico
- Técnicas de Análisis Físico – Químico
- Técnicas de Matemáticas Aplicadas
- Técnicas de Lenguajes de Programación
- Técnicas de Análisis Instrumental

Cantidad y Tipo de Personal Administrado

3 Técnicos de Laboratorio, 1 Técnico Electrónico, 1 secretaria, 1 conserje, y 1 personal de limpieza.



## E.- Objetivos, Alcances y Características principales de cada actividad.

01. *Optimización y puesta a punto de software, para el cálculo de las proporciones de los materiales para el diseño de mezcla cruda, entre otros.*

**Objetivos** : Desarrollar software de diseño de mezcla cruda para alimentación al horno de cemento.

**Alcances** : Programa para el Departamento de Ing. Química, proceso y Departamento de Laboratorio.

**Características** : Uno de los cálculos importantes en el proceso de fabricación de cemento es el diseño de mezcla cruda (Fig. 1). es decir los porcentajes en peso del constituyente principal (caliza) y varios elementos correctores (arcilla, minerales de hierro, arenas) que al mezclarse satisfacen cierto criterio de calidad.

Para hallar estas proporciones se puso a punto un programa que permite el uso de hasta cuatro materias primas diferentes, el mismo que también es sensible al uso de carbón como combustible, cabe decir toma en consideración la influencia de las cenizas en la composición final del clinker.

Los datos que se deben proporcionar de cada una de las materias primas y de las cenizas del carbón, en caso de usarse este combustible son : porcentajes de álcalis totales, óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ), óxido de sílice ( $SiO_2$ ), óxido de hierro ( $Fe_2O_3$ ), óxido de calcio ( $CaO$ ) y pérdidas por ignición.

Se pueden fijar los siguientes parámetros de calidad : El factor de saturación de cal (SC), el módulo de sílice (MS), el módulo de fundentes (MF), los álcalis totales (AT), silicato tricálcico ( $C_3S$ ), silicato dicálcico ( $C_2S$ ) y ferroaluminato tetracálcico ( $C_4AF$ ). En ningún caso podrán fijarse más de 3 parámetros a la vez.

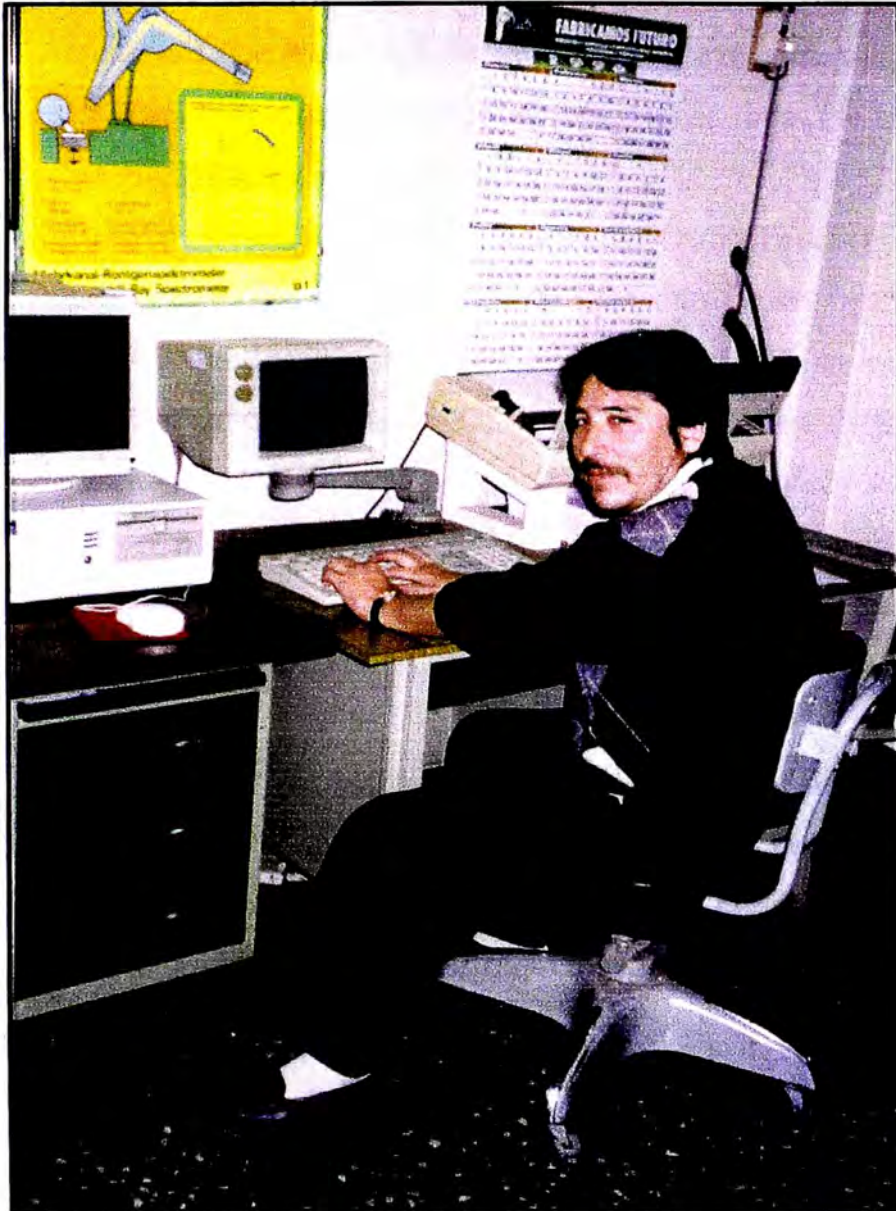


Fig. 1 Area de Cómputo de Rayos X: Preparación del Software para el diseño de mezcla cruda.

Puede limitarse también el empleo de cada una de las materias primas a un porcentaje determinado, en función de las necesidades o disponibilidad de los recursos. Al resolver la formulación las cantidades de material individual están correctamente calculados, por lo que la mezcla resultante debe tener una cierta composición química. Por ejemplo, los óxidos



Deben estar presentes en ciertas concentraciones en los materiales, de manera que la calidad de la mezcla es normalmente señalada por medio de la saturación de cal (SC), el módulo de sílice (MS), y el módulo de fundentes (MF); estos tres índices de calidad se derivan de las concentraciones de óxidos. Los módulos citados surgen de la eficiencia de la conversión estequiométrica de la reacción química y del objetivo de que toda la cal (CaO(c)), todo el óxido de sílice (SiO<sub>2</sub>(s)), aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(a)) y Hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(f)) pasen a conformar las proporciones especificadas de las fases mineralógicas del cemento adecuadas para cumplir los requerimientos de Calidad. Los subíndices de los óxidos se han colocado con la finalidad de hacer referencia a los óxidos respectivos en las fórmulas en el diseño de mezcla.

El programa calcula el porcentaje en peso de cada una de las materias primas en el diseño, la composición química del crudo y los módulos principales.

A continuación se indicarán las fórmulas de las fases cristalinas del cemento los cuales son

Silicato Tricálcico	3 CaO.SiO <sub>2</sub>
Silicato Dicálcico	2 CaO.SiO <sub>2</sub>
Aluminato Tricálcico	3 CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ferroaluminato Tetracálcico	4 CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

02. *Rediseño del Software para el Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X, a través de la interpretación de cada una de sus sentencias, y traducción a lenguaje compatible, adaptación de la comunicación con el puerto serial SRS-232C para interactuar con la interface LC-200 y adición de rutinas de operación.*

**Objetivos** : Bajar el software de una Minicomputadora a una Microcomputadora para evitar problemas de comunicación que ocasionaba que el sistema se "cuelgue".

**Alcances** : Realizar el análisis químico por espectrometría de fluorescencia de rayos X controlada por una microcomputadora dedicada.

**Características** : Traducir, interpretar y rediseñar un sistema que realiza las operaciones de seteo, ajuste de las condiciones de medida, prueba de variables, adquisición de datos, calibración, precalibración, recalibración y reporte de resultados del espectrómetro de fluorescencia de rayos X (Fig. 2).

Cabe mencionar que el programa que operaba la minicomputadora tenía un protocolo de comunicación cerrado. Se investigó y halló que la interfaz LC-200 tenía compatibilidad con el puerto serial RS232C.

De acuerdo al (anexo 4), la cadena de caracteres que transmitía la información consistía de 20 dígitos, los mismos que definían las condiciones de medida previamente ajustadas en base a lo cual el equipo una vez que recepcionaba esta información a través de dispositivos mecánicos, eléctricos y electrónicos, se posesionaba para efectuar una determinada medición. De manera similar se realizaba la recepción de la información que devolvía el equipo, pero en este caso la información de recepción consistía de 38 caracteres; se añadió además una rutina de alivio que mantenía el equipo en espera.

Para cada tipo de material se tenía que definir las condiciones de medida que se adjuntan en el (anexo 5), los mismos que son : tipo de



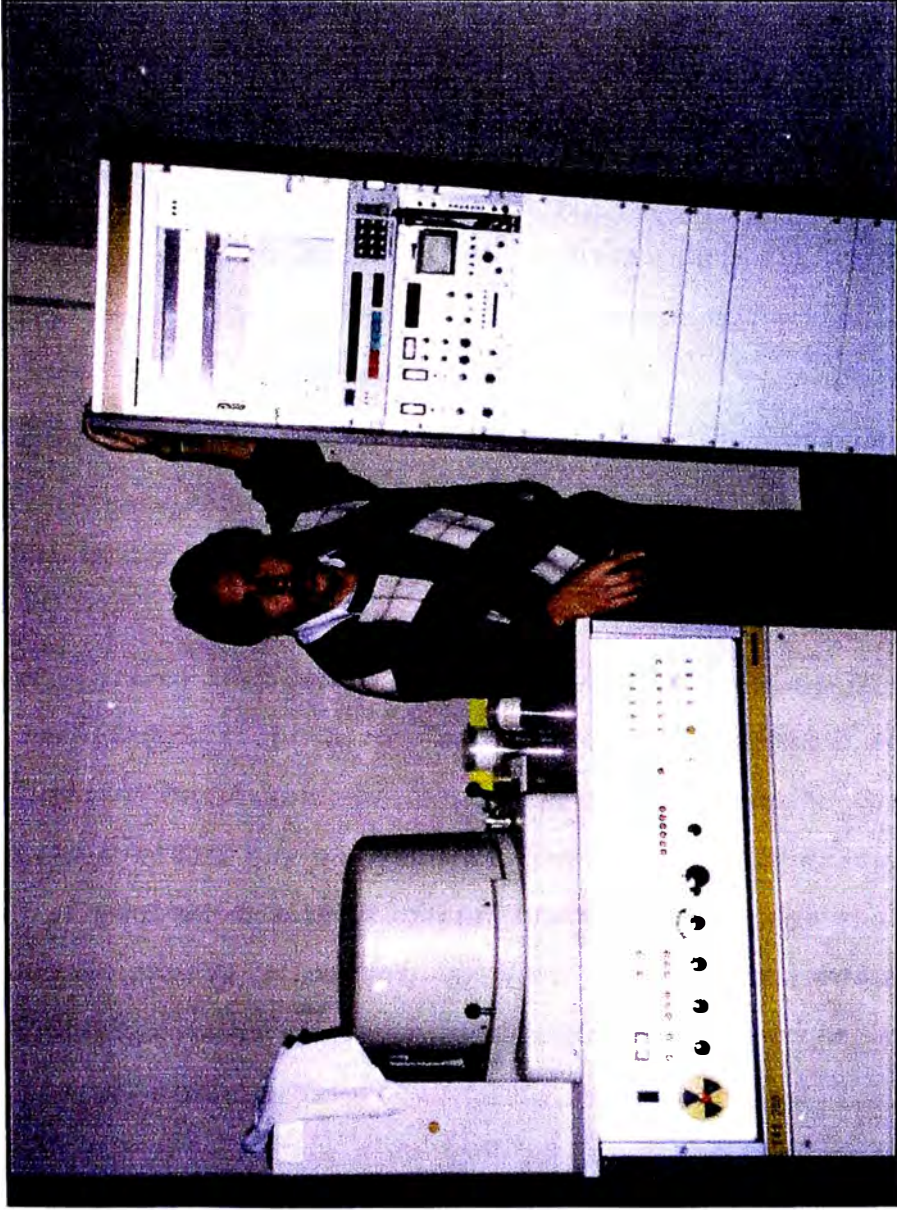


Fig. 2 Equipo de Fluorescencia de Rayos X : Después de la corrida de muestras de cemento.

Cristal, el detector y colimador, la apertura, el tiempo de conteo, el modo de operación, la ubicación de la muestra, la pila, el voltaje del generador, la corriente del generador, el discriminador o ancho de canal para la radiación y el ángulo de medida.

Una vez definida las condiciones de medida para el tipo de material y los elementos químicos a analizar se colocaba las muestras en la cámara de rayos X y se procedía a obtener la información de la intensidad de la radiación. el programa disponía de una rutina de regresión múltiple lineal o cuadrática que nos permitía obtener los coeficientes de calibración.

Como un día no es igual a otro, también se disponía de un programa de recalibración que permitía corregir las posibles desviaciones de la electrónica del equipo.

03. *Obtención, empleando las rutinas del software de rayos X, de los coeficientes o constantes de los modelos (curvas o correlaciones) lineal o cuadrática, tanto para probetas en polvo como fundidas (son probetas que se preparan con un fundente adecuado, tiene la finalidad de anular el efecto interelemental), con materiales tales como crudos y calizas, arcillas, arenas, minerales de hierro, cementos y clinker, cementos puzolánicos y selección de las probetas de recalibración.*

**Objetivos** : En base a un análisis estadístico obtener las constantes que permitan correlacionar la intensidad de la radiación con la concentración de las muestras estándar.

**Alcances** : Operación del equipo de fluorescencia de rayos X.

**Características** : Una vez que se puso a punto el equipo de FRX tanto en software como en hardware, se procedió a calibrar los modelos con la rutina 13. es decir hallar las constantes de la curva respectiva.

04. *Actualización del personal en todo lo relacionado al Area de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X, en Software como en Hardware, dejándose el equipo a punto y operativo.*

**Objetivos** : Actualizar al personal en todo lo relacionado a FRX.

**Alcances** : Operadores del equipo de fluorescencia de rayos X.

**Características** : Una vez implementado el equipo de fluorescencia de rayos X, en hardware como en software, se procedió a capacitar al personal en cuanto al uso del programa y las utilidades de las condiciones de medida, quedando entrenados para que efectúen los análisis correspondientes.

05. *Edición del PTQ-RX01 : Procedimiento Técnico Químico para la elaboración de probetas en polvo y fundidas, compendio de patrones para calizas, arcillas, arenas, minerales de hierro, crudos, cementos y clinker, cementos puzolánicos, elaboración de curvas para los diferentes materiales y dos probetas de recalibración.*

**Objetivos** : Documentar el Procedimiento Técnico Químico para la elaboración de probetas en polvo y fundidas, compendio de patrones, y curvas con dos probetas de recalibración.

**Alcances** : Auditoría de INDECOPI.

**Características** : Se elaboró un documento que tuvo como base la estructura de las normas ASTM, en el cual se indica los procedimientos rutinarios de cómo debe el operador preparar las muestras y las rutinas de precalibración, recalibración, y corrida de muestras (Fig. 3).

La rutina para el proceso de recalibración emplea sólo dos probetas de recalibración para todos los elementos por material analizado, con el objetivo de cubrir las distorsiones diarias en el equipo y el material.





Fig. 3 Area de Cómputo de RX: Mostrando los Manuales de Procedimientos  
Técnicos Químicos de RX. Elaborados por el Autor.



06. *Elaboración del Manual de Referencia del Equipo de Fluorescencia de Rayos X, solicitado para la acreditación del Laboratorio ante INDECOPI dejándose a punto y levantándose una de las no conformidades.*

**Objetivos** : Documentar el uso y operación del equipo de FRX.

**Alcances** : Auditoría de INDECOPI.

**Características** : Dentro del proceso de acreditación del laboratorio una de las no conformidades fue el hecho de que el procedimiento del método de análisis por espectrometría de fluorescencia de rayos X no se encontraba debidamente documentado y entendible por todos los miembros del Laboratorio. Se hizo necesario entonces la preparación de un documento que indicaba la manera de operar el equipo, en software como en hardware. Para tal efecto, se revisó entre otro material bibliográfico los manuales del fabricante SIEMENS y se preparó un documento que salvo la no conformidad.

07. *Análisis de Cementos y materiales relacionados por vía clásica e instrumental con equipos de espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX), horno de inducción LECO y fotómetro de llama.*

**Objetivos** : Efectuar los análisis de materia prima (calizas, arcillas, minerales de hierro, arenas), producto intermedio (clinker), producto final (cemento), por vía clásica e instrumental.

**Alcances** : Informe para la gerencia técnica y de procesos.

**Características** : El Laboratorio ARPL Tecnología Industrial S. A. Cuenta con un conjunto de técnicas analíticas cuya misión fundamental es la de generar información acerca del cemento y materiales relacionados (Fig. 4).

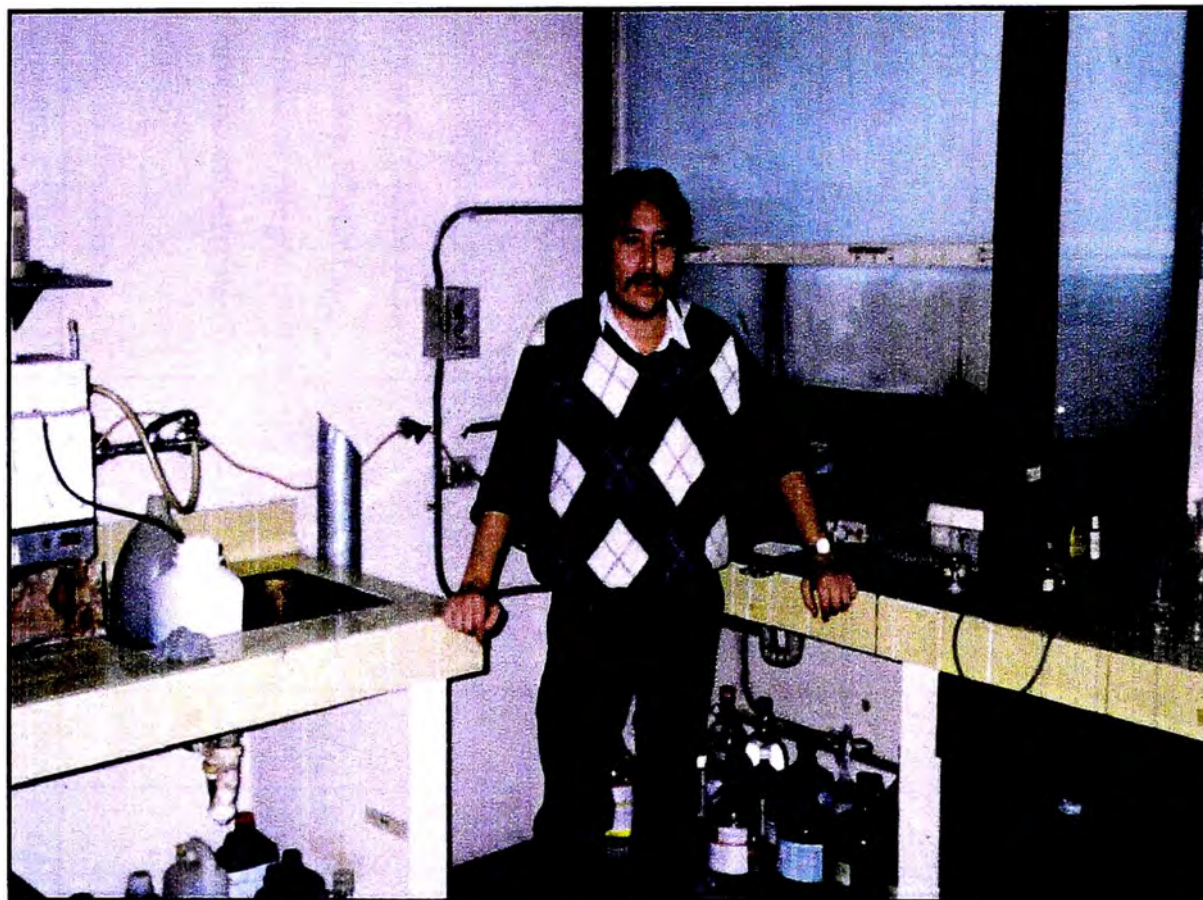


Fig. 4 Area de Química Clásica: Lugar donde se realiza el análisis por vía clásica del cemento y diversos materiales.

Dentro del marco del sistema de calidad mencionaré las normas ASTM o los Procedimientos Técnicos Químicos implementados por ARPL Tecnología Industrial S. A., con las cuales tuve la oportunidad de realizar análisis.

Análisis Químico Clásico :

Producto/ Tipo de Ensayo	Norma o Referencia	Año	Título
Cemento y Clinker/ Oxido de Sílice (SiO <sub>2</sub> ) Grupo del Hidróxido de Amonio. Oxido de Aluminio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Oxido Férrico (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Oxido de Calcio (CaO) Cal Libre (CaO(1)) Pérdida al Fuego Trióxido de Azufre (SO <sub>3</sub> ) Residuo Insoluble	ASTMC-114 – 88	1988	Standard Test Method for Chemical Analysis of Hidráulic Cement
Cemento y Clinker/ Oxido de Sílice Oxidos del Grupo R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Oxido de Calcio Oxido de Magnesio	ARPL PTQ CK-1 Basado en el Método de la Fabrica Weisenau y ASTM C-114-88	1994	Procedimiento Rápido para Análisis Químico de Cemento y Clinker por Gravimetría y Complexometría

Producto/ Tipo de Ensayo	Norma o Referencia	Año	Título
Arcillas, Arenas y Crudos/ Oxido de Sílice Oxidos del Grupo $R_2O_3$ Oxido de Calcio Oxido de Magnesio	ARPL PTQ MP 1 Basado en el método de la Fábrica Weisenau	1994	Procedimiento Rápido para Análisis Químico del Cemento por Gravimetría y Complexometría
Caliza, Cal e Hidrato	ARPL PTQ MP 2 Se tuvo como referencia el método ASTM C-25-92	1994	Análisis de Caliza, Cal e Hidrato
Cemento y Clinker/ Cal Libre CaO(l)	ARPL PTQ CK-3 Basado en Schlapfer- Bukowski- Weisenau	1994	Aplicación de los Métodos para la determinación de Cal Libre
Calizas, Dolomitas y Crudos/ Carbonatos ( $CO_3^{=}$ )	ARPL PTQ MP 11 Método de Neutralización A. Vogel Q. A. Cuantitativa 1 Pg. 339.	1994	Determinación de Carbonatos en Calizas y Crudos.

### Análisis Químico Instrumental :

El análisis químico instrumental se realizó utilizando equipos como espectrómetro de fluorescencia de rayos X (Fig. 5). horno de inducción LECO y fotómetro de llama. de los cuales se menciona la norma, referencia o el Procedimiento Técnico Químico implementado por el Laboratorio ARPL Tecnología Industrial S. A.

### Análisis por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X

El análisis se realiza cumpliendo estrictamente el procedimiento técnico químico de espectrometría de rayos X siguiente :

Producto/ Tipo de Ensayo	Norma o Referencia	Año	Título
Crudos y Calizas/ Oxidos (CaO, MgO, K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, SO <sub>3</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).	ARPL PTQ RX-01 Basado en el Know How del Fabricante SIEMENS, ASTM	1993	Análisis Químico por Fluorescencia de Rayos X. usando probetas en
Cementos y Clinker/ Oxidos (CaO, SrO, MgO, K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).	E 1031-84 y el libro "Principles and Practice of X- Ray Spectrometric por Eugene P. Bertin.		Polvo y Fundida para Determinar Oxidos en Diferentes Materiales (Calizas y Crudos,
Cementos Puzolánicos/ Oxidos (CaO, MgO, K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).			Cementos y Clinker, Cementos Puzolánicos.





Fig. 5. Cámara del Equipo de Fluorescencia RX:  
Lugar donde se coloca las probetas.

Producto/ Tipo de Ensayo	Norma o Referencia	Año	Título
Minerales de Hierro/ Oxidos (CaO, PbO, ZnO, CuO, MgO, K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> ). Arenas (CaO, MgO, K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). Arcillas y Puzolanas/ Oxidos (CaO, MgO, K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).	ARPL PTQ RX-01 Basado en el Know How del Fabricante SIEMENS, ASTM E 1031-84 y el libro "Principles and Practice of X- Ray Spectrometric", por Eugene P. Bertin.	1993	Análisis Químico por Fluorescencia de Rayos X, usando probetas en Polvo y Fundida para Determinar Oxidos en Diferentes Materiales (Minerales de Hierro, Arcillas y Arenas).

### Análisis por el Horno de Inducción

El análisis se desarrolla ciñéndose a las normas o procedimientos técnicos químicos siguientes :

Producto/ Tipo de Ensayo	Norma o Referencia	Año	Título
Cemento y Clinker/ Azufre Total ( $SO_3$ )	ASTM STP 985- 88 Pg. 91	1988	Method for Analysis of Total Sulfur as $SO_3$ in Portland Cement Portland and Clinker Using the LECO Sulfur Analyzer.
Mineral de Hierro/ Azufre Total ( $S_{Total}$ )	ASTM E 395-70 (1977) Part. 12	1988	Method for Analysis of Total Sulfur as $SO_3$ in Portland Cement and clinker Using the LECO Sulfur Analyzer.
Calizas, Crudos, Arcillas, Cementos, Minerales de Hierro/ Azufre Total( $S_{Total}$ )	ARPL PTQ MP- 16 Basado en ASTM C 25-93 <sup>a</sup> Vol. 04.01 con Horno de Inducción	1994	Azufre total por el Método de Combustión Valoración Yodométrica (Analizador Rápido).



### Análisis por Fotometría de Llama

De igual modo los análisis por Fotometría de Llama se basan en las siguientes normas o Procedimientos Técnicos Químicos :

Producto/ Tipo de Ensayo	Norma o Referencia	Año	Título
Cemento y Clinker/ Oxido de Sodio y Oxido de Potasio (Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O).	ASTM C 114-88	1988	Standart Test Methods for Chemical Analysis of Hidraulic Cement.
Cemento y clinker/ Oxido de Sodio y Oxido de Potasio (Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O).	ARPL PTQ MP 3 1971 (1994) Basado en Method of Silicate Analysis, Bennet y Reed Pag. 192.	1988	Procedimiento para determinar Sodio y Potasio de Materiales del Cemento por Fotometría de Llama.

**08. *Análisis de oro y plata por el método de copelación, ensayo al fuego (Fire Assaying) en minerales de hierro.***

**Objetivos** : Ejecutar análisis de oro y plata por el método de copelación en minerales de hierro.

**Alcances** : Informe para la gerencia técnica y de procesos.

**Características** : Para efectuar este análisis previamente se efectuaba una pasada de la muestra por el espectrómetro de fluorescencia de rayos X con la finalidad de tener un conocimiento previo de la naturaleza de la muestra, posteriormente se aplicaba el procedimiento documentado respectivo.

Producto/ Tipo de Ensayo	Norma o Referencia	Año	Título
Minerales y concentrados/ Au y Ag.	ARPL PTQ MM- 13 Basado en Norma Itintec 122.014. Norma Itintec E400-71 Bug-Bee E. "A Textbook of Fire Assaying".	1994	Determinación de Oro y Plata en Concentrados.

**09. Edición del Manual de Calidad del Laboratorio para la auditoría ante INDECOPI.**

**Objetivos** : Describir el sistema de aseguramiento de la calidad empleado en el Laboratorio ARPL Tecnología Industrial S. A.

**Alcances** : Provee al personal de la empresa y sus clientes una descripción de la política de calidad de la empresa.

**Características** : Dentro del proceso de acreditación del laboratorio, el manual de calidad es el documento en el cual se describe la declaración de la dirección de la empresa, la política de calidad, y objetivos generales, el alcance y el campo de aplicación del manual de calidad, las definiciones, la gestión del manual de calidad, la descripción del laboratorio, los equipos e instrumentos de ensayo, el sistema de calidad auditoría y revisión, procedimientos operativos de análisis químicos, ensayos físicos y mecánicos, reporte de los resultados de ensayos químicos físicos o mecánicos, diagnóstico y acciones correctivas, archivos, verificación de resultados, personal, abastecimiento y adquisición de equipos, reactivos etc.

**10. *Edición de la Memoria Descriptiva del Laboratorio para la auditoría ante INDECOPI.***

**Objetivos** : Detallar las áreas y métodos de análisis.

**Alcances** : Todos los análisis efectuados por el laboratorio.

**Características** : La memoria descriptiva es el documento en el cuál se encuentra detallado todos los análisis que el laboratorio realiza por áreas, las mismas que son : área de química analítica clásica, área de química instrumental, área de rayos X, área de ensayos físicos y mecánicos y para cada uno de ellos sus campos de prueba, área de productos, tipo de ensayo, norma o referencia, año, título.

**11. *Responsable del Area de Preparación y Almacén de Muestras.***

**Objetivos** : Supervisar y controlar la preparación y almacenamiento de muestras.

**Alcances** : Todas las muestras llegadas al laboratorio.

**Características** : Se supervisó la manipulación por parte de los operarios de las muestras llegadas al laboratorio, se las rotulaba debidamente y se procedía a realizar un muestreo, separando una contramuestra en el almacén de muestras.

**12. *Gestión y Asistencia en la Acreditación del Laboratorio ARPL Tecnología Industrial S. A. Ante INDECOPI, aprobada en noviembre de 1995.***

**Objetivos** : Acreditar el Laboratorio ante INDECOPI.

**Alcances** : Certificación como un laboratorio acreditado en el análisis químico, ensayos físicos y mecánicos de cemento y materiales relacionados.

**Características** : Para superar el proceso de Acreditación del Laboratorio ARPL Tecnología Industrial S. A., se realizó un estudio del procedimiento para la evaluación de la competencia técnica

de los laboratorios de ensayo o calibración según la Guía Peruana 004 : 1993. (Fig. 6).

Se realizó la evaluación e implementación en los siguientes principios básicos y los deméritos respectivos :

- Organización y gestión.
- Sistema de la calidad, auditoría y revisión.
- Personal.
- Instalaciones y condiciones ambientales.
- Equipos y materiales de referencia.
- Trazabilidad de las mediciones y calibración.
- Métodos de calibración o ensayo.
- Manipulación de los objetos de calibración o ensayo.
- Registros.
- Certificados e informes.
- Subcontratación de calibraciones o ensayos.
- Servicios y suministros de apoyo externo.
- Quejas.

**13. *Elaboración del Informe Anual de Cemento Andino S. A. Año 1994.***

**Objetivos** : Elaborar el informe de análisis químicos, físicos y mecánicos de cemento andino año 1994.

**Alcances** : Gerencia de ARPL Tecnología Industrial S. A.

**Características** : Los siguientes análisis han sido desarrollados para calizas :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , P. F.,  $\text{CaCO}_3$ ; para arcillas :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeS}_2$ , P. F.; para mineral de hierro :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , P.F.; para yeso :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ .



Fig. 6 Secretaría de ARPL. : Reconocimiento al personal de apoyo institucional.

Los siguientes análisis son efectuados sobre harina cruda :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , P. F.,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Cl}^-$ , lo que permite calcular la saturación de cal (SC), el módulo de sílice (MS) y el módulo de fundentes (MF), álcalis totales, y % retenido en malla 170 M para cada uno de los tres hornos y por tipo de cemento.

Los siguientes análisis son efectuados sobre el clinker de cemento :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$ , P. F., cal libre, residuo insoluble, álcalis totales. Permite calcular la SC, MS, MF y además el cálculo de las fases según Bogue y según ASTM C-150 tanto el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  incluye  $\text{TiO}_2$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$  y el  $\text{CaO}$  incluye  $\text{SrO}$ .

Los siguientes análisis son efectuados sobre el cemento :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$ , P. F., cal libre, residuo insoluble, álcalis totales. Permite calcular la SC, MS, MF, y además el cálculo de las fases según Bogue y según ASTM C-150; el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  incluye  $\text{TiO}_2$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$  y el  $\text{CaO}$  incluye  $\text{SrO}$ .

Los siguientes ensayos físicos y mecánicos son efectuados en el cemento :

Ensayos	Unidades
Finura de Mallas	100 M (S)
	170 M
	200 M
	325 M
S. E. Blaine	(cm <sup>2</sup> /g)
Densidad	(g/cm <sup>3</sup> )
Expansión Autoclave	(%)
Consistencia Normal	(%)
Falso Fraguado	(%)
Contenido de Aire	(%)
Fraguado Vicat	Inicial
(hora : minutos)	Final
Fluidez	(a/c)
Resistencia a la	3 días
Compresión (Kg/cm <sup>2</sup> )	7 días
	28 días

14. *Edición del PTQ-RX02 Procedimiento Técnico Químico para la elaboración de probetas en polvo y fundidas, y compendio de patrones para crudos y calizas, arcillas, arenas, mineral de hierro, cementos y clinker, cementos puzolánicos, elaboración de curvas para los diferentes materiales y seis probetas de recalibración.*

**Objetivos** : Mejorar la calidad de los resultados de los análisis por FRX

**Alcances** : Método de Análisis por FRX.

**Características** : Con la finalidad de mejorar la performance del equipo en el análisis de elementos menores tales como Na, K y Mg se investigó e implementó un nuevo método para efectuar la recalibración con 2 muestras extremas por elemento. para tratar de cubrir todo el rango de las muestras existentes, usando 6 muestras para todos los elementos del material, lográndose mejorar la sensibilidad.

15. *Capacitación en la elaboración del Informe del cuarto trimestre 1995 de Cemento Andino S. A.*

**Objetivos** : Capacitar al personal sobre la elaboración de informes.

**Alcances** : Todo el personal.

**Características** : En los informes se reportaban los análisis químicos, físicos, y mecánicos, los cuales se plasmaban en una hoja electrónica para facilitar los cálculos. Se capacitó al personal en el uso del software LOTUS 123.



**F.- Alternativas de Solución, análisis técnico-económico y selección de lo más conveniente.**

En el planteamiento de las alternativas de solución cabe mencionar que la actividad profesional en el cual se adecua el tema, recae en la actividad realizada sobre el software de operación del equipo de fluorescencia de rayos X, que aparte, por así decirlo, se constituyó en el aporte más importante del desempeño profesional en ARPL Tecnología Industrial S. A.

Los problemas de comunicación ocasionaba que el programa se “colgara” permanentemente, repercutiendo en la demora de los análisis de los diferentes materiales.

Sumado a lo anterior el hecho de que la minicomputadora marca WANG, que ya presentaba limitaciones tecnológicas de la época tanto en software como hardware, había perdido cierta vigencia en el mercado mundial, aunado a que el representante nacional no daba solución al problema planteado.

Ante la aparición masiva de las computadoras personales, la gerencia técnica optó por contratar una persona que se encargara de interpretar, traducir, rediseñar el programa.

Luego se decidió traducir el programa al lenguaje Quick Basic 4.5, debido a que el programa original se encontraba en un lenguaje BASIC pero propio de la firma WANG.

En algunos casos se tuvo que investigar la compatibilidad en los lenguajes con los manuales, predecir las variables y la lógica del programa. En estas situaciones las alternativas de solución se desarrollaron por prueba y error.

No se pretende en este informe reproducir los procedimientos normalizados de trabajo en los diferentes campos de análisis químicos, ensayos físicos y mecánicos que se encuentran debidamente documentados por ser de propiedad privada y sujeta a la confidencialidad de la información, más si se dan los principios básicos de las diferentes labores desarrolladas durante el trabajo profesional.

Por las características del trabajo ejecutado en el Laboratorio. los procedimientos técnicos eran desarrollados por el personal técnico del mismo, mas la parte económica era coordinada por el Jefe del Laboratorio. la Gerencia Técnica y de Procesos. la Gerencia Administrativa y de Finanzas de la Empresa.

**G.- Desarrollo y sustentación de los conceptos fundamentales de la asesoría, investigación, desarrollo de proyectos, etc. Acompañado de la información técnica pertinente.**

### DISEÑO DE MEZCLA

Para poner a punto este programa se investigó en la bibliografía el método de modelamiento más adecuado y en base a ello se halló un programa que estaba disponible en la computadora IBM 1130 con el nombre de OPTIM el mismo que sirvió de base para escalar al problema planteado de diseño de mezcla cruda para alimentación al horno de cemento.

De lo que se trata es minimizar una función error paso a paso variando la cantidad de los constituyentes. Si las cantidades relativas de los materiales crudos  $W_1, W_2, \dots, W_N$  son mezcladas, así mismo las concentraciones de los cuatro óxidos en los crudos respectivos son  $C_1, C_2, \dots, C_N$ , para dar una concentración de mezcla resultante con un concentración  $c, s, a, f$  respectivamente :

$$\left. \begin{aligned} C_1W_1 + C_2W_2 + \dots + C_NW_N &= c \\ S_1W_1 + S_2W_2 + \dots + S_NW_N &= s \\ A_1W_1 + A_2W_2 + \dots + A_NW_N &= a \\ F_1W_1 + F_2W_2 + \dots + F_NW_N &= f \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

La suma de la mezcla de materiales crudos es igual a la cantidad total requerida.

$$W_1 + W_2 + \dots + W_N = W_{TOT} \quad (2)$$

Además de los requerimientos que la mezcla debe cumplir con ciertos índices de calidad, las cantidades de los constituyentes deben encontrarse dentro de ciertos límites. Por ejemplo :

$$\left. \begin{array}{l} W_{1min} \leq W_1 \leq W_{1max} \\ W_{2min} \leq W_2 \leq W_{2max} \\ \vdots \\ W_{Nmin} \leq W_N \leq W_{Nmax} \end{array} \right\} \quad (3)$$

En el curso de operaciones de cálculo, estos valores alcanzados naturalmente no coinciden exactamente con el valor deseado de SC (saturación de cal), MS (módulo de sílice), MF (módulo de fundentes).

$$\left. \begin{array}{l} SC = \frac{100}{2.8s + 1.1a + 0.7f} \\ MS = \frac{s}{a + f} \\ MF = \frac{a}{f} \end{array} \right\} \quad (4)$$

La primera parte de la función error es así la suma de los pesos relativos por el cuadrado de la desviación entre el valor alcanzado y el valor deseado.

$$e_{1j}^2 = \alpha \left\{ \frac{SC - SC_j}{SC} \right\}^2 + \beta \left\{ \frac{MS - MS_j}{MS} \right\}^2 + \gamma \left\{ \frac{MF - MF_j}{MF} \right\}^2 \quad (5)$$

Donde  $\alpha \geq 0$ ,  $\beta, \gamma \leq 1$  factores de peso

El requerimiento (3) de las cantidades de los constituyentes individuales deben de ser factibles, por lo que también contribuyen al error. Si una cantidad  $W_{nj}$  esta fuera del rango permisible, la función error se incrementa. En vista de la estrategia usada para la minimización, es conveniente extender parábolas con una muy rápida razón de ascenso de los extremos del rango permisible para  $W_{nj}$  con la siguiente segunda parte de la función error.

$$e_{2j}^2 = f \sum_{n=1}^N \left\{ \begin{array}{ll} (W_{nj} - W_{nmax})^2 & W_{nj} > W_{nmax} \\ 0 & \text{para } W_{nmin} \leq W_{nj} \leq W_{nmax} \\ (W_{nmin} - W_{nj})^2 & W_{nmin} > W_{nj} \end{array} \right\} \quad (6)$$

f ..... factor de escala, f))l

Si la función error es extendida adicionalmente, los costos de manufactura para la mezcla puede también ser tomado en cuenta. Si los precios específicos para los materiales crudos son :  $P_1, P_2, \dots, P_N$ .

El componente del error adicional es :

$$e_{3j}^2 = \sum_{n=1}^N K_n P_n W_{nj} \quad (7)$$

$0 \leq K_n \leq 1, \dots$  factores de peso para los costos

La magnitud del error total en el paso "j" es la suma de los errores individuales definidos por (5), (6), (7) :

$$e_j^2 = e_{1j}^2 + e_{2j}^2 + e_{3j}^2 \quad (8)$$

La técnica de minimización varía las cantidades de los constituyentes individuales  $W_{nj}$  hasta que la condición :

$$\left| \frac{e_j^2 - e_{j-1}^2}{e_{j-1}^2} \right| \leq \varepsilon, \quad (9)$$

$10^{-3} \leq \varepsilon \leq 10^{-6}$  Error de Frontera

Para formular el modelo el usuario debe presentar su problema en el siguiente formato:

Elegir un juego de  $n$  variables de decisión independientes ;

$$x = (x_1, \dots, x_n) \quad (1)$$

Definir una Función Objetivo ;

$$f = f(x_1, \dots, x_n) \quad (2)$$

la cual es una función de las variables de decisión.

Definir  $m$  variables dependientes adicionales :

$$y_1 = y_1(x_1, \dots, x_n) \\ \circ \quad \circ \quad (3) \\ \circ \quad \circ \\ \circ \quad \circ$$

Los cuales también son funciones de las variables de decisión.

Luego, establecemos los límites superior e inferior en las variables dependientes e independientes de la siguiente forma :

$$(XL)_i \leq x_i \leq (XU)_i \quad i = 1, \dots, n \quad (4)$$

$$(YL)_j \leq y_j \leq (YU)_j \quad j = 1, \dots, m \quad (5)$$

El problema de optimización radica entonces en hallar los valores de las variables independientes de decisión ( $X_1, \dots, X_n$ ), el cuál minimiza el valor de la función objetivo (2) mientras satisface todas las restricciones explícitas (4) y las restricciones implícitas (5).

A continuación pasaremos a formular el modelo para el diseño de mezcla cruda :

Primero definiremos las variables independientes :

X1 = Caliza Alta

X2 = Caliza Baja

X3 = Arcilla

X4 = Mineral de hierro

Y alimentaremos la tabla con las siguientes constantes :

donde : X1, X2, X3, X4 denota el nombre del material. A. T. : álcalis totales,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ , CaO, los valores de los óxidos y P. F. la pérdida al fuego para cada material respectivamente.

Nombre	A.T.	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	CaO	P.F.
X1	P(1)	P(2)	P(3)	P(4)	P(5)	P(6)
X2	P(7)	P(8)	P(9)	P(11)	P(12)	P(13)
X3	P(13)	P(14)	P(15)	P(16)	P(17)	P(18)
X4	P(20)	P(21)	P(22)	P(23)	P(24)	P(25)

y los parámetros a fijar :

	SC	MS	MF	A.T.	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S
P. Deseado	P(25)	P(27)	P(29)	P(31)	P(33)	P(35)
Peso	P(26)	P(28)	P(30)	P(32)	P(34)	P(36)

	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	SC(K)	MS(K)	MF(K)	Costo
P. Deseado	P(37)	P(39)	P(41)	P(43)	P(45)	P(47)
Peso	P(38)	P(40)	P(42)	P(44)	P(46)	P(48)

Donde : SC es la saturación de cal. MS es el módulo de sílice. MF es el módulo de fundentes, A. T. los alcalis totales, C<sub>3</sub>S es el silicato tricálcico. C<sub>2</sub>S es el silicato dicálcico, C<sub>3</sub>A es el aluminato tricálcico. C<sub>4</sub>AF es el ferroaluminato tetracálcico, el SC(K), MS(K), MF(K) los módulos respectivos con la influencia del carbón.

Las variables dependientes :

$$Y(1) = P(1)X(1) + P(7)X(2) + P(13)X(3) + P(19)W4$$

$$Y(2) = P(2)X(1) + P(8)X(2) + P(14)X(3) + P(20)W4$$

$$Y(3) = P(3)X(1) + P(9)X(2) + P(15)X(3) + P(21)W4$$

$$Y(4) = P(4)X(1) + P(10)X(2) + P(16)X(3) + P(22)W4$$

$$Y(5) = P(5)X(1) + P(11)X(2) + P(17)X(3) + P(23)W4$$

$$Y(6) = P(6)X(1) + P(12)X(2) + P(18)X(3) + P(24)W4$$

$$Y(7) = 100Y(5)/(2.8Y(3) + 1.18Y(2) + 0.65Y(4))$$

$$Y(8) = Y(2)/Y(4)$$

$$Y(9) = Y(3)/(Y(2) + Y(4))$$

$$Y(10) = W4$$

$$Y(11) = (4.071Y(5) - 7.6Y(3) - 6.718Y(2) - 1.43Y(4))F1$$

$$Y(12) = F1*2.867*Y(3) - 0.7544Y(11)$$

$$Y(13) = (2.65Y(2) - 1.692Y(4))*F1$$

$$Y(14) = 3.043*F1*Y(4)$$

Donde :

KC = Kcal/Kg de carbón.

KCL = Kcal/Kg de clinker consume el horno.

CN, S, V, CF, HU = cenizas, azufre, volátiles, carbón fijo, humedad.

FCA = fracción de ceniza absorbida por el clinker.

CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AT = CCN, SCN, ACN, FCN, ATCN

$$Y(15) = (Y(1) + ATCN*PCN)/PCL$$

$$Y(16) = (Y(2) + ACN*PCN)/PCL$$

$$Y(17) = (Y(3) + SCN*PCN)/PCL$$

$$Y(18) = (Y(4) + FCN*PCN)/PCL$$

$$Y(19) = (Y(5) + CCN*PCN)/PCL$$

$$Y(20) = 100*Y(19)/(2.8Y(17) + 1.18Y(16) + 0.65Y(18))$$

$$Y(21) = Y(17)/(Y(16) + Y(18))$$

$$Y(22) = Y(16)/Y(18)$$

$$F1 = 100/(100 - Y(6))$$

$$PCL = (1/(F1*(1-PCNCL)))$$

$$PCN = PCNCL*PCL$$

$$CN1 = FCA*CN$$

$$PCCL = KCL/KC$$

$$PCNCL = PCCL *CN/100$$

Con las fronteras de las variables X é Y

$$(XL)_i \leq x_i \leq (XU)_i \quad i = 1, \dots, n$$

$$(YL)_j \leq y_j \leq (YU)_j \quad j = 1, \dots, m$$

Ahora definiremos los componentes de las diferencias con el valor deseado en la función objetivo :

$$F26 = P(26)*(((Y(7) - P(25))/P(25))^2) \quad \text{Saturación de cal}$$

$$F28 = P(28)*(((Y(9) - P(27))/P(27))^2) \quad \text{Módulo de sílice}$$

$$F30 = P(30)*(((Y(8) - P(29))/P(29))^2) \quad \text{Módulo de fundentes}$$

$$F32 = P(32)*(((Y(1) - P(31))/P(31))^2) \quad \text{Alcalis totales}$$

$$F34 = P(34)*(((Y(11) - P(33))/P(33))^2) \quad \text{C}_3\text{S}$$

$F36 = P(36)*(((Y(12) - P(35))/P(35))^2)$	$C_2S$
$F38 = P(38)*(((Y(13) - P(37))/P(37))^2)$	$C_3A$
$F40 = P(40)*(((Y(14) - P(39))/P(39))^2)$	$C_4AF$
$F42 = P(42)*(((Y(20) - P(41))/P(41))^2)$	SC(clinker)
$F44 = P(44)*(((Y(21) - P(43))/P(43))^2)$	MS(clinker)
$F46 = P(46)*(((Y(22) - P(45))/P(45))^2)$	MF(clinker)
$F48 = P(48)*P(47)*W4$	Costo

La función objetivo será :

$$F = F26 + F28 + F30 + F32 + F34 + F36 + F38 + F40 + F42 + F44 + F46 + F48$$

### ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

El origen del espectro de rayos X puede comprenderse partiendo del modelo simplificado del átomo de Bohr, en el que los electrones están dispuestos en las capas orbitales K, L, M, .... Si se llega a aplicar al átomo suficiente energía puede ser desalojado un electrón desde una de las capas interiores. Fig. 7a.

Rápidamente otro electrón de las órbitas exteriores retrocede a la interior para ocupar su puesto, de forma que el átomo vuelve a su estado normal. Esta acción conduce a la emisión de una línea espectral característica de rayos X, o sea un cuanto de energía equivalente a la diferencia de energías propias de las capas implicadas en el cambio de electrones.

También Moseley demostró que había una relación lineal entre  $\frac{1}{\lambda}$  y Z, siendo  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X y Z el número atómico del elemento Fig. 7b.

Las líneas K tienen longitud de onda más corta y, por ello mayor energía.

Hay cuatro o cinco líneas en el espectro K ( $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ ,  $K_{\beta 1}$  y así sucesivamente) y una docena, o más, de líneas en el espectro L ( $L_{\alpha 1}$ ,  $L_{\alpha 2}$ ,  $L_{\beta 1}$  y así sucesivamente). Hay también espectro M, pero las líneas de longitudes de onda son muy largas y se usan muy poco en los análisis por rayos X.



Otro aporte importante fue la ley de Bragg que sostuvo que cuando un rayo X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo  $\theta$ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie Fig. 7c. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera etapa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. Los requisitos para la difracción de rayos X son : (1) que el espaciado entre capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y (2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera regular.

En 1912, W. L. Bragg estudió la difracción de rayos X por cristales, un haz estrecho de radiación choca con la superficie del cristal con un ángulo de incidencia  $\theta$ ; la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P, y R. Si la distancia donde  $n$  es un entero, la radiación dispersada estará en fase en OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Pero en realidad se ve que :

$$AP = PC = d \text{ sen } \theta$$

donde  $d$  es la distancia interplanar del cristal. Así, se puede escribir que las condiciones para una interferencia constructiva del haz con ángulo  $\theta$  son :

$$n\lambda = 2 d \text{ sen } \theta$$

A esta ecuación se le conoce como la ecuación de Bragg y es de fundamental importancia. Hay que señalar que los rayos X parecen ser reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición :

$$\text{Sen } \theta = n \lambda / 2 d$$

A los demás ángulos tienen lugar interferencias destructivas.

Es en esta base teórica en la que se sostiene básicamente el principio de operación del equipo de fluorescencia de rayos X el que consiste de un transformador para la generación del alto voltaje para el tubo de rayos X, el tubo de rayos X propiamente dicho de material cromo, los cristales analizadores que reflejan la radiación de acuerdo a la ley de Bragg, sólo la

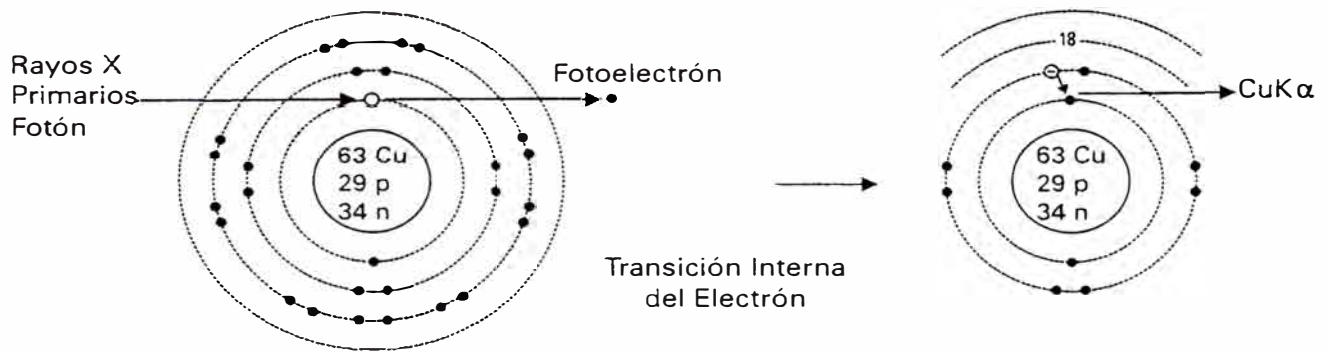


Fig. 7 a) Excitación Secundaria (Fluorescencia)

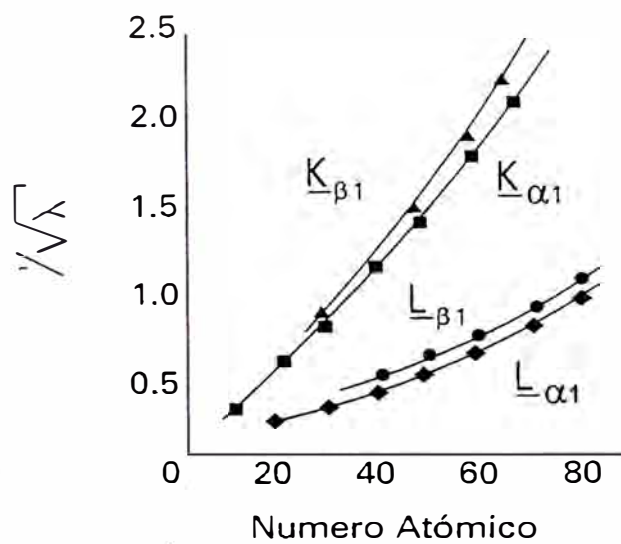


Fig. 7 b) Ley de Moseley series espectrales K y L

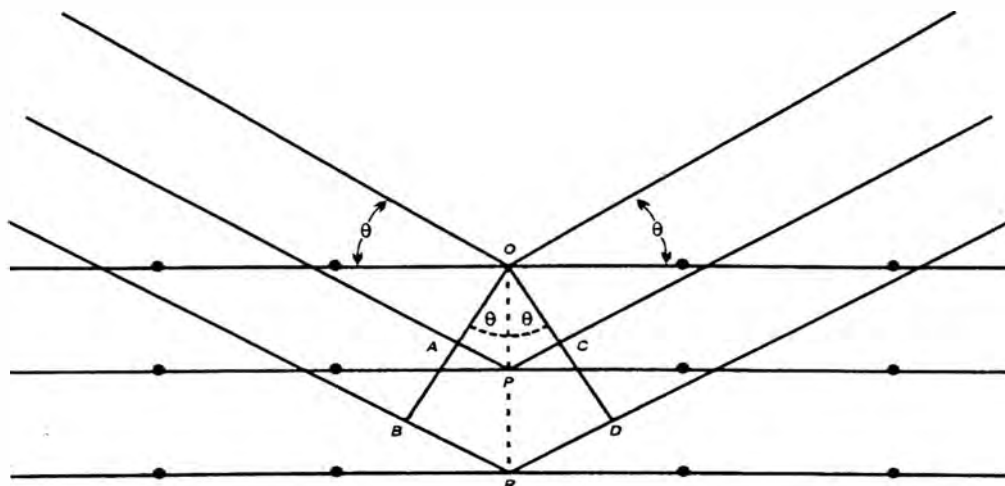


Fig. 7 c) Ley de Bragg Difracción de Rayos X por un Cristal

radiación de primer orden tiene significado práctico, se emplea un cristal característico para cada elemento. los detectores que miden la radiación reflejada del cristal. para un análisis cuantitativo contamos los pulsos del detector ello es una medida de intensidad de los rayos X, para contabilizar los pulsos disponemos de contadores de flujo para elementos de bajo número atómico y contadores de centelleo para elementos de alto número atómico, colimadores para orientar la radiación con aberturas de  $0.15^\circ$  y  $0.40^\circ$ . cámara para procesar hasta 10 muestras. y un sistema electrónico de medida que permite realizar un análisis tanto cualitativo como cuantitativo.

Una microcomputadora es conectada a través de una interfase que opera en línea para el procesamiento de los datos. La prueba completa se desarrolla automáticamente, incluyendo la impresión del listado de la concentración de los elementos. La evaluación de los datos requiere de una curva de calibración, que represente la concentración del elemento que esta siendo analizado en las muestras estándar y que sirva como base para el análisis de muestras desconocidas. A menudo una calibración simple es insuficiente y deben añadirse factores de corrección para compensar los efectos de los elementos de la matriz sobre el elemento que esta siendo analizado.

Los equipos de fluorescencia de rayos X han contribuido en la investigación, control de calidad, y control de procesos en la industria del cemento portland que es un material que tiene propiedades hidráulicas por endurecer incluso en agua y se encuentra conformado por fases cristalinas de Silicato tricálcico ( $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ ), Silicato dicálcico ( $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ ), Aluminato tricálcico ( $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y Ferroaluminato tetracálcico ( $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Los óxidos que conforman estas fases cristalinas provienen de las materias primas que luego de haber sido reordenadas y sometidas a un proceso de calentamiento y enfriamiento han sufrido una metamorfosis conocida como clinkerización que es una cocción hasta fusión parcial; de lo que se esta hablando es de un equilibrio Sólido - Líquido.

En la industria del cemento es preciso conocer la composición química de la materia prima, productos intermedios, y producto final tanto para el desarrollo del proceso, así como para obtener un producto que cumpla con las especificaciones técnicas deseadas.

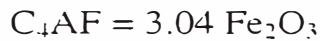
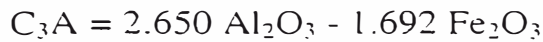
Las normas técnicas de requerimientos químicos a cumplirse para los cementos portland (ASTM C150 U.S.A. y NTP 334-009:1997 Peruana), establece también el método de análisis para la materia prima (Norma ASTM C25) o para el cemento portland (Norma ASTM C114), el principal inconveniente de estos métodos de vía clásica es que requiere de 4 horas de análisis por muestra, que resultan lentas para un proceso de gran dinamismo como lo es la fabricación del cemento portland.

Es por esta razón que durante mucho tiempo los equipos de FRX se han mantenido prácticamente como de uso obligatorio en el análisis químico instrumental en la industria del cemento, pues permiten realizar un análisis completo de materia prima o cemento en no más de 3 minutos, facilitando mantener una mayor estabilidad y continuidad en el proceso de acuerdo a especificaciones, calidad, y de este modo incrementar la productividad en el proceso de fabricación del cemento.

Para verificar un balance de materia y también verificar que el cemento fabricado se encuentra de acuerdo con los módulos de control de diseño de la harina cruda para alimentación del horno de cemento, se realizan los siguientes análisis de óxidos en las materias primas: calizas, arcilla y mineral de hierro; en componentes mayores se encuentran (CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y en elementos menores (MgO, SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O), con las proporciones óptimas de la harina cruda y el cálculo de los módulos del factor de saturación de cal, módulo de sílice, módulo de fundentes y en el cemento inferir el calculo potencial de las fases mineralógicas del cemento de acuerdo a las Fórmulas de Bogue :

$$C_3S = 4.071 \text{ CaO} - 7.6 \text{ SiO}_2 - 6.718 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1.43 \text{ Fe}_2\text{O}_3 - 2.852 \text{ SO}_3$$

$$C_2S = 2.867 \text{ SiO}_2 - 0.754 \text{ C}_3\text{S}$$



Que es un cálculo que permite conocer las fases mineralógicas del clinker.

### PROGRAMA RAYOS X

El programa de rayos X, consiste de un conjunto de rutinas, que permiten ejecutar una tarea determinada, para lo cual se empleo el lenguaje de programación quick basic 4.5. A continuación se detalla las rutinas principales del Software para la operación del equipo de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X :

Rutina 1 : Rutina que analiza una muestra desconocida a través de un diálogo interactivo con el operador, el programa le solicita el tipo de material a analizar, dado esto el programa inicia su tarea y finalmente devuelve el análisis químico del material colocado en el portamuestra.

Rutina 2 : Mide los valores de la intensidad de muestras sin el cálculo de la concentración, para lo cuál existe la opción de que los parámetros de medida pueden ser ingresados por el teclado o pueden ya estar almacenados en un archivo.

Rutina 3 : Efectua un barrido de intensidad por desplazamiento de un puntero sobre una carta, variando el ángulo (goniómetro), la rutina permite ver la intensidad máxima en el rango angular dado.

Rutina 4 : Permite el ingreso, corrección y salida de los parámetros de medida de las diferentes elementos químicos en memoria así como también permite almacenarlos en un archivo y pueden ser modificados o listados.

Rutina 5 : Borra los archivos de datos ya existentes de muestras estándar

Rutina 6 : Prepara la base de datos de muestras estándar, en ella se ingresarán las concentraciones de las muestras estándar analizadas por vía clásica y se define el material correspondiente.

Rutina 7 : Añade o cambia los valores de intensidad o concentración para una calibración adicional de estándares que han sido ingresados directamente por el teclado o llamados de la memoria externa.

Rutina 9 : Transfiere los datos de los estándares de calibración (valores de concentración, valores de intensidad, y condiciones de medida) del archivo a la memoria donde están disponibles para un procesamiento adicional, particularmente para la calibración por la rutina 13.

Rutina 10 : Imprime los datos de los estándares de calibración junto con las condiciones de medida, que fueron generados tanto con el programa 6, 7 o el programa 12 o fueron llamadas del archivo con la rutina 9.

Rutina 12 : Mide los valores de intensidad de los estándares de calibración cuyos valores de concentración y condiciones de medida han sido ya ingresados por medio de la rutina 6, 7 ó 9.

Rutina 13 : Genera los coeficientes de calibración por elemento, que son asignadas a un número de matriz elegible libremente. Las curvas de calibración generadas son seguidamente transferidas al archivo de datos (CALIB).

Rutina 14 : Borra los registros de un solo elemento o de todos los elementos de grupos de materiales que son almacenados en archivos, pero pueden ser borrados uno por uno.

Rutina 15 : Da un resumen de las curvas de calibración almacenadas en los archivos o imprime una lista de todos los parámetros dentro de un grupo de material especificado.

Rutina 16 : Proporciona al usuario las facilidades de recordar los valores de medida que fueron almacenados en un archivo en una medida anterior (con el programa 1); estos son almacenados en un archivo de datos RESULT donde son almacenados los valores de concentración, los nombres de los elementos y la designación (en un máximo de 6 caracteres) de las muestras medidas.

Rutina 17 : Borra completamente el archivo de datos RESULT en los cuales los valores de medidas anteriores fueron almacenadas (por medio del programa

l). De esta manera el archivo de datos estará listo para almacenar nuevos valores de medida.

Rutina 18 : Detecta y compensa las variaciones en el equipo tales como desviación del punto cero, variación en la sensibilidad, etc., sobre la base de muestras de referencia medidas en diferentes tiempos, sin la necesidad de repetir la generación de las curvas de calibración. La rutina 18 es usada para la preparación de tales medidas (precalibración) y su uso es previo al empleo de la rutina 19. Un pre-requisito es que los elementos de la matriz estén ya calibrados. El valor de intensidad medida de una muestra dada es corregida según la siguiente fórmula.

$$I_{corr} = I_{medido} \times m + u$$

Los valores de m y u son determinados separadamente para cada elemento dentro de la matriz. Dos muestras estándar de referencia por cada elemento son necesarios, estos elementos tienen una composición característica apropiada para el elemento.

Las muestras deben tener valores de intensidad alto y bajo (en relación al rango de validez de la curva de calibración correspondiente). El cálculo de la concentración no es necesario ya que solo la variación relativa de los valores de intensidad de las muestras de referencia es importante para este método.

Si los estándares de referencia no han sido medidas previamente para una matriz, entonces el programa 18 es llamado primero: en un punto posterior en el tiempo de recalibración puede entonces ser verificado con la ayuda de la rutina 19.

Se inicia la medida actual de las muestras de referencia, después que la medida es culminada, los valores de intensidad alto (HI) y bajo (LO) determinados para cada elemento de la matriz son almacenados en el campo de la curva de calibración en el archivo y l es asignado al valor m y un cero al valor u.

Después de una exitosa precalibración, no cambia  $I_{corr} = I_{medido}$ ; sin embargo, el punto cero o la sensibilidad de la unidad puede variar después de



un cierto tiempo tal que una subsiguiente calibración (rutina 19) debe ser ejecutada.

Rutina 19 : Se emplea después de una exitosa precalibración (rutina 18), mide de nuevo la medida de los estándares de referencia para una matriz, compara los resultados de medida con las medidas determinadas y grabadas previamente, y calcula los parámetros de corrección  $m$  y  $u$  de estos resultados (anexo 6).

La recalibración es verificada según con las siguientes relaciones. Los valores de intensidad de las muestras de referencia  $HI_s$ ,  $LO_s$  (rutina 18),  $HI$ ,  $LO$  valores de intensidad de las muestras de referencia (rutina 19).

$$m = \frac{HI_s - LO_s}{HI - LO} \qquad u = LO_s - m \cdot LO$$

Teóricamente, cierto número de operaciones de recalibración pueden ser verificados, pero las desviaciones de  $m$  y  $u$  no deben ser demasiado grandes.

Rutina 20 : Con esta rutina el control es devuelto al menú principal.

Rutina 21 : Genera archivo de datos en un dispositivo de almacenaje externo. Los archivos para el grupo de datos del material (CALIB) y los resultados de medidas (RESUL) deben ser fijados por esta rutina.

Rutina 25 : Ofrece la facilidad de cambiar los valores de las condiciones de medida de los datos de las muestras estándar (STXXXX), por ejemplo si un valor de concentración es incorrectamente ingresado, ello será corregido, el presente programa es usado principalmente en conexión con la rutina 13 (calibración). Cuando la rutina es llamada, el programa espera por el ingreso del número de muestra estándar y el nombre del elemento. Se muestran los valores de concentración e intensidad, luego el usuario ingresa los valores correctos; si no requiere cambios, el usuario presiona solo (ENTER).

Rutina 40 : Permite al usuario el ingreso de los parámetros para un elemento específico. Los datos son almacenados en el archivo de datos que tiene por nombre ACPA.

El diálogo se inicia de la siguiente manera :

ELEMENTO :

Ingrese el nombre del elemento

CONDICIONES DE MEDIDA (1, 2, 3, 6) :

Ingresar las condiciones de medida en forma codificada :

1	0 .. 7	Cristal
2	0 .. 5	Detector/Colimador
3	0 .. 2	Apertura
6	0 .. 2	Modo de Operación

CONDICIONES DE MEDIDA (10 .. 14) :

Ingresar condiciones de medida adicionales en forma codificada :

10 .. 11	50 Kv	Generador (Kilovoltios)
12 .. 13	45 mA	Generador (Miliamperios)
14	0 .. 6	Discriminador
15 .. 20	124.685	Angulo $2\theta$

RANGO DEL ANGULO  $2\theta$  :

BAJO : Ingresar el límite inferior en el rango  $2\theta$ , en el cuál el perfil de la línea será medida con la rutina 42.

ALTO : Ingresar el límite superior del rango  $2\theta$ .

PICO : Ingresar el valor del ángulo de pico máximo.

GUARDAR LOS PARAMETROS ACTUALES :

Si el usuario responde si, entonces los parámetros que son ahora actuales son guardados en el archivo ACPA.

Rutina 41 : Muestra los parámetros de medida de un elemento específico, que han sido determinados o usados en las rutinas 40, 42, 43 y 44 y son almacenados en el archivo de datos ACPA.

Rutina 42 : Tiene las siguientes pruebas :

- Perfil de medidas para uno o varios elementos sobre un rango  $2\theta$ .
- Después del cálculo de la suavización de los valores de medida se obtiene:

- El valor exacto del pico máximo.
- La razón del pico bruto y el pico neto.
- El ancho medio y el ancho medio de la sección.

Rutina 43 : Proporciona al usuario la facilidad de conseguir un resumen de la composición de una muestra desconocida. Las medidas son ejecutadas usando los parámetros de medida almacenadas para el elemento especificado.

Rutina 44 : Se emplea para probar el equipo de análisis por medio de una prueba estadística.

Procedimiento : La emisión de cuantos de rayos X del tubo y la muestra completan una distribución de Poisson (1). Ello cambia a una distribución normal si los conteos de los pulsos de medida son altos, que es siempre el caso en espectrometría de rayos X. Sin embargo no es suficiente probar sólo por esta distribución. Este método puede detectar desviaciones anómalas y efectos de dispersión, que causan una desviación de los valores de medida, pero errores sistemáticos constantes no son hallados porque ellos no influyen la distribución normal.

Para probar la existencia de la distribución de Poisson que no es perturbada por defectos del aparato es necesario verificar N pulsos de conteo  $X_1 .. X_N$  bajo las mismas condiciones. La desviación estándar de la distribución de Poisson  $\sigma = \sqrt{X}$  y la desviación estándar hallada experimentalmente son calculados :

$$s = \sqrt{\frac{\sum (\bar{X} - X_i)^2}{N - 1}}$$

Por lo que es posible definir un número estadístico de prueba p que tiene el valor de 1 en el caso de la distribución de Poisson no perturbada del conteo de los pulsos de medida :

$$P = \frac{s}{p} = \sqrt{\frac{(\bar{X} - X_i)^2}{\bar{X}(N - 1)}} \quad (1)$$

Con los posibles valores de  $p$  se completa una distribución normal con 1 como valor medio. La desviación estándar de esta distribución  $\Delta p$  depende solo del número de valores medidos  $N$  y esta dado por :

$$\Delta p = \frac{p}{\sqrt{2(N-1)}} \quad (N \geq 30) \quad (2)$$

Debido a esta distribución normal la desviación de  $p$  de la unidad puede ser usado como un criterio de un trabajo regular del equipo para definir un número de prueba adicional  $u$  :

$$u = \frac{1-p}{\Delta p} = \left( \frac{1}{p} - 1 \right) \sqrt{2(N-1)} \quad (3)$$

Desde que  $u$  representa la fracción de la distribución normal su valor determina la probabilidad  $P_s = 1 - P$  para la existencia de una distribución de Poisson no perturbada de la serie de medidas si  $P$  representa la probabilidad de perturbación.

En el presente programa la interpretación de los valores  $u$ , es dividida en cuatro rangos según la práctica común en las técnicas analíticas. Naturalmente esta demarcación es arbitraria y depende del juicio de la persona.

Es importante que la razón de pulso puede no ser demasiado grande. De otra manera el resultado de la medida es alterado con el tiempo muerto del contador y su electrónica (razones de pulso debajo de 20,000 pulsos/sec). De otro lado el número de pulsos contados no debe exceder de  $10^6$  para evitar una influencia de la desviación del aparato que puede simular una perturbación del equipo.

Tabla 1 :

u	Ps	Interpretación
<1	>32%	El equipo opera correctamente con alta probabilidad
1 .. 2	5 .. 32%	El equipo probablemente opera correctamente
2 .. 3	0.3 ..5%	El equipo probablemente opera incorrectamente
>3	<0.3 %	El equipo opera incorrectamente

El primer paso para el cálculo de la fracción  $u$  es el cálculo de  $u^2$ . Debido a que :

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{N}$$

$$p^2 = \frac{\sum (\bar{X} - X_i)^2}{\bar{X}(N-1)} = \frac{N \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2}{\sum X_i(N-1)}$$

Como se puede ver el cálculo es reducido al cálculo de dos sumatorias  $\sum X_i$  y  $\sum X_i^2$ .

Desde que números altos pueden frecuentemente ocurrir cuyas diferencias son muy pequeñas, existe una alta probabilidad de error de cálculo cuando se usa la aritmética de punto flotante de cerca de 7 decimales.

Además cada valor medido es disminuido por un valor medio aparente, tal que en nuestro caso el primer valor medido es empleado.

$$X_i' = X_i - X_1$$

Ello permite para el valor de  $p^2$  :

$$p^2 = \frac{N \sum (X_i')^2 - (\sum X_i')^2}{(N-1)(N X_1 + \sum X_i')}$$

La fracción  $u$  puede ser calculado ahora por medio de la ecuación (3).

### COEFICIENTES DE CALIBRACION

Este procedimiento de calibración se realizó con la rutina 13 que es la que genera la curva de calibración para cada elemento, antes de llamar a esta rutina los valores de concentración e intensidad deben estar presentes en un archivo de datos (STXXXX), las curvas de calibración generadas son seguidamente transferidas al archivo de datos CALIB.

El método de calibración esta basado en una curva de calibración cuadrática o lineal con consideraciones adicionales de los efectos de los elementos acompañantes, los valores de intensidad  $I_j$  o  $I_k$  de los elementos acompañantes pueden ser opcionalmente combinados con la intensidad  $I_i$  del elemento objeto de análisis en una manera multiplicativa con coeficiente de calibración  $M_{ij}$  y/o en una manera aditiva con el coeficiente de calibración  $B_{ik}$ . Los coeficientes multiplicativos  $M_{ij}$  son usados para la corrección de los efectos de absorción debido a los elementos acompañantes. La fluorescencia secundaria, considerada como una absorción negativa, es también manejada por los coeficientes  $M_{ij}$ . Los efectos de fondo y las líneas de solapamiento son elegidos por los coeficientes aditivos  $B_{ik}$ .

La Fórmula de Regresión Múltiple Lineal o cuadrática es :

$$C_i = A_i + \left( M_i + \sum_{j=1}^m M_{ij} * I_j \right) * I_i + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^b B_{ik} * I_k$$

Donde :

$C_i$	Concentración calculada del elemento que esta siendo analizado
$A_i$	Término independiente
$I_i$	Intensidad medida del elemento analizado
$I_j$	Intensidad medida de los elementos interferentes
$M_{ij}$	Coficiente de calibración multiplicativa
$B_{ik}$	Es el coeficiente de calibración aditivo
$A_i, M_i$	Coficientes de calibración de la curva lineal
$A_i, M_i, M_{ii}$	Coficientes de calibración de la curva Cuadrática

Para el grado P de la ecuación esto resulta en :

$$P = 2 + m + b$$

Con la restricción :  $P \leq 12$

El método usado para la determinación de coeficientes de calibración esta basado en la fórmula de regresión con la condición de minimización :

$$\sum_{i=1}^N (C_{\text{CHEM}}^i - C_{\text{CALC}}^i)^2 \cong \text{Minimo}$$

Donde :

$N$	Número de muestras estándar
$C_{\text{CHEM}}^i$	Valor de la concentración del elemento que esta siendo analizado
$C_{\text{CALC}}^i$	Valor de la concentración calculada del elemento analizado

Después del cálculo de los coeficientes de calibración, la desviación estándar de acuerdo con la siguiente fórmula es mostrada como una indicación de la calidad de la fórmula seleccionada :



$$S = \sqrt{\frac{\sum (C'_{\text{CHEM}} - C'_{\text{CALC}})^2}{N - P}}$$

Se debe enfatizar aquí que, además de ensayar reducir la desviación estándar, igual importancia debe darse a la fórmula más simple posible, ejemplo P tan pequeño como sea posible.

El número N necesario de muestras estándar debe por razones de confiabilidad estadística ser al menos el doble del número P de los coeficientes a ser determinados. Los valores de concentración debe tener la mejor distribución homogénea posible sobre el rango de validez de la curva de calibración, por esta razón debe ponerse una atención particular a una composición apropiada cuando se fabrica o elige las muestras estándar.

El grado P de la fórmula es variable y es elegido libremente por el usuario en la secuencia de diálogo, el conocimiento de las relaciones físicas a menudo son útiles en este punto.

La fórmula resulta del siguiente diálogo :

CALIBRAR QUE ELEMENTO ?

Ingresar el nombre del elemento a ser calibrado

ALGUNA INTERFERENCIA ?

Si los efectos de interferencia debido a los elementos acompañantes serán tomados en cuenta, responder con Si, de otra manera No.

MATRIZ# ?

Ingresar el número de la matriz a la cuál se le asignará la curva de calibración.

IGNORAR O ELEGIR MUESTRAS (I, E) ?

El usuario puede escoger si quiere ignorar o elegir muestras del grupo de muestras estándar.

QUE MUESTRAS ?

Ingresar la numeración de las muestras estándar que son ignoradas o de acuerdo a la elección anterior, las que serán consideradas. Si un cero es ingresado, el dialogo continua con la siguiente pregunta :

LINEAL (1) o CUADRATICA (2) ?

Ingresar si el cálculo estará basado en una curva de calibración lineal o cuadrática.

REPETICION y SENSITIVIDAD ?

Se le permite al usuario eliminar los estándares cuya > desviación en valor absoluto es más alto que la desviación estándar calculada multiplicada por un factor de sensibilidad k. El usuario ingresa este factor k junto con el número de veces que se repetirá. Una muestra es eliminada, si :

$$|C_{\text{CHEM}}^i - C_{\text{CALC}}^i| > K \cdot \sqrt{\frac{\sum (C_{\text{CHEM}}^i - C_{\text{CALC}}^i)^2}{N - P}}$$

Después de cada repetición el programa muestra los números de las muestras, que son reconocidas como corribles, y la desviación estándar es calculada una vez más y mostrada.

INFLUENCIA (TIPO 0, 1, 2 ó 3)

Que tipo de influencia es asignada a los elementos acompañantes :

- 0 Ninguno
- 1 Aditivo
- 2 Multiplicativo
- 3 Aditivo y Multiplicativo

Después de mostrarse cada elemento, el programa espera que el operador ingrese el tipo de interferencia. Antes de que el programa empiece con el cálculo de los coeficientes de calibración, primero chequea si la condición (P-N) se cumple. Ejemplo el grado P no debe en ningún caso ser mayor que el número de muestras estándar incluidas en el cálculo. Si la condición anterior no se cumple, entonces se muestra el mensaje y la rutina concluye :

“DEMASIADOS COEFICIENTES O MUESTRAS NO SUFICIENTES”

En el caso de que  $P=N$  la desviación estándar no es mostrada! Después que el juego de ecuaciones ha sido resuelto, el dialogo continua :

**LISTAR MUESTRAS ?**

Si el usuario ingresa Si el resultado es mostrado en la siguiente manera :

<EL>

**MUESTRA# CONTEOS %MEDIDO %CALCULADO DESVIACION**

En las columnas debajo de estas cabeceras el número de la muestra, valor de intensidad, valor de la concentración calculada y medida, y las diferencias son mostrado línea por línea.

Lo siguiente es también registrado:

**DESV. EST.**

**A( $X_i$ )** Coeficientes de Calibración,

**B( $X_i, X_j$ ) ...** Donde  $X_i$  es el nombre del elemento que esta siendo

**C( $X_i, X_j$ ) ...** analizado  $X_j$  es el nombre del elemento acompañante.

El dialogo continua :

**MOSTRAR LAS MUESTRAS DE NUEVO ?**

Ahora el usuario debe decidir si desea que las muestras que fueron ignoradas en la curva de calibración, sea calculada y mostrada

**IGNORAR O ELEGIR MUESTRAS (I, E) ?**

Después de ver los resultados, el operador debe decidir si él desea almacenar la curva de calibración en el archivo CALIB.

**GRABAR LA CURVA DE CALIBRACION ?**

Considerando de sí la respuesta es Si o NO, el operador siempre tiene la facilidad de repetir la calibración para cada elemento tan a menudo como lo requiera. Los datos generados pueden ser reescritos cada vez.

### Sulfurómetro LECO Horno de Inducción

Una de las variables químicas para una operación continua del horno es el control de  $\text{SO}_3$  del material que va a ingresar al horno, así como el contenido de  $\text{SO}_3$  en todo el circuito del precalentador, por lo que el análisis del  $\text{SO}_3$  es importante en el control del proceso para incrementar la productividad.

Los atoros constituyen uno de los principales problemas de las fábricas de cemento que provoca desprendimiento de grandes bloques de material precalcinado (costras) en la descarga de los ciclones del precalentador y/o rampa de entrada del horno. Estas costras son materiales con un alto contenido de  $\text{SO}_3$ , que reducen el diámetro del paso del material ya que se pegan a las paredes del horno.

El control de los Ciclos de Cloruros y Ciclos de Sulfatos deben estar adecuadamente controlados para de esta manera evitar la formación de costras, que pueden provocar paradas de un día del horno para una limpieza de las costras adheridas.

Debido a ello, es necesario conocer las concentraciones de los crudos, clinker y cemento para de esta manera controlar la performance del horno y precalentador, así como también verificar la concentración de  $\text{SO}_3$  en el cemento para que cumpla los requerimientos químicos de la norma para evitar la expansión por sulfatos.

Debemos mencionar como uno de los métodos de generar calor, el horno de inducción marca LECO (Fig. 8), emplea el principio de inducir una corriente en un conductor eléctrico, que esta sometido a un campo magnético cambiante. Esta corriente que fluye a través del conductor, produce calor.

En base a ello, para realizar el análisis la muestra es combustionada en una corriente de oxígeno a elevada temperatura, para convertir la mayor parte del azufre en la muestra a dióxido de Azufre ( $\text{SO}_2$ ). Durante la combustión, el dióxido de azufre es absorbido en una solución acidificada que contiene Yoduro de Potasio (KI) y almidón indicador y es valorado con solución de Yodato de Potasio. Esta última solución es estandarizada contra un material

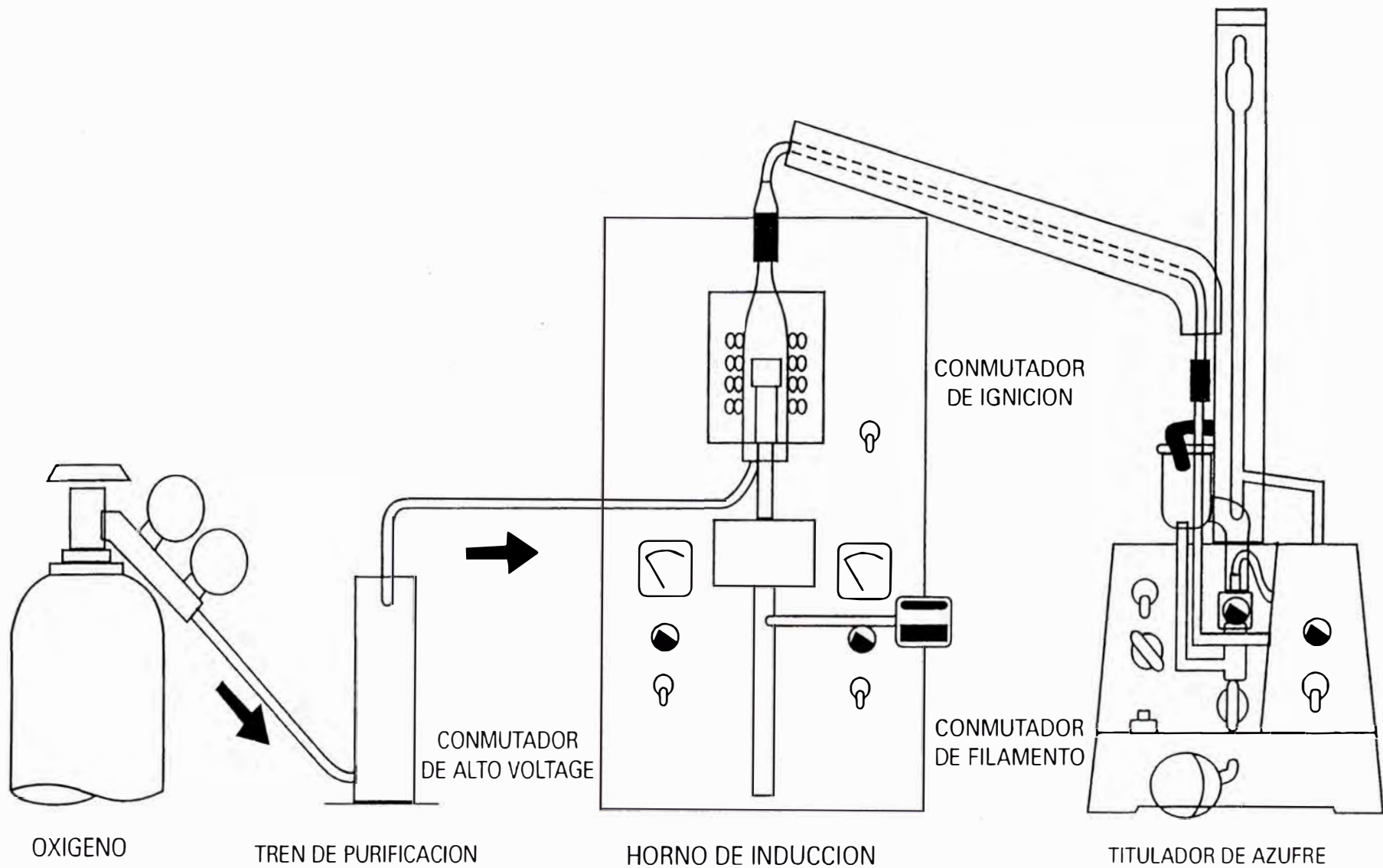
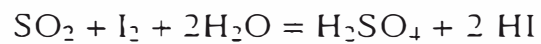
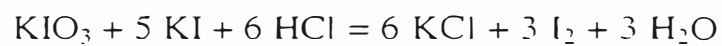


Fig. 8) Equipo Horno de Inducción LECO

de tipo similar a la muestra y cuyo contenido exacto de azufre es conocido para compensar las características operativas de un determinado equipo y por las variaciones diarias en el porcentaje de azufre recuperado como SO<sub>2</sub>. También se compensa por el valor del ensayo en blanco debido a los aceleradores y el crisol.

Las ecuaciones relativas a este análisis son :



La temperatura en el horno de inducción puede llegar fácilmente a temperaturas mayores a 1650 °C. el objetivo es lograr la temperatura para la combustión completa del azufre considerando la cantidad de muestra, el tipo y cantidad de aceleradores.

Se debe cumplir además que el método de ensayo y el instrumento deben estar calibrados mediante una muestra de material estándar, similar en tipo y en contenido de azufre a la muestra de ensayo.

### Fotometría de LLama

La necesidad del análisis por fotometría de llama surge ante la situación de controlar el contenido de elementos alcalinos, dados por los requerimientos químicos.

La fotometría de llama es una técnica de la espectroscopía de emisión que permite medir la intensidad de radiaciones emitidas como función de la concentración de un elemento.

Cuando se volatiliza una solución de una sal; por la energía térmica proveída, se desbaratan enlaces químicos, se liberan átomos o iones atómicos y los electrones del orbital adquieren un estado excitado, es decir niveles de energía más elevados. Tal condición es transitoria y al retornar los electrones a un nivel de energía más bajo o al estado fundamental la energía tomada es emitida como luz, cuya intensidad se mide en fotometría de Llama. (Fig. 9a). La operación del fotómetro se inicia con la aspiración de la solución por un nebulizador por uno de los gases productores de llama (aire) e introducido en el quemador como un fino rocío.

La luz emitida es colectada por un espejo y un lente y transmitida a través de un monocromador o simplemente un filtro. La radiación luminosa es transducida a señal eléctrica la cual es leída en la escala indicadora.

Para lograr una excitación de los elementos tan constante como sea posible :

1. La presión de los gases que ingresan debe ser constante. Los reguladores de presión y medidores de flujo deben permitir ajustes reproducibles .
2. El atomizador debe liberar la solución a una velocidad constante.
3. El quemador debe producir una llama firme y estable.

Para efectuar el análisis se preparan soluciones de contraste que tratan de reproducir la matriz del material a analizar, en el rango en el cual se tiene el historial de álcalis que poseen los diferentes materiales, se calibra el



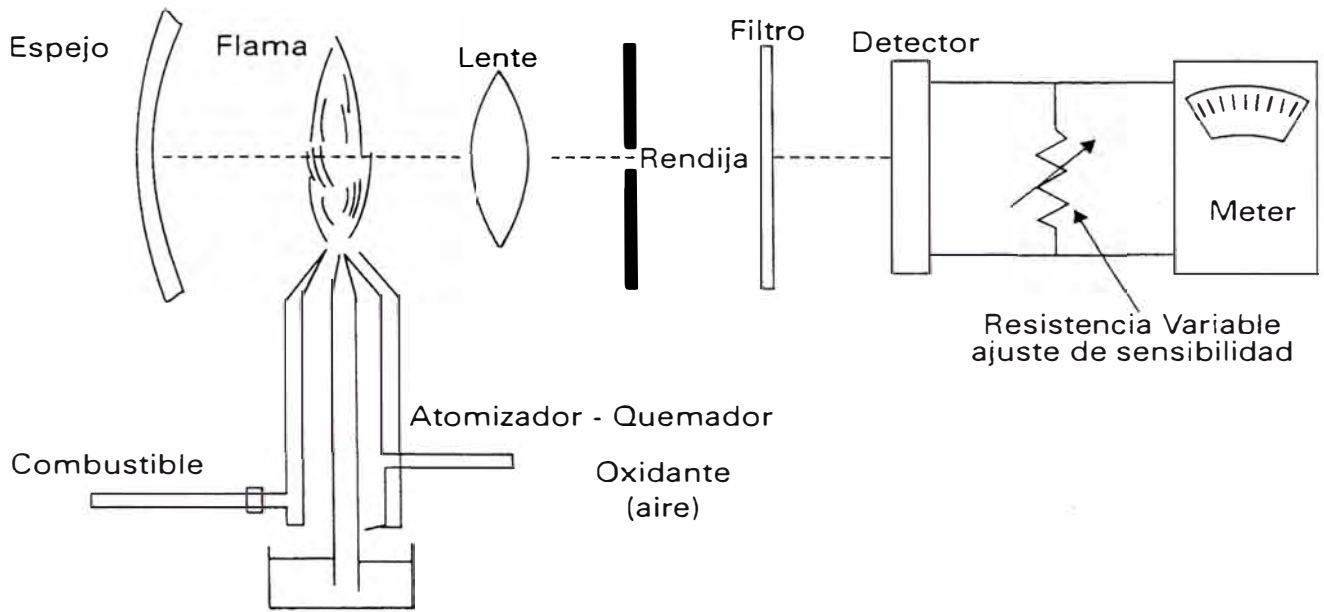


Fig. 9a.) Esquema de los componentes de un fotómetro de llama de emisión

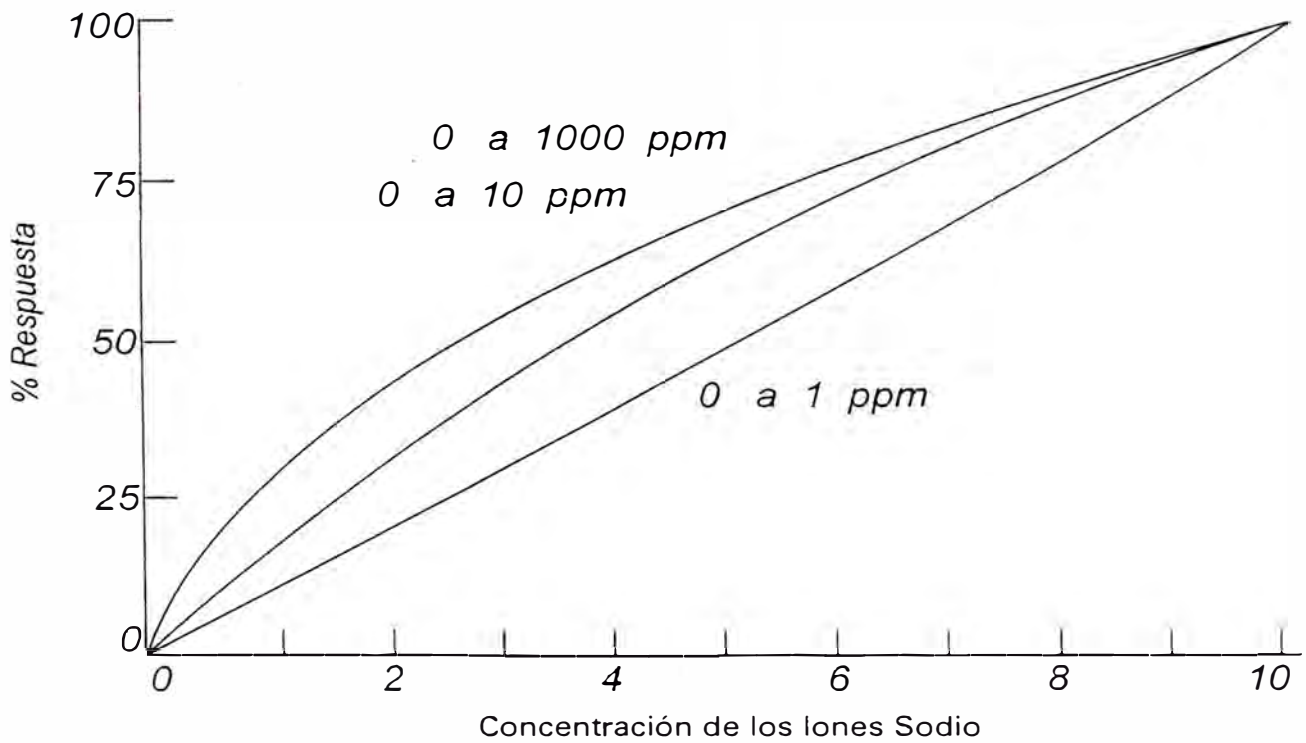


Fig. 9b.) Curvas de Calibración de un Fotómetro de llama, correspondiente al Sodio

instrumento con las concentraciones extremas y luego se gráfica la curva que representa las soluciones de contraste, para luego pasar la solución problema y leer la concentración respectiva del álcali. (Fig. 9b).

### Determinación de Oro y Plata y Minerales

La determinación de oro y plata se realiza a partir de la fusión en un crisol de arcilla refractaria con una mezcla fundente adecuada a su naturaleza, para separar los metales preciosos en una aleación de plomo. El botón de plomo es copelado para dejar libre un glóbulo de oro-plata que al ser expuesto a una solución ácida se disuelve la plata quedando el oro que es pesado.

Programación de los fundentes : Sirven para reducir la temperatura de fusión de una muestra mineral que puede ser muy alta por otra más controlable.

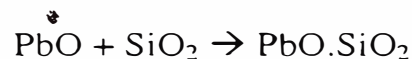
#### Litargirio : PbO

a. Colector :

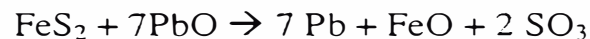


El plomo es reducido y “arrastra” consigo los metales preciosos que contiene la muestra.

b. Ayuda la fluidez reduciendo la viscosidad

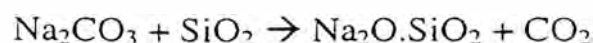


c. Desulfurizador

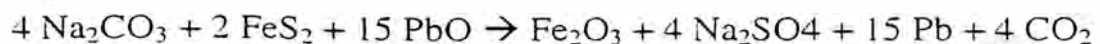


#### Carbonato de Sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

a. Agente fluidificante :

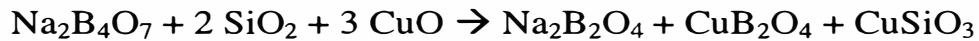


b. Desulfurizador



Bórax (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)

Con la sílice fluidifica en la fusión de óxidos metálicos



Reduce la viscosidad de las escorias.

Sílice (SiO<sub>2</sub>)

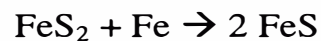
Se añade de acuerdo al examen de la muestra, algunas de ellas no la necesitan.

Carbón o Harina

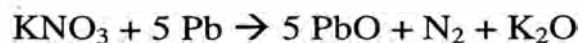
Actúa como reductor para el PbO

Clavos o granallas de Fe

Constituye un método para el tratamiento de sulfuros

Nitrato de Potasio (KNO<sub>3</sub>)

Como oxidante para muestras altas en sulfuros.

Plata (Ag)

Facilita la “separación” del oro de los otros componentes del regulo, algunos minerales contienen una relación de Ag/Au menor que 3/1, en este caso se añade la cantidad necesaria de plata.

Copelación

Durante este proceso se oxida el plomo, y las otras impurezas metálicas que son absorbidas por la copela. Queda finalmente un botoncito brillante, formado por metales no oxidables como son el oro, la plata y el platino.

### Separación del Oro y la Plata

Una vez que se retira el glóbulo de la copela, se le limpia de impurezas, se pesa, lamina, y disuelve la plata verificándose la siguiente reacción :



### ACREDITACION DEL LABORATORIO

En el proceso de acreditación de laboratorios se siguió el procedimiento para la evaluación de la competencia técnica de los laboratorios de ensayo o calibración de acuerdo al proyecto de procedimiento PPR 001 : 1994 de la Comisión de Supervisión de Normas Técnicas, Metrología, Control de Calidad y Restricciones Paraarancelarias – INDECOPI. De fecha 1994-02-08 1ª Edición.

El mencionado proyecto de procedimiento establece un método cuantitativo para evaluar la competencia técnica de un laboratorio de ensayo o calibración para la realización de los ensayos o calibraciones que allí se efectúan, mediante el análisis y calificación según la Guía Peruana 004 : 1993.

Este procedimiento se aplica en la auditoría o supervisión de los laboratorios de ensayo o calibración que hayan solicitado su acreditación o que hayan sido acreditados; así como, en la evaluación interna de los laboratorios.

Para la evaluación del laboratorio de ensayo o calibración se cuenta con una tabla de evaluación que contiene los criterios a ser evaluados y los deméritos con sus valores máximos asignables, además de una ficha de evaluación .

Se detalla también el procedimiento para la valoración de los deméritos, valoración del principio básico, puntuación total obtenida, puntuación total porcentual y finalmente la expresión de los resultados de la evaluación.

## H.- Desarrollo de los conceptos complementarios y de los detalles en la solución planteada.

### LA QUÍMICA DEL CEMENTO

El cemento portland es una mezcla, convenientemente molturada, de clinker y una pequeña cantidad de yeso, adicionada para regular su tiempo de fraguado.

El clinker de cemento portland es un producto granulado, que puede considerarse como una roca artificial, que se forma a partir de un conjunto de reacciones en estado sólido con fusión parcial de los constituyentes.

Los cuatro óxidos fundamentales que forman parte de las reacciones son :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  (Anexo 7): mientras que el  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , y  $\text{K}_2\text{O}$  pueden considerarse como accidentales, debido a su pequeño porcentaje. La pérdida al fuego no se considera, puesto que a la temperatura a que se verifican las reacciones, tanto el anhídrido carbónico,  $\text{CO}_2$ , como el agua,  $\text{H}_2\text{O}$ , que la integran se han eliminado.

De los cuatro óxidos fundamentales, sólo el  $\text{CaO}$  tiene carácter básico, los otros tres se comportan como anhídridos, es decir con carácter ácido. Por esa razón es fácil comprender que, en el proceso de formación del clinker, las materias primas que contengan los cuatro óxidos fundamentales formarán compuestos de cal. Tales compuestos serán silicatos de calcio, aluminatos de calcio y ferrito-aluminatos de calcio.

La cal satura, hasta un cierto límite los componentes ácidos, y para que dicha saturación tenga lugar, las cantidades de los cuatro componentes han de cumplir una serie de relaciones, denominadas módulos.

Antes de  $1,000\text{ }^\circ\text{C}$  la caliza y la arcilla pierden el anhídrido carbónico y el agua de constitución :

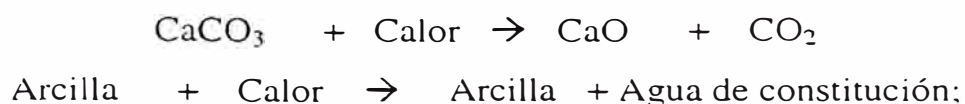




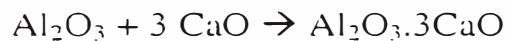


Fig. 10 E: Alita  $C_3S$ ; D: Belita  $C_2S$ ; F: Poro; H: Aluminita  $C_3S$   
G: Ferrita  $C_4AF$ .

Quedando el óxido de cal, CaO de carácter básico en disposición de reaccionar con los componentes ácidos. La arcilla a su vez sufre un proceso de activación, es decir, se dispone a reaccionar con la cal, CaO.

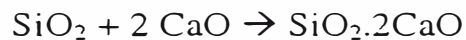
A 1200 °C la cal, CaO se combina con la alúmina, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y el óxido férrico, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para originar el aluminato tricálcico y el ferrito aluminato tetracálcico

:



Ambos compuestos forman una masa pastosa de consistencia líquida, denominado lecho fluído, en el cual flotan los dos componentes restantes : SiO<sub>2</sub> y CaO. Este lecho fluído es imprescindible para la formación de los silicatos de calcio, y por ello los compuestos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se denominan “fundentes”.

A 1,200° y 1,300°C reacciona la cal y la sílice para dar silicato bicálcico, SiO<sub>2</sub>.2CaO :



este compuesto tiene ya carácter hidráulico; pero si los cementos únicamente contuvieran este silicato adquirirían resistencias sólo a largo plazo.

A 1,400 y 1,450°C una parte del silicato bicálcico formado reacciona con la cal restante para formar silicato tricálcico, SiO<sub>2</sub>.3CaO :



componente hidráulico por excelencia al que se deben las elevadas resistencias iniciales de los cementos.

En base a la aplicación de los principios fisicoquímicos de los equilibrios heterogéneos, se estudio las diversas formas mineralógicas, función de las concentraciones y de la temperatura.



Por lo cuál el estudio del sistema de equilibrio de los cuatro componentes principales ha permitido conocer los principales estados de equilibrio y sus campos de estabilidad.

A continuación se detalla las características de los principales componentes del clinker :

#### Silicato tricálcico : $C_3S$

- Tiene todas las propiedades esenciales del cemento portland
- Fraguado inicial y fraguado final pocas horas después del amasado
- Las mezclas de silicato tricálcico y agua son menos plásticas que el cemento portland (se necesita un mayor contenido de agua para obtener una pasta trabajable)
- La trabajabilidad se puede mejorar con una adición de yeso

#### Silicato dicálcico : $C_2S$

- Tiempo de fraguado incierto; el amasado fragua lentamente en un período de algunos días
- La adición de yeso no produce un cambio notable
- A edad temprana presenta una resistencia baja, pero con el tiempo aumenta gradualmente hasta que logra desarrollar una resistencia semejante al  $C_3S$

#### Aluminato tricálcico : $C_3A$

- Fraguado muy rápido (casi instantáneo) en el amasado con agua, acompañado de un desarrollo de calor muy alto
- Si se continua mezclando se obtiene una buena plasticidad, obteniendo así una masa fácil de trabajar
- En contacto con aire húmedo se endurece dando una resistencia normal o aceptable

- En agua se desintegra y se desmorona
- Se obtiene un tiempo de fraguado normal añadiendo un 15 % de yeso
- Produce cierta resistencia en el transcurso de un día, sin que se lleve a cabo un desarrollo ulterior

#### Ferroaluminato tetracálcico : C<sub>4</sub>AF

- Se hidrata rápidamente
- Su contribución a la resistencia es incierta
- El fraguado se lleva a cabo en pocos minutos, pero no tan rápido como el del C<sub>3</sub>A
- El fraguado es acompañado por un marcado desarrollo de calor, pero menos intenso o vigoroso que el del C<sub>3</sub>A

Si bien no daremos los métodos ordinarios de análisis, puesto que pueden encontrarse en los métodos de análisis químico y ensayos físicos y mecánicos de la American Society for Testing Materials. Haremos un breve comentario de las principales características del cemento.

#### Análisis Químico

Pérdida al fuego : Se refiere a la pérdida de peso expresado en porcentaje en una muestra de cemento calentada a 1000 °C. Las sustancias que se liberan durante este calentamiento están constituidas fundamentalmente por agua y anhídrido carbónico.

Cal Libre : La cal no combinada, provoca aumento de volumen cuando se hidratan las partículas de cal, que se presenta cuando ya el proceso de endurecimiento del cemento va muy adelantado, y motiva el debilitamiento o la desintegración de la estructura, este efecto se designa como “expansión por cal libre”.

Magnesia Libre : De manera similar la magnesia al igual que la cal, al contacto con el agua se hidrata y aumenta su volumen, un porcentaje elevado de magnesia provoca expansión, que es más peligrosa, y se manifiesta con gran lentitud, a través de los años, por lo que no se puede determinar con certeza mediante pruebas breves de constancia de volumen. Por esta razón la norma estipula un límite máximo de 5 % para el contenido de MgO. Cosa curiosa el color verde grisáceo del cemento portland se debe a la magnesia.

Residuo Insoluble : Es aquella porción de cemento que no ha podido disolverse mediante un ataque con ácido clorhídrico. En el crudo del cemento casi toda la porción arcillosa es insoluble en dicho ácido, pero la reacción con la cal durante la cocción, transforma los compuestos insolubles en minerales de clinker, solubles en los ácidos. Por lo cuál, el concepto de residuo insoluble constituye un punto de referencia en relación con el grado de perfección obtenido en las reacciones que se efectúan en el horno de cocción.

Alcalis Totales : Constituidos por el  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  que son acompañantes inevitables de las materias primas del cemento e ino cuos en pequeña proporción. Si su contenido alcanza proporciones mayores, los álcalis pueden producir dificultades en la regulación del tiempo de fragua.

### Ensayos Físicos

Finura del cemento : La finura del cemento hidráulico se determina en mallas 100 M (vía seca) ASTM C-184, 170 M, 200 M (vía húmeda) ASTM C-786, 325 M (vía húmeda) ASTM C-430.

Superficie Específica Blaine : Este ensayo determina la finura del cemento portland en  $\text{cm}^2/\text{g}$ , el método de la permeabilidad del aire mediante el aparato de Blaine, consiste en hacer pasar aire a través de un lecho fijo de cemento por caída del líquido del manómetro se basa en la norma ASTM C-204.

Densidad : Definido como la masa por unidad de volumen del cemento hidráulico, determinado de acuerdo a norma ASTM C- 188, la densidad del cemento es fundamental en el cálculo de superficie específica y en la dosificación del concreto.

Expansión en autoclave : Se determina la diferencia de longitud de los especímenes, previamente sometidas a un equipo de autoclave a una presión de  $2 \pm .07$  Mpa y una temperatura de igual a  $215 \pm 1$  °C para determinar la expansión causada por la hidratación del CaO, MgO o ambos de acuerdo a la norma ASTM C-151.

Consistencia normal : Define el porcentaje de agua apropiado para la formación de pastas de una consistencia homogénea, moldeable y que mediante el alisado presenta una superficie cerrada, húmeda y brillante realizada de acuerdo a la norma ASTM C-187.

Calor de Hidratación : A través de este ensayo se determina el calor de hidratación del cemento portland por medio de la diferencia entre el calor de solución del cemento seco y el calor de solución de este mismo cemento que ha sido parcialmente hidratado se procede de acuerdo a la norma ASTM C-186.

Falso fraguado : Tiene por objetivo verificar si un cemento presenta falso fraguado o endurecimiento instantáneo que es un comportamiento irregular en la fragua del cemento de acuerdo a norma ASTM C-451.

Contenido de aire : Permite determinar el contenido de aire de un mortero de cemento portland hidráulico, el método se basa en encontrar previamente una adecuada relación agua cemento en la preparación del mortero que proporcione una capacidad determinada de fluir (% de fluidez =  $87.5 \pm 7.5$  %) y luego determinar el contenido de aire del mortero a través de una fórmula derivada de las características del recipiente, peso del mortero, y densidad del agua y cemento, de acuerdo a la norma ASTM C-185.

Fraguado vicat : Determina el tiempo inicial de fraguado, dado por la pérdida parcial de plasticidad y el tiempo final establecido por el tiempo requerido para que la pasta adquiriera suficiente resistencia o firmeza a una presión definida de pérdida de plasticidad, al tiempo final según norma ASTM C-191.

#### Ensayos Mecánicos

**Resistencia a la compresión** : Permite determinar la resistencia a la compresión de morteros de cemento hidráulico usando cubos de 50 mm. Con la prensa versa tester. Según norma ASTM C-109.

En el (anexo 8) se añade una tabla de con los tipos típicos de cemento y sus composiciones químicas como mineralógicas respectivas.

**I.- Control de Ejecución o desarrollo de las etapas de trabajo.**

El control de ejecución de los diferentes análisis se encontraba a cargo del Jefe de Laboratorio quién se encargaba de distribuir los diferentes análisis por intermedio de una Orden de trabajo, de acuerdo a los lineamientos del Manual de Calidad del Laboratorio, siguiendo estrictamente el Procedimiento Técnico Químico respectivo.

En esta parte del trabajo se incluye además el certificado de trabajo respectivo que se adjunta en el (anexo 9).

**J.- Determinación de la performance.**

La tarea de mayor importancia y que demandó mayor dedicación y esfuerzo fue poner operativo el espectrómetro de fluorescencia de rayos X, sin dejar de lado las otras actividades profesionales desarrolladas mencionadas que fueron concluidas satisfactoriamente.

**K.- Evaluaciones Económicas Definitivas**

Como se menciona anteriormente la evaluación económica en todo lo relacionado a las necesidades de personal, equipos, reactivos, material de vidrio, estándares, etc. del laboratorio era manejado por la gerencia administrativa.

## L.- EL CEMENTO HOY

El cemento constituye uno de los materiales más importantes en el desarrollo de la cultura moderna, base para la construcción de los principales medios que facilitan la comodidad del ser humano, por la multiplicidad de usos en que se emplea.

En el Perú la capacidad instalada de la industria del cemento al final del año 98 se reparte del siguiente modo en TM/A :

Cemento Andino S. A.	760.000
Cementos Lima S. A.	2.500.000
Cementos Norte Pacasmayo S. A.	1,184.000
Cementos Sur S. A.	216.000
Cementos Yura S. A.	600.000

A nivel mundial ha causado una gran preocupación la tremenda expansión en el lejano este (Hong Kong, Indonesia, Japón, Corea, Malasia, Filipinas, Taiwan, Tailandia), un ejemplo de ello es la planta de Halla Corea de 11,000 tpd.

Se debe notar también la aparición de plantas modernas (anexo 10), instalaciones con molinos y hornos de mayor tamaño, modificaciones, cambio de equipos en el último decenio, todos orientadas a reducir el costo e incrementar la eficiencia.

A continuación se mencionará las principales Modificaciones :

### Separadores de alta eficiencia

La tendencia reciente es la aplicación de separadores de alta eficiencia en molienda de crudo, en circuito de molino de bolas y en molino de rodillos, resultados en sistemas de molienda típicos reportan un 26 % de aumento en la capacidad, 14% de reducción en el consumo de energía y mejora en la actitud a la cocción.



### Prensa de rodillo

La prensa de rodillo puede incrementar la capacidad de un circuito de molienda de 20 a 70 %, reduciendo el consumo de energía en 15 %. La manufactura original se puede mejorar por los siguientes factores : Anillo de louver ajustable, nuevo diseño de compuerta triple, clasificador de alta eficiencia, y recirculación externa.

### Enfriadores

La modificación de la mayoría de enfriadores de parrilla y otros tipos de enfriadores que tienen una antigüedad de más de 20 años pueden ser mejorados sustancialmente con los siguientes cambios básicos :

- Lechos más densos (encima de las 30") para conseguir mejor recuperación de calor y proteger las parillas de daño mecánico y térmico.
- Las fajas de mayor caída de presión penetran en los lechos más densos.
- Mejores sellos intercompartimiento, para mantener la más alta presión de aire en el propio compartimiento y alcanzar un mejor enfriado y efecto de recuperación de energía.
- Mejor distribución del clinker en el enfriador.
- Mejora de los componentes mecánicos, particularmente platos de parrilla, conducción y soportes de plato de parilla.
- Sistemas de control mejorados.

Casi todas las plantas, aún aquellas que solo tienen cinco años de edad, pueden mejorar su operación de enfriado utilizando la tecnología de hoy.

### Sistemas de enfriador por venteo

El primer intercambiador de calor en un sistema enfriador por venteo (no un sistema recirculante) fue instalado en cemento Texas en 1978. Desde entonces, más de 40 intercambiadores de calor han sido instalados en sistemas de enfriamiento por venteo

### Modificaciones al precalentador de cuatro etapas

Las modificaciones realizadas al enfriador mejorará la operación del sistema del horno con precalentador de cuatro etapas, aunado con mejora de los sellos del horno y control de proceso.

Otras modificaciones hechas al precalentador de cuatro etapas son reducción en la caída de presión, precalcación parcial, mejora de la dispersión de alimentación y mejora de la eficiencia del ciclón que puede reducir el consumo de combustible de 7 - 14 Kjoule/kg e incrementa la capacidad encima del 10 %.

### Mejoras en la longitud del horno seco

Muchos hornos secos han incrementado su producción y disminuído el consumo de combustible a través del uso de :

- Nuevo sistema de cadena de alta densidad
- Refractarios aislantes
- Mejora de la alimentación del horno y sellos de descarga
- Incremento de la velocidad del horno
- Modificaciones del enfriador
- Sistemas de control a distancia (Fuzzy Logic)
- Mejora del tiempo con horno de alta velocidad y buscadores de concha
- Modificaciones al sistema directo e indirecto de carbón Mejoras del horno seco

### Mejoras del horno seco

La mayoría de las mejoras hechas a un horno seco largo pueden ser aplicados a hornos húmedos. Mayor reducción de costo por usuarios de horno húmedo en USA, se han llevado a cabo por el uso de combustible de desperdicio y por disponer desperdicio líquido en el barro.

En 1,990 se ha alcanzado el éxito al insertar combustible sólido, en medio del horno, a través de cucharas diseñadas especialmente y por soplado de desperdicio sólido en el frente final.

### Modificaciones al sistema de molienda de Carbón

El consumo de combustible disminuye drásticamente por reducción del aire primario de cerca de 40 % al 12 % como resultado de la conversión del sistema de molienda de carbón de directo a indirecto. Lo que provoca un incremento de la capacidad y un mejor control de quemado proporcionando una mayor calidad y un clinker más consistente.

Como más hornos quemar desperdicio líquido la ineficiencia de operación de un molino de carbón a fuego directo llega a ser aún mayor, además justifica este tipo de proyecto.

### Sistemas de control automático

Grandes esfuerzos se orientan en la automatización de la planta más que en algún cambio técnico que este ocurriendo en el presente. El relativo bajo costo de mejorar la automatización comparado con el retorno de capital de labor reducida, mejor calidad, más bajo consumo de energía, moderado mantenimiento, y mejor administración del proceso total ha hecho que la actualización de la automatización una necesidad para todas las plantas.

El fin de siglo traerá nuevas tendencias :

- Un mayor acercamiento entre los proveedores de equipos, ingenieros, productores de cemento aceleran la ejecución de los proyectos y reduce los costos de capital del proyecto.
- Precalentadores de 5 y 6 etapas con mejor aislación y control, produciendo una tasa de calor de 155 - 160 Kjoule/kg.
- Molinos de rodillos de recirculación mecánica, con un 30 % menos de consumo de energía que los molinos de rodillo de hoy.
- Mayor automatización, resultando en una menor mano de obra.

- Los más altos requerimientos de calidad requieren separadores de alta eficiencia, mejor control de molino final y mejor control de mezcla cruda.
- Proyectos para reducir el consumo de energía a través de calderos calentados por desperdicio.
- Reconstrucción completa de sistemas de manejo de material crudo incluyendo pala transportadora / recuperador, sistemas de manipulación que reemplazarán las anticuadas grúas de cucharón de los patios de almacenamiento para reducir la labor, mejora la calidad y reduce el polvo.
- Leyes de control de polución más estrictas, especialmente considerando emisiones gaseosas tales como SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> serán aplicados a procesos de cemento.
- Cambios rápidos en el mercado, requieren más entrenamiento del personal y comunicación más rápida.

**M. - Conclusiones y Resultados Finales.**

Como se podrá revisar el presente informe cubre proyectos de software, análisis químicos, físicos y mecánicos de rutina realizados para diferentes empresas cementeras.

Todos los miembros del Laboratorio tienen un conocimiento integral del Manual de Calidad que es el que describe el sistema de aseguramiento de la Calidad, en este aspecto los resultados generados no puede ser revelados, ni descubiertos, ya que son de carácter confidencial.

Del mismo modo, el informe se ha desarrollado teniendo en consideración las normas de presentación de informes técnicos, para titulación vía examen profesional. Por lo mismo, se ha ceñido concretamente a mencionar las labores desarrolladas y los principios teóricos más importantes.

Se ha mencionado las principales normas o procedimientos empleados durante el ejercicio profesional, los que por ser parte de una amplia literatura sólo se hace referencia a las mismas.

Con la finalidad de mostrar las diferentes áreas de trabajo, se ha visto por conveniente incluir algunas fotografías, así como también la inclusión de algunos anexos con la finalidad de hacer más didáctico el informe.

### III.- RESUMEN

El presente informe cubre las principales actividades realizadas como profesional de la ingeniería química, que involucra en estos tiempos de automatización, conocimientos de diseño de sistemas que controlan equipos sofisticados asistidos por una microcomputadora.

También desarrollar programas computacionales de diseño de mezcla cruda para alimentación al horno de cemento y otros cálculos de ingeniería, para lo cual la microcomputadora se ha convertido en una herramienta de mucha importancia.

Además de realizar análisis químicos, ensayos físicos y mecánicos, desarrollados para verificar la calidad de información generada por las fábricas de cemento, de acuerdo a los requisitos de las normas nacionales e internacionales.

Así como también la edición del manual de calidad, memoria descriptiva, y procedimientos normalizados de trabajo necesarios para la acreditación ante los organismos competentes (INDECOPI).

Lo mismo que gestión diversa en supervisión, capacitación y la revisión de normas a efectos de actualizar sistemas y procedimientos normalizados de trabajo, han sido parte del aporte personal en ARPL Tecnología Industrial S.A.

En suma, se trata de una experiencia gratificante, en la medida que el aporte del Laboratorio de análisis y ensayos permite entre otros factores a ARPL Tecnología Industrial S. A. mantener su liderazgo en la industria del cemento, brindar sus servicios a las principales cementeras y empresas constructoras, poniendo de esta manera al país a la altura del conocimiento y tecnología mundial.

**IV.- BIBLIOGRAFIA (6 literatura citada)**

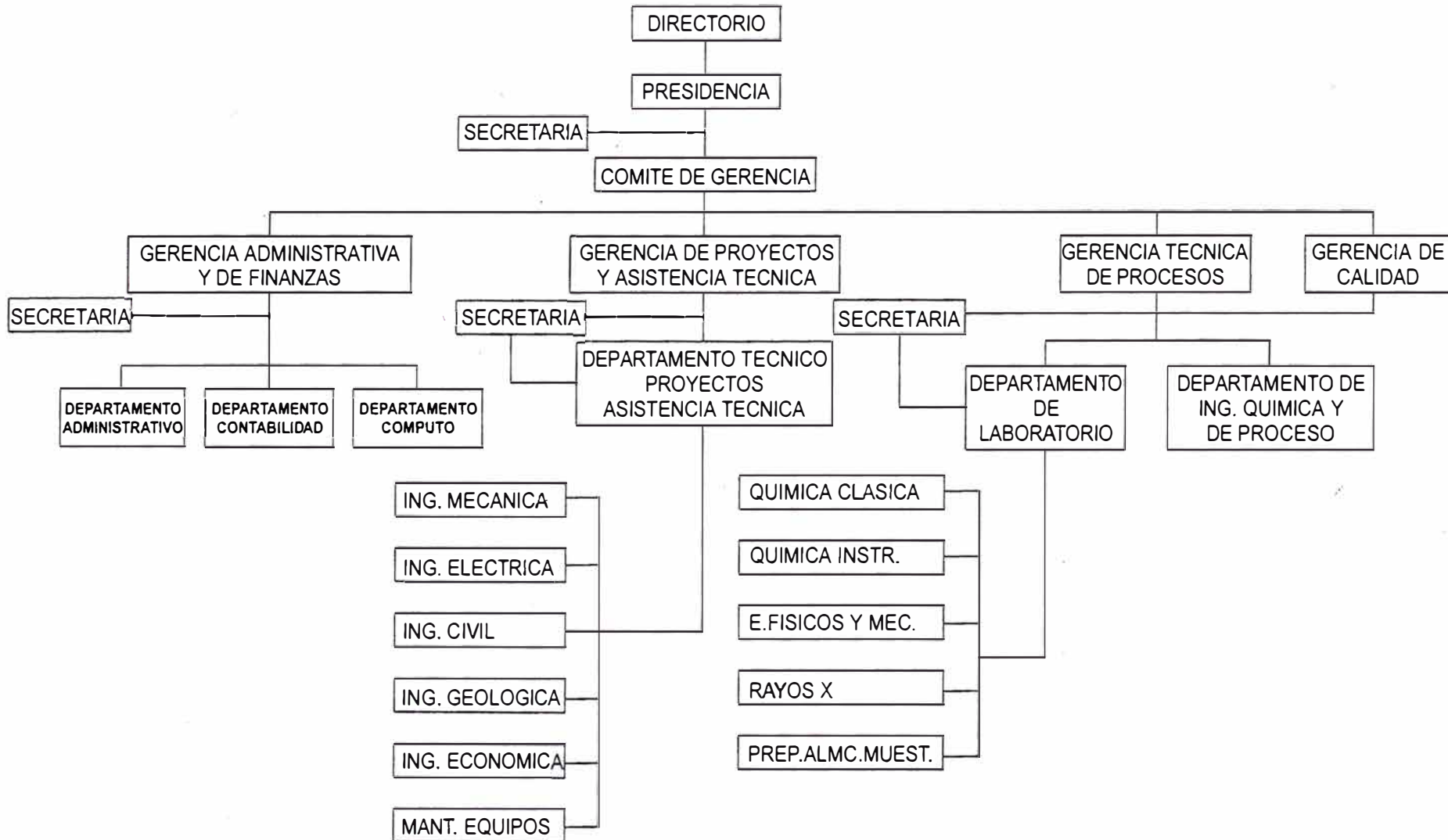
1. Bogue R. H., "La Química del Cemento Portland", New York, 1955.
2. Lea F. M. "La Química del Cemento y Concreto" N. York 1971
3. Papadakis y Venuat, "Fabricación Características y Aplicaciones de los diversos tipos de Cemento" Edit. Técnicos Asociados S. A, Barcelona.
4. Wolfgang Czernin, "La Química del Cemento", Barcelona, 170 pags. 1963.
5. Fritz Keil, "Cemento Fabricación, Propiedades, Aplicaciones" Edit. Técnicos Asociados S. A. Barcelona, 483 págs. 1973.
6. Walter H. Duda, "Manual Tecnológico del Cemento", Editores Técnicos Asociados S. A., Barcelona.
7. Holderbank, "Seminario de Cemento", Lima, 1979
8. Fuller Company, "The fifth cement equipment user's seminar handbook", Lehigh Valley Pennsylvania, April 14 - 17, 1991
9. M. Valcárcel - A. Rios, "La calidad en los Laboratorios Analíticos", Edit. Reverté, España, 425 pags., 1992
10. Asociación de Productores de Cemento ASOCEM, Boletines Técnicos 1 al 40, Lima.
11. Normas ASTM del Cemento
12. Normas ITINTEC del Cemento

**V.- ANEXOS**



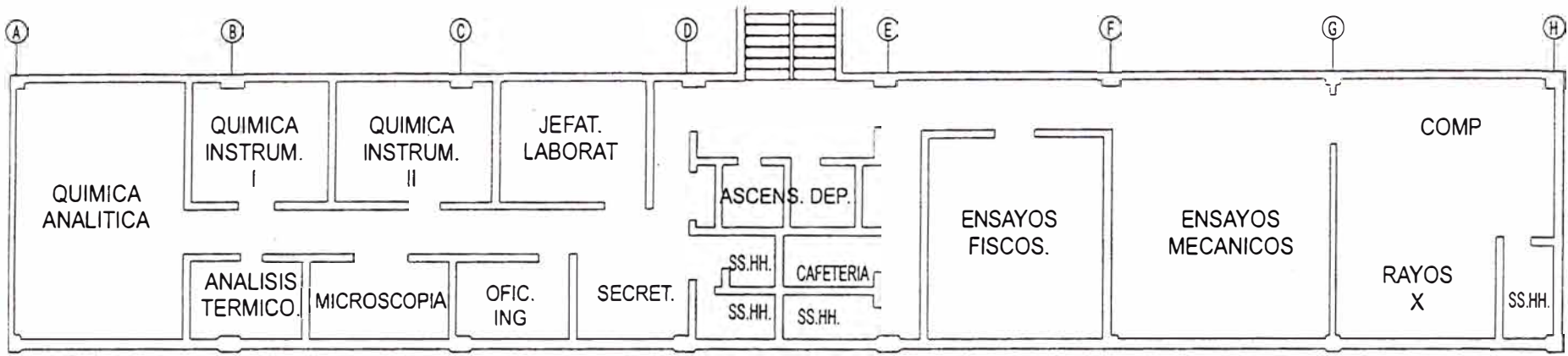
# ANEXO 1

## ORGANIGRAMA ARPL TECNOLOGIA INDUSTRIAL S.A.



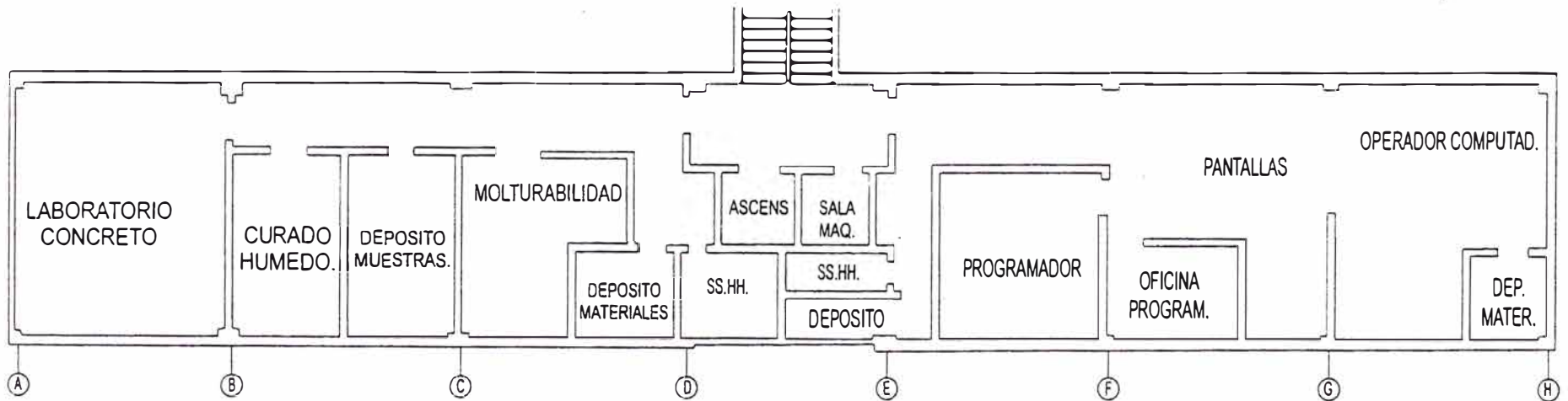
# ANEXO 2

## LAYOUT DEL LABORATORIO

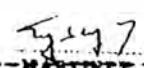
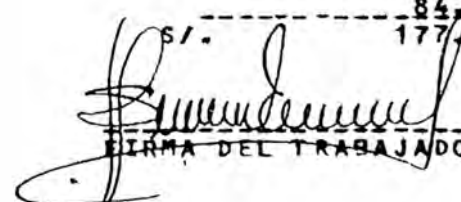


PRIMERA PLANTA

### SOTANO



# ANEXO 3

PLANILLA - BOLETA DE REMUNERACIONES				
D. S. 015 - 72 - TR				
EMPRESA:		BOLETA DE EMPLEADOS		
ARPL TECNOLOGIA INDUSTRIAL S.A		MES 03 FECHA DEL 1/03/95 AL 31/03/95		MAR
MENSUAL				
CODIGO	APELLIDOS Y NOMBRES		CATEGORIA - OCUPACION	
031060	ESTRADA NUNEZ SANTIAGO		LABORATORISTA	
FECHA ING.	No. CARNET I.P.S.S.	L. ELECTORAL	L. MILITAR	L. TRIBUTARIA
1/10/93	6111281ERNES007	08063497	2405799614	67H6405
VACACIONES			SUELDO BASICO	FECHA DE CESS
SALIDA	REGRESO	DIAS	1189.00	
C. COSTO	00040	DPTO. LABORATORIO		-
<b>INGRESOS</b>				
1001	SUELDO BASICO		30.00	1,189.00
1006	BONIFICACION DE LA CIA.		30.00	212.00
1013	AFP 10.23% (D.L.25897 ART.8-A)		30.00	114.88
1014	AFP 3.00% (D.L.25897 ART.8-B)		30.00	37.14
	TOTAL INGRESOS		S/.	1,553.02
<b>APORTACIONES TRABAJADOR</b>				
3050	I.P.S.S.: S.S.P.			42.03
3053	FONAVI			42.03
3054	IMPUESTO A LA STA CATEGORIA			90.27
3055	AFP			213.15
	TOTAL APORTACIONES TRABAJADOR		S/.	387.48
<b>OTROS DESCUENTOS</b>				
4062	SEGURO MEDICO FAMILIAR			23.48
4068	ADELANTO 1RA. QUINC			600.00
	TOTAL OTROS DESCUENTOS		S/.	623.48
	TOTAL DESCUENTOS Y RETENCIONES		S/.	1,010.96
	TOTAL A PAGAR		S/.	542.06
<b>APORTACIONES EMPLEADOR</b>				
5090	I.P.S.S.: S.S.P.			93.18
5093	FONAVI			84.06
	TOTAL APORTACIONES EMPLEADOR		S/.	177.24
A.R.P.L. TECNOLOGIA INDUSTRIAL S.A.				
 FIRMA Y SELLO DEL EMPLEADOR			 FIRMA DEL TRABAJADOR	

# ANEXO 4

## COMUNICACION SERIAL RS232C INTERFAZ LC200 - PC

### APERTURA DEL PUERTO

OPEN "COM1 , 300, E,7,1,RS,CS,DS" FOR RANDOM AS #7  
BAUDIOS = 300 ESPECIFICA LOS BITS POR SEG  
PARIDAD = E (EVEN)  
RS = REQUES TO SEND  
CS = CLEAR TO SEND  
DS = DATA SET READY

#### TRANSMISION

##### RUTINA ENVIO

IF EOF (7) THEN X\$=PRINT#7,Y\$  
RETURN

EJ:

Y\$ = 22121121050454020310

#### RECEPCION

##### RUTINA RECIBE

IF EOF (7) THEN X\$=INPUT\$ (38,7)  
RETURN

EJ:

X\$ = bb001bb0b0000107b1894596bb2b004000

#### ALIVIO

##### RUTINA ALIVIO

EJ:

Z\$ = 22121100050454020310

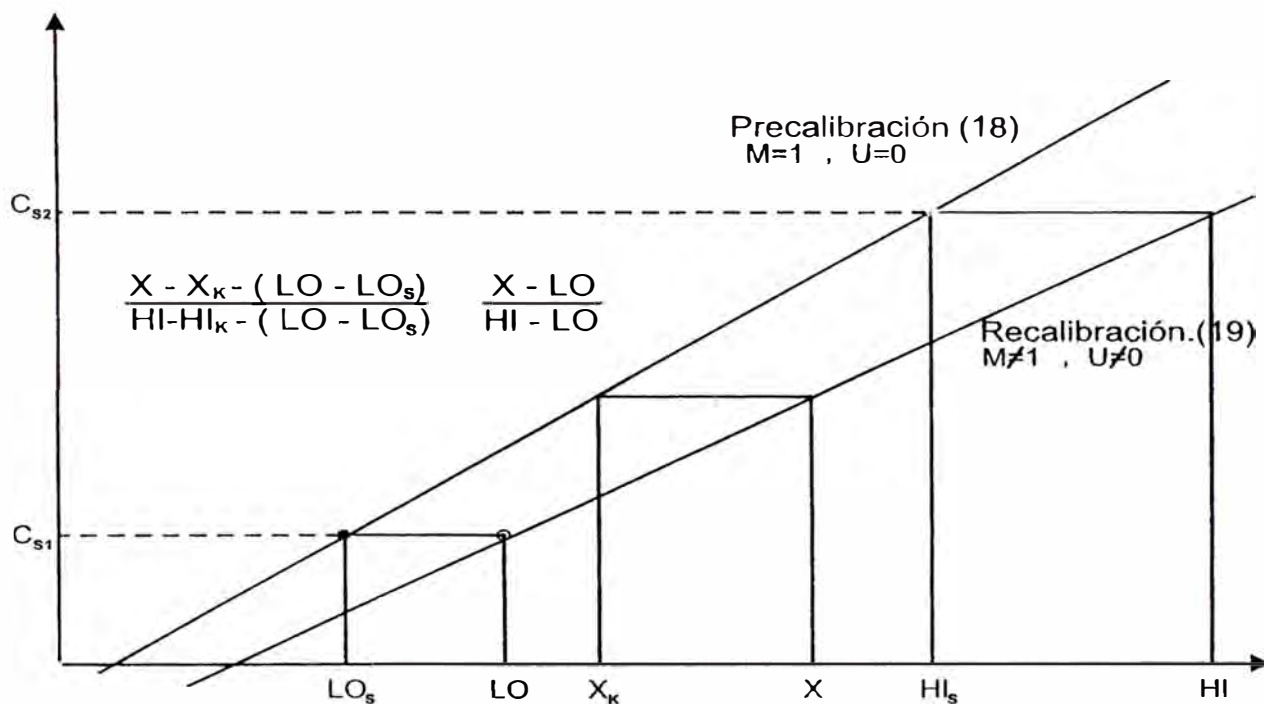
# ANEXO 5

## CONDICIONES DE MEDIDA EQUIPO DE RAYOS X SRS - 200

CRISTAL	DETECTOR & COLIMADOR	APERTURA	TIEMPO DE CONTEO	MODO	UBICACION DE LA MUESTRA	STACK	GENERADOR		DISCRIMINADOR	ANGULO 2θ
							KV	mA		
X	X	X	XX	X	XX	X	XX	XX	X	XXXXXX
1	2	3	4-5	6	7-8	9	10-11	12-13	14	15-20
1'LIF(110)/1.Or 1''LIF(110)/2.Or 2'LIF(110)/1.Or 2''LIF(110)/2.Or 4 PET 5 TLAP	0 = DZ/0.15 1 = DZ/0.40 2 = SZ/0.15 3 = SZ/0.40 4 = D+S/0.15 5 = D+S/0.4	0 = s filtro 1 = abierto 2 = c filtro 3 = S/s/a&f 4 = S/c/a 5 = S/c/a&f	0 = 1,0 = 10 <sup>0</sup> s 1 = 2,1 = 10 <sup>1</sup> s 2 = 4,2 = 10 <sup>2</sup> s 3 = 8,3 = 10 <sup>3</sup> s 4 = 10 <sup>4</sup> s	s/cambio 0 = Aire 1 = Vacío 2 = Helio c/cambio 4 = Aire 5 = Vacío 6 = Helio	s/rotación 00 = Pos. 0 01 = Pos. 1 02 = Pos. 2 03 = Pos. 3 ° ° ° 10 = Pos. 10 c/rotación 21 = Pos. 1	0 s/stack 1 = s/stack 1 2 = s/stack 2 3 = s/stack 3 4 = s/stack 4 5 = s/stack 5 6 = s/stack 6 7 = s/stack 7 8 = s/stack 8 9 = stop	38 = 38 Kv. 09 = 09 Kv.	45 = 45 mA. 08 = 08 mA.	0 = Manual 1 = Integral 2 = Canal 50% 3 = Canal 100% 5 = Nicht 6 = Canal 150%	124685 036540

# ANEXO 6

## MODO DE RECALIBRACION DE LAS CURVAS



$C_{s1}, C_{s2}$  Concentraciones de Referencia 1 y 2

$HI_s, LO_s$  Medida alta y baja (Progr. 18)

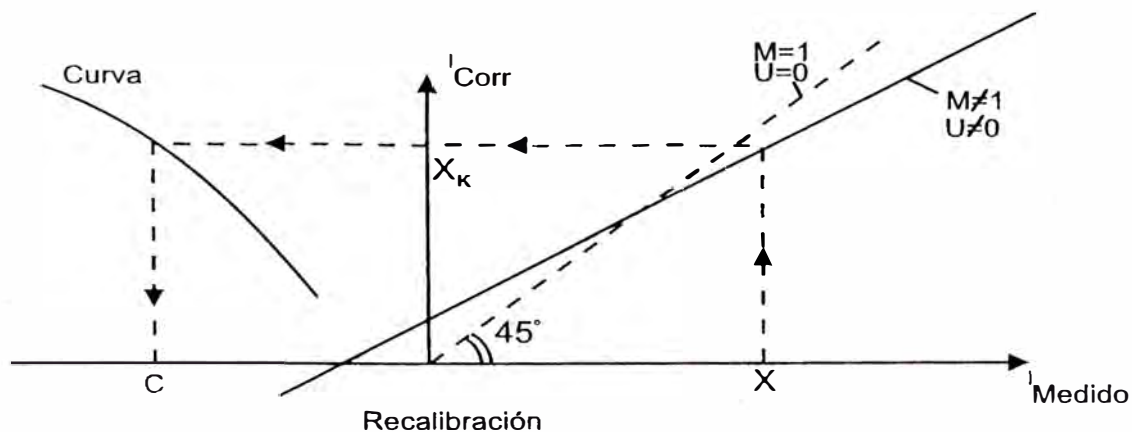
$HI, LO$  Medida alta y baja (Progr. 19)

$X$  Medida

$X_k$  Medida Corregida  $X_k = U + M \cdot X$

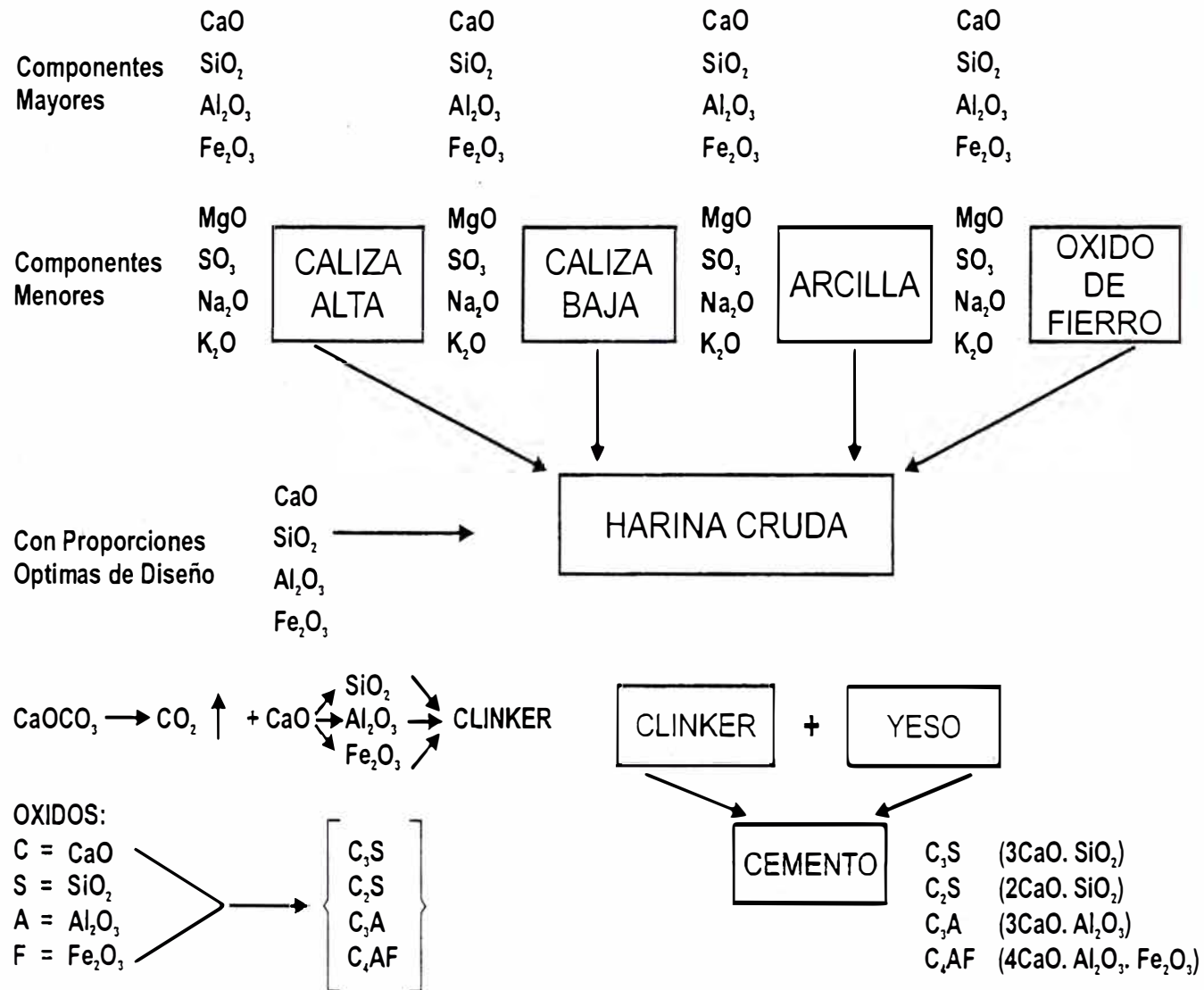
Calculos de valores  $M, U$

$$M = \frac{HI_s - LO_s}{HI - LO} \quad U = LO_s - M \cdot LO$$



# ANEXO 7

## MATERIAS PRIMAS





## ANEXO 8

### VALORES TIPICOS - EJEMPLOS DE COMPOSICION DE LOS 5 TIPOS DE CEMENTO PORTLAND

Cemento	Valor	Composición Porcentual								Numero de Muestras	Requisitos de la EUA
		C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	CaSO <sub>4</sub>	CaO Libre	MgO	Perdida al fuego		
Tipo I	Max.	67	31	14	12	3.4	1.5	3.8	2.3	21	
	Min.	42	8	5	6	2.6	0.0	0.7	0.6		
	Med.	49	25	12	8	2.9	0.8	2.4	1.2		
Tipo II	Max.	55	39	8	16	3.4	1.8	4.4	2.0	28	max. 8% C <sub>3</sub> A
	Min.	37	19	4	6	2.1	0.1	1.5	0.5		
	Med.	46	29	6	12	2.8	0.6	3.0	1.0		
Tipo III	Max.	70	38	17	10	4.6	4.2	4.8	2.7	5	max. 15% C <sub>3</sub> A
	Min.	34	0	7	6	2.2	0.1	1.0	1.1		
	Med.	56	15	12	8	3.9	1.3	2.6	1.9		
Tipo IV	Max.	44	57	7	18	3.5	0.9	4.1	1.9	16	max. 40% C <sub>3</sub> A max. 35% C <sub>3</sub> A max. 7% C <sub>3</sub> A
	Min.	21	34	3	6	2.6	0.0	1.0	0.6		
	Med.	30	46	5	13	2.9	0.3	2.7	1.0		
Tipo V	Max.	54	49	5	15	3.9	0.6	2.3	1.2	22	max. 5% C <sub>3</sub> A max. 20% C <sub>4</sub> AF + 2C <sub>3</sub> A
	Min.	35	24	1	6	2.4	0.1	0.7	0.8		
	Med.	43	36	4	12	2.7	0.4	1.6	1.0		

# ANEXO 9



ARPL Tecnología Industrial S.A.

---

## CERTIFICADO

El suscrito certifica que el Sr. **SANTIAGO ESTRADA** se ha desempeñado en el cargo de Jefe de la Sección Rayos X de nuestro Laboratorio desde Octubre de 1992 hasta la fecha.

Durante su permanencia el Sr. Estrada demostró amplios conocimientos de su área y eficiencia en el desempeño de sus funciones. Su renuncia se debe a motivos personales.

Se expide el presente a solicitud del interesado para los fines que estime conveniente.

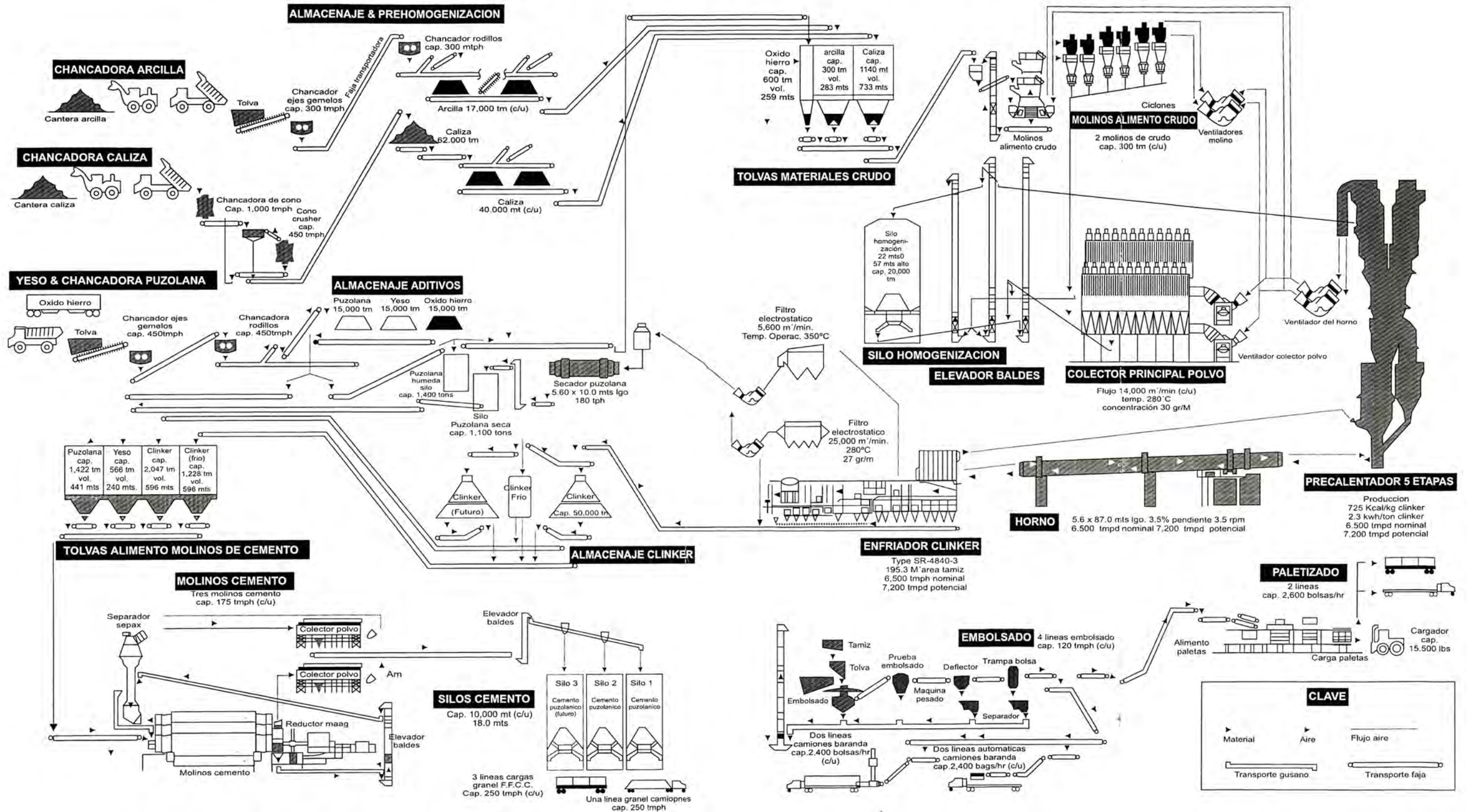
Lima, 10 de Junio de 1996

ARPL TECNOLOGIA INDUSTRIAL S.A.

  
Ing<sup>o</sup> MARCO GÓMEZ-BARRIOS R.  
Gerente de Calidad

# ANEXO 10

## DIAGRAMA DE PROCESO DE UNA PLANTA DE CEMENTO







## Antenor Rizo Patrón Lequerica

Don Antenor Rizo Patrón Lequerica nació en la ciudad de Lima, el 20 de noviembre del año 1867. Fuerón sus padres don Antenor Rizo Patrón, quién dedicó la mayor parte de su vida a la minería, en Cerro de Pasco y en el departamento de Ancash; y la distinguida señora Teodosia Lequerica de Rizo Patrón.

Fue en aquellos años de guerra con Chile, que llevo a cabo sus estudios básicos en el colegio Nacional de la Libertad en Huaraz . Más tarde, atraído por la ingeniería, inició estudios en la Escuela de Ingenieros de Lima por el año de 1887, en la especialidad de Ingeniería de Minas. Siendo aún estudiante de la citada Escuela, Rizo Patrón manifesto especial predilección por trabajos de laboratorio en Química y Metalurgia. Y siempre se destaco por poseer un espíritu anheloso de conocimientos. Tal avidez lo llevo a explorar muchas zonas mineras y visitar varios centros de extracción de minerales de Ancash, Huánuco, Junín y Lima.

Empezó sus labores profesionales en la Empresa Minera de Carahuacra. De allí pasó a Cerro de Pasco, donde se dedico al laboreo de minas y beneficio de los minerales por el sistema de amalgamación en crudo. Por ese entonces estableció una oficina de lixiviación para relaves antiguos, que trabajo hasta que se agotó la existencia que de ellos había.

Su permanencia por muchos años en Cerro de Pasco, así como también su dedicada labor minera, le permitió asumir la dirección de la Oficina de Ensayos y Laboratorio Químico del Establecimiento Mineral de Casapalca en distintas fechas, es decir en 1889, 1892, 1895 y entre 1897 y 1899, años en los cuales impulso la instalación de una fundición plomosa y el primer horno para la producción de matas de cobre argentíferas. Todo ese nuevo y enorme trabajo en el Perú, fue la obra inicial de Rizo Patrón.

Pero la máxima contribución a la minería como a la ciencia peruana fue precisamente, cuando al estar a cargo de la Negociación Fernandini descubrio vanadio contenido en una especie mineral nueva que, en honor a su descubridor, otro eminente investigador peruano José J. Bravo, lo bautizó con el nombre de rizopatronita.