

Determination of Manganese and Potassium in cement and gypsum samples by Slurry-FIAAS and alkaline fusion as analytical alternatives to the conventional procedure of leaching

**Jesús Arroyo¹, Lué Marcó², Rosa Malavé¹, Emilia Anzola¹,
Lucy Gómez¹, José R. Domínguez³ y José Alvarado³**

¹Decanato de Ingeniería Civil, Universidad Centroccidental "Lisandro Alvarado", Apdo. 400, Barquisimeto, Edo. Lara, Venezuela. Telf.: 58(51) 592113-14-46. Fax: 58(51) 591264-43.
E-mail: arroyojesus@yahoo.com.

²Decanato de Agronomía, Universidad Centroccidental "Lisandro Alvarado".
Tarabana, Edo. Lara, Venezuela.

³Laboratorio de Espectroscopía Atómica, Departamento de Química,
Universidad Simón Bolívar. Sartenejas, Edo. Miranda, Venezuela.

Abstract

In this work, a study of two procedures, by Slurry-FIA and alkaline fusion, for Manganese and Potassium determination in cement and gypsum commercial samples is carried out using flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The two procedures were tested as alternative analytical methods to the conventional leaching method, traditionally used by the cement industry. The comparative advantages of the procedures are traduced in lower times and analysis costs and adequate analytical quality of the results. For comparison and accuracy evaluation of the procedures, four reference samples with similar composition to the cement and gypsum commercial samples were analyzed. Calibration against aqueous standards was possible in all cases. Significance test application to the results obtained for the two procedures and to the certified in reference samples shows no statistically significant differences. The results precision was always around 5% relative standard deviation or less for five repetitions

Key words: Determination of Manganese and Potassium, FAAS, slurries, alkaline fusion, cement, gypsum.

Determinación de Manganeso y Potasio en muestras de cemento y yeso por FIAAS-suspensiones y fusión alcalina como alternativas analíticas al procedimiento convencional de lixiviación

Resumen

En el presente trabajo se realiza un estudio mediante FIA-suspensiones y un procedimiento simplificado de fusión alcalina, para la determinación de Manganeso y Potasio en muestras de cemento y yeso comercial por espectrometría de absorción atómica en llama (FAAS), como alternativas analíticas del método convencional de lixiviación, tradicionalmente usado por la industria cementera. Las ventajas comparativas del uso de dichos métodos, se traducen en un significativo ahorro de costos y tiempo, con una adecuada calidad analítica de los resultados. A efectos comparativos y de evaluación de la exactitud de los procedimientos, se analizaron cuatro patrones de referencia de similar composición a las muestras de cemento y yeso comercial. La calibración frente a estándares acuosos es perfectamente factible en todos los

casos, y la aplicación de pruebas de confianza no muestra diferencias significativas entre los resultados obtenidos por los dos procedimientos y los valores certificados de las muestras de referencia. La precisión de los resultados siempre estuvo siempre alrededor del 5% o menos, expresada como desviación relativa para un número de réplicas, $n = 5$.

Palabras clave: Determinación de Manganeso y Potasio, FAAS, suspensiones, fusión alcalina, cemento, yeso.

Introducción

El uso de técnicas espectroscópicas de análisis químico, en particular la FAAS, concurre cada vez con mayor frecuencia y extensión; materiales como suelos, agua, vegetales, grasas, lechos marinos [1-4], son algunas de las incontables matrices estudiadas por esta técnica en razón de sus indiscutibles ventajas; tales como, relativo bajo costo, exactitud y precisión. Otra de sus ventajas es la capacidad de combinarse con otros sistemas que amplían su rango de análisis, como por ejemplo: los generadores de hidruros, sistemas de dilución en línea [5], sistema de inyección en flujo (FIA). Este último es de particular interés ya que permite la posibilidad, entre otras, de introducir las muestras en suspensión, obviando los procesos de digestión y por tal los problemas asociados a estos. Numerosos autores [6,7] han hecho uso de sistemas FIA con multiplicidad de variantes, encontrando cada vez con mayor frecuencia respuestas satisfactorias a los problemas de análisis de matrices como las estudiadas en este caso. Por otro lado, en la mayoría de publicaciones del área de la técnica suspensiones - FIA, cuando las muestras son refractarias - con altos contenidos de sílice [8]- por ejemplo, los tratamientos alternativos de comparación (fusión, digestión, etc.), comprenden largos y tediosos procesos de puesta en disolución y eventual pérdida o contaminación de las muestras por exceso de manipulación; por lo que una alternativa interesante a las indiscutibles ventajas del uso de las suspensiones, son los procedimientos simplificados de fusión, como medio de comparación [9-12]. Es propósito de este trabajo, presentar alternativas analíticas, que permitan mejorar la fiabilidad, tiempo de obtención de resultados y costos de los procesos; es así como se propone el procedimiento de FIA-suspensiones y un novedoso procedimiento simplificado de fusión alcalina [13], como alternativas más viables a los métodos convencionales (gravimétricos, vo-

lumétricos, fotocolorimétricos y de lixiviación), tradicionalmente usado por la industria cementera local.

Parte Experimental

Aparatos

Todas las medidas para el manganeso, fueron realizadas con un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer, modelo 3110; la determinación de potasio se hizo mediante emisión atómica. Una lámpara de cátodo hueco, de la misma marca comercial se usó como fuente de radiación en la determinación del manganeso. Se utilizó llama de aire-acetileno para la atomización de los elementos estudiados.

El sistema acoplado de inyección en flujo (FIA), mostrado en la Figura 1, empleado para introducir las muestras en suspensión, consiste en bomba peristáltica Gilson de diez rodillos, cuatro canales y velocidad regulable, mangueras de 1,4 mm de diámetro interno son usadas para el transporte de las muestras y portador. La muestra se introduce en forma discreta con ayuda de una válvula de cuatro vías marca Rheodyne y mangueras de TFE de 0,8 mm de diámetro interno. Una pieza en T es dispuesta antes de la entrada de la muestra al espectrómetro [14]. Un baño de ultrasonido marca Bransonic, es usado para disgregar las muestras momentos antes de su introducción. Un molino de bolas de teflón con un centímetro de diámetro, es usado para disminuir el tamaño de partícula. Las muestras son pesadas en una balanza analítica digital marca Ohaus-Explorer.

Reactivos

En la digestión alcalina reportada se usa el metaborato de litio como fundente en crisoles de grafito y HCl diluido para disolver la perla formada. Los estándares acuosos utilizados en las calibraciones son preparados por dilución a partir de

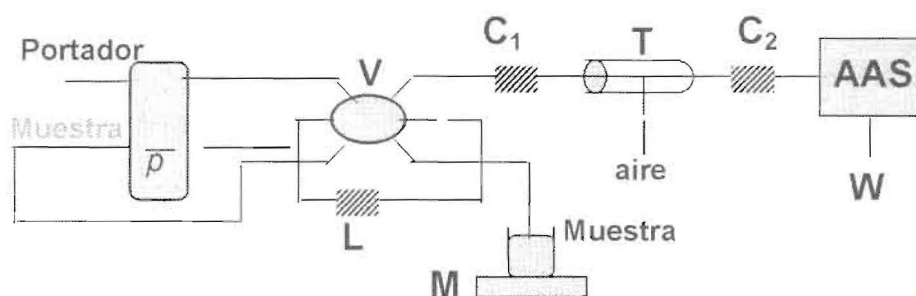


Figura 1. Montaje usado para el acoplamiento FI-AAS. El portador es impulsado mediante una bomba peristáltica P, que a su vez carga el lazo de la muestra, L. El volumen de muestra es introducido en el sistema mediante la válvula de cuatro vías, V. Muestra y portador viajan hacia el detector atravesando el serpentín C₁, la pieza en T y el serpentín C₂.

patrones de 1000 ppm de alta pureza. Agua bidestilada y desionizada es usada en cada caso. Todos los reactivos utilizados son de grado analítico. A efectos de comparación, cuatro materiales de referencia (Ivory, 114P, Brown y Gray), de similar composición a las matrices estudiadas son analizados por los procedimientos propuestos.

Procedimiento

Preparación de las suspensiones. Para cada analito son pesados 100 g de muestra; las muestras de yeso son previamente calcinadas durante media hora a una temperatura de 900°C y molidas posteriormente por 20 min en el molino de bolas. Las muestras suspendidas [15], son expuestas en ultrasonido para disociar algunos agregados que pudieran formarse. En agitación continua son introducidas en forma discreta con ayuda del sistema FIA propuesto.

Montaje FIA. Un sistema de dos canales es dispuesto en la bomba peristáltica, muestra y portador (agua), respectivamente; la muestra es propulsada por la bomba e introducida en forma discreta con ayuda de una válvula de cuatro vías, la cual está provista de lazos de 150 µL. Una pieza en T es ubicada antes de la entrada del aparato de absorción atómica para mejorar la eficiencia de nebulización. La Tabla 1 muestra los parámetros instrumentales optimizados más importantes usados en la determinación de los analitos para ambas matrices.

Fusión alcalina. 100 mg de muestra se mezclan con 600 mg de metaborato de litio y se

Tabla 1
Parámetros operacionales optimizados usados en la determinación de Manganeseo y potasio en muestras de Cemento y Yeso, tanto en suspensiones, por fusión y lixiviación (Velocidad de bombeo: 2,5mL/min)

Parámetro	Mn	K
λ (nm)	279,5	766,5
Masa (mg)	100	100
Altura de Mechero (cm)	2	2,2
Aire	4	4
Acetileno (L/min)	2	2
Slit (Rendija)	0,2	0,2
Intensidad de corriente de la lámpara (mA)	20	-
Lazo (µL)	150	150

funden en un crisol de grafito a una temperatura de 950°C, por un tiempo de 15 min. Finalmente la muestra fundida es puesta en solución por tratamiento con ácido clorhídrico diluido y se llevan a un volumen final de 100 mL [16]. La Tabla 1, muestra los parámetros instrumentales optimizados más importantes usados en la determinación de los analitos.

Método de Referencia

Lixiviación. El procedimiento de lixiviación utilizado por la industria cementera (Vence-

mos-Lara), para su posterior análisis por vía volumétrica convencional comprende los siguientes pasos: a 0,5 g de muestra se le agregan 2 g de cloruro de amonio, se adicionan 5mL de ácido clorhídrico concentrado y se agita hasta completa disolución, se calienta en una plancha hasta sequedad, agitando continuamente, se agrega agua caliente, se filtra y lava la sílice, el sobrenadante se afora a 500 mL.

Resultados y Discusión

Análisis de muestras

Diez muestras de cemento Portland, entre ellas una de cemento blanco suministradas por

la industria cementera local, junto a tres de yeso, son analizadas por los procedimientos propuestos de fusión alcalina y suspensiones, los valores son comparados tomando por duplicado cada muestra por procedimiento y haciendo tres lecturas de cada una de ellas. Procedimientos alternativos de adiciones estándar fueron realizados para cada material encontrándose que no existe efecto matriz alguno, como se observa en la Figura 2, donde las pendientes en cada caso son muy similares. Se concluye entonces que la calibración frente a patrones acuosos es perfectamente viable en los dos procedimientos bajo estudio. En la Figura 3 se muestran comparativamente los resultados encontrados para cada analito en las

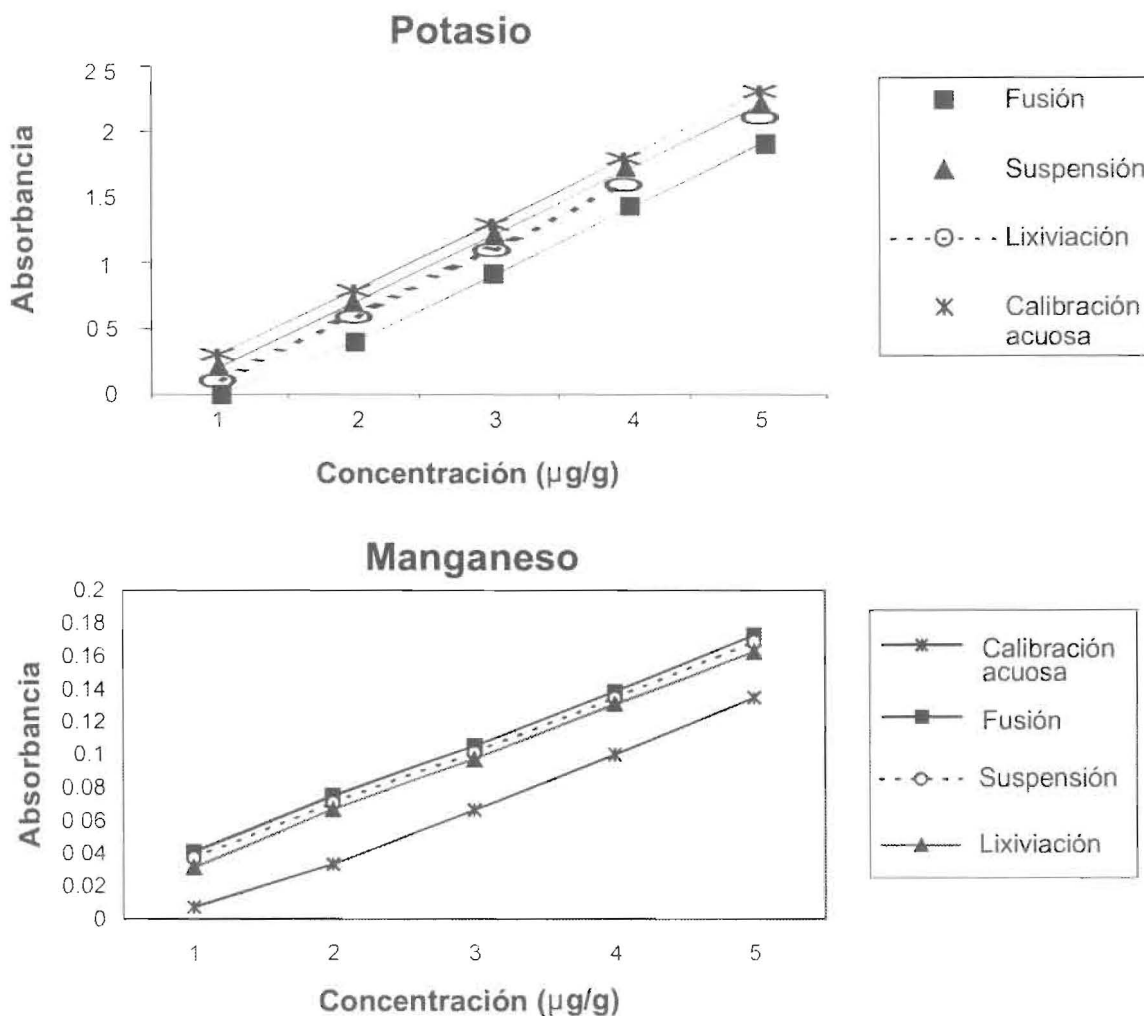


Figura 2. Curvas de Calibración acuosa y adiciones de estándar en matrices de cemento y yeso para manganeso y potasio.

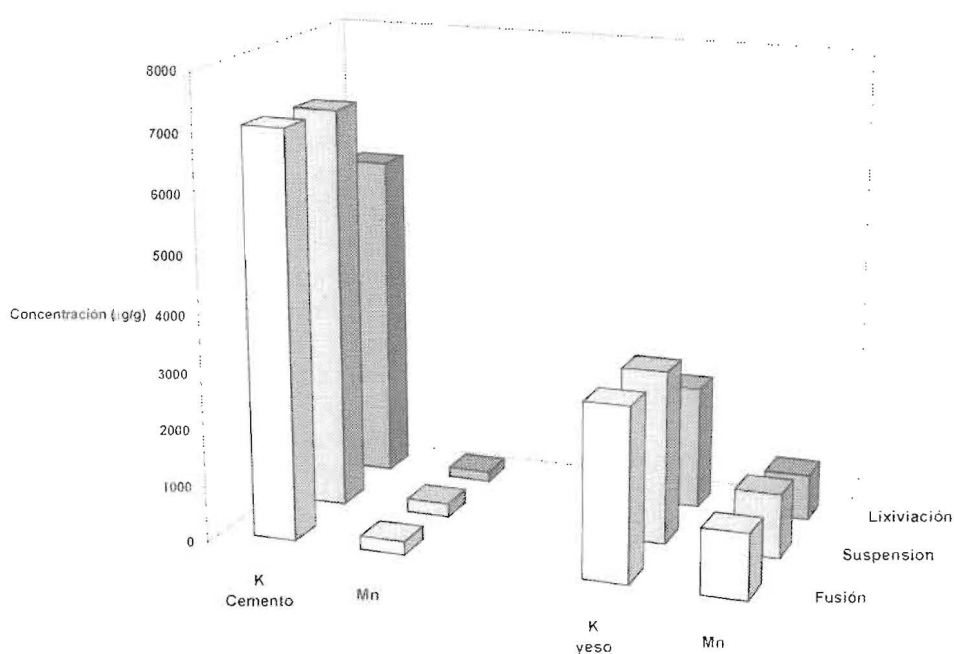


Figura 3. Valores promedio ($\mu\text{g/g}$) para Mn y K en cemento y yeso, encontrados por los tres procedimientos analíticos estudiados.

matrices de cemento y yeso, por el método de fusión, por suspensiones y por el método convencional de lixiviación utilizado por la industria cementera (los valores graficados en este caso fueron suministrados por la industria). Como se deduce de la figura existe buena concordancia entre los resultados obtenidos por los procedimientos de fusión y de suspensiones, siendo los valores obtenidos por el método convencional de lixiviación ligeramente menores. Esto es comprobado con la aplicación de la *t-Student* a los datos, a un nivel de confianza del 95%. Se encontró que los procedimientos de fusión y suspensiones no muestran diferencias significativas ($t=0,215$; $p=0,832$; $n=10$). Al comparar ambos procedimientos con el método convencional, se encontró que los datos suministrados por la industria eran significativamente diferentes ($t=-2,830$; $p=0,011$; $n=10$), y en este caso menores. Esto es probablemente debido a pérdidas durante el procedimiento de preparación de las muestras por lixiviación. En la Tabla 2, adicionalmente se indican los resultados obtenidos para los materiales de referencia. No se encontraron diferencias significativas entre los valores certificados en los materiales de referencia y los encontrados por los dos

procedimientos bajo estudio y por el método convencional de lixiviación, lo cual indica que la exactitud de los resultados es adecuada en los métodos propuestos. La precisión de los análisis, indicada en la Tabla 2 como desviación estándar es similar en los dos procedimientos bajo estudio y en el procedimiento convencional de lixiviación. Expresada como desviación estándar relativa es siempre menor al 5%. Los límites de detección encontrados son: para el Potasio: 0,003 y Manganeso: 0,004 $\mu\text{g/g}$ respectivamente. La calidad analítica de los resultados obtenidos en este estudio es comparable en los dos procedimientos y similar a la de los resultados suministrados por la industria. Los procedimientos propuestos tienen como ventaja adicional la simplicidad y menores tiempos de análisis y costos por reactivos y materiales.

Conclusiones

Los procedimientos propuestos de suspensiones FIA y simplificado de fusión alcalina, constituyen alternativas analíticas válidas frente a los métodos tradicionales empleados en la industria, para el estudio de muestras de cemento y yeso; los resultados, mediante estas propues-

Tabla 2
Concentraciones finales ($\mu\text{g/g}$), encontradas para Manganeso y Potasio en muestras de cemento y yeso determinado en suspensiones, fusión alcalina y por el procedimiento convencional de lixiviación empleado por la industria cementera local

Muestras	Cemento Portland					
	Fusión		Suspensiones		Lixiviación	
	Mn	K	Mn	K	Mn	K
1	237 \pm 11*	7995 \pm 320	242 \pm 9	7908 \pm 250	164 \pm 5,3	6526 \pm 289
2	147 \pm 5	6839 \pm 270	141 \pm 4	6837 \pm 220	152 \pm 3,9	6343 \pm 214
3	247 \pm 9	7823 \pm 330	239 \pm 7	7844 \pm 120	179 \pm 6,1	6723 \pm 251
4	265 \pm 8	7070 \pm 125	259 \pm 7	7108 \pm 130	180 \pm 6,3	5124 \pm 174
5	218 \pm 7	6188 \pm 270	228 \pm 6	5920 \pm 125	168 \pm 5,4	4705 \pm 179
6	203 \pm 6	6195 \pm 250	216 \pm 5	6224 \pm 210	161 \pm 5,1	5205 \pm 181
7	247 \pm 6	7800 \pm 180	262 \pm 5	7726 \pm 125	195 \pm 7,0	5541 \pm 249
8	215 \pm 5	7761 \pm 165	237 \pm 7	7692 \pm 198	184 \pm 6,3	5938 \pm 269
9	300 \pm 11	6100 \pm 23	324 \pm 9	5988 \pm 210	176 \pm 6,2	5335 \pm 192
10**	330 \pm 12	4902 \pm 215	310 \pm 12	4890 \pm 170	284 \pm 8,2	4561 \pm 167
Yeso						
1	1158 \pm 44	3064 \pm 55	1147 \pm 39	3073 \pm 52	1021 \pm 32	2898 \pm 47
2	1160 \pm 47	3060 \pm 64	1170 \pm 45	3070 \pm 61	1069 \pm 28	2914 \pm 51
3	1165 \pm 46	3065 \pm 62	1175 \pm 45	3072 \pm 58	1051 \pm 29	2984 \pm 49
Materiales de Referencia						
Ivory	(766) 778 \pm 25	(4234) 4253 \pm 170	749 \pm 23	4320 \pm 130	765 \pm 26	4116 \pm 174
114p	587 \pm 19	(4234) 4208 \pm 113	NR	4224 \pm 201	NR	4574 \pm 182
Brown	(501) 489 \pm 17	(10543) 10750 \pm 378	NR	NR	506 \pm 61	9660 \pm 115
Gray	(1670) 1715 \pm 67	(2656) 2611 \pm 96	1633 \pm 63	2744 \pm 101	1648 \pm 61	2629 \pm 75

* n=5, para todos los datos en la tabla. **Muestra de cemento blanco.

Los datos entre paréntesis (en los materiales de referencia), se corresponden con los valores certificados del analito. N R: no reportado. SRM: Portland cement fineness standard.

tas, son obtenidos en forma más rápida, fiable y en un menor tiempo en comparación con el procedimiento convencional. El estudio de muestras en suspensiones obvia los procesos de digestión, con lo cual se ahorra tiempo y se evita por otro lado la pérdida de material o contaminación de la

misma por exceso de manipulación. Por otro lado el novedoso método de fusión alcalina propuesto, constituye una vía rápida y eficaz de puesta en disolución, que además prescinde de los costosos crisoles de platinos comúnmente usados en estas determinaciones.

Agradecimiento

Los autores de este trabajo desean expresar el mas profundo agradecimiento al C.D.C.H.T de la U.C.L.A., por el financiamiento y apoyo en el desarrollo del proyecto, del cual es parte este trabajo, así como a la empresa Vencemos Lara por su ayuda y el aporte de las muestras estudiadas.

Referencias Bibliográficas

1. J. G. Manzanilla, J.C. Torres, M. Guerra, C. Feria de Rodríguez, C. Nava de Leal. Memorias IV Congreso Venezolano de Química. (1999), 204.
2. C. Rondon, M. Burguera, J.L. Burguera, M.L. Bernardo, M.Gallignani, E. Nieto, J. Salina. Memorias IV Congreso Venezolano de Química. (1999), 482.
3. F. Fagioli, S. Landi, C. Locatelli and Bighi, Anal. Lett., 16, (1983), 1435.
4. N. Carrion, Z. A. de Benzo, E. J. Eljuri, F. Ippoliti and D. Flores, J. Anal. At. Spectrom., 22, (1987), 813.
5. López García, J., Arroyo Cortez, J., Hernández Córdoba M., J. Anal. At Spectrom., 7, (1992), 1291.
6. P.E. Carrero and J. F. Tyson, Analyst, 122, (1997), 915.
7. J. L. Burguera, P. Carrero, M. Burguera, C. Rondon, M.R.Brunetto and M. Gallignani, Spectrochim. Acta Part B, 51, (1996), 1837.
8. Ignacio López García, Jesús Arroyo Cortez and Manuel Hernández Córdoba. Anal. Chim. Acta, 283, (1993), 167.
9. Oi-Wah Law, Lik Lam and Shiv-Fai Luk, Talanta, 42, (1995), 1265.
10. R. Martínez-Avila, V. Carbonell, A. Salvador and M. De la Guardia, Talanta 40, N° 1, (1993), 107.
11. M.A. Bautista, C. Pérez Sirvent, I. López García and M. Hernández Córdoba; Fresenius J, Anal. Chem., 350, (1994), 359.
12. María Luisa Morón, "Manual Práctico para la formación de analistas de proceso", Centro de Adiestramiento de Pertigalete.(1991).
13. L.B. Figueroa, J.I. Alvarado and J.R. Domínguez, At. Spectrosc, 18, N° 1, (1997), 13.
14. López García, L., Hernández Córdoba, M. Y Sánchez Pedreño, C., Analyst, 112, (1987), 271.
15. Ignacio López García, Jesús Arroyo C., Manuel Hernández Córdoba, Talanta, 40, (1993), 1677.
16. Arroyo C., J., Domínguez J, Marcó L., Alvarado J., Gómez L., Memorias IV Congreso Venezolano de Química, Mérida (1999), 223.

Recibido el 15 de Marzo de 2000

En forma revisada el 10 de Noviembre de 2001