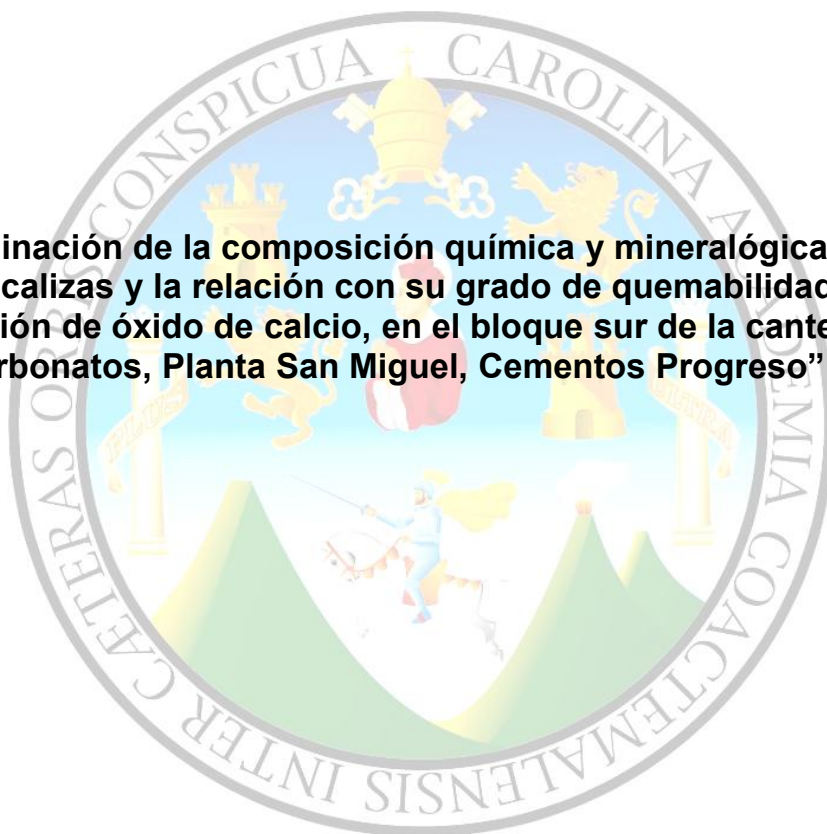


**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA**

“Determinación de la composición química y mineralógica, de 5 tipos de calizas y la relación con su grado de quemabilidad en la producción de óxido de calcio, en el bloque sur de la cantera de carbonatos, Planta San Miguel, Cementos Progreso”



Eduardo René Mendoza Castellanos

Químico

**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA**

“Determinación de la composición química y mineralógica, de 5 tipos de calizas y la relación con su grado de quemabilidad en la producción de óxido de calcio, en el bloque sur de la cantera de carbonatos, Planta San Miguel, Cementos Progreso”

Informe de Tesis

**Presentado por
Eduardo René Mendoza Castellanos**

Para optar al título de

Químico

Guatemala, agosto 2017

JUNTA DIRECTIVA

Dr. Rubén Dariel Velásquez Miranda	Decano
M.A. Elsa Julieta Salazar Meléndez de Ariza	Secretaria
Msc. Miriam Carolina Guzmán Quilo	Vocal I
Dr. Juan Francisco Pérez Sabino	Vocal II
Lic. Carlos Manuel Maldonado Aguilera	Vocal III
Br. Andreina Delia Irene López Hernández	Vocal IV
Br. Carol Andre Betancourt Herrera	Vocal V

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de San Carlos de Guatemala

Por ser mi alma mater y brindarme la oportunidad de una carrera profesional

A la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia

Por formarme en una carrera tan especial como la Química

Al Departamento de Química General

Por darme la oportunidad de laborar con ustedes mientras formaba mi carrera y enseñarme una disciplina tan interesante como la docencia.

A mis catedráticos

Por ser guías durante todos estos años y a haber aprendido tantas cosas interesantes.

Al Lic. Oswaldo Martínez

Por ser ejemplo de profesional y haberme apoyado todos estos años de carrera universitaria.

Al Lic. Omar Velásquez

Por ser un guía durante este trabajo final de investigación y haberme brindado el apoyo necesario para poder enriquecer mi trabajo.

Al Lic. Saúl Loaiza

Por ser apoyo tanto investigación como profesional y haber confiado en mi capacidad todo el tiempo.

A Cementos Progreso S.A.

Por haberme permitido realizar mi trabajo de investigación.

Dedicatoria

A mi Madre Vilma René Castellanos Cortez, ya que gran parte de lo que soy y de lo que he conseguido se debe a ella. Gracias a mi madre por todos estos años que estuvo a mi lado, creyendo y confiando en mí incondicionalmente. Gracias por todo su esfuerzo, regaños, enseñanzas, ya que sin ellas definitivamente no hubiera completado esta meta, que se era su principal objetivo. Descansa en paz madre.

A mi Padre Gerardo Eduardo Mendoza Palacios por todo su apoyo incondicional durante estos años. Por siempre confiar en mí y nunca haberme dado la espalda.

A mi Tía Marga Castellanos, por ser apoyo en momentos difíciles y confiar en mí en esta etapa final de mi carrera.

A mis primos que estuvieron conmigo apoyándome en todo momento.

A Leslie Garcia por ser una persona incondicional que mostró un apoyo único para mí esta etapa final

A mis amigos que estuvieron conmigo en muchas etapas de esta carrera profesional en especial a Mishell Contreras, Delmi Castañeda, Marleny Surama, Saraí Toledo, Andrea Azurdia, Steebens Rosales, Job Albizurez y Jonatan Racancoj.

A mis alumnos que sin duda fueron también de mucha enseñanza para mí.

INDICE

INDICE DE FIGURAS	3
1. RESUMEN	4
2. INTRODUCCIÓN	5
3. ANTECEDENTES	7
---Marco Teórico---	7
3.1 Caliza	7
3.2 Clasificación geológica	7
3.2.1 Roca carbonatada sedimentaria.	7
3.2.2 Roca carbonatada ígnea	8
3.2.3 Roca metamórfica carbonatada	8
3.3 Clasificación de rocas carbonatadas en base a su composición química	9
3.3.1 Calcita, Dolomita y otros minerales carbonatados.	10
3.4 Cal viva	12
3.5 Tipos de cal	12
3.6 Propiedades de la cal	13
3.7 Usos de la cal	13
3.8 Producción de la cal	14
3.9 Análisis de roca caliza y cal viva	15
3.9.1 Análisis físicos en roca caliza y cal.	16
3.9.2 Análisis químicos en roca caliza y cal	16
3.9.2.1 Análisis por fluorescencia de rayos X (FRX)	17
3.9.2.2 Análisis por difracción de rayos X	18
3.9.2.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)	19
3.9.2.3.1 Evaluación de resultados en TGA	19
3.9.2.3.2 Análisis termo gravimétrico en rocas calizas	20
4. ANTECEDENTES	22
4.1 Estudios a nivel nacional	22
4.2 Estudios a nivel internacional	23
5. JUSTIFICACION	25
6. OBJETIVOS	26
6.1 General	26
6.2 Específicos	26
7. HIPOTESIS	27
8. MATERIALES Y METODOS	27
8.1 UNIVERSO Y MUESTRA	27
8.2 RECURSOS HUMANOS	27
8.3 RECURSOS MATERIALES	27
8.4 MÉTODOS	29
8.4.1 Diseño experimental y diseño estadístico	29
8.4.2 Procedimiento	30
9. RESULTADOS	35

10. DISCUSION	51
11. CONCLUSIONES	59
12. RECOMENDACIONES	61
13. REFERENCIAS	62
14. ANEXOS	67

INDICE DE FIGURAS

ITEM	Descripción	Página
1	El ciclo de la rocas	9
2	Clasificación química de las rocas calizas	10
3	Diagrama de producción de Cal	15
4	Ejemplo de curva TGA	20
5	% de calcinación de calizas analizadas vs rampa de temperatura	38
6	Termograma a partir de roca caliza azul y análisis diferencia DTG	38
7	Termograma a partir de roca caliza dolomita y análisis diferencia DTG	39
8	Termograma a partir de roca caliza lineada y análisis diferencia DTG	39
9	Termograma a partir de roca caliza marga y análisis diferencia DTG	40
10	Termograma a partir de roca caliza mármol y análisis diferencia DTG	40
11	Dendograma obtenido del análisis de clusters.	41
12	Gráfico de ajuste lineal del modelo de regresión no. 1	42
13	Gráfico de ajuste cuadrático de modelo de regresión 1	43
14	Gráfico de ajuste lineal del modelo de regresión no. 1 (Excluyendo caliza tipo Mármol)	43
15	Gráfico de ajuste cuadrático del modelo de regresión no. 1 (Excluyendo caliza tipo Mármol)	43
16	Gráfico del ajuste lineal del modelo de regresión no. 2	44
17	Gráfico de ajuste cuadrático de modelo de regresión 2	45
18	Gráfico de ajuste lineal del modelo de regresión no. 2. (Excluyendo caliza tipo Mármol)	45
19	Gráfico de ajuste cuadrático del modelo de regresión no. 2. (Excluyendo caliza tipo Mármol)	45
20	Gráfico de superficie: % de calcinación vs % calcita y % de dolomita en calizas analizadas.	46
21	Gráfico % de calcita vs % de calcio tomando en cuenta todas las calizas	47
22	Gráfico % de calcita vs % de calcio excluyendo a la caliza dolomita	47
23	Gráfico % de dolomita vs % de Magnesio excluyendo todas las calizas	48
24	Regresión lineal: % calcinación a 600 °C vs % Fe	49
25	Regresión lineal: % cuarzo vs % silicio	50

1. RESUMEN

Se llevó a cabo una caracterización química (mediante FRX) y mineralógica (mediante XRD) de 5 tipos de rocas calizas pertenecientes a la cantera de carbonatos de Cementos Progreso S.A. El muestreo de dichas calizas fue llevado a cabo en el mes de julio del año 2016. La caracterización mencionada se relacionó con el proceso de calcinación o quemabilidad bajo el análisis Termogravimétrico,. Dicha relación fue llevada a cabo mediante un análisis de conglomerados o Clusters, bajo el cual se encontraron las variables respuesta al proceso de quemabilidad de las calizas analizadas. Las variables respuesta al proceso de calcinación resultaron ser % CaO y calcita, así como % MgO y otras impurezas en las calizas analizadas. Finalmente se concluyó que una caliza con mayor pureza (mayor % CaO) tiende a disminuir su quemabilidad, aumentando con ello la cantidad energética (combustible) requerida para calcinar dicha caliza. Además porcentajes controlados de impurezas tales como SiO₂, y MgO pueden mejorar la quemabilidad de las rocas calizas, debiendo ser controlado su uso, debido a que pueden impactar negativamente en calidad del producto final: la cal viva de uso agro-industrial.

2. INTRODUCCIÓN

La planta San Miguel de Cementos Progreso S.A. ubicada a 46.5 Km de la capital, cuenta principalmente con varios productos enfocados en la construcción como el cemento tipo portland con adiciones, cal viva y cal hidratada. La presente investigación se centró en el segundo producto mencionado: el óxido de calcio o “cal viva” como comúnmente se le conoce.

La cal viva es el producto de “calcinación” de la piedra caliza en hornos especiales a temperaturas entre 700 a 900 °C. El proceso mencionado es una reacción de des carbonatación en donde el carbonato de calcio (materia prima) pierde CO₂ por acción térmica, convirtiéndose en óxido cálcico (CaO)

La cal viva tiene múltiples usos en la industria ya sea de la construcción, metalurgia, agricultura, etc. Dependiendo de los requerimientos de la cal, esta puede sufrir una nueva reacción conocida como hidratación, en donde a la cal viva se le adiciona agua, para formar hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) o cal apagada.

El proceso de producción de cal viva, no está exento de controles de calidad realizados por laboratorios especializados en donde se evalúan diversas características tanto físicas como químicas, desde la materia prima hasta los productos finales. Los análisis contemplan tanto características físicas (tamaño de partícula, densidad, color, % humedad entre otras) de la materia prima así como características químicas (contenido elemental). Todo esto se realiza con el objeto de brindar una mejor calidad al producto final.

En la presente investigación se innovó en técnicas analíticas empleadas hasta la fecha, ya que se contó con equipos de última tecnología tanto para el análisis elemental, como el mineralógico (fluorescencia y difracción de rayos X). Las técnicas mencionadas fueron variables respuesta al análisis termo gravimétrico que brindó un nuevo panorama, acerca de cómo cada tipo de caliza, presenta diferente comportamiento al ser sometida al proceso de calcinación. Para lograr el objetivo anterior, se seleccionaron un total de 5 rocas calizas ubicadas en la cantera de carbonatos de la Planta Cementos Progreso San Miguel y a partir de ahí se caracterizaron bajo las técnicas analíticas mencionadas y se determinó como cada una de ellas se comporta ante el proceso de calcinación o quemabilidad.

De las variables químicas y mineralógicas de cada roca caliza se extrajeron un total de 4 relaciones que respondieron de manera significativa al proceso de calcinación. Dicho resultado fue producto de un análisis de Clusters representado gráficamente mediante un dendograma. La técnica anteriormente mencionada, permitió agrupar las variables respuesta al

proceso de calcinación bajo las cuales se efectuaron regresiones lineales. Dichas relaciones estuvieron dadas por % de calcita vs % de calcinación a 800 °C; % de dolomita vs % de calcinación a 800 °C, % de hierro vs el % de calcinación a 600 °C y el % cuarzo vs % de silicio, todas estadísticamente validas, comprobadas bajo el el coeficiente de correlación de Pearson, con un valor por debajo de 0.05.

De la caracterización anterior se determinó que la caliza tipo Mármol presenta la menor quemabilidad de las calizas seleccionadas, mientras que la caliza tipo dolomita la mayor, comportamiento acorde a lo establecido según la teoría. Además se determinó como los contaminantes tipo silicio y aluminio pueden afectar el proceso de quemabilidad de las rocas y la calidad final del óxido de calcio producido.

La investigación contó con el apoyo del laboratorio de control de calidad de la planta, analistas químicos, material e instrumental de laboratorio y documentación reciente, que permitieron actualizar e implementar una mejora en los análisis, en vías de optimizar el control de la calidad del óxido de calcio que se produce en Cementos Progreso S.A.

3. ANTECEDENTES

---Marco Teórico---

3.1 Caliza

La caliza es una roca carbonatada cuyo valor mineralógico es extremadamente grande hoy en día. Una de las razones por la cual es tan valioso este mineral, es que constituye la principal materia prima para la elaboración de materiales de construcciones, tales como el cemento y el óxido de calcio (Cal viva).

Este mineral ha sido muy empleado a lo largo de la historia, debido a que representa uno de los minerales más comunes sobre la superficie de la tierra. Se calcula que alrededor del 10% de la superficie de la tierra está compuesta por caliza o rocas de similar composición. (Otero, A. 2011)

Existen diferentes tipos de clasificaciones para las rocas carbonatadas, entre las cuales se pueden mencionar: clasificación geológica, clasificación en base a composición elemental y clasificación en base a tamaño de grano en la matriz de la roca carbonatada. Este último tipo de clasificación es más de interés petrográfico.

3.2 Clasificación geológica

La clasificación geológica de las rocas calizas está en función de la ocurrencia geológica y mineralógica. Es por ello que pueden clasificarse como rocas sedimentarias, ígneas o metamórficas. (Harrison D. J. 1993)

3.2.1 Roca carbonatada sedimentaria.

La caliza es una roca sedimentaria compuesta mayoritariamente por Carbonato de Calcio en forma del mineral llamado calcita. La calcita comúnmente se forma en aguas dulces y marinas. Su proceso de formación orgánico, es el resultado de la sedimentación de conchas, corales y algas marinas. De igual manera la roca sedimentaria puede ser resultado de la precipitación de carbonato de calcio de aguas de marinas o de lagos. (Harrison D. J. 1993)

Hoy en día existen muchos ambientes de formación de la roca caliza. Muchos de estos ambientes están ubicados en áreas comprendidas entre 30 grados latitud norte y 30 grados latitud sur. Por lo tanto las áreas más comunes de formación de roca caliza son el Caribe, Centro América, México entre otros.

La roca caliza, como se mencionó anteriormente está constituida principalmente por Carbonato de calcio (en al menos 50 % en peso), pudiendo contener porcentajes pequeños de otros minerales. Entre los minerales asociados a la roca caliza se encuentran: el cuarzo, feldespato, pirita, entre otros. Dependiendo de la cantidad de Carbonato de calcio presente en la roca caliza esta puede clasificarse de diferente manera.

3.2.2 Roca carbonatada ígnea

La más común de las rocas ígneas carbonatadas es la carbonatita, que está compuesta principalmente de carbonatos de Calcio, Magnesio y Hierro. Estos generalmente se encuentran como anillos alcalinos intrusivos en áreas que poseen antiguos asentamientos o en áreas volcánicas.

Según la definición de la Unión Internacional de Ciencias Geológicas una carbonatita es un sistema de rocas ígneas que presentan más del 50 % de minerales carbonatados, como la calcita y dolomita y menos de un 20 % de dióxido de silicio. (Verplanck P., 2011)

3.2.3 Roca metamórfica carbonatada

Dentro de esta clasificación se encuentran todas aquellas calizas o dolomitas que han sido producto de re cristalización vía metamorfismo. La palabra metamorfismo proviene del griego meta, que significa cambio y morph, que significa forma, lo que quiere decir que una roca metamórfica es el resultado de un cambio de forma. Este cambio referido de forma en la roca es el producto del sometimiento de dicha roca a presiones y temperaturas diferentes de su origen mismo. A la roca que sufrirá el proceso de metamorfismo se le llama protolito.

Para que pueda ocurrir el metamorfismo se deben de tener como mínimo temperaturas superiores a los 200 °C y presiones de 300 MPa. El proceso de “enterramiento de la roca carbonatada” toma lugar, gracias a procesos tectónicos, como las colisiones continentales. (Nelson S. 2015)

Durante el metamorfismo el protolito sufre cambios tanto superficiales como mineralógicos (estructura). Estos cambios tienen lugar mayoritariamente en estado sólido y son causados por las diferentes condiciones físicas y químicas de su entorno.

La principal roca carbonatada metamórfica que se puede encontrar es el mármol. Cuando ocurre metamorfismo en una roca caliza, todo componente original (fósiles animales o vegetales), son completamente destruidos, (Stephen A., 2015). En su estado puro el mármol es de color blanco brillante; cuando presenta impureza este puede adquirir una gran variedad de colores.

Un esquema general llamado “el ciclo de la roca”, (figura 1) muestra las 3 diferentes clasificaciones geológicas para las rocas calizas vistas hasta ahora.

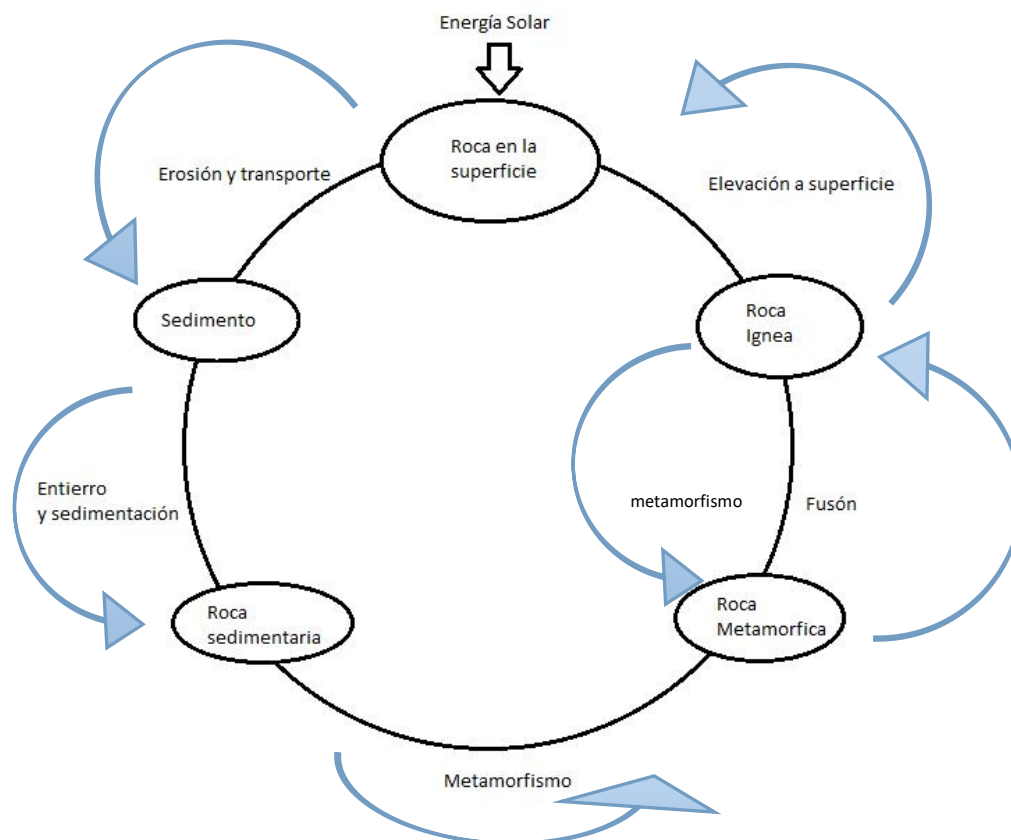


Figura 1: El ciclo de la rocas
Fuente: (Stephen A., 2015)

3.3 Clasificación de rocas carbonatadas en base a su composición química

Las rocas carbonatadas pueden presentar una gran variedad de componentes químicos derivados de la presencia de una variedad bastante amplia de minerales encontrados en su estructura química. Los principales minerales empleados en la industria son la calcita y la dolomita.

3.3.1 Calcita, Dolomita y otros minerales carbonatados.

La calcita y la dolomita representan los dos tipos de rocas carbonatadas más utilizados en la industria de fabricación de materiales para la construcción en la actualidad. La roca caliza (como se mencionó con anterioridad) es una roca sedimentaria compuesta principalmente por el mineral llamado *calcita*. La calcita es Carbonato de Calcio (CaCO_3) con una estructura cristalina Hexagonal. Por otra parte las dolomitas son también rocas sedimentarias compuestas por el mineral *dolomita*. Este mineral químicamente es Carbonato de Calcio unido a Carbonato de Magnesio ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), en una estructura cristalina Hexagonal.

Otro mineral importante encontrado en las rocas carbonatadas es la *Aragonita* la cual, químicamente también es Carbonato de Calcio (CaCO_3), pero se diferencia químicamente de la calcita, por presentar una estructura cristalina diferente (Ortorrómica). La Aragonita es meta estable y tiene la capacidad de alternar con la calcita con el paso del tiempo.

Otros minerales presentes en las rocas carbonatadas a considerar son la siderita (FeCO_3), la ankerita ($\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$) y la magnesita MgCO_3 . Estos minerales pueden estar presentes en las calcitas y dolomitas en cantidades minoritarias (impurezas). (Freas, R. & Hayden, J. 2002)

Una clasificación práctica de los minerales presentes en las rocas calizas se brinda en la figura no. 2

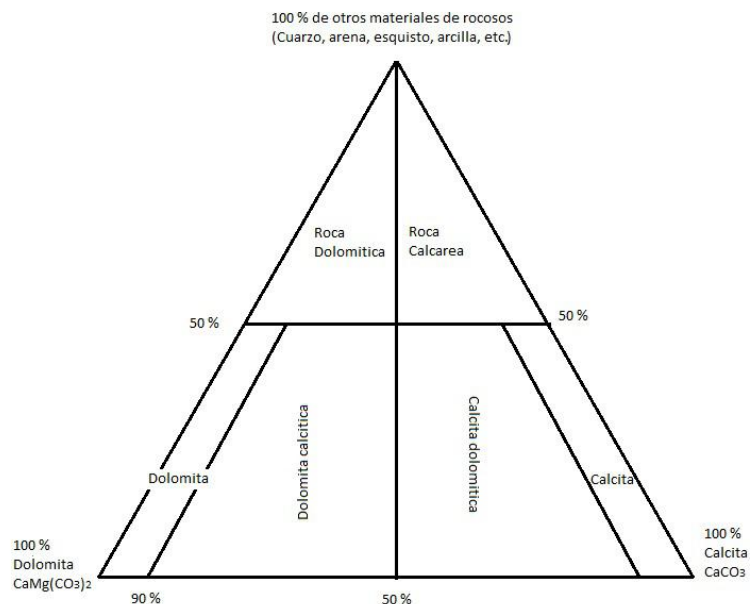


Figura 2: Clasificación química de las rocas calizas

Fuente: Departamento de recursos naturales de Missouri, División de Geología 2011.

Los distintos minerales presentes en las rocas carbonatadas, presentan propiedades físicas similares, es por esta razón que la identificación entre minerales no es tan sencilla. Una de las técnicas más antiguas para la identificación de los minerales ha sido la diferencia de solubilidad en ácido clorhídrico. (Freas, R. & Hayden, J. 2002). Por ejemplo la calcita es más soluble el ácido clorhídrico diluido que la dolomita.

En la actualidad técnicas como la difracción de rayos X, han venido a suplir las pruebas vía húmeda, otorgando una mayor resolución en cuanto a la mineralogía de distintas rocas calizas.

Un resumen de las principales propiedades físicas de los principales minerales, encontrados en las rocas calizas se brinda en la tabla No. 1.

Mineral	Propiedades Físicas			
	Sistema cristalino	Dureza (Mohs)	Gravedad específica	Color común
Calcita (CaCO ₃)	Hexagonal	3	2.72	Incoloro o blanco, debido a impurezas
Dolomita (CaCO ₃ *MgCO ₃)	Hexagonal	3.5 – 4.0	2.87	Blanco o rosado
Aragonita (CaCO ₃)	Ortorrómbico	3.5 – 4.0	2.93 – 2.95	Incoloro, blanco o amarillo.
Siderita (FeCO ₃)	Hexagonal	3.5 – 4.0	3.7 – 3.9	Café o negro
Ankerita	Hexagonal	3.5 – 4.0	2.9	Blanco, rosado o gris
Magnesita (MgCO ₃)	Hexagonal	3.5 – 4.5	2.96 – 3.1	Blanco o amarillento debido a impurezas.

Tabla no. 1: Principales propiedades físicas de los minerales carbonatados

Fuente: Harrison D. 1993

3.4 Cal viva

La cal es uno de los materiales más utilizados y antiguos que se conocen en la industria de la construcción teniéndose registros de su utilización en civilizaciones antiguas como la romana y egipcia, por ejemplo. (Otero, 2011). Típicamente lo que se conoce como “Cal” no es más que el producto que deriva de la calcinación de las piedras calizas (CaCO_3) justamente derivando de estas piedras su nombre. Realmente el término “Cal” puede hacer referencia a la cal misma (óxido cálcico) o a los diversos derivados de la cal, como la cal apagada por citar un ejemplo.

3.5 Tipos de cal

Existen diferentes tipos de cal y diversas clasificaciones para las mismas, ya que les ubican de acuerdo a su composición química, tipo de fraguado o tipo de minerales presentes. Se brindará por lo tanto una clasificación sencilla, de acuerdo a su composición química:

- Cal viva: Este tipo de cal es el resultado directo de la calcinación de la piedra caliza a una temperatura entre $900 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ a la cual se logra descarbonatar la caliza bajo la siguiente reacción



- Cal Apagada: Este tipo de cal es el resultado de la hidratación de la cal viva bajo la siguiente reacción química.



Como se puede evidenciar en la Reacción No. 2, esta hidratación de la cal es un proceso exotérmico, que puede llevar al agua a pasar a estado gaseoso. (Calor de hidratación aprox. 272 Kcal / Kg CaO) (AustStab, 2002). Cuando esta reacción tiene lugar, hay un considerable aumento en el volumen de la cal. Cabe destacar que la cal viva tiene mucha afinidad por el agua, considerándose esta sustancia como higroscópica. Por la energía liberada en el proceso y la afinidad por el agua de la cal viva es que se tienen efectos corrosivos (cáusticos) al contacto con el CaO puro.

Existen otros tipos de clasificación para la cal que se refieren al tipo de pasta formada por su reacción de hidratación como la *cal grasa* la cual origina una pasta fina y untuosa blanca y la *cal magra* que forma pastas grises con un calor de hidratación más alto que la *cal grasa*. (Otero, 2011).

3.6 Propiedades de la cal

La cal como material de construcción presenta diversas propiedades, entre las cuales se pueden mencionar:

- Hidraulicidad: Se define como la relación entre silicatos y aluminatos respecto al óxido cálcico. De este factor se obtiene una clasificación de índice de Hidraulicidad: cal aérea < débilmente hidráulica < media < normal < hidráulica.
- Densidad: Para una cal aérea se obtienen valores de 2.25 g/cm³. Para cales hidráulicas se encuentra un rango de gravedad específica entre 2.5 a 3.
- Fraguado: El fraguado de la cal se clasifica como un proceso físico y químico, ya que el exceso de agua utilizado para elaborar la pasta se evapora sustituyéndose luego por CO₂ de la atmósfera formándose de nuevo el carbonato de calcio. Para cales aéreas se produce un fraguado lento (mayor a 3 días) y para cales hidráulicas toma entre 2-48 horas. (Otero, 2011)
- Resistencia mecánica: Las resistencias de las cales son inferiores a las típicas presentadas por los cementos, no pasando de los 50 kp/cm²

3.7 Usos de la cal

La cal es un material que tiene un campo muy variado de aplicación debido a sus múltiples usos, los más importantes se dan en el ámbito de la construcción, la agricultura y otros. A continuación se mencionan los aspectos más importantes de cada uno:

- Aplicación en la construcción: Uno de los usos típicos está en la fabricación de **morteros** que no es más que la unión de la cal con agua y algún árido. El mortero tiene como función principal la unión de elementos pequeños, en la construcción de obras. También se puede utilizar como revestimiento en paredes, muros o morteros en donde adquiere el nombre de **revoco**. (Otero, 2011).
- Aplicación en la agricultura: La cal es utilizada en la agricultura para neutralizar la acidez del mismo y promover la adición de fertilizantes. (Spiropoulos, 1985)

- Otros usos variados de la cal: Existen otras aplicaciones menores para la cuál dentro de las cuales se puede mencionar: fundente en la industria de refinado del acero, purificación de agua, neutralización de aguas ácidas de desecho, producción de papel, producción metalúrgica, refinerías, construcción de ladrillos etc. (Spiropoulos, 1985)

3.8 Producción de la cal

El proceso de producción de cal consta de una serie de etapas que comienzan desde la extracción de las materias primas hasta el almacenaje y empaque de los diversos productos derivados de la piedra caliza. Se brindan a continuación un resumen de las principales etapas:

- Elección y extracción de materias primas: Como bien es sabido la materia prima de la cal, tanto viva como hidratada es la piedra caliza. Esta piedra es tomada de canteras seleccionadas con alto contenido de este mineral. Para la extracción de la piedra se pueden emplear explosivos o máquinas excavadoras. Los explosivos son empleados en terrenos de difícil acceso mecánico, colocándose estos en agujeros lo suficientemente espaciados y a una profundidad entre 2 a 6 metros de profundidad. En ocasiones se pueden extraer las materias primas únicamente con maquinaria, esto dependiendo de la dureza de la roca. (Brunt & Lawry, 2002).
- Proceso de trituración: Consiste en el proceso para la disminución del tamaño de partícula. Este proceso es muy variado y está en función del tipo de horno de calcinación, la temperatura y el tiempo que la planta emplee. En algunos caso se tritura hasta partículas entre 0.5 mm a 2 mm de diámetro (Brunt & Lawry, 2002). Para otros tipos de hornos como el TSR (Horno doble regenerativo, por sus siglas en inglés) se utilizan calizas entre 2.5 a 10 cm de diámetro. Esto se debe a que estas rocas contienen espacios de aire, con lo cual se permite que el aire caliente del horno fluya de mejor manera. (Spiropoulos, 1985)
- Proceso de calcinación: El proceso de calcinación se divide básicamente en 2 etapas: *la disociación* en donde el CO_2 empieza a separarse del CaCO_3 . La temperatura a la cual esta disociación se lleva a cabo esta en función de la proporción de MgCO_3 y CaCO_3 que la materia prima contenga. A más contenido de Magnesio (Mg) menor será la temperatura de disociación de CO_2 . Luego, de ello se llega a la *temperatura de calcinación*, en donde la piedra es quemada y se convierte en óxido de calcio. Estos factores influyen mucho en la productividad y la calidad del producto final. (Spiropoulos, 1985).

- Hidratación de la cal: Este paso del proceso se lleva a cabo si el objetivo es producir $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o cal apagada. Para lograr esto, la cal viva es expuesta al agua a través de un hidratador que genera un material particulado fino. Luego las partículas son clasificadas mediante separadores de aire. (Brunt & Lawry, 2002).
- Cribado y almacenaje: Esta es la última y está en función del tipo de cal a despachar. Si se trata de una cal viva esta no se puede almacenar por mucho tiempo (ya que se hidrata por ser altamente higroscópica) por lo cual, es rápidamente envasada en recipientes impermeables y herméticos. En el caso de la cal apagada, esta se puede suministrar en polvo o en pasta, teniendo el cuidado de evitar su carbonatación, por lo cual se almacena en recipientes secos y libres a aire.

Un esquema resumen se presenta en la figura no. 3:

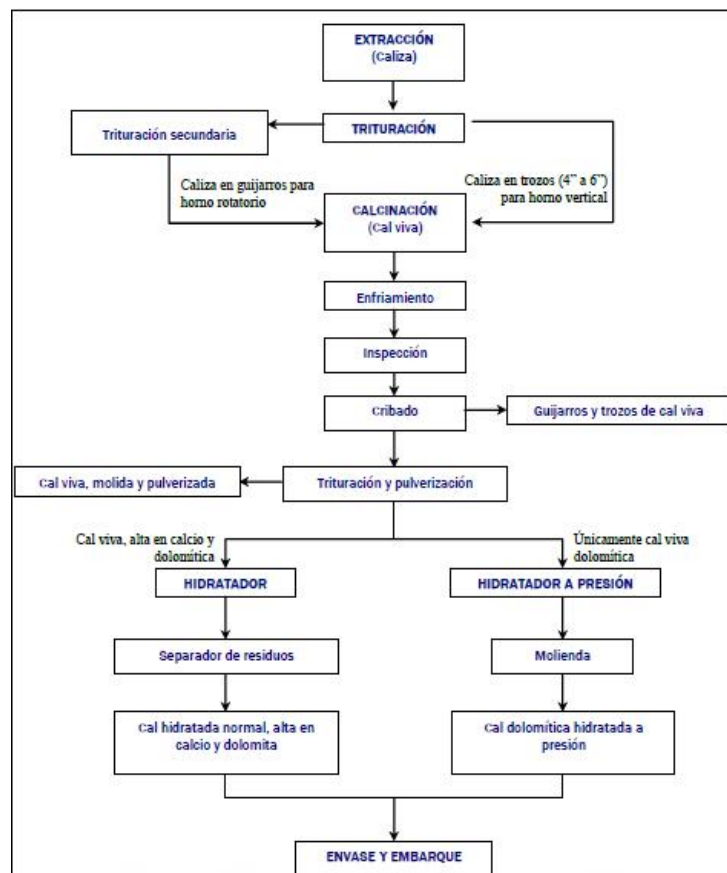


Figura 3: Diagrama de producción de Cal

Fuente: Coordinación General de Minería, México 2013

3.9 Análisis de roca caliza y cal viva

Como todo proceso industrial, la producción de cal no está exento de controles de calidad, los cuales son análisis que se realizan a la cal, con el fin de verificar tanto la materia prima que ingresa a los hornos (caliza) como la cal

viva que se despacha al cliente. Las pruebas realizadas varían dependiendo del tipo de cal a producir, pero a grandes rasgos estas se pueden dividir en dos grandes grupos: los análisis físicos y los análisis químicos.

3.9.1 Análisis físicos en roca caliza y cal.

Los procedimientos para ensayos físicos en caliza y cal están establecidos la Asociación Americana para pruebas y materiales (ASTM por sus siglas en inglés).

Los análisis físicos descritos, están orientados tanto para la piedra caliza como para el producto final y están orientados para conocer como los materiales actúan ante distintos tipos de usos que les sean asignados. (Freas, R. & Hayden, J. 2002). Para la caliza ya extraída se tiene primero una inspección visual, con el objetivo de verificar color, textura, porosidad y homogeneidad de la muestra. Luego se pueden realizar pruebas de porcentaje de humedad y densidad aparente, resistencia a la compresión, constante dieléctrica, conductividad térmica y expansión térmica. Algunas de estas variables pueden relacionarse con la eficiencia en el quemado de la piedra caliza.

También se pueden realizar pruebas de quemabilidad de la piedra caliza en muflas de laboratorio, con el fin de emular condiciones de quemado en los hornos y eventualmente generar predicciones acerca de la calidad de la cal obtenida.

Para la cal viva también se pueden analizar propiedades físicas como la densidad y porcentaje de humedad. Adicional a ello, se puede llevar a cabo la prueba de reactividad llamada "Slaking" en la cual se prueba la reactividad de la cal con el agua en una medición de temperatura máxima y tiempo de activación de la misma. (ASTM, 2011)

En estudios recientes también se evalúan características petrográficas de la piedra caliza bajo el índice de micrita/esparita en la roca (tipo de grano) relacionando este índice con la temperatura máxima alcanzada cuando se somete a una reacción con agua (prueba de Slaking en cal viva) (Vola & Sarandrea, 2014)

3.9.2 Análisis químicos en roca caliza y cal

En cuanto a los análisis químicos efectuados, estos van enfocados en evaluar la composición química de la materia prima los cuales comprenden la determinación de los porcentajes de elementos presentes y la verificación

de fases dentro del mineral. Por lo tanto, se pueden realizar análisis químicos como complejometría, determinaciones por absorción atómica y fluorescencia de rayos X. Estos mismos análisis pueden ser aplicados luego del proceso de quemado de la piedra caliza, generando así conclusiones acerca del producto final obtenido. (Vola & Sarandrea, 2014).

Es importante destacar que las propiedades químicas de roca caliza son muy variables dependiendo del área geográfica en la cual sean extraídas. Por la misma razón las propiedades químicas resultan específicas del lugar de extracción y su utilización está en función de las aplicaciones específicas en la industria. (Freas, R. & Hayden, J. 2002)

Los análisis más recientes en el ámbito de la producción de cal viva, tanto para la materia prima (roca caliza) como para el producto final (cal viva), involucran el uso de técnicas instrumentales avanzadas, tales como la fluorescencia de rayos X (ASTM 1271), Difracción de Rayos X, la Espectrometría de Absorción Atómica (AA) y la Espectrometría de Plasma Inductivo Acoplado (ICP) (ASTM C1301). Estas técnicas están enfocadas en determinar la composición química y mineralógica de la materia prima a utilizar y la elección entre una técnica u otra, está función del material a analizar, tiempos de análisis, costos de operación y nivel de cuantificación.

3.9.2.1 Análisis por fluorescencia de rayos X (FRX)

Una de las técnicas más importantes para el análisis de calizas es la fluorescencia de rayos X. Esto se debe a la rapidez del análisis, alto nivel de exactitud, precisión y la amplia gama de elementos que con esta técnica se puede cuantificar. Dicha técnica instrumental está respaldada por el normativo ASTM C1271.

Este método requiere una adecuada homogenización y representatividad de la muestra a ser sometida al análisis por FRX.

Las muestras de caliza o cal pueden ser ingresadas a estos analizadores de dos maneras. La primera técnica (y la común) es ingresar la muestra en forma de polvo ya sea en forma de pastilla prensada, en donde el material ha sido prensado y sujetado a un anillo de acero o con ayuda de capsulas plásticas. Si la muestra es ingresada en forma de polvo, esta debe ser molida a un tamaño inferior a los 50 micrómetros, ya que la granulometría del material afecta directamente la dispersión de los rayos X y por lo tanto afecta la cuantificación de los elementos analizados.

La segunda técnica para ingresar material a un analizador FRX, es sometiendo la muestra a un proceso de fundición (con la ayuda de calor y un fundente), en donde la muestra adquiere la forma de perlas de vidrio, las cuales pueden ser leídas por los analizadores de FRX sin variar significativamente los datos obtenidos en comparación con la primera técnica

descrita. Generalmente se utiliza como fundente, mezclas de Tetra y meta-boratos de Litio.

Los análisis por FRX permiten constatar la calidad de las rocas calizas y cuantificar las impurezas asociadas a estos materiales, usualmente en forma de otros elementos como Si, Mg o Fe. (Harrison D, 1993)

La determinación del contenido de carbonato en calizas, puede ser usada para clasificarlas de acuerdo a su nivel de pureza.

Una clasificación del contenido de CaCO₃ en rocas calizas y su relación con el nivel de pureza, se brinda en la tabla no 2.

Clasificación	Porcentaje de CaCO₃
Pureza muy alta	> 98.5
Pureza alta	97.0 - 98.5
Pureza media	93.5 - 97.0
Baja pureza	85.0 - 93.5
Impura	<85.0

Tabla No.2 Clasificación de rocas de acuerdo a su porcentaje de CaCO₃

Fuente: (Harrison D, 1993)

3.9.2.2 Análisis por difracción de rayos X

El origen de la técnica de difracción de Rayos se remonta al año 1912 en donde dichos rayos fueron utilizados para descubrir las primeras estructuras cristalinas de materiales inorgánicos. (Perez, 2011).

Esta técnica analítica está basada en la interacción entre el vector eléctrico de la radiación electromagnética de rayos X y los electrones de la materia cuya radiación atraviesa. Esta interacción da lugar a una dispersión, que cuando se efectúa en un entorno ordenado (como un cristal de algún mineral) produce una serie de interferencias produciendo un patrón de difracción que ser medido. El patrón de difracción mencionado debe estar en fase para y lograr un número entero de longitudes de onda como sigue:

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

Y a esto es lo que se le conoce como Ley de Bragg, fundamento de la difracción de rayos X.

Un difractograma recoge los datos de intensidad en función del ángulo de difracción (2θ) obteniéndose una serie de picos. Los datos más importantes obtenidos a partir de un difractograma son los siguientes: la posición de los picos expresada en valores de θ y la intensidad de pico. (Perez, 2011).

Una de las aplicaciones más importantes de la Difracción de rayos X, es la identificación de fases, la cual emplea banco de datos, recopilados de miles de estructuras químicas, previamente identificadas, para luego ser comparadas con la muestra de interés y calcular un porcentaje de exactitud al compuesto descrito en la base de datos. Para llevar a cabo esta cuantificación se pueden utilizar técnicas como el refinamiento de Rietveld, que tiene como objetivo aproximar los perfiles de las líneas medidas vs líneas teóricas establecidas en bases de datos. (Ibañez,2013).

3.9.2.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termo gravimétrico se define como la técnica instrumental en la cual se cuantifica el peso de una muestra bajo las variables del tiempo y la temperatura. La temperatura, en este tipo de análisis puede ser constante o variar ya sea a condiciones de mayor o menor temperatura. En general los análisis termo gravimétricos muestran pérdida de masa en las muestras aunque también pueden existir procesos de ganancia de peso. Los procesos más habituales de variación de peso están asociados a procesos tales como descomposiciones químicas, sublimaciones, reducciones, absorciones, desorciones etc.

Por lo general en esta técnica analítica se emplean tamaños de muestra relativamente pequeños, en donde el intercambio de componentes entre dicha muestra y el ambiente es posible gracias al uso de crisoles con tapaderas perforadas, que permiten la liberación de diversos componentes. Para garantizar la adecuada liberación de dichos componentes, se utilizan gases de purga, que arrastran las sustancias liberadas por la muestra. Entre los gases de purga más comunes en TGA se encuentran: el nitrógeno, dióxido de carbono, argón, e inclusive aire común.

3.9.2.3.1 Evaluación de resultados en TGA

Los resultados en un análisis Termogravimétrico, se suelen presentar en forma de gráficas llamadas Termogramas. En los termogramas el eje de las abscisas se presenta la variación ya sea del tiempo o de la temperatura o

ambas. Mientras tanto en el eje de las coordenadas se presenta la variación de la masa de la muestra analizada.

Del termograma inicial se pueden construir nuevas gráficas tales como la curva DTG que representa la primera derivada de la curva inicial y se interpreta como la velocidad para la pérdida o ganancia de masa. Sus unidades son %/min, %/°C o mg/°C. La gráfica DTG es de vital importancia ya que ayuda a identificar con más facilidad las T iniciales y finales de los procesos sucedidos en la muestras y a su vez permite una mayor resolución de procesos traslapados.

Otra manera de evaluar resultados en TGA es a través de pasos en donde se seleccionan diferentes porciones de la curva inicial y se calcula el cambio de masa en esa porción específica. Luego se pueden generar cuadros de resultados en donde se pueden observar los diferentes cambios de masa en función de la temperatura.

Otra curva que se puede construir a partir del termograma inicial es la SDTA o Análisis Individual Térmico Diferencial, en la cual se pueden observar procesos endotérmicos o exotérmicos asociados a los cambios de temperatura en la muestra.

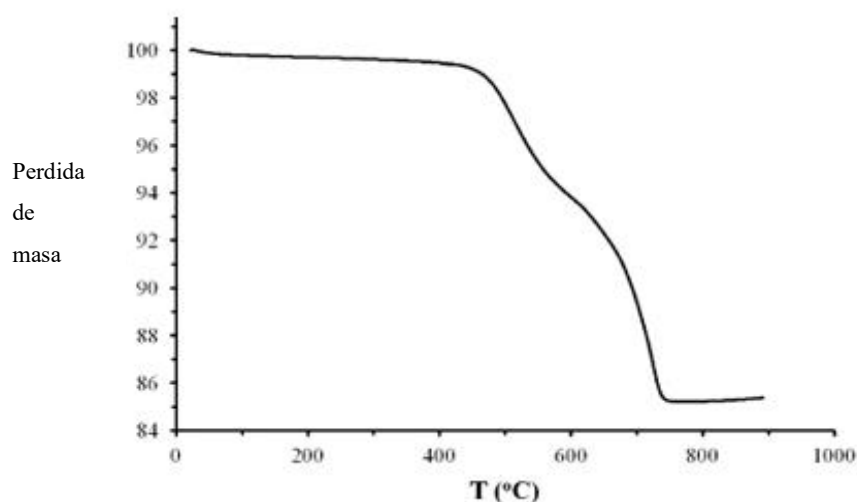


Figura no. 4: Ejemplo de curva TGA.

Fuente: Widmman, 2011

3.9.2.3.2 Análisis termo gravimétrico en rocas calizas

La termogravimetría puede llegar a ser muy útil en el análisis de rocas calizas, ya que con esta técnica se puede llegar a elucidar el proceso de descarbonatación de la caliza cuando esta es sometida un proceso de

quemado (perdida de CO₂).

Con este análisis se puede llegar a concluir como cada tipo de roca caliza pierde CO₂ con más o menos inversión energética, lo cual puede llegar a resultar muy útil en procesos industriales, en donde es de vital importancia el ahorro energético de combustibles y la eficiencia del proceso de producción de cal.

4. ANTECEDENTES

4.1 Estudios a nivel nacional

Cifuentes (2015). Realizó un estudio acerca del efecto de deshidratación del yeso como producto de la molienda del cemento y como esta deshidratación afecta tiempos de fraguado del cemento producido. Para lograr este fin, se apoyó de manera directa en la termogravimetría, ya que con esta técnica evidenció las diferentes etapas de deshidratación del yeso en rangos de temperatura entre 148 °C a 175 °C y 194 °C a 213 °C. Estos rangos de temperatura encontrados correspondieron a la primera y segunda deshidratación del yeso, es decir el proceso que lleva al yeso del dihidrato a hemidrato y finalmente a anhidrita.

Con esta información fue capaz de obtener una curva de calibración para la cuantificación tanto del sulfato de calcio dihidratado como el sulfato de calcio hemidratado. Adicional a ello, encontró los límites de detección para el sulfato de calcio dihidratado correspondientes a 0.14 % y 0.12 % para el sulfato de calcio anhídrido. Con esta información logró implementar un método de control para mejorar la calidad del cemento.

Vargas (2010). Realizó un estudio acerca de cómo la quemabilidad de materia prima en la fabricación de clinker se ve afectada por distintos minerales, encontrados en capas geológicas, (rocas calizas y esquistos). Todo esto como parte del proceso de manufactura del cemento Portland, en donde se emplea el mineral llamado “clinker”.

Vargas analizó como los diferentes módulos químicos propios de la materia prima del clinker (LSF y MS), alteraban la variable respuesta llamada “Cal libre” del clinker, en el proceso de calcinado de la materia prima.

En primer lugar, Vargas encontró tiempos de calcinado óptimos (aproximadamente 45 minutos) para la quemabilidad de los materiales analizados. Partiendo de ello, logró encontrar proporcionalidad entre datos de Cal libre en clinker y el módulo de saturación de cal (LSF), en un rango de 98 ± 10 unidades de este módulo.

Además, Vargas logró también encontrar relación entre la cal libre porcentual, en clinker, y los módulos de saturación de cal (LSF), y el módulo de sílice (MS) propios de la materia prima analizada. Con ello, Vargas logró comprobar como variables químicas, que responden a los módulos LSF (saturación de cal en materia prima) y el módulo de sílice (proporción entre el porcentaje elemental de silicio de la materia prima y la sumatoria del porcentaje del óxido de hierro y óxido de aluminio), tienen influencia directa en la quemabilidad de dichos

materiales y la calidad de clinker que produce (evidenciado en los porcentajes bajos de cal libre, encontrados en el clinker elaborado).

4.2 Estudios a nivel internacional

De Sousa y Roca. (2013). Realizaron un análisis termogravimétrico de dos tipos de calizas con diferentes contenidos de Magnesio. Las calizas analizadas fueron calcínicas y dolomíticas. A través de la técnica termogravimétrica lograron generar perfiles para ambos tipos de calizas logrando relacionar la estructura de cada caliza con su capacidad para liberar gases tales como el CO₂. (Descarbonatación).

La técnica termogravimétrica no solo les permitió generar los perfiles de cada caliza, sino también permitió generar análisis con diferentes tipos de atmósferas en el proceso de descarbonatación. Utilizaron atmósferas con oxígeno y CO₂. Observaron que el proceso de descarbonatación es prácticamente idéntico cuando la atmósfera es oxígeno, pero cuando esta está saturada de CO₂, las impurezas propias de la dolomita, generan un nuevo pico en el termograma, producto de la recarbonatación de la caliza.

Además de esto De Sousa y Roca lograron diferenciar dos tipos de calizas, basándose en su composición química (utilizando la técnica de FRX) y mineralógica (utilizando la técnica de XRD). A partir de esto, ellos encontraron diferentes comportamientos ante el proceso de calcinación, de las calizas analizadas, producto de las diferencias químicas presentes en cada una de ellas. Las muestras analizadas fueron calizas tipo Mármol, una con alta concentración de CaCO₃ (alta pureza) y Mármol con presencia de dolomita (CaMg(CO₃)₂). Se concluyó que la caliza más pura presentó un porcentaje de calcinación mayor (bajo las mismas condiciones: temperatura, tiempo y atmósfera) que la caliza con contenido de dolomita. Esto demostró la relación existente entre la composición química de la caliza y su comportamiento, ante el proceso de calcinación, que para este estudio, fue llevado a cabo bajo la técnica de termogravimetría.

Vola y Christiansen. (2013). Realizaron un estudio en el cual caracterizaron diversos tipos de rocas calizas provenientes de diversas partes del mundo. En su estudio, evaluaron la habilidad presentada de cada roca caliza, ante el proceso de calcinación (llamado también quemabilidad) en hornos de producción de cal.

Las rocas calizas las caracterizaron tanto física como químicamente evaluando el impacto que cada una de estas variables tenía sobre el proceso de elaboración de óxido de calcio.

En total ellos, lograron caracterizar 22 tipos de calizas y 11 tipos de dolomitas

(provenientes de muchas regiones del mundo). El objetivo principal fue, determinar cómo cada tipo de caliza, se comportaba ante el proceso de calcinación en hornos verticales de doble cañón, con proceso regenerativo, diseñados por la empresa CIMPROGETTI Spa. (Hornos de calcinación, utilizados en la actualidad, por los mejores productores de óxido de calcio del mundo). Ellos se enfocaron en una caracterización completa de las calizas, que incluyó análisis químicos, mineralógicos y petrográficos. Para la composición química elemental, ellos emplearon la técnica vía húmeda por complejometría, complementado por la técnica de Absorción Atómica. Para la composición mineralógica, ellos se apoyaron en la técnica de Difracción de Rayos X en polvo, bajo el refinamiento tipo Rietveld, para el análisis cuantitativo de fases, llamado QPA. Además realizaron un análisis de micro fases, apoyados en la técnica de microscopia polarizada.

También llevaron a cabo un análisis de pérdida de masa de cada tipo de caliza, con la técnica de termogravimetría TGA, en donde lograron clasificar a los 33 tipos de calizas, bajo criterios de muy buena hasta pobre quemabilidad, basándose en el % de pérdida de masa, bajo las variables de tiempo y temperatura, establecidos por ellos. Además se logró una caracterización completa de cada caliza analizada, sin llegar a realizar una correlación de variables entre la composición química y mineralógica y la quemabilidad en TGA, ya que este no era el principal objetivo de la investigación, sino más bien, dar una idea general del comportamiento de cada caliza, que representaba una región específica del lugar enviado a su laboratorio.

Sin embargo si lograron relacionar algunas variables (fisicoquímicas), tomando en cuenta como variable respuesta, la calidad de la cal, obtenida, representada bajo el test de reactividad final del óxido de calcio, llamado "slaking". Otras variables relacionadas fueron: la densidad aparente vs. la reactividad final del óxido de calcio producido y el porcentaje elemental de silicio vs la reactividad de la cal viva en el test de slaking.

Buecker Y Blaine (2004). Realizaron un estudio acerca de la desulfuración presentada por rocas calizas por termogravimetría. Los gases de desulfuración de las rocas calizas provienen de lavadores húmedos, ubicados en calderas de roca caliza. Estos gases responden a ciertas reacciones químicas a distintas temperaturas. Por lo cual ellos lograron realizar un estudio termogravimétrico identificando la descomposición térmica de los gases provenientes de la técnica de lavadores húmedos de calizas. Con ello lograron obtener resultados más precisos, comparándolos con las antiguas técnicas vía húmeda empleadas para el estudio de este fenómeno.

5. JUSTIFICACION

La producción de óxido de calcio conocido comúnmente como “cal viva” es un proceso complejo que implica la correcta selección de roca caliza (Carbonato de calcio) con un alto grado de pureza. Esta roca caliza pasa un proceso de trituración llevando las rocas a un tamaño específico que permite su correcta descarbonatación en un horno a 950 °C. (Brunt & Lawry, 2002). Naturalmente existen muchos tipos de rocas calizas por lo que caracterizarlas correctamente puede mejorar notablemente la calidad y el rendimiento del óxido de calcio obtenido.

El proyecto investigativo se pretende desarrollar en el laboratorio de control de calidad de la planta San Miguel, Cementos Progreso S.A. Dicho laboratorio está dedicado al control de calidad de la producción de la cal viva que conlleva el estudio de su materia prima: La roca caliza.

Es importante hacer mención que el proceso actual de producción de óxido de calcio, emplea como materia prima únicamente 2 tipos de rocas calizas, ubicadas dentro de la cantera de carbonatos de Cementos Progreso S.A. El estudio en cuestión tomará en cuenta otros 3 tipos de calizas que actualmente no se emplean o se emplean muy poco dentro del proceso de fabricación de cal viva. Lo anterior se debe a la falta de un estudio en concreto que verifique, si efectivamente estos 3 tipos de rocas calizas son eficientes para el proceso de fabricación de óxido de calcio. Esto representará un avance significativo a la optimización de recursos naturales ya que podrá emplearse de manera eficiente todo el recurso natural que se encuentre ubicado en la cantera de carbonatos de Cementos Progreso. S.A. Lo anterior podrá ayudar también al diseño de nuevos frentes de cantera, ya que podrá aprovecharse de mejor manera el recurso ambiental y económico.

Dentro de las variables que se pretende analizar está la quemabilidad de la roca caliza, la cual tomará como base la metodología existente para harina cruda en la fabricación del cemento. Por ende se desarrollará un nuevo método de laboratorio que permitirá establecer un mejor control de la caliza que se utiliza como materia prima en la calera de Cementos Progreso. S.A. El análisis propuesto de quemabilidad de roca caliza se llevará a cabo mediante termogravimetría, el cual actualmente no es un parámetro de medición de la calidad de la roca caliza. Lo anterior brindará información muy útil acerca de la facilidad con que las distintas rocas calizas pueden quemarse en un horno de producción de cal, optimizándose así combustibles utilizados en hornos de cal. Además esto representará una ayuda al medio ambiente ya que los combustibles empleados provienen del proceso de producción de petróleo (Pet Coke).

6. OBJETIVOS

6.1 General

4.1.1 Determinar la composición química y mineralógica de 5 tipos de calizas por Fluorescencia y Difracción de rayos X y relacionar dichas variables con su grado de quemabilidad en la producción de óxido de calcio.

6.2 Específicos

6.2.1 Determinar la composición química, (análisis elemental) de las rocas calizas seleccionadas.

6.2.2 Determinar la composición mineralógica de las rocas calizas seleccionadas.

6.2.3 Cuantificar la quemabilidad de las rocas calizas mediante análisis Termogravimétrico (TGA).

6.2.4 Encontrar la relación entre las variables químicas y mineralógicas y la calcinación o quemabilidad de las rocas calizas.

7. HIPOTESIS

Existe una relación directa proporcional entre las variables químicas y mineralógicas de las rocas calizas y su grado de quemabilidad en la producción de óxido de calcio.

8. MATERIALES Y METODOS

8.1 UNIVERSO Y MUESTRA

8.1.1 Universo de trabajo:

Roca caliza, constituida por carbonato de calcio y magnesio.
Roca tipo ígnea.

8.1.2 Muestra

Se utilizará 5 tipos de roca caliza extraída de la cantera de carbonatos de Cementos Progreso S.A.

8.2 RECURSOS HUMANOS

Autor: Br. Eduardo René Mendoza Castellanos.

Asesor: Lic. Edgar Saúl Loaiza.

Asesor: Lic. Oswaldo Martínez.

8.3 RECURSOS MATERIALES

8.3.1 Materiales

- Crisoles de alúmina de 70 de μL .
- Tapaderas perforadas para crisoles de alúmina.
- Prensa Mettler-Toledo.
- Pinzas pequeñas.
- Espátula pequeña.
- Anillos para pastilla prensada de 51 mm
- Crisoles de platino-oro 32 mm diámetro.
- Vidrios de reloj.
- Probetas de 10, 50 y 100 ml.
- Ollas de molienda Herzog

8.3.2 Equipo

- Balanza analítica (Marca Mettler Toledo)
- Molino de discos Herzog
- Balanza semianalítica (Marca Mettler Toledo)
- Equipo de Fluorescencia de rayos X (Marca Panalytical)
- Equipo de Difracción de rayos X (Marca Panalytical)
- Equipo de análisis termogravimétrico TGA/SDTA85e
- Fundidora automática Claisse M4

8.3.3 Reactivos

- Fundente FLUX KPL ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiBO_2 , LiBr)
- Cilindro de nitrógeno comprimido 99 %
- Ayuda de molienda Spectromelt A20

8.4 MÉTODOS

8.4.1 Diseño experimental y diseño estadístico

Investigación del tipo cuantitativo.

Diseño experimental:

- Para la selección de muestras, se recolectaron 5 tipos de rocas calizas extraídas del bloque sur de la cantera de carbonatos de la planta Cementos Progreso, ubicada en la aldea Sinaca, del municipio de Sanarate, El Progreso.
- Se caracterizaron las rocas calizas seleccionadas con variables químicas bajo el análisis de óxidos por fluorescencia de rayos X y difracción de rayos X.
- Se realizaron análisis estructurales de las rocas calizas mediante la técnica de difracción de rayos X.
- Para la determinación de la quemabilidad de las rocas calizas se realizaron análisis termogravimétricos mediante equipo TGA/STDA.
- Se desarrollaron modelos de laboratorio para la caracterización de calizas mediante las variables fisicoquímicas que influyeron directamente en la quemabilidad de la roca caliza.

Diseño estadístico:

- Se realizaron correlaciones del tipo múltiple con las variables predictivas del estudio: Del análisis elemental (FRX) se tomaron en cuenta los porcentajes elementales de las calizas de los siguientes elementos: Si, Al, Ca, Mg, y Fe. Del análisis mineralógico, (XRD) se tomaron en cuenta los porcentajes de pureza de las calizas, en cuanto a porcentaje de calcita y dolomita. Dicho análisis se estableció por la metodoligía de clusters dado por un dendograma. Dicha herramienta permitió establecer las relaciones mas cercanas entre variables y a partir de ello, se realizaron regresiones lineales y polinomeales con un certeza mas elevada.
- Se comprobó la validez de la hipótesis planteada, a través de un análisis de varianza ANOVA.

8.4.2 Procedimiento

8.4.2.1 **Recolección de muestras de materia prima**

- Se tomaron 5 muestras de la cantera de carbonatos. Cada muestra contó con rocas calizas de aproximadamente 10 cm de diámetro. Estas muestras se tomaron en un periodo de 2 semanas, de las cuales se realizó un promedio. Estas muestras fueron tomadas en el mes de Julio de 2016. Lo anterior representó de buena manera al resto de los meses del año, debido a que la cantera de carbonatos de Cementos Progreso, está ubicada en el corredor seco del país, donde las precipitaciones lluviosas no representan un cambio significativo en la materia prima a analizar.
- Seguido de ello, se llevaron las muestras al laboratorio donde se anotaron sus principales características.
- Para garantizar representatividad en las muestras seleccionadas se realizó un proceso de trituración y cuarteo de las mismas.

8.4.2.2 **Cuarteo de muestra.**

- Previo a realizar el análisis de la muestra triturada, se secaron aproximadamente 400 gramos de caliza en horno a 100 °C a peso constante.
- Utilizando un apilador cónico, se separó el material en dos fracciones iguales, homogenizando la muestra.
- Luego aleatoriamente se seleccionó una fracción y se repitió el proceso. Se descartó la otra fracción.
- Se realizó un nuevo cuarteo, obteniendo aproximadamente 1000 gramos de muestra representativa y homogénea.

8.4.2.3 **Inspección visual de la materia prima**

- Una vez obtenidas las muestras, se realizó una inspección visual de las mismas, anotando, las características físicas siguientes: forma, tamaño, textura y color.

8.4.2.4 Determinación de Porcentaje (%) de humedad

- Se pesó 1 gramo de caliza previamente pulverizada y tamizada en tamiz No. 50
- Se taró el platillo especial y pesar 1 gramo de material aproximadamente.
- Se colocó la muestra sobre el platillo, de tal forma que el material quedó distribuido en el platillo en forma uniforme.
- Se colocó el platillo en el horno a 100 °C
- Se esperó 2 horas hasta peso constante.
- Se determinó el % de humedad por diferencia de masa.

8.4.2.5 Determinación de pérdida al fuego (PF)

- Se pesó aproximadamente 1 gramo de muestra homogénea, molida y tamizada en Mesh No. 100 (150 μ m)
- Se colocaron las muestras obtenidas en crisoles de porcelana y luego se sometieron al test en mufla en un rango de temperatura entre 850 °C y 950 °C. por un tiempo aproximado de 1 hora.
- Se retiraron los crisoles y se esperó 5 minutos para su enfriamiento.
- Se pesaron los crisoles y por diferencia se calcularon las pérdidas al fuego.
- La pérdida al fuego obtenida anteriormente, sirvió para calcular el peso de muestra en la preparación de pastillas fundidas que fueron analizadas por fluorescencia y difracción de rayos X

8.4.2.6 Análisis de óxidos por fluorescencia de rayos X

Preparación de muestra

- Para este procedimiento fue necesario conocer la Perdida al Fuego (PF) de la caliza a trabajar.

- Seguido de esto calcular se calculó el peso de la muestra de caliza a analizar, bajo la siguiente formula:

$$\text{Peso de muestra} = 0.5266 / (100 - \text{PF}) * 100$$

- Una de vez calculado el peso de la muestra, se adicionó esta al crisol de platino (32 mm) para fundidora Claisse + 5.7934 g de fundente.
- Se colocaron los crisoles en la fundidora por aproximadamente 12 minutos.
- Una vez fríos los crisoles, se retiraron de la fundidora y se identificaron las pastillas a analizar.
- Ya con las pastillas listas, se ingresaron al muestreador de equipo de fluorescencia de rayos X, seleccionando la curva analítica específica para dicho material.
- Se verificaron los resultados de óxidos y se imprimieron para su análisis.

8.4.2.7 Análisis de difracción de rayos X

Preparación de la muestra:

- Se tomaron aproximadamente 20 gramos de material calizo (4 cm de diametro aproximadamente) y se procedió a molerlo en molino Herzog, adicionando 2 gotas de trietanolamina y 3 pastillas de Spectromelt A20.
- Se molió el material por 60 segundos en molino experimental Herzog
- Se prepararon pastillas prensadas de material calizo molido y tamizado en tamiz No.50.
- Se tomaron aproximadamente 15 gramos de material y se introdujeron en prensa Herzog.
- Se colocó un anillo de metal de 51 mm., de diámetro dentro de la cavidad del émbolo en la prensa Herzog.

- Se prensó el material en la prensa Herzog. Las condiciones de tiempo y fuerza fueron: 10 segundos a 300kN.
- Se sacaron los anillos con la muestra ya prensada y luego se limpió el émbolo de la prensa utilizando una aspiradora y una brocha.
- Se quitó todos los residuos de polvo en la pastilla y en los bordes del anillo, utilizando una brocha.
- Se identificaron las pastillas, colocando el nombre de la muestra, fecha y hora en la parte posterior.
- Las pastillas quedaron listas para el análisis por Rayos XRD
- Se realizó limpieza en la prensa, utilizando una aspiradora.

Análisis de la muestra:

- Se colocaron las pastillas prensadas preparadas con anterioridad dentro de analizador Cubix Panalytical XRD
- Se analizaron las muestras bajo barrido especial para calizas.
- Se identificaron las fases cristalinas de la roca caliza.

8.4.2.8 Análisis termogravimétrico en equipo TGA/SDTA85e

Preparación de muestra:

- Todas las muestras de caliza a analizar mediante TGA, se molieron en molino Herzog por 60 segundos.

Análisis en TGA

- Se colocaron las muestras de caliza en crisoles de alúmina pesando aproximadamente entre 40 a 50 mg de material.
- Se colocaron las siguientes condiciones de análisis en equipo TGA:
 1. Rampa de calentamiento 40 a 1000 °C a 30 °C/min
 2. Se abrió gas de purga (nitrógeno)
- Se obtuvo curva TGA

Procedimiento para graficar

1. Se ingresó en: Funciones y Ventanas de Evaluación (menú en Ingles: Functions/ Evaluation Windows)
2. Se seleccionó la opción "Open Curve", y se buscaron las muestras analizadas, luego se seleccionaron y se procedió a ingresar en la opción "open".
3. Se seleccionaron las curvas dando un clic sobre ellas. Las curvas en cuestión representaron un % de peso vs temperatura.
4. Se seleccionó la opción: Math/ 1st derivate. Se ingresaron valores: Order 1, Points 30. La primera deriva de la curva inicial representó la velocidad de ganancia o pérdida de masa expresado en % de masa/ $^{\circ}$ C. Además fue de especial utilidad para identificar principios y finales de procesos específicos dentro del termograma, así como procesos solapados.
5. Se seleccionó cada pico dando clic sostenido y seleccionar la opción: TA/ Step horizontal.
6. Se seleccionó la opción "Separar curvas"

9. RESULTADOS

Cuadro No. 1: **Inspección visual de rocas calizas.**

No.	Fecha muestreo / lugar de extracción	ID muestra	Color	Forma/Tamaño	Aspecto
1	Junio-Julio 2016	Caliza Azul*	Azul grisáceo, con ligeros detalles en blanco y naranja.	Irregular cercano a las 2 pulgadas de diámetro.	Superficie levemente rugosa, y suave al tacto. Presencia de nervaduras
2	Junio-Julio 2016	Caliza Dolomítica *	Azul oscuro a negro, con ligeros detalles en naranja y blanco	Irregular cercano a las 2 pulgadas de diámetro.	Superficie lisa, suave al tacto.
3	Junio-Julio 2016	Caliza Lineada*	Anaranjado y blanco, con ligeros detalles en negro.	Muy Irregular cercano a las 2 pulgadas de diámetro.	Superficie altamente rugosa, con detalles lineados en todo su volumen. Presencia de nervaduras.
4	Junio-Julio 2016 .	Caliza Marga*	Anaranjado rojizo. No presenta ningún otro color en su superficie.	Cuadrículada, con gradas pronunciadas en su superficie	Superficie lisa, tiende a formar gradas.
5	Junio-Julio 2016 /	Caliza Mármol*	Blanco lechoso, Ligeros detalles en color anaranjado claro.	Irregular, tiende a formar valles y picos pronunciados en toda su superficie.	Superficie rugosa, con detalles brillantes en todo su volumen.

*Ver anexo 1

**Al momento de extracción todas las muestras presentaban tamaños variados y se homogenizaron a 2 pulgadas de diámetro.

Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso.

Cuadro No. 2: **Análisis por fluorescencia de Rayos X de rocas calizas**

Caliza/ Elemento	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Total
Caliza azul	0.12	0.12	0.05	54.84	0.32	99.09 %
Caliza Dolomítica	0.41	0.15	0.09	40.65	12.90	99.58 %
Caliza Lineada	6.80	2.56	0.84	48.06	0.27	99.57 %
Caliza Marga	5.49	1.69	2.60	47.54	0.29	99.47 %
Caliza Mármol	0.21	0.04	0.04	55.66	0.001	99.79 %

Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso

Cuadro No. 3: **Análisis por Difracción de Rayos X de rocas calizas**

Caliza/ Mineral	Porcentaje Calcita	Porcentaje Dolomita	Porcentaje Cuarzo
Caliza azul	97.77	2.23	0.00
Caliza Dolomítica	29.43	70.37	0.20
Caliza Lineada	91.99	1.74	6.26
Caliza Marga	92.68	2.33	4.99
Caliza Mármol	97.46	2.50	0.037

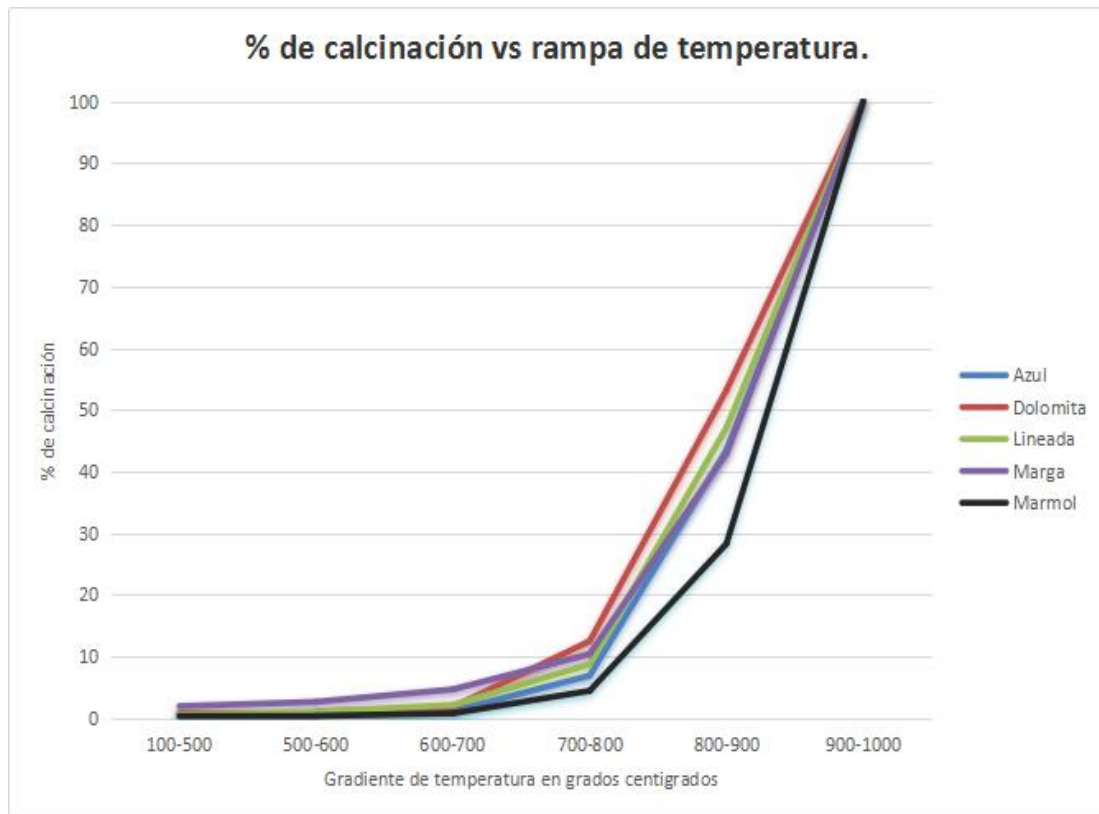
Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso

Cuadro No. 4: Análisis Termogravimétrico de Rocas Calizas

Tipo de caliza	Característica observada	Gradiente de Temperatura (°C)					
		100-500	500-600	600-700	700-800	800-900	900-1000
Caliza Azul	% de calcinación	0.43	0.09	0.64	5.76	36.57	56.51
	% de calcinación acumulado	0.43	0.52	1.16	6.92	43.49	100
Caliza Dolomítica	% de calcinación	0.85	0.23	0.74	10.69	40.70	46.78
	% de calcinación acumulado	0.85	1.08	1.82	21.51	53.21	100
Caliza Lineada	% de calcinación	0.62	0.41	1.13	6.62	38.36	52.87
	% de calcinación acumulado	0.62	1.03	2.16	8.78	47.14	100
Caliza Marga	% de calcinación	1.95	0.71	2.02	5.74	32.51	57.07
	% de calcinación acumulado	1.95	2.66	4.68	10.42	42.93	100
Caliza Mármol	% de calcinación	0.36	0.04	0.4	3.65	23.86	71.70
	% de calcinación acumulado	0.36	0.4	0.8	4.45	28.31	100

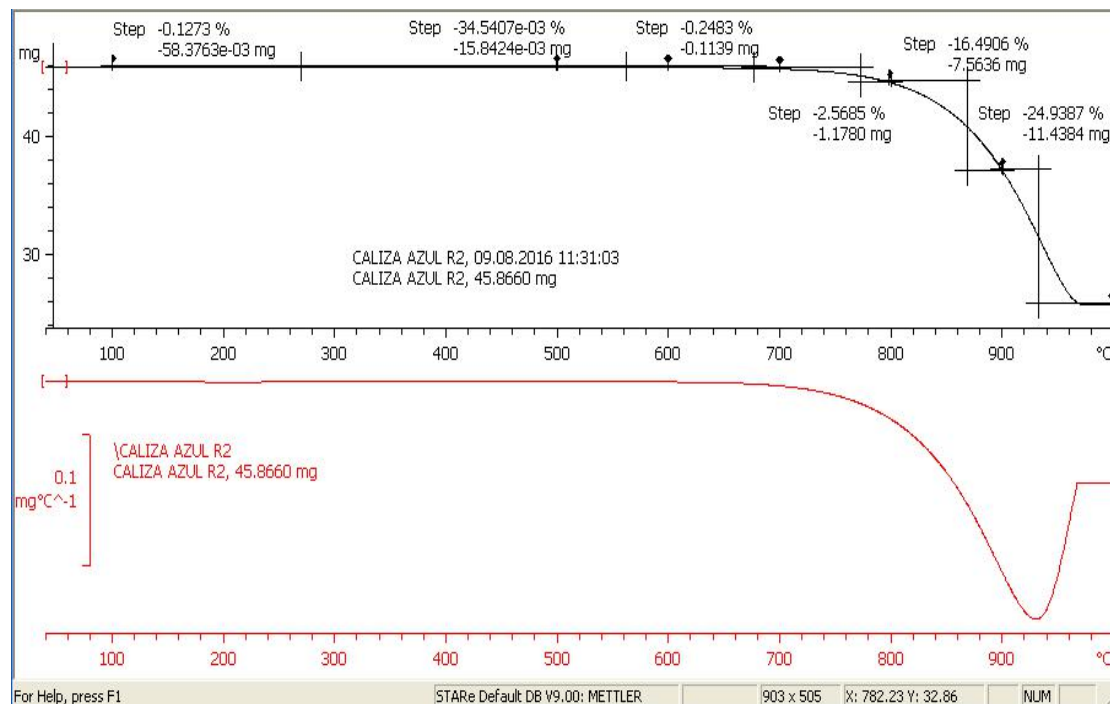
Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso

Figura No. 5: % de calcinación de calizas analizadas vs rampa de temperatura.



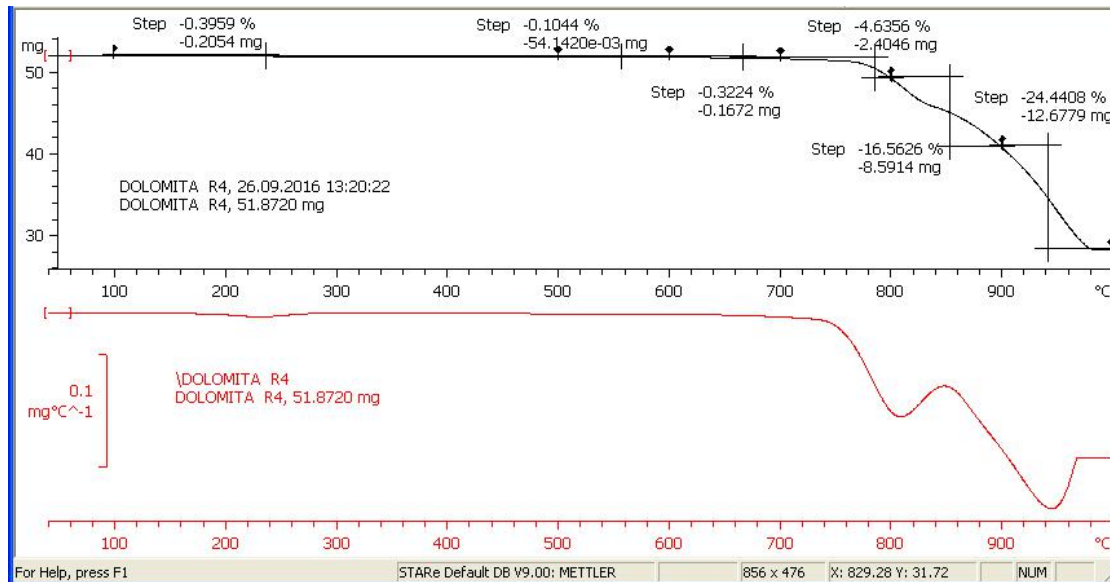
Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso

Figura No. 6: Termograma a partir de roca caliza azul, y análisis diferencial DTG



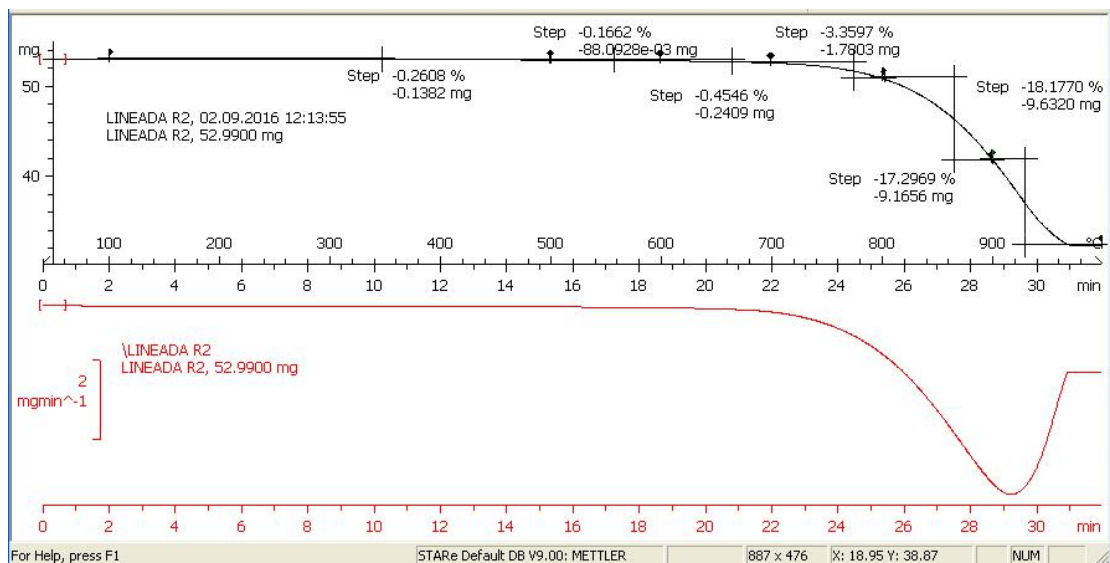
Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso

Figura No. 7: Termograma a partir de roca caliza dolomita, y análisis diferencial DTG



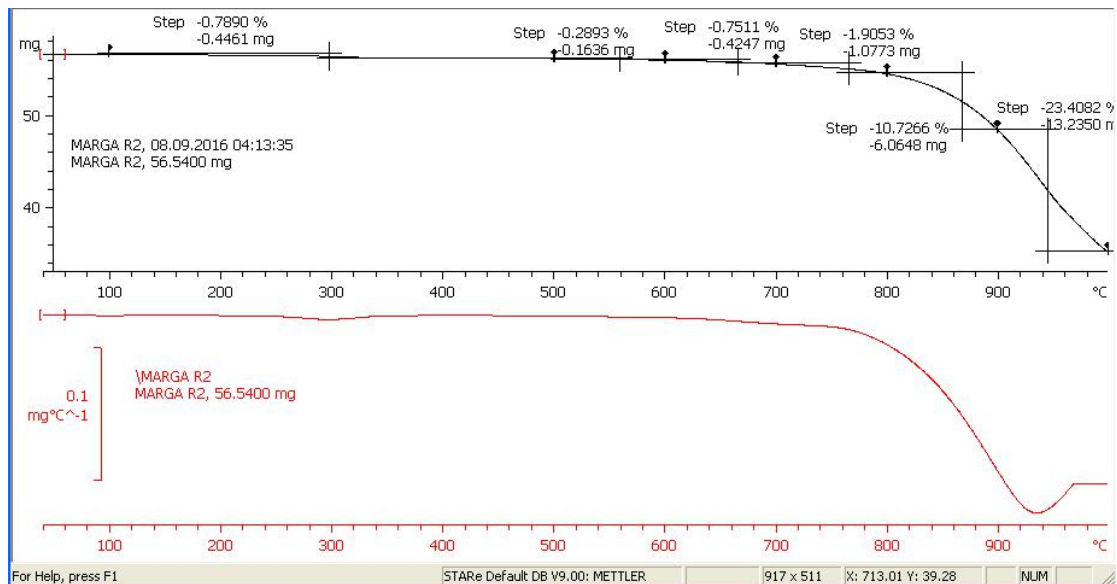
Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso

Figura No. 8: Termograma a partir de roca caliza lineada, y análisis diferencial DTG



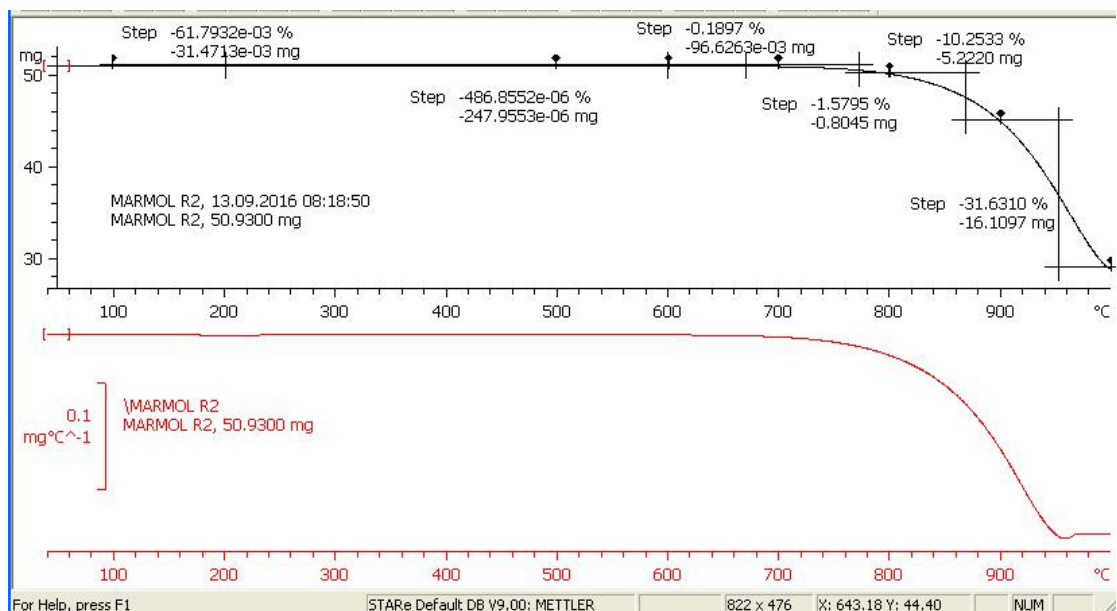
Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso

Figura No. 9: Termograma a partir de roca caliza marga, y análisis diferencial DTG



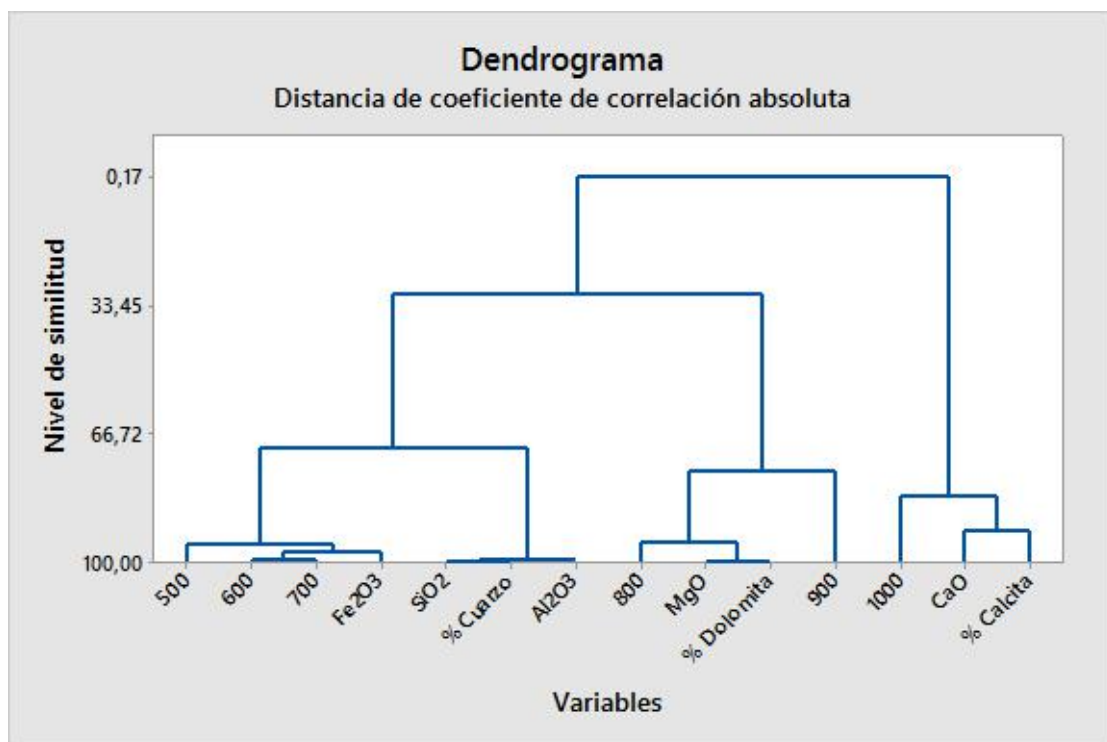
Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso

Figura No. 10: Termograma a partir de roca caliza mármol, y análisis diferencial DTG



Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso

Figura No. 11: Dendrograma obtenido del análisis de Clusters



Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso

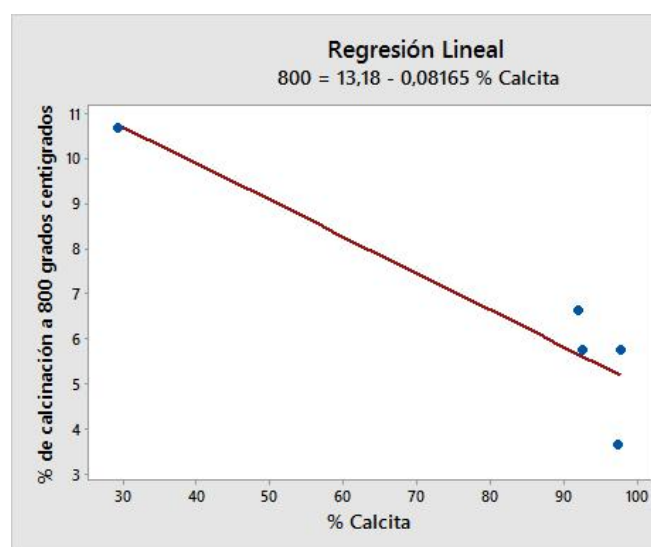
Cuadro no. 5: **Estadísticos relacionados a los modelos de regresión No. 1**
% Calcinação a 800 grados centígrados vs % de calcita

Tipo de modelo	Estadístico	Resultado
Lineal	S	1.11
	R ²	86.1 %
	Ecuación de regresión	Cal = 13.18 - 0.08165 * X
Cuadrático	S	1.15
	R ²	90.1 %
	Ecuación de regresión	Cal = 4.74 + 0.2892 * X - 0,002966 * X ²
Lineal excluyendo caliza tipo Mármol	S	0.415635
	R ²	97.9 %
	Ecuación de regresión	Cal = 12.81 - 0.07198 * X
Cuadrático excluyendo caliza tipo Mármol	S	0.582006
	R ²	98.0
	Ecuación de regresión	Cal = 12.03 - 0.0374 * X - 0,000279 * X ²

Donde: Cal = % calcinación a 800 °C & X = % Calcita

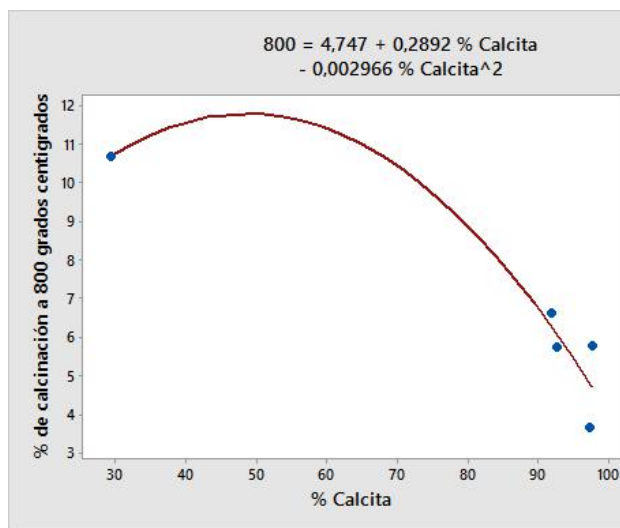
Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso

Figura No. 12: **Gráfico de ajuste lineal del modelo de regresión no. 1**



Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso

Figura No. 13: **Gráfico de ajuste cuadrático del modelo de regresión no. 1**



Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso

Figura No. 14: **Gráfico de ajuste lineal del modelo de regresión no. 1 (Excluyendo caliza tipo Mármol)**

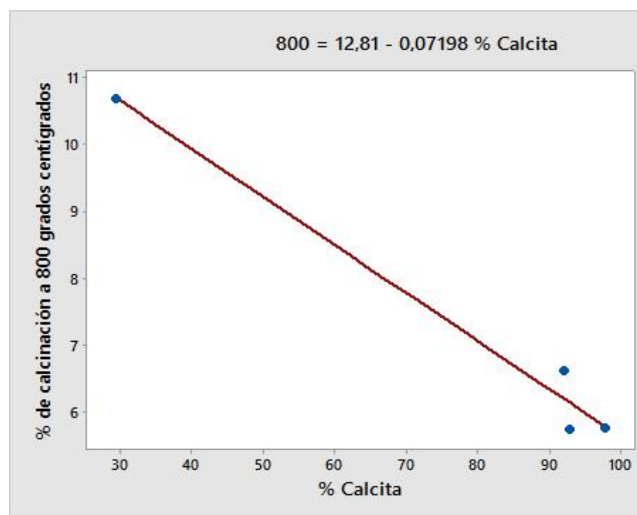
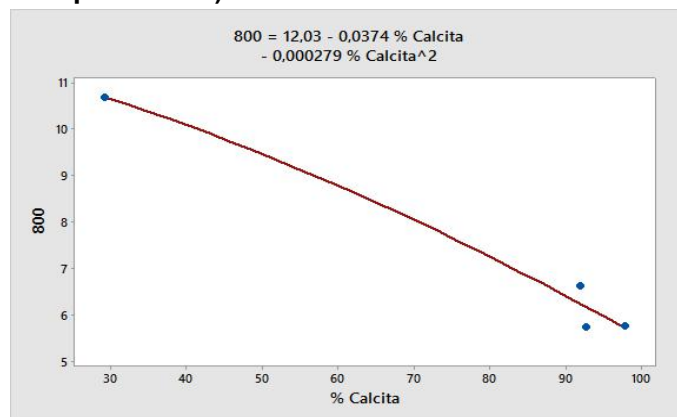


Figura No. 15: **Gráfico de ajuste cuadrático del modelo de regresión no. 1 (Excluyendo caliza tipo Mármol)**



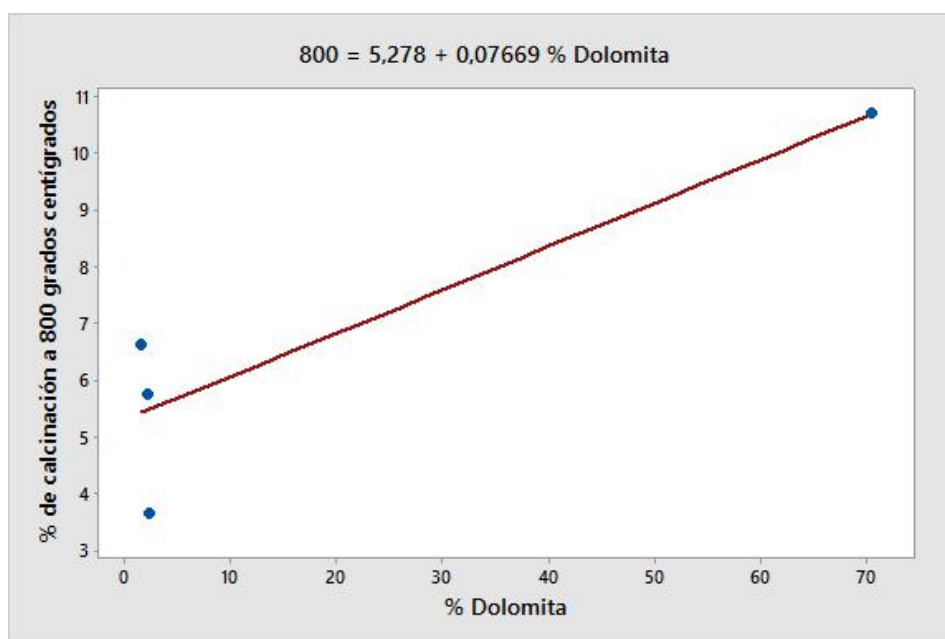
Cuadro no. 6: **Estadísticos relacionados a los modelos de regresión No. 2**
% de calcinación a 800 grados centígrados vs % de dolomita.

Tipo de modelo	Estadístico	Resultado
Lineal	S	1.28428
	R ²	81.5
	Ecuación de regresión	Cal = 5.278 + 0.07699 * X
Cuadrático	S	0.854342
	R ²	94.6
	Ecuación de regresión	Cal = 12.81 - 3.461 * X + 0.04875 * X ²
Lineal excluyendo caliza tipo Mármol	S	0.523451
	R ²	96.7
	Ecuación de regresión	Cal = 5.899 + 0.06802 * X
Cuadrático excluyendo caliza tipo Mármol	S	0.0988606
	R ²	99.9
	Ecuación de regresión	Cal = 9.481 - 1.691 * X + 0.02427 * X ²

Donde: Cal = % calcinación a 800 °C & X = % Dolomita

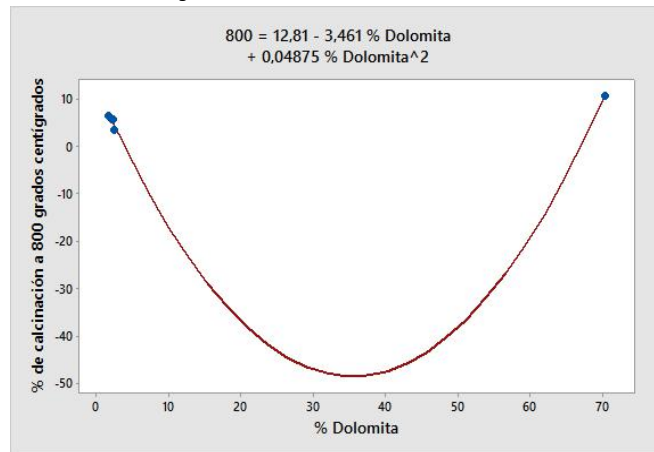
Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso

Figura No. 16: **Gráfico del ajuste lineal del modelo de regresión no. 2**



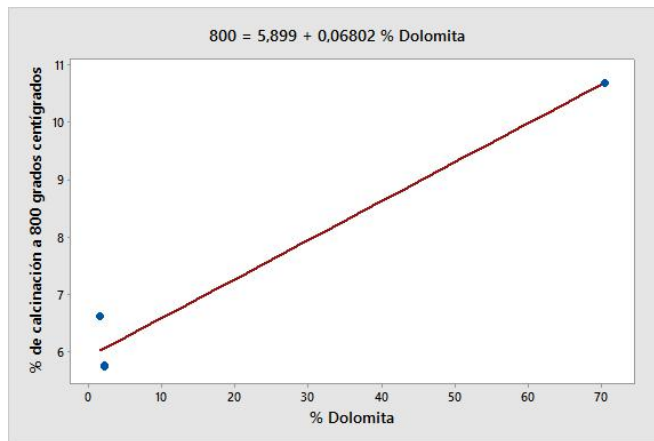
Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso

Figura No. 17: **Gráfico de ajuste cuadrático del modelo de regresión no. 2**



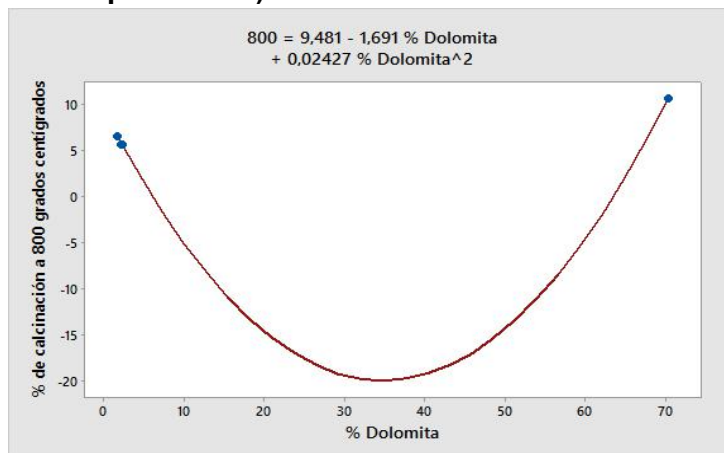
Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso

Figura No. 18: **Gráfico de ajuste lineal del modelo de regresión no. 2. (Excluyendo caliza tipo Mármol)**



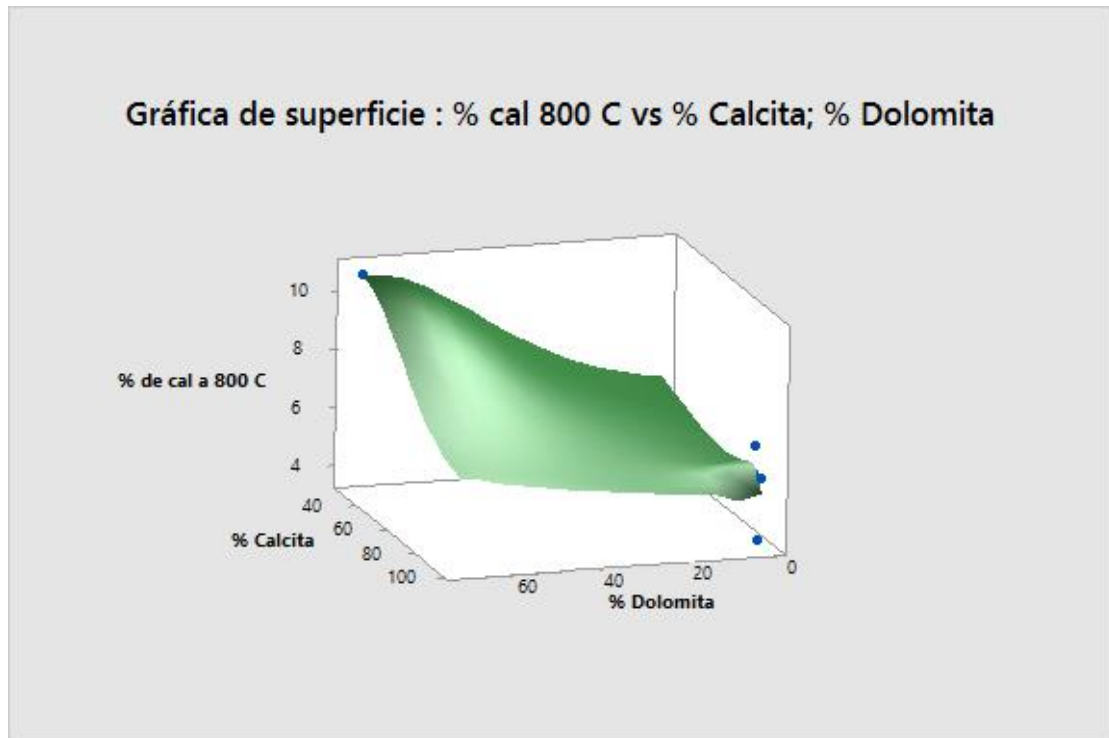
Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso

Figura No. 19: **Gráfico de ajuste cuadrático del modelo de regresión no. 2. (Excluyendo caliza tipo Mármol)**



Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso

Figura No. 20: **Gráfico de superficie: % de calcinación vs % calcita y % de dolomita en calizas analizadas.**



Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso

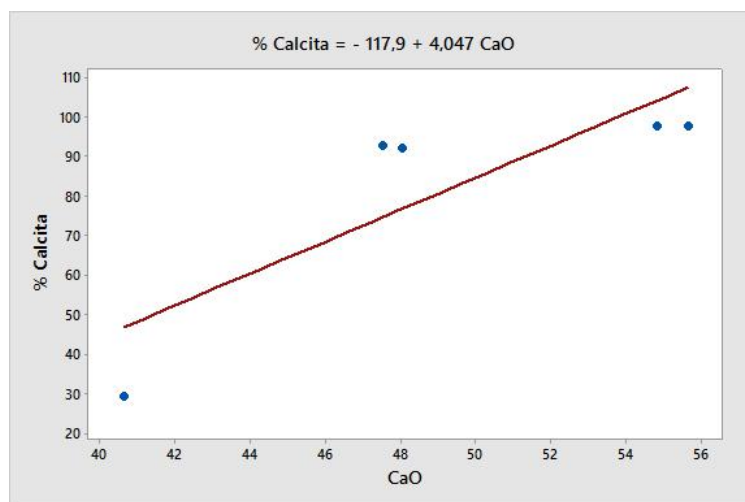
Cuadro no. 10: **Estadísticos relacionados a los modelos de regresión No. 3**
% de calcita vs % de CaO en calizas

Tipo de modelo	Estadístico	Resultado
Todas las calizas	S	18.2625
	R ²	71.1 %
	Ecuación de regresión	% Calcita = -117.9 + 4.047 * X
Excluyendo caliza tipo dolomita	S	0.686181
	R ²	96.7
	Ecuación de regresión	% Calcita = 59.02 + 0.6979 * X

Donde: X = % CaO

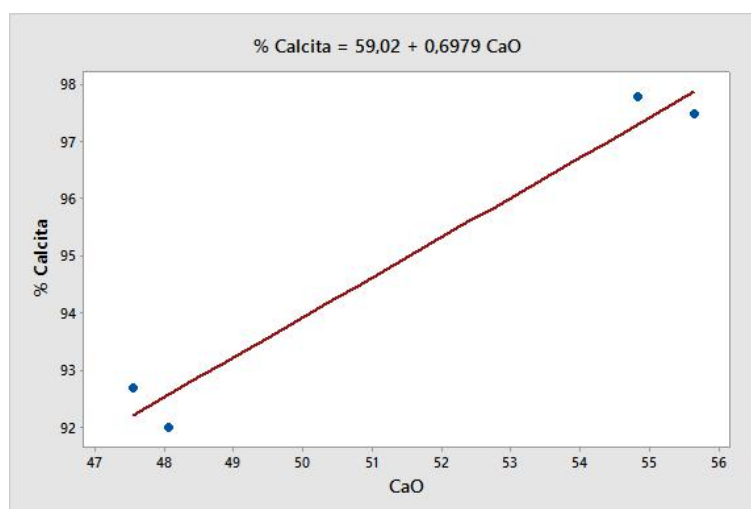
Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso

Figura no. 21: **Gráfico % de calcita vs % de calcio tomando en cuenta todas las calizas**



Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso

Figura no. 22: **Gráfico % de calcita vs % de calcio excluyendo a la caliza dolomita**



Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso

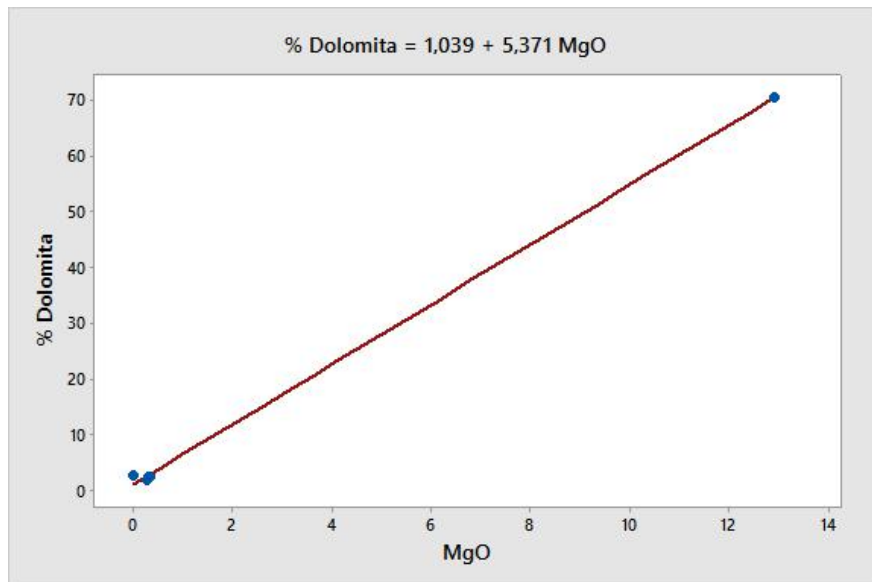
Cuadro no. 11: **Estadísticos relacionados a los modelos de regresión No. 4**
% de dolomita vs % de MgO en calizas

Tipo de modelo	Estadístico	Resultado
Todas las calizas	S	0.994252
	R ²	99.9 %
	Ecuación de regresión	% Dolomita = 1.039 + 5.371 * X

Donde: X = % MgO

Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso

Figura no. 23: **Gráfico % de dolomita vs % de MgO excluyendo todas las calizas**



Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso

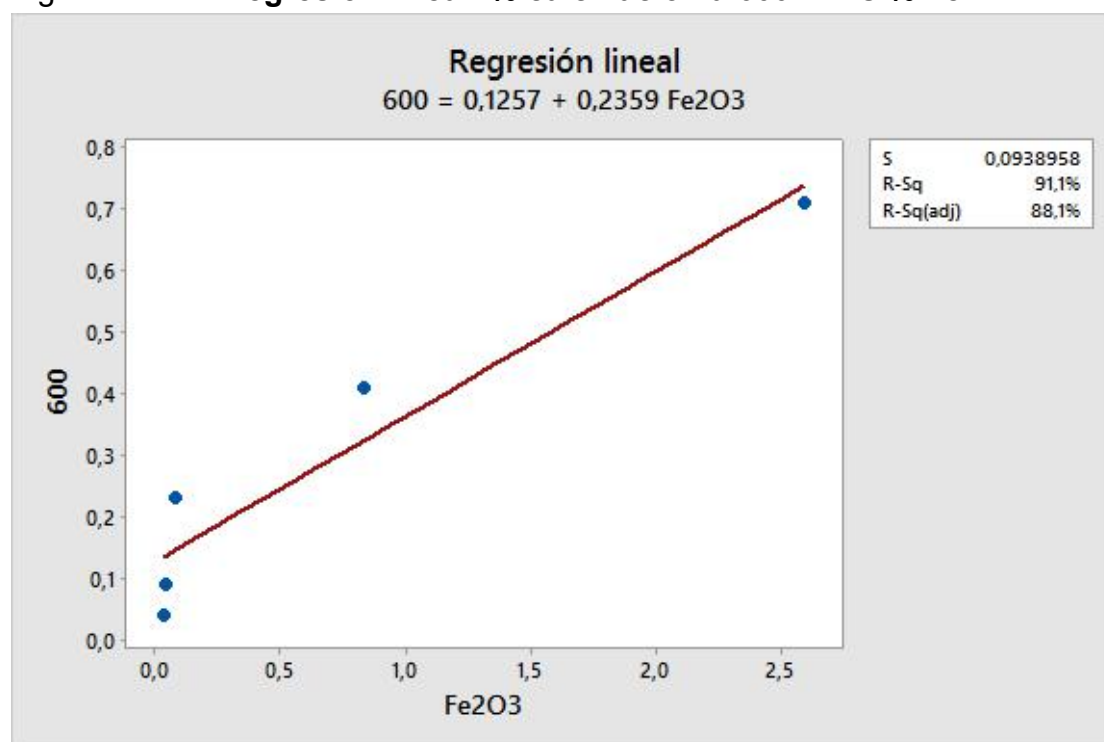
**Cuadro no. 12: Estadísticos relacionados al modelo de regresión No. 5
% de calcinación a 600 °C vs % FeO en calizas analizadas**

Estadístico	Resultado
S	0.094
R ²	91.1 %
Ecuación de regresión	Cal = 0.1257 + 0.2359 * X

Donde: Cal = % calcinación a 600 °C & X = % FeO

Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso

Figura No. 24: Regresión lineal: % calcinación a 600 °C vs % Fe



Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso

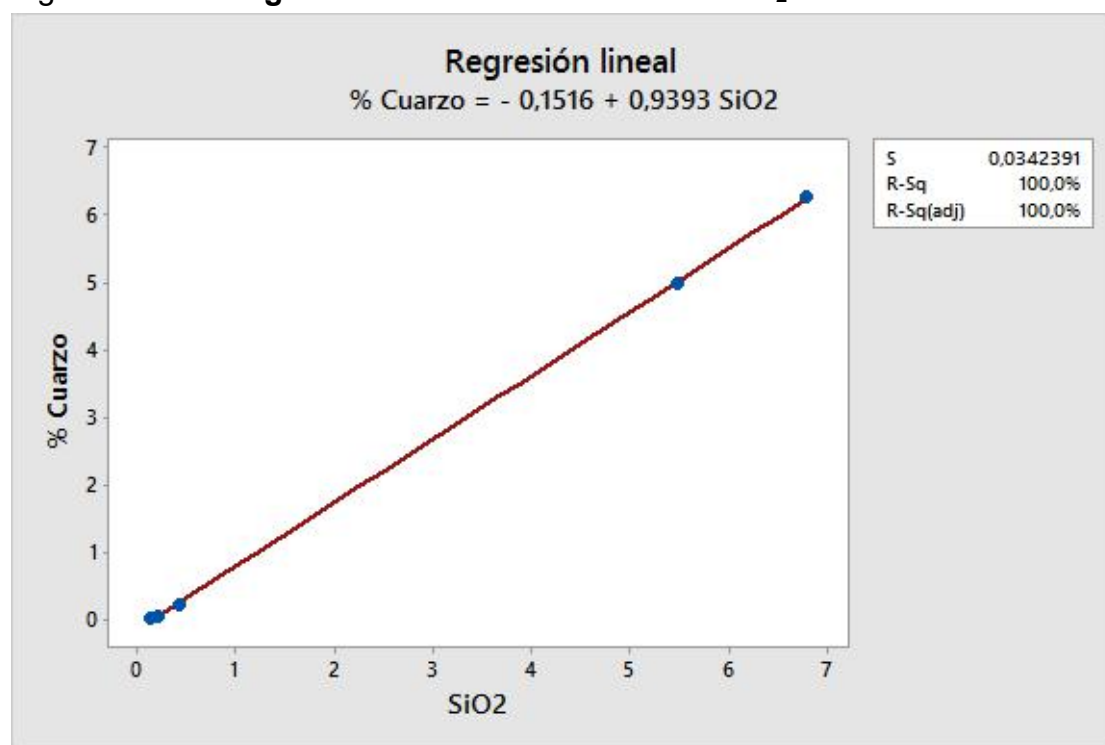
Cuadro no. 13: Estadísticos relacionados al modelo de regresión No. 6
% de cuarzo vs el % de SiO₂ en calizas analizadas

Estadístico	Resultado
S	0.034
R ²	100 %
Ecuación de regresión	Cua = - 0.1516 + 0,9393 * X

Donde: Cua = % cuarzo & X = % SiO₂

Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso

Figura No. 25: Regresión lineal: % cuarzo vs % SiO₂



Fuente: Datos experimentales, laboratorio control de calidad, Cementos Progreso

10. DISCUSION

Para la determinación de la quemabilidad de la roca caliza en función de sus variables químicas - mineralógicas, se recolectaron un total de 5 tipos de rocas calizas de la cantera de carbonatos de Cementos Progreso y se elaboró una metodología en base al proceso Termogravimétrico que sufren dichas calizas al ser expuestas a temperaturas de calcinación.

Se procedió entonces a caracterizar las rocas calizas, preliminarmente bajo una inspección física, ya que el lugar de extracción de las mismas, determinaba en gran parte su color, textura y tamaño característico, como se puede observar en el cuadro No. 1 de los resultados. Esto representó una aproximación inicial al proceso de caracterización ya que el color y la textura de las rocas calizas, está relacionada directamente con su composición química e impurezas dentro de las mismas. (Vola & Sarandrea, 2014). Por la misma razón es posible identificar 5 rocas calizas que varían significativamente en términos de color, (desde blanco hasta el negro) textura y tamaño. De hecho esta aproximación inicial es de gran utilidad por geólogos para caracterizar rápidamente materiales calizos y darles el nombre característico bajo el cual se presentan las calizas en dicho estudio.

Una vez identificadas claramente los 5 tipos de rocas calizas se realizó la caracterización química mediante Fluorescencia de Rayos X, tomándose en cuenta los elementos Silicio, Aluminio, Hierro, Calcio y Magnesio, que son los mayoritarios en rocas calizas.

Una vez caracterizadas las rocas calizas, química y mineralógicamente se relacionaron dichas variables con su grado de quemabilidad establecido bajo el análisis Termogravimétrico. Para ello se estableció un gradiente de temperatura desde los 500 °C hasta los 1000 °C, rango en el cual la roca caliza lleva a cabo un proceso de descarbonatación (Harrison, 1993). El análisis en cuestión fué llevado a cabo en analizador de Termogravimétrico, en cual se estableció un gradiente de temperatura desde los 40 °C hasta los 1000 °C en una rampa de temperatura de 40 °C/min, una atmósfera de nitrógeno a (10ml/min) y crisoles de alúmina con tapadera perforada. Dichos parámetros permitieron una homogenización de condiciones para los análisis, ya que el proceso de descarbonatación implica, la liberación adecuada de CO₂ en su calidad de proceso cinético (Marinoni & Allevi, 2012). Los termogramas de las calizas analizadas son presentados en las figuras 6, 7, 8, 9 y 10 respectivamente. En dichos termogramas se puede apreciar la pérdida de peso en función de la temperatura y el análisis diferencial de dicha curva, que presenta la variación de masa en función de la temperatura.

De los resultados experimentales se pudo establecer que el análisis termo gravimétrico permitió establecer una caracterización mas completa de las calizas analizadas, lo cual representó un análisis más exacto y preciso que el llevado a cabo hasta la fecha, por parte de Cementos Progreso ya que únicamente se estaba regulando mediante la pérdida al fuego del material. Esto se debe a que la pérdida al fuego establece un punto inicial y final del proceso de quemabilidad, mientras que el análisis termo gravimétrico permitió conocer todo el proceso evidenciándose etapas de ganancia y perdida de energía y las etapas en los que estos suceden (rangos de temperatura y tiempo). Por lo tanto a nivel de proceso se podrían establecer controles de calizas por lotes, a manera de caracterizar las calizas mediante Termogravimetria y relacionándolas con su pérdida al fuego que representa en análisis de rutina al ser el más rentable y rápido

En términos generales las calizas: azul y marga presentaron un comportamiento similar en cuanto a su aptitud a perdida de peso, observado en las figuras: 6 y 9. Dichas calizas presentaron un porcentaje de calcinación a 900 °C de 43.49% y 42.93 % respectivamente. Para la caliza Lineada se presentó un porcentaje de calcinación mayor a 900 °C, siendo este igual 47.14 %. Lo anterior pudo deberse a que esta caliza presentó un % mayor de silicio en comparación con las otras dos calizas analizadas.

Ahora bien las calizas dolomita y mármol, presentaron un comportamiento característico, observado en las curvas de diferencial térmico (figuras 7 y 10). Por una parte la caliza dolomítica (figura no. 7) presentó claramente dos proceso individuales de calcinación, ya que es posible observar dos valles característicos en su curva de diferencial térmico. Estos valles están relacionados, primero a la separación del carbonato de magnesio (aproximadamente a 800 °C) y luego el siguiente paso a la descarbonatación de carbonato de calcio, (aproximadamente a 930 °C) siendo evidenciados entonces, los dos procesos endotérmicos. (De Sousa, 2013). Debido a esta razón, esta caliza presentó el proceso de calcinación más rápido, logrando un % de calcinación de 53.21 % a una temperatura de 900 °C.

Por otro lado la caliza tipo mármol (figura no. 10) presentó una curva de diferencial térmico que permitió observar un proceso endotérmico de descarbonatación situado en la etapa de máxima temperatura de calcinación (aproximadamente a 950 °C), lo cual confirma que esta caliza es la que requiere mayor energía térmica para poder ser quemada o calcinada. De hecho esta caliza presentó la calcinación mas tardía a los 900 °C, llegando a 28.31 % de calcinación. Este dato representó el porcentaje más bajo de calcinación para la temperatura establecida. Lo anterior está relacionado en

gran parte al carácter metamórfico de la caliza tipo mármol, ya que dicha roca al sufrir el proceso de metamorfismo, los cristales de calcita han recristalizado naturalmente, cambiando sustancialmente la textura y dureza del mineral en cuestión. Además como parte del metamorfismo los cristales en el mármol tienden a presentar un crecimiento mayor, ocurriendo esto sin formación de foliación en el mismo, lo cual está relacionado con la ausencia de foliación en el mineral final. En cuanto al proceso de quemabilidad más lento del mármol, este también está relacionado con su metamorfismo, ya que los cristales de esta estructura son más difíciles de descarbonatar, con lo cual su quemabilidad es más baja, empleando por ende más consumo energético, para producir el óxido de calcio final.

Para el caso de la caliza azul y lineada se presentaron comportamientos similares ante el proceso de calcinación, como se puede evidenciar en la figura no. 5 y en sus respectivos termogramas. Si se observan sus análisis elementales (cuadro no. 2), se observa que la caliza azul contiene casi en su totalidad calcio mientras que la caliza lineada presenta un porcentaje considerable de silicio (7.13 %) y de aluminio (2.68 %). Si se comparan los termogramas y los análisis diferenciales de ellos, se puede observar que aparentemente el porcentaje de silicio en la muestra de caliza lineada no afecta el proceso de quemabilidad, reflejándose un proceso de calcinación muy similar.

Ahora bien el silicio contenido en rocas calizas es considerado una impureza ya que puede presentar un efecto de atoramiento en hornos de calcinación, además de bajar el nivel de reactividad del óxido de calcio final, (medido en el test de Slaking según norma ASTM C110), así como afectar negativamente las propiedades hidráulicas del óxido de calcio (Vola & Sarandrea, 2014) (Hassibi, 2015). Es por esta razón que este tipo de roca caliza debe ser regulada al momento de seleccionarla como materia prima en la producción de óxido de calcio. En términos energéticos se puede concluir de los datos experimentales que una caliza mientras mas pura sea, (mayor cantidad porcentual de CaO) presentará un consumo energético mayor, reflejándose en un mayor consumo de combustible en hornos de calcinación. Esta afirmación coincide en cuanto a que las calizas con cierto nivel de impurezas como la dolomítica (entre un 5 % a un 15 % de MgO) y la caliza lineada (un 6,81 % de SiO₂ para los resultados experimentales) se calcinan o queman de manera más rápida, requiriendo por lo tanto menos combustible para poder ser calcinadas. Por lo tanto un análisis de mezclas de calizas se hace necesario para optimizar el factor de consumo energético y calidad final del óxido de calcio producido.

Siguiendo con el objetivo de la investigación se realizó una integración de datos químicos y mineralógicos mediante el análisis estadístico de

conglomerados (Clusters), con el fin de encontrar una relación entre las variables aún no clasificadas (Torres & Basnet, 2008). De dicho análisis se determinó un total de cuatro posibles relaciones entre las variables establecidas, siendo estas el porcentaje de calcinación a 800 °C vs el porcentaje de mineral calcita vs ; el porcentaje de calcinación a 800 °C vs el porcentaje de mineral dolomita; el porcentaje de calcinación a 600 °C vs el porcentaje de Hierro y por último el porcentaje de cuarzo vs el porcentaje de silicio

De acuerdo a la primera relación establecida por el dendograma se tienen los porcentajes de calcita y dolomita vs el porcentaje de calcinación a 800 °C con un nivel de proximidad de 80 %. Dichas variables mineralógicas se separaron (como variables respuesta al % de calcinación a 800 °C) a fin de encontrar las regresiones más adecuadas y estadísticamente más significativas. Dichos estadísticos se pueden observar en el cuadro no. 6. Para el modelo de regresión lineal 1 (que toma en cuenta todas las calizas) se puede observar un valor $r^2 = 86.1$ y una pendiente negativa. Esto habla de una relación inversamente proporcional entre % calcinación a 800 °C y el contenido del mineral calcita. Esto es de vital importancia ya que el proceso de calcinación de la roca caliza, se puede establecer que este mineral requiere un mayor aporte energético para poder ser calcinado, ya que la calcinación se ve disminuida a mayor porcentaje de dicho mineral. Este modelo de regresión no. 1 permite por lo tanto establecer una calcinación aproximada a 800 °C en función de la calcita contenida en la roca caliza. Ahora bien este modelo presentó una mejoría notable al ser modificado a una regresión del tipo cuadrática aumentando su R^2 de 86.1 a 90.1.

Luego de ello se realizó una nueva modificación del modelo de regresión, ahora excluyendo a la caliza tipo Mármol, ya que este al ser una caliza del tipo metamórfico difieren en gran medida de una caliza tipo sedimentaria (que son el tipo de calizas trabajadas en la investigación sin incluir al mármol). Resultado de esta nueva modificación al modelo de regresión se mejoró el R^2 de la regresión lineal a 97.9. y cuadrática a 98.0. Lo anterior demuestra como la estructura de formación metamórfica de la caliza mármol cambia las propiedades mineralógicas de la caliza en comparación con las calizas sedimentarias, mejorando notablemente el modelo de predicción de calcinación de las rocas calizas.

Por otro lado se observa una relación directamente proporcional entre el porcentaje de calcinación a 800 °C y el porcentaje de dolomita (modelo de regresión 2). Dichos estadísticos muestran un valor de $R^2 = 81.5$ para la regresión lineal. Lo anterior implica que una caliza que contenga mineral dolomita, presentará un proceso de calcinación con menor consumo energético. Siguiendo la metodología empleada para el modelo de regresión

número 1, se buscó la manera de encontrar nuevas regresiones que permitieran mejorar el R^2 de la regresión y así lograr una mayor predicción del modelo establecido. Para ello se realizó una regresión cuadrática del mismo, mejorando el R^2 a 94.6. Adicional a ello se realizaron las regresiones lineales y cuadráticas sin caliza tipo mármol logrando $R^2 = 96.7$ y 99.9 respectivamente. El cambio más significativo para esta modificación en el modelo fue el haber eliminado la caliza tipo Mármol, ya que nuevamente por el carácter metamórfico de esta caliza y el no presentar dolomita dentro de su estructura, alteran el modelo establecido, dando valores un tanto inciertos si quiere incluir todo el universo de calizas. Por lo tanto, se confirmó nuevamente que el carácter de formación de la caliza influye en gran medida en su proceso de calcinación.

Una relación aproximada de como ambos minerales influyen en el proceso de calcinación se muestra en la figura no 19, en donde se puede apreciar claramente que a mayor calcita menor calcinación y mayor dolomita mayor calcinación, confirmando los modelos de regresión 1 y 2.

Ya que el proceso de calidad del óxido de calcio producido implica que el contenido máximo de magnesio (aportado por el mineral dolomita $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ en el producto final sea hasta un 5 %, una adecuada mezcla entre la caliza pura (> 95 % de calcita) y caliza dolomítica (dolomita hasta 10 %), se hace necesaria para ahorrar consumo energético en hornos de calcinación (Vola & Sarandrea, 2014).

El análisis mineralógico anterior presenta la misma tendencia si se analiza ahora la composición elemental vs el % de calcinación a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Para demostrar lo anterior se realizaron los modelos de regresión número 3 y número 4. Para el modelo de regresión número 3, se analizó la relación que existe entre el % de calcita y el % de CaO en las calizas analizadas. Tomando en cuenta todas las calizas se obtuvo un R^2 no concluyente de 71.1 %. Para mejorar esta regresión lineal se eliminó la caliza tipo dolomita, debido a que esta caliza no presenta un contenido significativo de mineral calcita, con lo cual se obtuvo un R^2 de 96.7. Por lo tanto este modelo de regresión no. 3 permite establecer una relación directa entre el mineral calcita y el % de CaO, excluyendo calizas del tipo dolomita. Ahora bien para el modelo de regresión número 4, se logró obtener una buena correlación lineal entre el mineral dolomita y el % de MgO, siendo esta una relación del tipo directa con un R^2 de 99.9.

Además el análisis de Clusters (figura 11) también reveló que la calcita está relacionada directamente con el % de CaO y la dolomita con el % de MgO en las muestras. Lo anterior es importante para determinar que de hecho todo el Calcio está siendo aportado por el mineral calcita y el Magnesio por el

mineral dolomita. Lo anterior revela la pureza del material calizo analizado y segundo que el análisis por elemental (mediante fluorescencia de rayos X) es igualmente válido que uno mineralógico (mediante difracción de rayos X). Esto es de especial utilidad ya que un análisis por FRX es más factible a nivel industrial, ya que implica ahorro económico y además reduce el factor tiempo en términos de análisis. Lo anterior surge a partir de la comparativa de tiempos de análisis entre un fluorescencia de rayos X y un Difractómetro de Rayos X, ya que el primero toma en promedio 3 minutos de tiempo para analizar 5 elementos de la tabla periódica, mientras que el segundo emplea en promedio 10 minutos para realizar un barrido del mineral a analizar. (Esto basado en tiempos de análisis de los equipos empleados en esta investigación) En el caso específico de Guatemala solo 3 industrias cuentan con equipo de Difracción de rayos X, ya que su costo puede llegar a \$350000, por lo cual el análisis por FRX es bastante rentable.

Las siguientes relaciones extraídas del análisis de Clusters son el % de calcinación a 600 °C vs el % de hierro y % cuarzo vs % de silicio en las muestras. Ambas relaciones responden a componentes minerales que son considerados "impurezas" para el tipo de calizas puras analizadas en dicho estudio. Como se puede apreciar en la figura no. 21, existe una tendencia una relación directamente proporcional entre porcentaje de calcinación y el contenido de hierro en las muestras. Si bien es cierto que dicha tendencia es observada únicamente en 3 de las calizas analizadas, puede brindar una idea, acerca del cómo el porcentaje de hierro en las calizas puede afectar la calcinación o quemabilidad de las calizas. Para confirmar dicha tendencia, se requiere ampliar la cantidad de muestras a analizar, pero a nivel del estudio se puede concluir que ligeros porcentajes de hierro pueden favorecer el proceso de calcinación de las rocas calizas.

Evidentemente el % de hierro no puede exceder del 5 % ya que la calidad del óxido de calcio se vería afectada. (Ellison, 1998) Lo anterior se debe a que cantidades mayores de hierro en el óxido de calcio la convierten en cal hidráulica y no en cal destinada al proceso de refinamiento del azúcar (que es la producida por Cementos Progreso). Dicho modelo de regresión se puede observar en el cuadro no. 12, en el cual se presenta la regresión lineal del % de calcinación a 600 °C en función del contenido de hierro en las calizas con un $R^2 = 91.1$. La última relación establecida por el análisis de Clusters está dada por el % de Cuarzo vs el % de Silicio en las calizas analizadas. Como se puede observar en la figura no. 22, la correspondencia entre estas da un $R^2 = 100$. Esto es de vital importancia por dos motivos. El primero de ellos es el confirmar que una gran parte del silicio en las muestras, está presente en forma de cuarzo, (puede existir también mineral de silicio amorfo, no cuantificable por DRX, pero sí como SiO_2 total mediante FRX) lo cual habla de la pureza de las calizas, que presentan como contaminante mayoritario al

cuarzo y segundo que mediante el análisis por fluorescencia de rayos X, es posible predecir la presencia del mineral cuarzo, (previo estudio relacionando el mineral vs el elemento puro) lo cual implica un ahorro significativo en costos de preparación y análisis, debido a la complejidad del método por DRX.

11. CONCLUSIONES

1. Los datos experimentales confirman la relación existente entre las características físicas color y textura de las calizas analizadas y su composición química elemental así como mineral.
2. La roca caliza dolomítica presentó el proceso quemabilidad o calcinación mas rápido entre las calizas analizadas, completando un 53.21 % de calcinación a 900 °C, relacionado con su relativo alto porcentaje de MgO (12.90 %) y alto porcentaje de mineral dolomita (70.37 %).
3. La roca caliza tipo mármol presentó el proceso de quemabilidad o calcinación más lento, entre las calizas analizadas, completando un 28.31 % de calcinación a 900 °C, relacionado con su alto porcentaje de CaO (55.66 %) y bajo nivel de impurezas (SiO_2 , MgO y $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.3 \%$).
4. Los datos experimentales confirman que el nivel de pureza de las rocas calizas (mayor contenido de CaO en las mismas) disminuye su quemabilidad, requiriéndose mayor cantidad energía para poder ser calcinadas, representada dicha energía como mayor consumo de combustible en hornos de producción de cal viva.
5. Los contaminantes de las rocas calizas, silicio y hierro, no representan una alteración al proceso de calcinación de las calizas, sin embargo pueden representan riesgo a la calidad del óxido de calcio producido en Cementos Progreso, ya que dicha cal es utilizada para el refinamiento del azúcar.
6. Los datos experimentales confirman que para las calizas en estudio existe una relación directa entre el porcentaje de Calcio y la calcita, así como el porcentaje de dolomita y el porcentaje de Magnesio, comprobable bajo la metodología empleada.
7. Para las calizas en estudio, la aplicación del análisis por Fluorescencia de rayos X permite obtener resultados validos acerca del porcentaje de cuarzo en las mismas.
8. Los modelos de regresión 1, 2, 3, 4, 5 y 6 permitieron establecer relaciones aproximadas entre la quemabilidad y el porcentaje elemental así como el porcentaje mineral de las rocas calizas analizadas. Estos modelos de regresión se presentan a continuación:

Modelo de regresión No. 1: **% Calcinación a 800 grados centígrados vs % de calcita**

(Lineal excluyendo caliza tipo Mármol)

$$\% \text{ de Calcinación a } 800 \text{ }^{\circ}\text{C} = 12.81 - 0.07198 * \% \text{ de calcita}$$

Modelo de regresión No. 2: **% de calcinación a 800 grados centígrados vs % de dolomita.**

(Lineal excluyendo caliza tipo Mármol)

$$\% \text{ de Calcinación a } 800 \text{ }^{\circ}\text{C} = 5.899 + 0.06802 * \% \text{ de dolomita}$$

Modelo de regresión No. 3: **% de calcita vs % de CaO en calizas**

(Lineal excluyendo caliza tipo dolomita)

$$\% \text{ Calcita} = 59.02 + 0.6979 * \text{CaO}$$

Modelo de regresión No. 4: **% de dolomita vs % de MgO en calizas**

(Lineal incluyendo todas las calizas)

$$\% \text{ Dolomita} = 1.039 + 5.371 * \% \text{ de MgO}$$

Modelo de regresión No. 5: **% de calcinación a 600 °C vs % FeO en calizas analizadas**

(Lineal incluyendo todas las calizas)

$$\% \text{ de Calcinación a } 600 \text{ }^{\circ}\text{C} = 0.1257 + 0.2359 * \% \text{ de FeO}$$

Modelo de regresión No. 6: **% de cuarzo vs el % de SiO₂**

(Lineal incluyendo todas las calizas)

$$\% \text{ de Cuarzo} = - 0.1516 + 0,9393 * \% \text{ de SiO}_2$$

12. RECOMENDACIONES

1. Ampliar el numero de muestras de material calizo con le fin de mejorar los datos estadísticos de los modelos de regresión 1, 2, 3, 4 y 5 y así poder confirmar con mayor exactitud la relaciones establecidas entre la quemabilidad y el % elemental y mineral de las rocas calizas analizadas.
2. Realizar una estudio cinético a fin de verificar las energías de activación requeridas para la calcinación de rocas calizas y relacionarlo con el consumo energético en hornos de calcinación.
3. Realizar un estudio de mezcla de calizas a fin de optimizar el proceso de quemabilidad vs calidad final del óxido de calcio y así lograr una mayor eficiencia energética en en hornos de producción de óxido de calcio.
4. Evaluar el efecto que presenta en el proceso de calcinación, el tamaño de de partícula de las rocas calizas.
5. Evaluar el efecto que presenta al proceso de calcinación de las rocas calizas, el cambio de atmósfera en el análisis Termogravimetrico, tomando en cuenta diferentes atmósferas oxidantes y atmósferas ricas en CO₂.

13. REFERENCIAS

1. ASTM C110, 2011. Standard Test Methods for Physical Testing of Quicklime, Hydrated Lime and Limestone. ASTM International. Pennsylvania USA.
2. AustStab. (2002). Lime stabilization practice. AustStab Technical Note, 8. Recuperado de: <http://www.auststab.com.au/wordy/wp-content/uploads/2017/02/Lime-Stabilisation-Practice.pdf>
3. Brunt, P., & Lawry, W. (2002). The Lime Industry. Chemical and Soils. Recuperado de <https://nzic.org.nz/ChemProcesses/soils/2B.pdf>
4. Cifuentes, M., (2015) Determinación del grado de deshidratación del Yeso en la producción de cemento por medio de análisis termogravimétrico. (Tesis de Química Pura) Universidad de San Carlos de Guatemala, Guatemala, Guatemala.
5. CIMPROGETTI. (2013). Raw materials characterization for industrial lime manufacturing. vdz, 9. Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/259081147_Raw_materials_characterization_for_industrial_lime_manufacturing
6. De Sousa F., (2013). Thermogravimetric analysis of limestones with different contents of MgO and microstructural characterization in oxy-combustion. Departamento de Materiales, Universidad Federal de Rio Grande, Brasil. Recuperado de: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603113001251>
7. Ellison P. (1998). Hydraulic lime Mortars. Penn Libraries, University of Pennsylvania Recuperado de :

http://repository.upenn.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1489&context=hp_the_ses

8. Fraley, C. & Raftery, E. (1998). How many clusters?. Which clustering method?. Answers via model-based cluster analysis. *The computer Journal* 41(8), 578-588
9. Freas R., & Hayden J., (2002). *Limestone and Dolomit*. USA: Industrial Minerals and Rocks,
10. Harrison D., (1993). *Industrial Mineral Laboratory Manual*. Mineralogy and Petrology Series, United Kingdom. Recuperado de: https://www.bgs.ac.uk/research/international/dfid-kar/wg92029_col.pdf
11. Hassibi M., (2015). Factors affecting the quality of quicklime (CaO) Chemco Systems L.P. Recuperado de: <http://www.chemcosystems.net/Files/Admin/Publications/Factors%20Affecting%20the%20Quality%20of%20Quicklime.pdf>
12. Ibañez J. et al (2013). Quantitative Rietveld Analysis for the crystalline and amorphous phases in cola fly ashes. Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera. Barcelona, España. Recuperado de: <http://digital.csic.es/bitstream/10261/94439/4/Iba%C3%B1ez%202013%20Fuel%20105%20314versio%20postprint.pdf>
13. Marinoni N., Allevi, S., Marchi, M & Dapiaggi, M. (2008). A kinetic study of thermal decomposition of limestone using in situ high temperature X-ray powder diffraction. *Journal of the American Ceramic Society*. 1-8.

14. Metter Toledo, (2005). Termogravimetric Analysis for exacting requeriments. Suiza: Mettler Toledo. Recuperado de: http://www.mt.com/dam/Analytical/ThermalAnalysi/TA-PDF/51724550C_V09.13_TA_Komp_Bro_e.pdf
15. Navarro, C., Agudo, E., Luque, A., Navarro, A., & Ortega, M. (2009). Thermal decomposition of calcite: mechanisms of formation and textural evolution of CaO nanocrystals.
16. Nelson S. (2015). Metamorphism and Metamorphic Rocks, New Orleans, USA: Tulane University. Recuperado de: <http://www.tulane.edu/~sanelson/eens1110/metamorphic.pdf>
17. Otero, A. (2011). La cal. España: Escuela Superior de Ávila. Recuperado de: <http://ocw.usal.es/enseanzas-tecnicas/ciencia-y-tecnologia-de-los-materiales/contenido/TEMA%201%20-%20LAS%20ROCAS%20EN%20LA%20CONSTRUCCION.pdf>
18. Perez, J. (2011) Difracción de rayos X, España: Departamento de Ingeniería Minera, Geológica y Cartográfica. Universidad Politécnica de Cartagena. Recuperado de: http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/archivos_12/Cristalografia-en-Espana.pdf
19. Ramaswamy, S & Raghavan, P. (2011). Significance of impurity mineral identification in the evaluation in the value addition of kaolin - a case study with reference to an acidic kaolin from india. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering 10(11), 1007-1025
20. Shakhashiri. (2003). Lime: Calcium Oxide. Recuperado de: www.scifun.org

21. Spiropoulos, J., (1985). Small Scale Producción of Lime for Building. Deutsche: GTZ. Recuperado de: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.198.9073&rep=rep1&type=pdf>
22. Suleiman, I., & Abubakar, A. (2002). Effects of Particle Size Distribution on the Burn Ability of Limestone. Zaria, Nigeria: Department of Chemical Engineering. Recuperado de: <http://infohouse.p2ric.org/ref/29/28522.pdf>
23. Tsunekawa, M & Honma, Y. (2009). Removal of Trace Impurity from limestone using flotation techniques. Japan: The Mining and Materials Processing Institute. Recuperado de: <https://www.jim.or.jp/journal/e/pdf3/50/01/171.pdf>
24. Vargas, J. (2010). Evaluación comparativa de la quemabilidad de harina cruda preparada con materiales de zona de contacto de capas geológicas para la fabricación de clínker en la manufactura de cemento (Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química) Universidad de San Carlos de Guatemala, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Guatemala.
25. Verplanck P. (2011). Carbonatite and Alkaline Intrusion-Related Rare Earth Elements Deposits-A Deposit Model. Reston, Virginia, USA: Geological Survey. Recuperado de: <https://pubs.usgs.gov/sir/2010/5070/j/pdf/sir2010-5070J.pdf>
26. Vola, G., & Sarandrea, L. (2014). Lime Reactivity Study. Italy: World Cement. Recuperado de: http://www.cimprogetti.com/K_2014_EN_029.pdf

27. Wheel, B. (1999). Analysis of limestones and dolomites by X-ray fluorescence.
The Rigaku Journal 16(1), 16-25

14. ANEXOS

Anexo 1: Muestras de rocas calizas analizadas

Caliza azul:



Caliza dolomítica:



Caliza lineada:



Caliza Marga:



Caliza tipo Mármol:



Eduardo René Mendoza
AUTOR

Lic. Edgar Saúl Loaiza
ASESOR

Lic. Oswaldo Martínez Rojas
ASESOR



M.A. Irma Nonemí Orozco
Directora de Escuela de Química

Rubén Dariel Velásquez Ph.D
Decano Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia