

Control de calidad de la cal mediante análisis térmico, difracción de rayos x



Quality control through thermal analysis, x-ray diffraction

CU-ID: 2144/v14e05

✉Giselle Valdivia García^{1*}, ✉Lidia R. Calzada González¹, ✉Miladys Aróstegui Aguirre¹,
✉Ileana Cabrera Díaz¹, ✉Abdel Casanova Gómez²

RESUMEN: En este trabajo se exponen los resultados del análisis de fases realizado a muestras de cal con fines industriales para el control de pH en los procesos de lixiviación con presencia de cianuro, con el objetivo de controlar el contenido de óxido de calcio en la muestras. Con tal finalidad fue necesario determinar la composición de fases cualitativa y cuantitativa de las muestras de cal mediante las técnicas de Análisis Térmico y la técnica de Difractometría de polvos de rayos X. El análisis cualitativo y cuantitativo de fases realizado permitió determinar por Análisis Termogravimétrico (TG), a través del cálculo de los contenidos máxicos de las fases térmicamente activas, la siguiente composición cualitativa: Hidróxido de Calcio (Portlandita) y Carbonato de Calcio (Calcita), no exhiben otras fases como impurezas pero, la composición cuantitativa figura variabilidad en los resultados.

Palabras clave: Cal, termogravimetría y portlandita.

ABSTRACT: In this paper, the results of the analysis of phases performed on lime samples for industrial purposes for the control of pH in leaching processes with the presence of cyanide are exposed, in order to control the content of calcium oxide in the samples. For this purpose it was necessary to determine the composition of qualitative and quantitative phases of the lime samples using the technique of Thermal Analysis, and the technique of X-ray Powder Diffractometry. The qualitative and quantitative analysis of the phases allowed to determine by Thermogravimetric Analysis (TG), through the calculation of the mass contents of the thermally active phases, the following qualitative composition: Calcium Hydroxide (Portlandite) and Calcium Carbonate (Calcite), they do not exhibit other phases as impurities, but the quantitative composition shows variability in the results.

Keywords: Lime, thermogravimetry and portlandite.

INTRODUCCIÓN

El cianuro de hidrógeno puro es un líquido incoloro, muy venenoso y altamente volátil, que hierve a 26 °C, es ligeramente ácido y sus sales son conocidas como cianuros; es miscible con el agua, dando el ácido cianhídrico, que es un ácido débil (pKa 9.3), el cual es un líquido incoloro con un olor característico a almendras amargas, es muy tóxico y potencialmente letal.

El principal efecto nocivo y letal de las diversas variedades de cianuro es el impedir que el oxígeno portado por los glóbulos rojos pueda ser utilizado como aceptor de hidrógeno en el final de la cadena respiratoria intramitocondrial. En una autopsia, el cadáver presenta gran cantidad de oxígeno en las venas y una gran cantidad de ácido láctico, producto de la fermentación realizada por las células carentes de oxígeno.

Recibido: 19/08/2022

Aprobado en su forma original: 07/09/2022

¹Centro de Investigaciones para la Industria Minero-Metalúrgica (CIPIMM), Carretera Varona No. 12028, km 1½, Boyeros, La Habana, Cuba.

E-mail: lcalzada@cipimm.minem.cu, miladys@cipimm.minem.cu, ileana@cipimm.minem.cu

²Centro de Ingeniería e Investigaciones Químicas (CIIQ), Laboratorio de pinturas y barnices. Ave. Vía Blanca s/n entre Infanta y Palatino, Cerro, La Habana, Cuba. E-mail: abdel.casanova@oc.emcomed.cu

*Correo electrónico: giselle@cipimm.minem.cu

Las sales de cianuro son utilizadas en la metalurgia con diferentes propósitos uno de ellos es la recuperación del oro del resto de material eliminado. La minería utiliza para hidrometalurgia el 6% del cianuro utilizado en el mundo, generalmente en solución de baja concentración con agua para extraer y recuperar metales mediante el proceso llamado lixiviación, que sustituyó al antiguo método de extracción por amalgamado de metales preciosos con mercurio.

En los procesos de lixiviación de metales preciosos, incluidos el oro, la plata y los metales congénitos como el zinc, plomo y cadmio; el óxido de calcio (cal viva) es utilizado para controlar el pH de las pilas. La alcalinidad de la solución se debe mantener en un pH entre 10.5-11.00 para así evitar la volatilización del cianuro que se utiliza en la extracción de dichos metales.

También puede utilizarse directamente el hidróxido de calcio, para controlar dicho pH y se puede adicionar a las lagunas concentradoras de lixiviados. En la figura se establece el ciclo de descomposición de la roca caliza, la cual mediante la calcinación pierde CO_2 dando lugar a CaO (cal viva), posteriormente es hidratada dando lugar a la formación de Ca(OH)_2 (denominada cal apagada) éstas dos formas son idóneas como producto alcalinizante controlador de pH, la que pasado un tiempo pierde agua e interactúa con CO_2 de la atmósfera formándose nuevamente una fase carbonata.

Esta forma carbonatada no tiene la calidad requerida para su utilización en el proceso por lo que es importante destacar que la reactividad de los productos alcalinizantes juega un papel fundamental en la productividad y recuperación de metales por parte de la mina, ya que permiten una optimización de los mismos con su correspondiente ahorro, impactando las eficiencias de los procesos posteriores como son la captación en el carbón activado y la electrolisis.

Actualmente la utilización de las sales dolomíticas (que contienen magnesio) permite neutralizaciones, con 30% más de eficiencia con respecto a la cal viva.

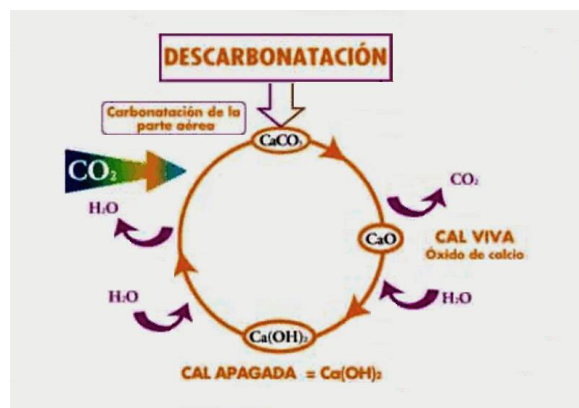


Figura 1. Ciclo de descomposición de la roca caliza

En los procesos de cianuración, el óxido de calcio (CaO), no solamente se añade para proporcionar una alcalinidad protectora sino que al reaccionar con contaminantes ácidos que entran a la solución lixiviada (tales como sulfuros de hierro, cobre, antimonio y arsénico) disminuye el consumo de cianuro.

Si la cal viva que se utiliza no se encuentra entre un 60% - 67% de CaO es debido a que la reactividad del mismo se ha modificado, volviendo a su forma de CaCO_3 , lo que trae consigo la utilización excesiva de este reactivo y además de resultar más caro ya que aumenta el índice de consumo de polvo de Zn, cuando se utiliza para precipitar los metales preciosos a partir de las soluciones ricas. Por esta razón es importante determinar el % de CaO asociada a la fase de hidróxido de calcio, y así corroborar el buen estado de la cal, necesaria para mantener controlado el pH entre 10.5-11.00.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizaron 6 muestras de Cal, 3 muestras procedentes del CIPIMM y las restantes de las plantas, Oro Golden Hill, Barita y Descanso respectivamente.

Análisis Térmico

El estudio por Análisis Térmico se realizó en un Derivatógrafo marca *NETZSCH*, modelo *STA 449 F3*, todos los termogramas fueron obtenidos con registro simultáneo de las curvas ATD (Análisis Térmico Diferencial), TG (Termogravimetría), T (Temperatura) y DTG (Diferencial de Termogravimetría), empleando para ello los parámetros de operación, que a continuación se refieren en la [tabla 1](#).

Los datos de las curvas termogravimétricas (TG), se convirtieron en termogramas continuos con el empleo del programa “Proteus” para el procesamiento de datos de Análisis Térmico, en su versión 5.2.1/07.04.2001, el cual suministra el fabricante del equipo, compatible a su vez con Windows para Office, obteniéndose además por esta misma vía los termogramas D1TG de la primera velocidad de cambio de masa (dm/dt).

Se obtienen resultados de por cientos de pérdidas de masa así como termogramas. El error del análisis cuantitativo TG que se reporta es del $\pm 2.00\%$.

Difracción de Rayos X

Los difractogramas se realizaron por el método de polvos, en un equipo marca PANalytical, serie PW-3064, con los siguientes parámetros instrumentales de operación que se reflejan en la [tabla 2](#).

Los registros se obtuvieron según la variante de medición punto a punto; paso angular de $0,008^\circ$, tiempo de medición en cada posición

21,32 segundos. Los resultados de Intensidades relativas vs. Dispersión angular, se convirtieron en difractogramas continuos con el empleo de la Hoja de Cálculo para CP; “Origin”; versión 8.0, compatible con Windows 7 “Ultimate” para Office. Para la interpretación se trabajó con el software X'PertHighScore de PANalytical.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De las muestras de cal estudiadas y caracterizadas es evidente que no se lleva control de la calidad del proceso de activación al que deben ser sometidas para su posterior uso, mientras más alto sea el% de Hidroxido de calcio en la muestra, mayor será el % de CaO asociado a la cal. Si los contenidos en % de CaO se encuentran por encima del 60% como la muestra de cal precedente de la planta Golden Hill, el consumo de este reactivo estará entre los parámetros de consumo establecido para el control de pH en el proceso.

La muestra analizada exhibe un termograma donde se evidencia a 505°C el efecto

Tabla 1. Parámetros de operación

Régimen de calentamiento	Dinámico
Masa de muestras	Se consignan en los termogramas
Masa del material de referencia	60.20 mg (Al_2O_3)
Tipo de crisoles	Al_2O_3 (tamaño estándar)
Material del horno	SiC (T.amb. - 1500°C)
Gas utilizado en la cámara de calentamiento	Aire
Flujo del gas protector de la termobalanza	20.0 ml/min (Ar)
Velocidad de calentamiento	10.0 K /min
Sensibilidad de la termobalanza	0.001 mg - 35.0 g
Sensibilidad de las curvas	-0.001 - 5000 $\mu\text{V}/\text{mg}$
Tiempo total de medición	1h 37 min y 10 seg
Rango de temperatura de trabajo	24- 1000°C

Tabla 2. Parámetros instrumentales de operación

Goniómetro	Vertical
Sistema de focalización	Bragg-Brentano
Radiación $K\alpha$	Cu ($1,54060 \text{ \AA}$)
Filtros	Ni
Diferencia de potencial aplicada	45kV
Corriente anódica	40 mA
La calibración del equipo se chequea con patrón externo	Silicio
Registro angular	$4-80^\circ$ (2 θ)

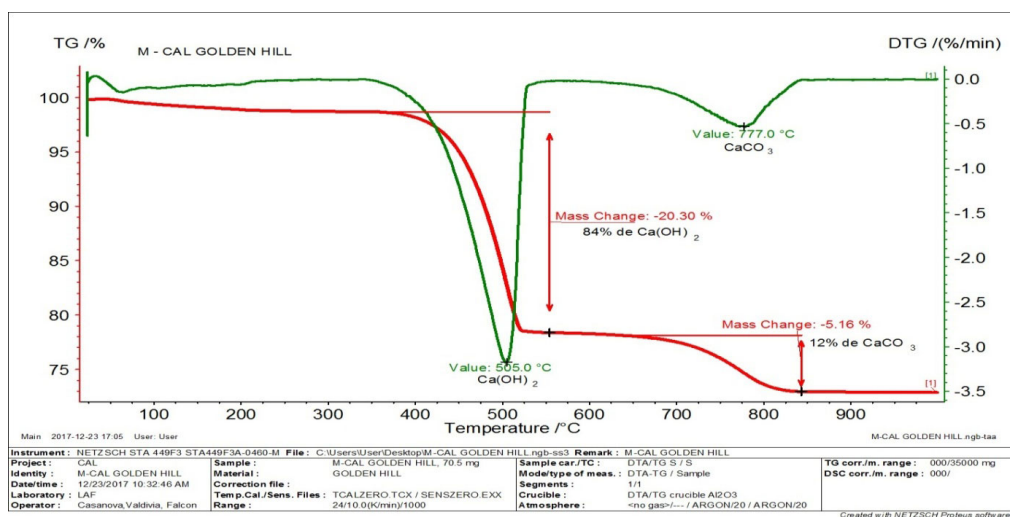


Figura 2. Termograma de una muestra de cal certificada, de buena calidad para controlar el pH del proceso, se determinó un 84% de cal, al que corresponden 64% de CaO

endotérmico correspondiente a la deshidroxilación de hidróxido de calcio, con un 84% de contenido en la muestra, y también figura a 777°C la fase Carbonato de Calcio con un contenido de 12% de pérdida de masa. Teniendo en cuenta el contenido en % de hidróxido de calcio (84%) se estima que el contenido CaO asociado a este, es de un 64% en masa, como se muestra en la [figura 2](#).

Cuando se realiza la asistencia técnica a las plantas, se identifican las deficiencias en el proceso de aprovechamiento mineral, productividad y recuperación de metales y se determina realizar pruebas a escala de laboratorio y planta piloto, con el objetivo de analizar, modificar y realizar ajustes en los parámetros involucrados, que permitan optimizar el proceso, también se realiza el control de calidad de los reactivos utilizados, así como la reevaluación del mineral de entrada a la planta. En la realización de estas pruebas es de suma importancia, el control de pH, para ello es necesario evaluar la reactividad de la cal, para que en el transcurso de la misma se encuentren con que aumentó el consumo de cal, debido al desconocimiento del contenido de CaO asociado a la Cal tras culminar el proceso de activación.

El termograma que se exhibe a continuación es de una muestra de cal utilizada en el Centro de Investigación CIPIMM en pruebas a escala de laboratorio, se evidencia una ligera pérdida en la curva TG, endoefecto que se describe en la curva de la DTG a 436°C correspondiente a la

deshidroxilación de Ca(OH)_2 con solo 10% contenido en masa, seguido del efecto endotérmico en 881°C característico de la fase CaCO_3 con una pérdida de masa de 85% de contenido del carbonato en la muestra ([figura 3](#)).

Teniendo en cuenta el 10% contenido en masa del hidróxido de calcio se determinó el contenido de óxido de calcio asociado a este, al que corresponde 7,6% de CaO.

A esta muestra se le realizó, mediante la aplicación de la técnica instrumental de análisis de fases, Difractometría de polvos de Rayo X, el análisis de su composición sustancial y con el fin de identificar impurezas, se obtuvo un difractograma punto a punto, que permitió por la aparición de sus tres máximos de difracción más importantes, identificar la presencia de solo dos fases: Carbonato de Calcio, con distancias interplanares: $d(\text{Å}) = 3.03, 1.87, 2.28$ y el Hidróxido de Calcio, con distancias interplanares: $d(\text{Å}) = 2.62, 4.92, 1.79$. No se encontraron picos de otras fases como impurezas. Mediante el análisis semicuantitativo se estableció como fase mayoritaria al Carbonato de Calcio y en menor cuantía al Hidróxido de Calcio, por lo que inferimos que el proceso de activación de esta cal no se llevo a cabo ([figura 4](#)).

Se analizaron dos muestras de cal utilizadas en pruebas del CIPIMM, realizadas en la planta piloto, que presentaban idéntica situación, al utilizar una de las muestras de cal hubo un aumento en su consumo de cal, para controlar el

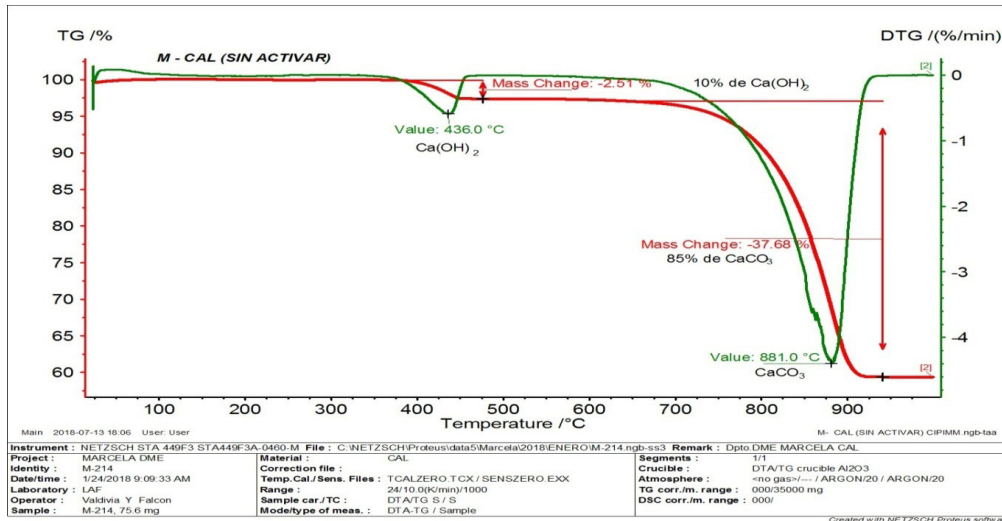


Figura 3. Termograma de una muestra de cal no reactiva, con mala calidad para controlar el pH del proceso, se determinó un 10% de cal, al que corresponden 7.5% de CaO

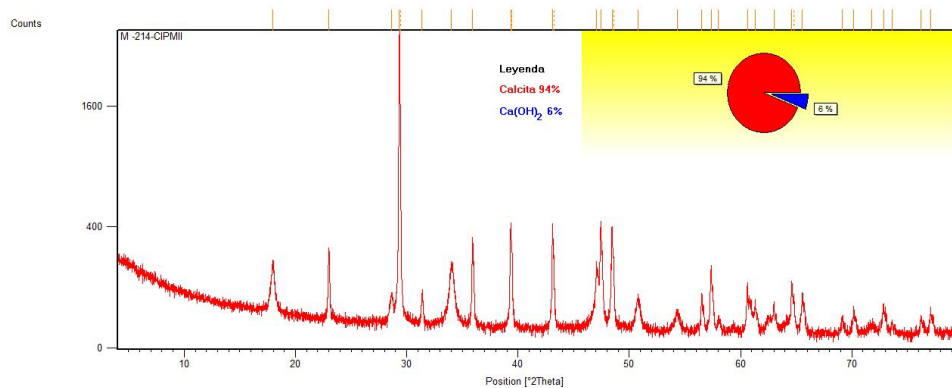


Figura 4. Difractograma de polvos, DRX de una muestra de Cal, donde se identifica como fase mayoritaria Carbonato de Calcio (94%); además de Hidróxido de Calcio en un (6%)

pH (M- Cal Oro Descanso) y con la otra muestra (M- Cal Oro Barita) hubo menos consumo. Este termograma (figura 5), demuestra una vez más que la fase mayoritaria es la carbonatada no siendo así en el otro termograma (figura 6), donde la fase mayoritaria es el hidróxido.

Se activaron dos muestras de cal de diferente procedencia y se calcinaron a 950°C por 2 horas, tras hidratarlas y secarlas es estufa hasta 100°C se realizaron los análisis mediante la técnica de ATD-TG y se obtuvieron termogramas donde es evidente que persisten problemas en el proceso de activación de la Cal. Las muestras M1 y M2 se calcinaron, hidrataron y secaron en iguales condiciones: por el mismo técnico, el mismo equipo, el mismo día y posteriormente se analizaron en el equipo de ATD.

Los termogramas de las muestras M1 y M2 obtenidos reflejan diferencias entre los valores (%) de Hidróxido de Calcio determinados 33% y 48% los cuales se corresponden con un 25% y 36% de CaO respectivamente, además se determinaron los contenidos de carbonato de calcio para ambas muestras quedando que M1 contiene 45% y M2 contiene 41%, por lo que se confirma que existen problemas en el proceso de calcinación al que son sometidas las muestras o no se está realizando previamente la activación de la cal.

Los valores determinados para cada una de las muestras estudiadas se recogen en la tabla que aparece a continuación donde los resultados de CaO mas elevados aparecen en las muestras de Cal procedentes de Golden Hill y de Oro Barita.

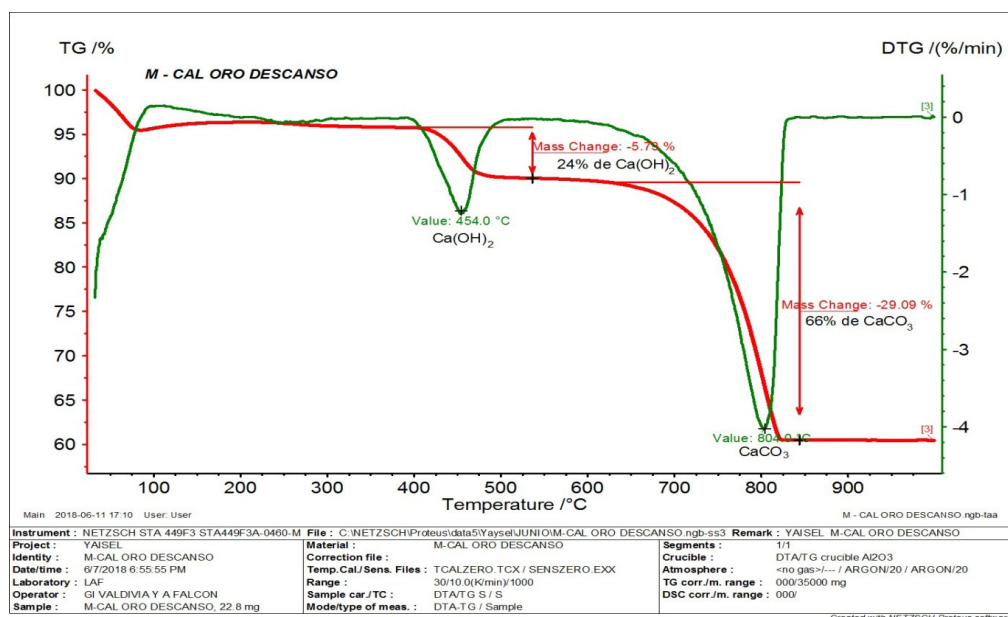


Figura 5. Termograma de una muestra de cal, con mala calidad para controlar el pH del proceso, se determinó un 24% de cal, al que corresponden 18% de CaO.

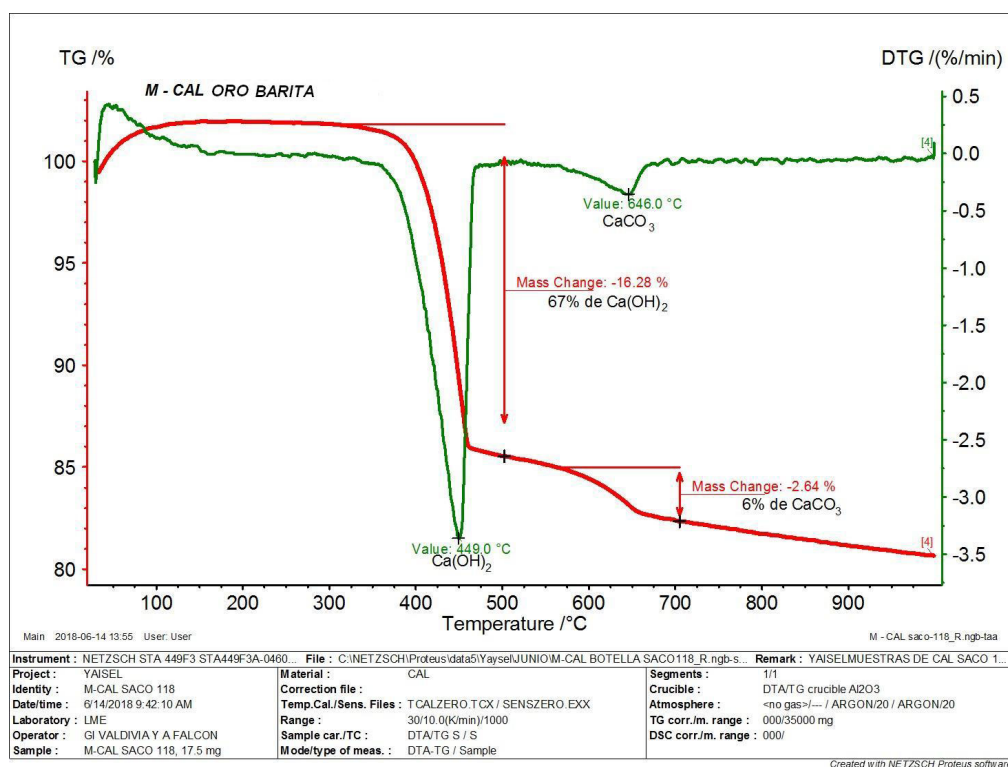


Figura 6. Termograma de una muestra de cal, utilizado en la prueba con menor consumo de cal para controlar el pH del proceso, se determinó un 67% de cal, al que corresponden 50% de CaO.

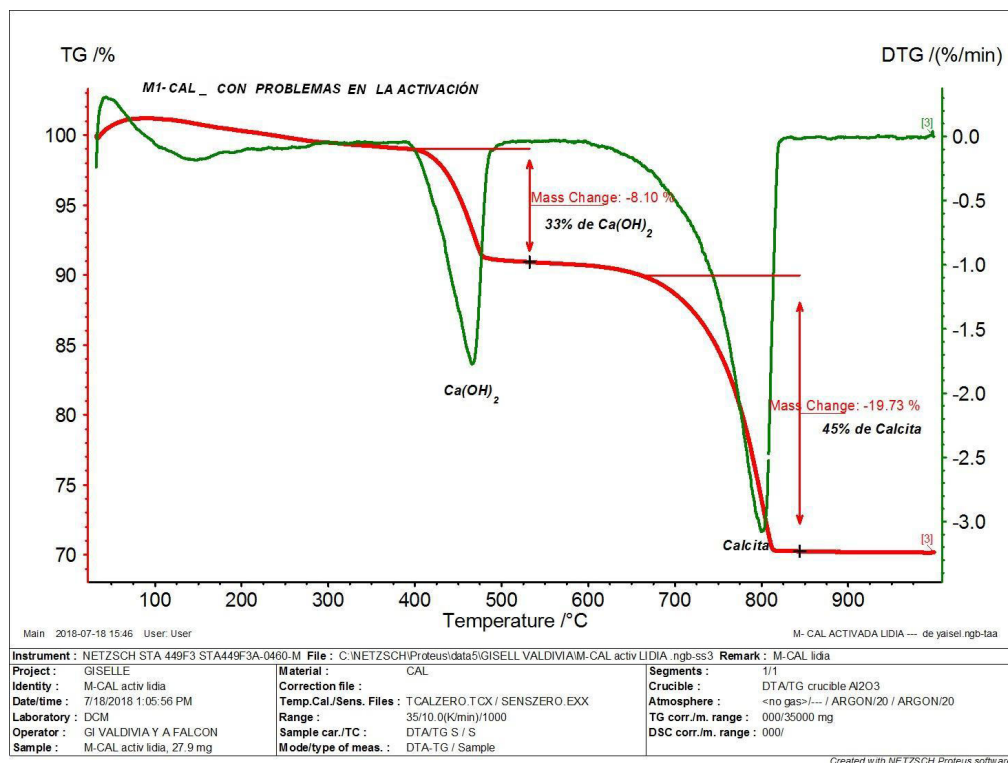


Figura 7. Termograma de una muestra de cal M1, con mala calidad para el control del pH del proceso debido a problemas en su reactivación 33% de cal, al que corresponden 25% de CaO.

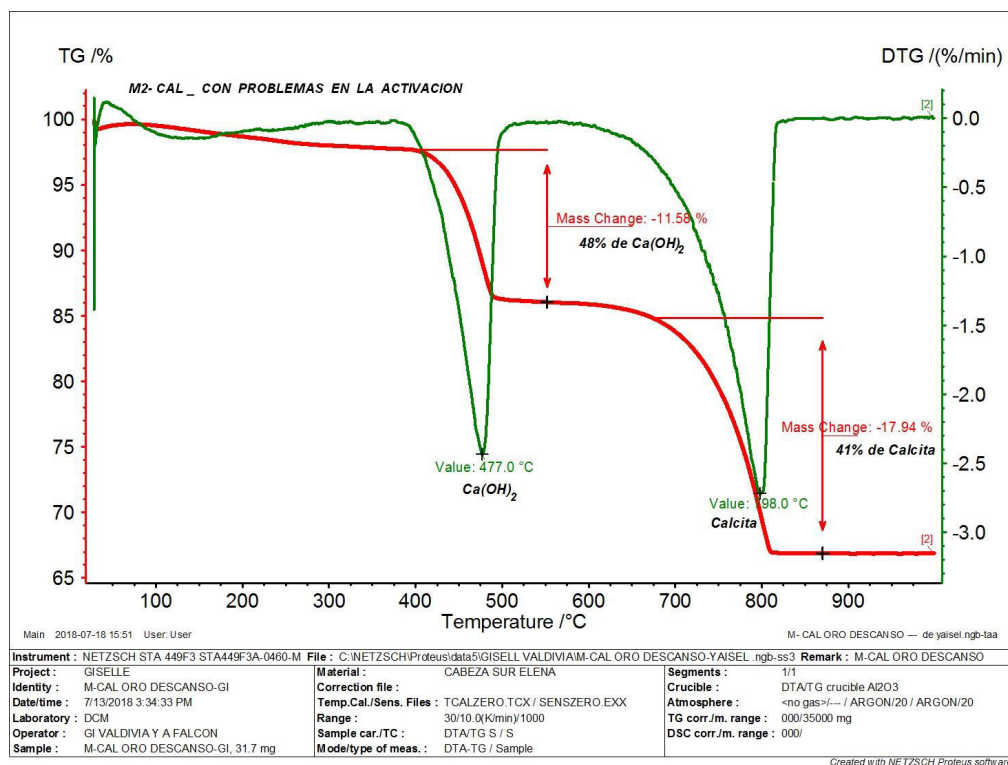


Figura 8. Termograma de una muestra de cal M2, con mala calidad para el control del pH del proceso debido a problemas en su reactivación 48% de cal, al que corresponden 36% de CaO.

Tabla 3. Valores determinados de cada muestra

Muestras	Ca(OH) ₂ %	CaO %	CaCO ₃ %
M- Cal Golden Hill	84	64	12
M- Cal (sin activar)	10	7.5	85
M- Cal Oro Descanso	24	18	66
M- Cal Oro Barita	67	50	6
M1- Cal	33	25	45
M2- Cal	48	36	41

CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta la importancia que tiene controlar el pH de las pilas de lixiviación, en el proceso de recuperación del oro, la plata y metales congénitos como el zinc, plomo y cadmio, se analizaron 6 muestras de Cal activada, mediante la técnica instrumental de Análisis de fases y Análisis Térmico con el objetivo de comprobar el % de CaO asociado a la fase de Hidróxido de Calcio (cal) para así determinar la calidad de la cal para dichos fines, una de las muestras fue analizada por difracción de rayos X para identificar la presencia de impurezas en la muestra, por lo que podemos concluir que:

1. En los 6 termogramas de las muestras analizadas fueron identificadas solo dos fases, hidróxido de calcio y carbonato de calcio.
2. El termograma de la muestra de la [figura 2](#) tiene 64% de CaO, esta es la muestra de mayor contenido de CaO, valor que se toma de referencia para el análisis de todas las muestras estudiadas, por tanto queda que es la muestra de cal de mayor calidad para ser utilizada como controladora de pH en el proceso.
3. A partir del valor (%) de Hidróxido de Calcio fue determinado el valor (%) de CaO, en los termogramas correspondientes a las figuras 3, 5, 7 y 8 obteniendo valores de 7.5%, 18%, 25% y 36% respectivamente, los cuales resultaron estar por debajo de 60% de contenido de CaO para cada una de estas muestras.
4. En el termograma de la muestra de cal procedente de la planta Oro Barita figura 5, tiene 50% de contenido de CaO quedando por debajo de 60% valor establecido como

referencia, pero en la prueba realizada en planta piloto el aumento de cal fue considerable aunque cabe destacar que a escala industrial un consumo mayor.

5. Las muestras estudiadas con contenidos de CaO por debajo de 60% en masa asociada al Hidróxido de Calcio y alto contenido en (%) de Carbonato de Calcio tuvieron problemas en el proceso de activación de la cal o no se realizó previamente, lo que quiere decir que la reactividad de la cal debe evaluarse antes de ser utilizada en el proceso, para así no incurrir en gastos innecesarios o que el exceso de carbonato traiga consigo otras afectaciones al proceso.

BIBLIOGRAFÍA

- Betejtin A. 1970. *Curso de Mineralogía*, Moscú: Editorial MIR.
- Casañas, X & Batista R. 2009. "Capítulo 10". En *Geología de Cuba Para Todos*, La Habana, Cuba: Editorial Científico-Técnica, pp. 118-124.
- Földvári M. 2011. *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*, vol. 213, Budapest: Published by the Geological Institute of Hungary, pp. 671-288-4, 978-963-671-288-4.
- González Arias A. 1985. *Análisis térmico diferencial y otras técnicas termoanalíticas*, La Habana, Cuba: Editorial Científico-Técnica.
- Ivanova V.P, Kazatov V.K & otros. 1974. *Análisis térmico de rocas y minerales*. URSS.
- Klein, Cornelis; Huriburt, Cornelius S. Jr. & Aguilar Peris, José. 2018. *Manual de Mineralogía*. J. D. Dana. (eds), 4ªed., España: Editorial Reverte, 396 p., ISBN:9788429146073. Available: <<https://www.digitaliapublishing.com>>, [Consulted: May 19, 21].
- Nemecz E. 1981. *Clay Minerals*, Budapest: Ed. Akadémiai Kiadó, ISBN: 963 05 19895

- Torres Janneth; de Gutierrez, Ruby M; Castello, Ricardo & Vizcayno, Carmina. 2011. "Análisis comparativo de caolines de diferentes fuentes para la producción de metacaolín". Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales Vol.31(1):35-43, ISSN: 0255-6952 versión impresa.
- Valmaseda Rojo, Lorena.2014. Desarrollo de un ensayo de lixiviación de dependencia de pH con control continuo para evaluar sedimentos contaminados. Tesis para acceder al Título de Ingeniero Técnico Industrial de la Especialidad en Química Industrial: Universidad de Cantabria, 75p., Available: <<https://scholar.google.es>>, [Consulted: August 27, 21].
- Zambrano Arévalo, Alejandra M. 2015. Aproximación conceptual al análisis térmico y sus principales aplicaciones. Trabajo de Grado-Maestría: Universidad nacional de Colombia, Available: <<https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/55271>>, [Consulted: July 19, 21].

Conflicto de Intereses: Los autores de este trabajo declaran que no existe conflicto de intereses.

Contribuciones de los autores: Investigación: Giselle Valdivia García, Lidia R. Calzada González, Miladys Aróstegui Aguirre, Ileana Cabrera Díaz y Abdel Casanova Gómez. **Redacción - primera redacción:** Giselle Valdivia García. **Redacción - revisión y edición:** Giselle Valdivia García, Lidia R. Calzada González, Miladys Aróstegui Aguirre, Ileana Cabrera Díaz y Abdel Casanova Gómez.

Este artículo se encuentra bajo licencia [Creative Commons Reconocimiento-NoComercial 4.0 Internacional \(CC BY-NC 4.0\)](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)