

IAG44-02-2013
CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE MATERIALES DE ORIGEN CALIZO PARA SU USO EN ESTRUCTURAS DE PAVIMENTOS DE COSTA RICA

Gustavo A. Badilla Vargas
Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales de la Universidad de Costa Rica
San José, Costa Rica
gustavo.badilla@ucr.ac.cr

Tania Ávila Esquivel
Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales de la Universidad de Costa Rica
San José, Costa Rica
tania.avilaesquivel@ucr.ac.cr

Jorge Salazar Delgado
Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales de la Universidad de Costa Rica
San José, Costa Rica
jorge.salazardelgado@ucr.ac.cr

Luis Guillermo Loría Salazar
Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales de la Universidad de Costa Rica
San José, Costa Rica
luis.loriasalazar@ucr.ac.cr

Alejandro Navas Carro
Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales de la Universidad de Costa Rica
San José, Costa Rica
alejandro.navas@ucr.ac.cr

Resumen

En general, en Costa Rica existe un desconocimiento sobre los tipos de cal que se producen en las industrias nacionales, y por lo tanto se ignoran las propiedades químicas del producto final. La ubicación geográfica, la génesis y la composición mineralógica de cada una de las formaciones geológicas donde se extraen materiales calizos para la producción de la cal influyen de manera significativa en el desempeño físico-químico de los materiales calizos.

El grado y magnitud de la mejoría como resultado de la adición de cal en las propiedades del suelo, depende de parámetros relacionados propiamente con la cal, tales como: el proceso productivo (horneado, hidratación y molienda), la granulometría (o finura de la cal), la química de la cal (porcentajes de óxidos de calcio y óxidos de magnesio), entre otros. Así pues, se hace necesario estudiar el proceso productivo de la cal con la finalidad de evaluar si existe la necesidad de la aplicación de posibles cambios en la producción.

Esta investigación presenta los resultados de los análisis de las propiedades físico-químicas de materiales de origen calizo con el uso de ensayos de análisis termogravimétricos (TGA), para

evaluar la influencia del proceso de producción de cal con la finalidad de optimizarlo y proveer una alternativa económica y rentable para la estabilización de materiales granulares y suelos.

Resumo

Em geral, na Costa Rica existe uma falta de conhecimento sobre os tipos de cal que são produzidos nas indústrias nacionais e, portanto, as propriedades químicas do produto final são ignoradas. A localização geográfica, a gênese e a composição mineralógica de cada uma das formações geológicas onde os materiais calcários são extraídos para a produção da cal influenciam significativamente o desempenho físico-químico dos materiais calcários.

O grau e a magnitude da melhora como resultado da adição da cal nas propriedades do solo depende de parâmetros relacionados propriamente com a cal, tais como: o processo produtivo (cozido, hidratação e trituração), a granulção (o finura da cal), a química da cal (percentagem dos óxidos de cálcio e óxidos de magnésio), entre outros. Assim, é necessário estudar o processo produtivo da cal com a finalidade de avaliar se existe a necessidade da aplicação de possíveis mudanças na produção.

Esta pesquisa apresenta os resultados das análises das propriedades físico-químicas de materiais de origem calcário com o uso de ensaios da análise termogravimétrica (TGA) para avaliar a influência do processo de produção da cal com a finalidade de otimizá-lo e fornecer uma alternativa econômica e rentável para a estabilização de materiais granulares e solos.

INTRODUCCION

La cal es un aditivo que puede agregarse a suelos con altos límites de plasticidad y contenidos de humedad natural relativamente altos, que permite modificar las propiedades físico-químicas del suelo para transformarlo en un material duradero y resistente. Esto sin duda, convierte la cal en una alternativa que ofrece beneficios económicos y ecológicos para la conservación de las vías de lastre del país.

El grado y magnitud de la mejoría como resultado de la adición de cal en las propiedades del suelo, depende de parámetros relacionados propiamente con la cal, tales como: el proceso productivo (horneado, hidratación y molienda), la granulometría (o finura de la cal), la química de la cal (porcentaje de óxido de calcio y óxido de magnesio), entre otros factores.

De esta forma, se hace necesario estudiar por parte de las empresas del sector, el proceso productivo de la cal con la finalidad de evaluar la calidad de sus materias primas como las condiciones de procesamiento térmico al que estén sujetas éstas y valorar así la necesidad de la aplicación de posibles cambios en la producción, que sean rentables y maximicen la aplicación de la misma para la estabilización de materiales granulares y suelos.

OBJETIVOS

Objetivo General

Analizar las propiedades físico-químicas de materiales de origen calizo (ubicación geográfica, la génesis y la composición mineralógica) y su influencia en el proceso de producción de cal para su aplicación como agente estabilizador de materiales granulares y suelos.

Objetivos Específicos

- Ubicar las principales fuentes utilizadas para la extracción de materiales de origen calizo utilizados para la producción de cal que pueden ser utilizados para la estabilización de materiales granulares y suelos.
- Analizar el proceso productivo en las caleras nacionales y su influencia en las propiedades de la cal.
- Identificar las variables que afectan las propiedades físicas y químicas de la cal nacional por su origen geológico.

MARCO TEÓRICO

En Costa Rica se reconocen las siguientes formaciones geológicas caracterizadas con alto contenido de materiales calizos: la Formación Barra Honda (Valle del Tempisque), Formación San Miguel (Sur del Valle Central), Formación Las Ánimas (Turrialba), Formación El Viejo (Península de Santa Elena), Formación Brito (Cordillera Costeña) y Depósitos Recientes o Travertinos (En Costa Rica se conocen tres depósitos de travertino: el de Navarro, al sureste de Cartago, el de La Palmera, al noreste de Ciudad Quesada, y el de Nagatac, cerca de San Ramón). La Figura 1 indica las ubicaciones geográficas de dichas formaciones.

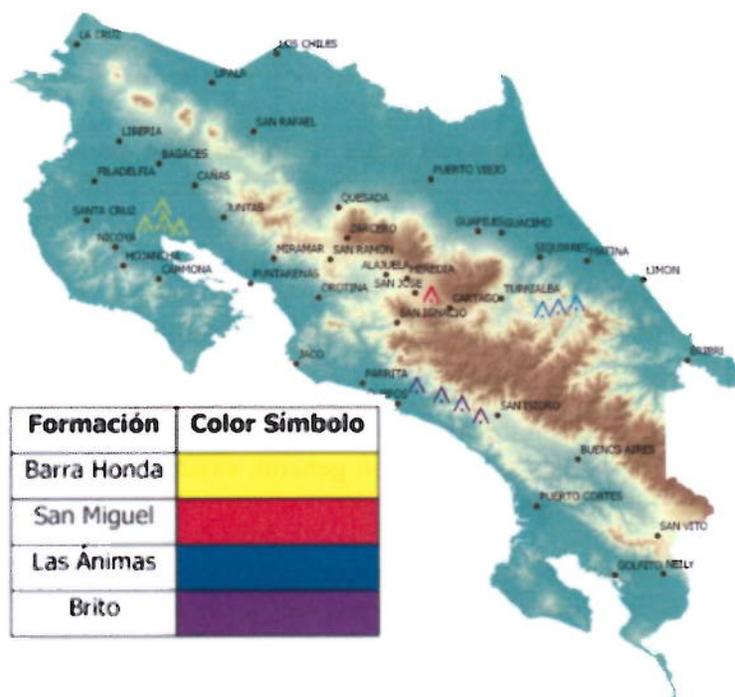


Figura 1: Mapa de ubicación de depósitos de piedra caliza
Fuente: Ávila, 2010

Las calizas son rocas sedimentarias compuestas en su mayoría del mineral conocido como calcita CaCO_3 . Calentando la caliza en condiciones controladas, se obtiene lo que se denomina como cal. El término cal tiene un significado muy amplio e incluye cal viva, la cal hidratada y la cal hidráulica. Generalmente, la cal se obtiene al incinerar la rocas a una temperatura entre los 900 y

1.200°C (por debajo de la temperatura de descomposición del óxido de calcio) durante varios días, dependiendo del tipo de piedra caliza, en un horno rotatorio o tradicional (Ávila, 2010). Durante este proceso se desprende dióxido de carbono y quedan los óxidos de calcio y magnesio, conocidos con el nombre de cal viva. Las reacciones químicas en la cocción de la cal se puede representar como:



donde,

$CaCO_3$ es Carbonato de Calcio proveniente de una Piedra Caliza,
 $\Delta H > 0$ significa que es una reacción endotérmica (se requiere mucho calor),
 CaO es el Óxido de Calcio (también conocido como “Cal Viva”),
 CO_2 es el Dióxido de Carbono el cual se pierde en forma de gas.

Este material reacciona con el agua, en proceso químico exotérmico en el cual se genera una gran cantidad de calor; este proceso es llamado apagado o hidratación de la cal.

Tanto la cal viva como la cal hidratada son bastante estables, aunque no tanto como la caliza. La cal viva es completamente estable a cualquier temperatura, es vulnerable únicamente al agua, incluso la humedad del aire produce un efecto desestabilizante. Reacciona químicamente con ácidos, otros compuestos oxidantes y elementos químicos para formar diferentes compuestos de calcio y magnesio.

Es muy difícil encontrar en la naturaleza calces químicamente puras. Normalmente están acompañadas de otros materiales como el carbonato de magnesio, arcilla, hierro, azufre, álcalis, etc. Esto da origen a una clasificación según el estado de pureza de la misma, y la proporción de los materiales que la conforman. Generalmente la cal es de color blanco en diferentes grados de intensidad, dependiendo de su pureza química. Los tipos más puros de cal son de color blanco; los menos puros o mal calcinados pueden tener leves trazas de color gris o un matiz amarillento.

La reacción de calcinación, a pesar de su aparente simpleza, ha sido ampliamente estudiada por varios investigadores ya que su comportamiento está regido por una infinidad de variables que influyen directamente en el producto obtenido. En general, existen tres factores esenciales en la cinética de la descomposición de la caliza:

- a) La piedra debe ser calentada hasta la temperatura de disociación de los carbonatos.
- b) Esta temperatura mínima debe tener cierto período de duración.
- c) El gas de dióxido de carbono (CO_2) que se desprende debe ser removido.

El control de estas variables debe realizarse mediante métodos analíticos con el fin de establecer parámetros tanto para los materiales a calcinar como para los instrumentos y condiciones del proceso. El análisis térmico abarca a los grupos de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado. En la Tabla 1 se presentan las principales técnicas de análisis térmicos y sus aplicaciones principales.

Tabla 1: Técnicas de análisis térmicos
Fuente: Ochaeta, 2004

Técnica	Variable de respuesta	Aplicaciones típicas
Calorimetría de Barrido Diferencial (<i>Differential scanning calorimetry</i>) DSC	Flujo de calor, temperatura de transición y reacción	Cinética de reacción, análisis de pureza, transiciones térmicas de materiales.
Análisis Térmico Diferencial (<i>Differential thermal analysis</i>) DTA	Temperaturas de transición y de reacción	Diagramas de fase, estabilidad térmica
Análisis termogravimétrico (<i>Thermogravimetric analysis</i>) TGA	Cambio de masa bajo condiciones térmicas controladas	Estabilidad térmica, análisis de composición, pureza
Análisis Termomecánico (<i>Thermomechanical analysis</i>) TMA	Cambios de dimensión y viscosidad	Temperaturas de ablandamiento, coeficientes de expansión
Análisis Mecánico-Dinámico (<i>Dynamic mechanical analysis</i>) DMA	Módulos, hidratación y comportamiento viscoelástico	Resistencia al impacto, estabilidad mecánica
Análisis de Producción de Gases (<i>Evolved gas analysis</i>) EGA	Cantidad de gases producidos de una reacción con calor inducido	Análisis de componentes orgánicos volátiles

Poco a poco, las técnicas de análisis térmico y de calorimetría se están haciendo imprescindibles en amplios sectores industriales. Su uso permite conocer el comportamiento térmico de la materia sea cual sea su composición. Asimismo, ofrece la posibilidad de trabajar con muestras de unos pocos miligramos y un tiempo de análisis de unas pocas horas, hasta simular el proceso industrial.

Para determinar las propiedades de los materiales calizos se puede utilizar los análisis termogravimétricos, en los cuales se analiza el comportamiento de una propiedad física del reactivo –generalmente la masa o peso– durante un período de calentamiento controlado. La información que se puede obtener a partir de los resultados de este estudio, es aplicable tanto al control de la calidad de la cal obtenida como a la investigación del efecto en el avance de la reacción de cierto compuesto, o impureza contenida en la caliza.

En un análisis termogravimétricos, se registra en forma continua la masa de una muestra a medida que se aumenta su temperatura en forma lineal desde la temperatura ambiente hasta valores tan altos como 1200 °C. Una gráfica de la masa en función de la temperatura (un termograma o curva de descomposición térmica) proporciona información tanto cuantitativa como cualitativa.

Una explicación simple de la evaluación de una muestra por medio del TGA se describe a continuación: se coloca una muestra en un recipiente previamente tarado, el cual está conectado por medio de un dispositivo, a una microbalanza; el contenedor de la muestra se coloca en un horno capaz de alcanzar temperaturas altas. El dispositivo mide el peso inicial de la muestra a temperatura ambiente y luego continúa monitoreando cambios en el peso de la muestra (ya sean pérdidas o ganancias), mientras se le aplica calor. Las pruebas de TGA se pueden correr en un rango determinado de temperaturas o isotérmicamente. El perfil típico de pérdida de temperatura es analizado tanto para la cantidad como para el porcentaje de pérdida de peso a cualquier temperatura dada. Asimismo se puede determinar el porcentaje de material residual que no

reaccionó a una temperatura final y las temperaturas de degradación de una muestra (Ochaeta, 2004)

MATERIALES Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS

Para la presente investigación se tomaron dos rocas calizas procedentes de dos puntos diferentes del país. La primera muestra identificada como **1212-12** es una muestra proveniente de la Formación Barra Honda (Valle del Tempisque), la cual corresponde a cerros aislados formados por calizas con un espesor de unos 300 m, en general se trata de una caliza de color blanco amarillento, con una pureza promedio de 98.9 % de Carbonato de Calcio (Ávila, 2010). La segunda muestra identificada como **1488-12** proviene de la Formación San Miguel (Sur del Valle Central), las cuales son afloraciones de materiales calizos con espesores variables entre los 15 m a 190 m, la cual es una caliza impura, con colores que varían desde gris oscuro azulado hasta amarillo, con un contenido entre 70 % a 85 % de Carbonato de Calcio (Ávila, 2010).

Para cada una de las piedras se picó la misma con ayuda de un cincel y mazo para retirar una parte de la caliza, la cual posteriormente se quiebra aún más para obtener pedazos más pequeños los cuales fueron colocados en cápsulas de porcelana.

Inicialmente, una parte de esta muestra fue pulverizada y ensayada en un ensayo de termogravimetría con un equipo TGA Q5000 manufacturado por TA Instrument, el objetivo del ensayo fue determinar el contenido total de residuos y la temperatura teórica de trabajo que debería ser adecuada para la calcinación de las rocas calizas.

Los resultados obtenidos del ensayo para las muestras 1212-12 y 1488-12 se muestran en la Figura 2. En el caso de las muestras 1212-12 y 1488-12 se observa que el inicio de la "descomposición térmica" para ambas rocas calizas se produce alrededor de los 650 °C y finaliza alrededor de los 850 °C. La pérdida de peso que sufren las calizas se interpreta como la descomposición de los carbonatos para dar lugar a los óxidos respectivos. En la primera declinación (650 °C) empieza la descomposición y el carbonato libera la mayor parte de dióxido de carbono; la segunda declinación (850 °C) se interpreta como la finalización de la calcinación en la cual existe un reacomodo de la estructura cristalina para formar el cristal cúbico del óxido y eliminar el resto de CO₂ que no logró escapar en la primera etapa. En esta misma figura se puede ver que en el caso de la muestra 1488-12 se observa un escalón en la descomposición alrededor de 350 °C, cuya forma sugiere la descomposición de un material o compuesto muy puro que se "descompuso" de manera casi inmediata a esta temperatura.

Con base en estos resultados se determinó que una temperatura de 850 °C, correspondería a la temperatura de calcinación adecuada de las rocas calizas analizadas. Así pues se colocaron algunos pedazos de las mismas en cápsulas de porcelana y se calcinaron por alrededor de 72 horas a esta temperatura en una mufla con temperatura controlada. Para determinar la efectividad del proceso de calcinación se realizaron mediciones de TGA cada 8 horas hasta obtener un valor mínimo y constante de CO₂. Posteriormente, se tomó una parte de la muestra para realizar ensayos de TGA. En la Figura 3 se muestran algunos de los resultados termogravimétricos realizados en la muestra 1212-12, en la cual la muestra fue sometida a una temperatura de calcinación de 850 °C, y se realizaron ensayos de TGA para la muestra después estar sometida

durante 16 horas a esta temperatura, luego de estar durante 32 horas y finalmente hasta completar las 72 horas.

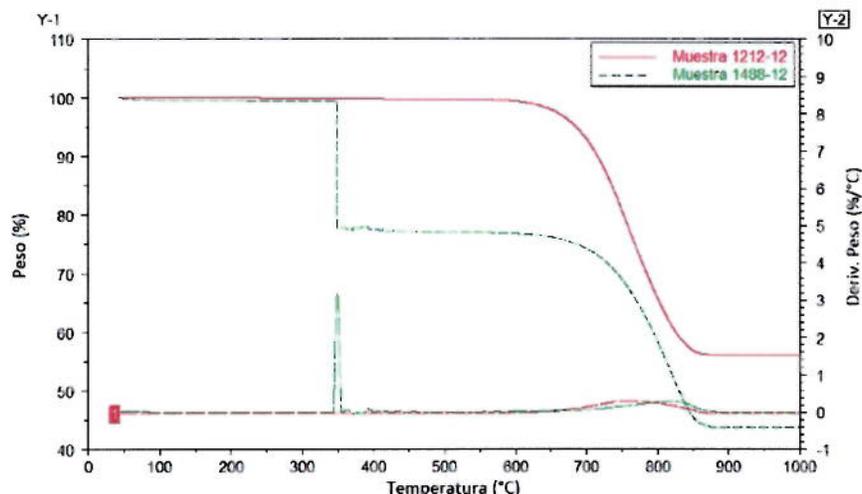


Figura 2: Análisis termogravimétrico para muestras de rocas calizas ensayadas hasta 1000 °C.

Se puede notar de la Figura 3, que conforme se aumenta el tiempo de calcinación se va obteniendo un comportamiento más constante de los resultados de descomposición térmica de la piedra caliza lo que indicaría que a mayor tiempo de calcinación se va obteniendo la máxima "transformación" del material.

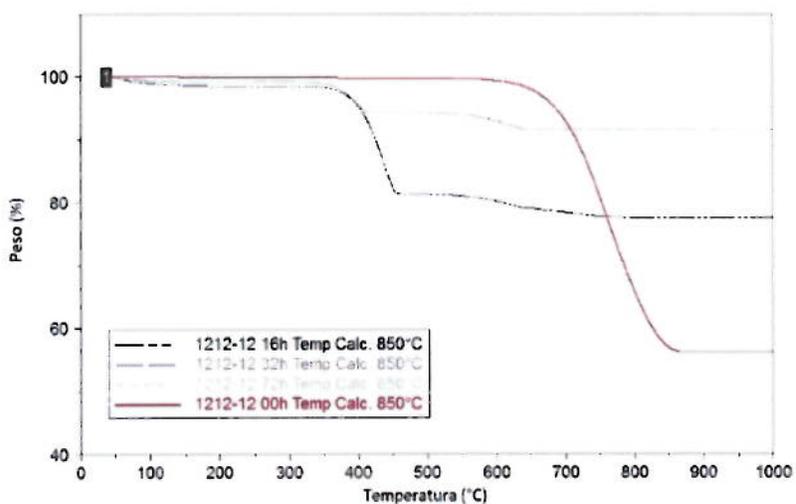


Figura 3: Análisis termogravimétrico para muestras de rocas calizas

Por su parte, con la finalidad de evidenciar que tiene la temperatura de calcinación de las rocas calizas, se colocaron algunos pedazos en capsulas de porcelana y se calcinaron por alrededor de 72 horas a una temperatura de 650 °C en la misma mufla. Se decidió entonces, tomar muestras de cal viva obtenidas del proceso de calcinación durante 72 horas a las temperaturas de 850 °C y 640 °C, para hidratarlas o "apagarlas" con agua para obtener los hidróxidos de calcio y magnesio,

los cuales son los principales componentes que interactúan con las partículas finas de los materiales granulares y suelos.

En el caso de las muestras de piedra caliza de los especímenes 1212-12 y 1488-12 se decidió llevar a cabo la hidratación al sumergirlas en un recipiente con agua. La proporción agua/cal utilizada se mantuvo constante en una proporción de 4:1 (Agua:Cal Viva). Lo anterior con la finalidad de tomar en consideración los resultados obtenidos por Rosell et al (2010), en cuyo estudio se determinó que dependiendo del proceso de "apagado" de la cal, es posible obtener diferencias en la distribución del tamaño de partícula, así como en los productos de hidratación que se forman. En los procesos apagados realizados en laboratorio a partir de las muestras 1212-12 y 1488-12 (ver Figura 4), se observó que existe un aumento repentino de la temperatura (con un valor que supera los 95 °C en el caso de la muestra 1212-12) en el momento en que la muestra de cal viva entra en contacto con el agua - esto debido al proceso exotérmico esperado de la hidratación- particularmente cuando la piedra caliza fue calcinada por un periodo de 72 horas a una temperatura de 850 °C, no así en las muestras calcinadas a 650 °C, cuyas temperaturas durante la hidratación superaron ligeramente los 30 °C.

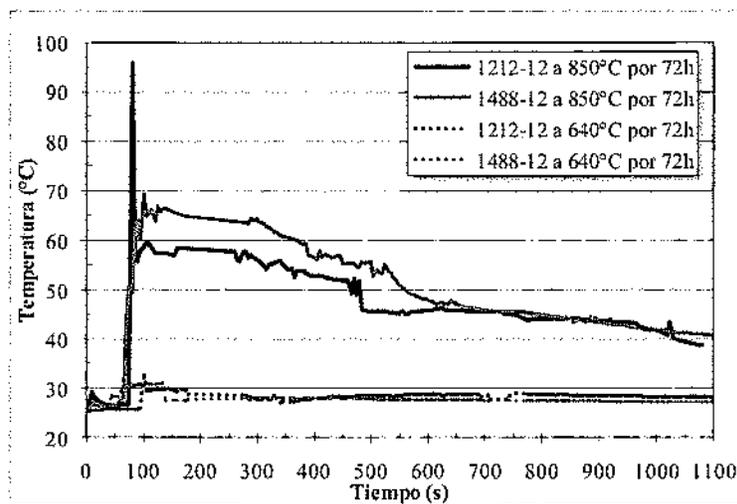


Figura 4: Evolución de la temperatura durante el apagado o hidratación de la cal viva

Finalmente se realizaron ensayos termogravimétricos para las muestras de cal hidratada, los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5. Como se puede notar en la figura, se presenta un primer escalón alrededor de los 100 °C que corresponde al agua contenida en las muestras de cal después del proceso de hidratación, posteriormente se observa un segundo escalón alrededor de los 400 °C que correspondería a la "descomposición térmica" de los hidróxidos de magnesio e hidróxidos de calcio presentes en las rocas calizas. Por otro lado, en esta misma figura, se observa que en el caso de las muestras de cal hidratada obtenidas de la calcinación a una temperatura de 640 °C se nota que se presenta otro escalón entre los 700-850 °C, escalón que no se presenta cuando la temperatura de calcinación de las rocas calizas fue de 850 °C; lo cual podría corresponder al hecho de que una parte de las rocas calizas presentó un proceso de calcinación deficiente que no permitió obtener el máximo provecho de la materia prima presente en las rocas.

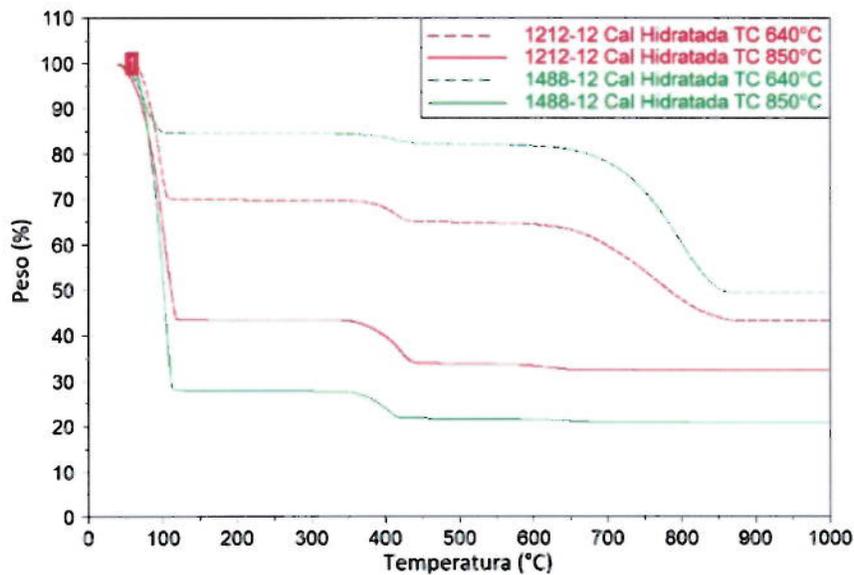


Figura 5: Análisis termogravimétrico para muestras de cal hidratada para rocas calizas calcinadas a diferentes temperaturas

CONCLUSIONES

Las caleras nacionales aunque pocas, se encuentran distribuidas en todo el país, lo que podría ser beneficioso para el traslado de la cal a zonas rurales, si estas caleras adoptaran un control de calidad eficiente que garantice la calidad de la misma se podría lograr el cumplimiento de la normativa nacional.

Al comparar los resultados obtenidos en los termogramas realizados en las rocas calizas analizadas, se tiene que los resultados obtenidos referentes a la temperatura de calcinación son consistentes a los resultados reportados por Ochaeta, 2004. En el cual se tiene que la temperatura óptima de calcinación es de 850 °C, sin embargo se observó que la reacción comienza a partir de los 600 °C.

Con base en los resultados obtenidos y presentados en la Figura 5, se puede observar que las deficiencias en el control de calidad del proceso de Horneado o Calcinación de las rocas calizas puede producir las variaciones en las estructuras químicas formadas durante el proceso de descomposición térmica, lo cual tendrá implicaciones directas en la calidad del producto final. Lo anterior, se hace más evidente en las temperaturas alcanzadas durante la hidratación donde se observó que las piedras calizas sometidas a la temperatura óptima de calcinación produjeron una reacción exotérmica mucho mayor que aquellas piedras calizas sometidas a la temperatura de 640°C.

La cal es una alternativa que ofrece tanto beneficios ecológicos, como económicos para la conservación de las vías de lastre del país, en especial para las zonas con altos contenidos de humedad natural, creando un material duradero y resistente. Sin duda alguna, con la aplicación de los cambios necesarios en la producción de las caleras nacionales, la cal debería ser considerada como una alternativa rentable para la aplicación en las vías nacionales.

RECOMENDACIONES

Es necesario implementar un método de control de la calidad en el proceso de hidratado y horneado en las caleras, ya que, de este depende el resultado químico final de la cal producida.

Utilizar un testigo de carbonato de calcio (CaCO_3) químicamente puro para determinar experimentalmente el efecto de las impurezas presentes en las calizas durante la reacción de calcinación.

Evaluar el efecto que tiene la aplicación de temperaturas de calcinación dentro del rango de los 650 - 840 °C con la finalidad de analizar la sensibilidad del producto terminado en función de variaciones pequeñas en la temperatura de calcinación.

Realizar un estudio termogravimétrico para determinar el grado y velocidad de hidratación de la caliza en función de la densidad o porosidad de la misma y de la temperatura de calcinación.

Es necesario ampliar el estudio a rocas calizas provenientes de otras fuentes del país con la finalidad de continuar analizando el efecto que tiene el origen geológico de la cal sobre las propiedades físicas y químicas.

REFERENCIAS

- Ávila, T. (2010). *Evaluación de las propiedades de la cal como material estabilizante de suelos plásticos para carreteras y su efecto en las características del material a estabilizar*. Trabajo final de graduación para obtener el grado de Licenciatura en Ingeniería Civil. Escuela de Ingeniería Civil, Universidad de Costa Rica. San José, Costa Rica.
- Ochaeta, K. (2004). *Análisis de las curvas termogravimétricas (640 mm Hg) para el estudio de la calcinación de tres calizas con diferente contenido de magnesio en función de la densidad utilizando el método ASTM C188-95*. Trabajo final de graduación. Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos. Guatemala
- Rosales, E. (1988). *La Industria de la Cal en Costa Rica*. Gestión Empresarial, 20,28-33. Departamento de Ingeniería en Construcción, Instituto Tecnológico de Costa Rica (ITCR). Cartago, Costa Rica.
- Rosales, E. (1994). *Proyecto Hornos de Cal, Fase II, Informe Final*. Costa Rica. Departamento de Ingeniería en Construcción, Instituto Tecnológico de Costa Rica (ITCR). Cartago, Costa Rica.
- Rosell, J., Haurie, L., Bosh, M., Rattazzi, A., Cantalapiedra, I. (2010). *Existen diferencias en las cales apagadas por distintos métodos tradicionales?: La experiencia de Zone (BS)*. Grupo Interdisciplinar de Ciencia y Tecnología en Edificación (GICITED). Universitat Politècnica de Catalunya. Arkos 22, 34-39.