

**ESTUDIO DE LAS CARACTERÍSTICAS DE ROCAS CALCÁREAS TÍPICAS
UTILIZADAS PARA LA PRODUCCIÓN DE CALES EN EL MUNICIPIO DE VIJES**

**CRISTIAN FABIAN ZEMANATE LÓPEZ
FRANCISCO JAVIER ZAPATA MARTINEZ**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA DE MATERIALES
GRUPO DE INVESTIGACIÓN MATERIALES COMPUESTOS
SANTIAGO DE CALI
2015**

**ESTUDIO DE LAS CARACTERÍSTICAS DE ROCAS CALCÁREAS TÍPICAS
UTILIZADAS PARA LA PRODUCCIÓN DE CALES EN EL MUNICIPIO DE VIJES**

**CRISTIAN FABIAN ZEMANATE LÓPEZ
FRANCISCO JAVIER ZAPATA MARTINEZ**

Trabajo de grado para optar por el título de Ingeniero de Materiales

**Director:
Ing. SILVIO DELVASTO ARJONA, MSc., Ph.D.**

**Codirector:
Ing. JESET DAVID PEREA**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA DE MATERIALES
GRUPO DE INVESTIGACIÓN MATERIALES COMPUESTOS
SANTIAGO DE CALI
2015**

Nota de aceptación

Firma del director

Firma del evaluador

Firma del evaluador

AGRADECIMIENTOS

Primero queremos agradecerle a Dios por permitirnos culminar esta etapa de nuestras vidas y darnos la oportunidad de avanzar en nuestro camino profesional; segundo queremos hacerle un reconocimiento especial a las personas las cuales aportaron al proyecto y permitieron la realización de este.

A nuestro director de trabajo de grado el profesor Silvio Delvasto Arjona, el director del proyecto el profesor Ricardo Hincapié Aristizábal y al codirector del Trabajo de Grado, el ingeniero Jeset Perea, por brindarnos la oportunidad de trabajar con ellos, darnos su apoyo, consejos y aportar todo su conocimiento y experiencia en pro del proyecto.

A nuestras familias, especialmente nuestros padres por ser el pilar fundamental en todo lo que somos, en toda nuestra educación, tanto académica, como de la vida y por su incondicional apoyo a través del tiempo para la culminación de nuestra carrera profesional.

Al Grupo de Investigación Materiales Compuestos (GMC) y a los profesionales Carolina Perea, Constanza Gutiérrez, July Manquillo e Irvin Castro por su colaboración en los análisis de laboratorio y asesorías en detalles puntuales del proyecto. A la planta de profesores de la Escuela de Ingeniería de Materiales por formarnos y orientarnos como profesionales.

A todos nuestros amigos y compañeros por brindarnos ese valor tan grande de la amistad, compartir momentos inolvidables, consejos, reflexiones; especialmente a Estiven Acosta, Viviana Ruiz, Duvan Trochez, Santiago Otero, María Clara Ortiz, Ana Sánchez, Robinson López, Katherine Oviedo, Carlos Sierra, Paola Giraldo, Carlos Espinal, Jhonatan Tovar, Sebastián Giraldo Luis Guzmán, Jhon Ocampo, Sebastián Collazos y los integrantes de los códigos 2009, 2010, 2011 y 2012 más allegados.

Y a todos los cuales contribuyeron a nuestra formación profesional y culminación del proyecto, Muchas Gracias.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
1. INTRODUCCIÓN.....	9
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	10
3. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA.....	10
4. OBJETIVOS.....	10
4.1. Objetivo general	10
4.2. Objetivos específicos	10
5. ANTECEDENTES	11
6. GENERALIDADES.....	14
6.1. Localización geográfica.....	14
6.2. Descripción geológica de los yacimientos	16
6.2.1. Sector mina Las Guacas	17
6.2.2. Sector mina Monserrate	18
6.2.3. Sector mina Portachuelo	18
6.2.4. Sector mina Manga-Vieja.....	19
6.3. Columna estratigráfica generalizada.....	19
7. MARCO TEORICO.....	20
7.1. Rocas y sus tipos	20
7.2. Rocas sedimentarias.....	21
7.3. Caliza	23
7.3.1. Clasificación	24
7.3.2. Composición química	26
7.3.3. Minerales presentes	27
7.3.4. Propiedades	28
7.3.5. Usos y aplicaciones.....	30
8. METODOLOGIA.....	31
8.1. Consulta bibliográfica.....	31
8.2. Selección y transporte de material.....	31
8.3. Adecuación de los especímenes	32

8.3.1.	Adecuación de los especímenes sometidos a caracterización física	32
8.3.2.	Adecuación de los especímenes sometidos a caracterización mecánica....	32
8.3.3.	Adecuación de los especímenes sometidos a caracterización química y térmica	34
8.3.4.	Adecuación de especímenes para caracterización mineralógica	35
8.4.	Evaluación de propiedades, características petrográficas y mineralógicas	35
8.4.1.	Ensayos físicos.....	35
8.4.2.	Ensayos mecánicos.....	37
8.4.3.	Análisis químico y térmico	37
8.4.4.	Análisis mineralógico y morfológico	38
9.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
9.1.	Propiedades físicas.....	38
9.1.1.	Densidad, porosidad y absorción de agua	38
9.1.2.	Absorción capilar	40
9.2.	Propiedades mecánicas	42
9.3.	Composición química y análisis térmico.....	45
9.4.	Mineralogía y morfología	49
9.5.	Relación entre las propiedades y el proceso de calcinación.....	57
10.	CONCLUSIONES.....	63
11.	RECOMENDACIONES.....	64
12.	REFERENCIAS	65
13.	ANEXOS	70

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Ensayos y normas técnicas para la evaluación de las propiedades físicas de calizas	35
Tabla 2. Ensayos y normas técnicas para la caracterización mecánica de calizas.	37
Tabla 3. Propiedades físicas de las rocas calizas de Vijes	38
Tabla 4. Coeficientes de saturación y resistencia a la penetración de agua de las calizas de Vijes.....	41
Tabla 5. Propiedades mecánicas de las rocas calizas de Vijes.....	42
Tabla 6. Composición química de las rocas calizas	46
Tabla A1. Resultados de las propiedades físicas por espécimen.....	70
Tabla A2. Resultados de las propiedades mecánicas por espécimen.....	72

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Mapa de localización geográfica del municipio de Vijes-Valle del Cauca ...	15
Figura 2. Mapa esquemático de la ubicación de las minas en referencia al Municipio de Vijes.....	16
Figura 3. Yacimiento Las Guacas	17
Figura 4. Yacimiento Monserrate	18
Figura 5. Yacimiento Portachuelo	18
Figura 6. Yacimiento Manga-Vieja	19
Figura 7. Columna estratigráfica de los depósitos de Caliza del municipio de Vijes ..	20
Figura 8. Formación de las rocas	20
Figura 9. Diagrama esquemático de la secuencia roca primaria.....	21
Figura 10. Clasificación textural propuesta por Folk.	25
Figura 11. Clasificación textural de rocas carbonáticas propuestas por Dunham.....	26
Figura 12. Porosidad de los materiales.....	30
Figura 13. Probetas para caracterización física	32
Figura 14. Adecuación de especímenes para caracterización mecánica.	33
Figura 15. Caliza de diferentes calidades después de un proceso de conminución. .	34
Figura 16. Porosidad abierta caliza AR.....	39
Figura 17. Curvas de succión capilar	40
Figura 18. Micrografía (5X) de sección pulida de la roca AR revelando fisuras en su estructura.	41
Figura 19. Diagrama esquemático de resistencia a compresión y flexión de calizas .	42
Figura 20. Especímenes fracturados sometidos a esfuerzos de compresión uniaxial.	44
Figura 21. Diagrama para la conversión de varias escalas de dureza.	45
Figura 22. Grafica comparativa de los termogramas TGA de las calizas de Vijes.	47
Figura 23. Curvas DTG de rocas calizas de Vijes.....	48
Figura 24. Curvas DTA de las calizas de Vijes	49
Figura 25. Espectros de DRX de las calizas de Vijes	50
Figura 26. Micrografía MEB a X5000 y análisis EDS para la caliza AR	51

Figura 27. Análisis EDS por micrografía MEB a X200 para una roca AR de sección pulida.	52
Figura 28. Análisis EDS por micrografía MEB a X200 para una roca AZ.	53
Figura 29. Micrografía MEB de la zona recristalizada en roca tipo MB	54
Figura 30. Micrografías MEB por el modo electrones retrodispersados	55
Figura 31. Fotografía a simple vista de las calizas AR y AZ.	56
Figura 32. Sedimentos clásticos cementados en matriz calcítica a 5X(Roca MB)	56
Figura 33. Imágenes de la madurez textural de las calizas de Vijos.	57
Figura 34. Calidades en la caliza después del proceso de calcinación.....	58
Figura 35. Cúpula del horno vertical tipo colmena para la producción de cal	59
Figura 36. Tamaño y disposición común de la caliza empleado para producción de cal en un horno tipo colmena	60
Figura 37. Comparación de calizas calcinadas por un horno vertical.....	61
Figura 38. Calcinación de diferentes tamaños de partículas.....	61

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, una de las rocas sedimentarias con gran valor económico es la piedra caliza, debido a su versatilidad de ser usada en muchas industrias ya sea directamente en su forma pura, o indirectamente como un derivado del mismo, tal como la cal. Es una roca carbonatada formada mayoritariamente por minerales cálcicos que comúnmente es usada para la producción del cemento; al igual que el papel, la obtención de acero, productos farmacéuticos y de la construcción.

La explotación de este tipo de material es uno de los procesos más antiguos conocido por el hombre, data de civilizaciones ancestrales como Grecia, Roma y Egipto. Debido a su alta demanda a nivel industrial, la búsqueda de materias primas calcáreas con las mejores características y óptimo comportamiento en el procesamiento, ha sido siempre un área de gran interés para el sector industrial. Para ello, es importante el conocimiento de las características de todo material, ya que de esta forma se pueden definir parámetros específicos para los procesos en cuestión que permitan la optimización del uso de equipos y tecnologías; tal como evaluar si los materiales pueden ser transformados de manera consistente en un producto, con las propiedades requeridas y tolerancias dimensionales correctas; al igual que observar si el producto o su fabricación puede causar problemas ecológicos y finalmente, si puede convertirse de manera económica en un componente o producto útil (William & Callister 1995)

En este trabajo de grado se caracterizaron las rocas calcáreas típicas para la producción de cales del municipio de Vives, extraídas de las minas Las Guacas, Monserrate, Portachuelo y la de Manga-vieja perteneciente al corregimiento de San Marcos (Yumbo-Valle del Cauca). A este material calizo, se le determinaron las propiedades mecánicas como resistencia a la compresión, resistencia a la flexión y dureza. Además algunas propiedades físicas como absorción, densidad, porosidad y capilaridad. Asimismo como propiedades químicas, térmicas y mineralógicas mediante técnicas de caracterización avanzadas como fluorescencia de rayos X (FRX), termogravimetría (TGA), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB), respectivamente. Lo anterior con el fin de establecer su calidad, clasificación y parametrización del procesamiento de esta materia prima.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las reservas en piedra caliza y el crecimiento de sectores como el agro, la minería y la construcción impulsan nuevas inversiones en el negocio de producción de impalpables. En Colombia el consumo de cal está entre 300.000 y 500.000 toneladas anuales (Franco 2012), lo que refleja desde el punto de vista socioeconómico una gran rentabilidad; sin embargo en algunas regiones donde abunda esta materia prima no existe una política clara en la extracción de calizas y derivados de la cal, sumándose a esto la problemática ambiental generada por una explotación inadecuada de este material.

Actualmente en la zona de Vijes, se siguen utilizando tecnologías antiguas o rudimentarias para llevar a cabo la transformación de la materia prima en sus derivados, esto quiere decir, que no se utilizan operaciones tecnificadas para este proceso que puede categorizarse como artesanal. Para modificar este tipo de tecnología rudimentaria, se deben evaluar distintos parámetros inherentes al proceso los cuales están ligados a las propiedades de la materia prima. Con el estudio de estas propiedades se espera optimizar y mejorar la producción de cal, con el fin de obtener un producto de gran calidad y estandarizar las variables que intervienen en el procesamiento del material.

3. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

¿Será posible que las tecnologías y variables del procesamiento sean acordes con las características de las rocas calcáreas (materia prima) típicas de Vijes para la obtención de impalpables de alta calidad?

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo general

Estudiar las características de las rocas calcáreas típicas utilizadas en la producción de cales del municipio de Vijes.

4.2. Objetivos específicos

- Determinar las características físicas de las rocas calcáreas representativas usadas en la obtención de impalpables.
- Identificar las propiedades mecánicas del material calcáreo típico empleado en la fabricación de cal.

- Estudiar las propiedades químicas del material calizo predominante destinado a la producción de cal.
- Estudiar las propiedades mineralógicas de las rocas calcáreas típicas de los yacimientos calcáreos de Vijos.
- Establecer una relación entre las características del material calizo con las variables y tecnologías del proceso de calcinación.

5. ANTECEDENTES

Las rocas calcáreas son materias primas compuestas por lo menos de un 50% de carbonato de calcio (CaCO_3), con porcentajes variables de impurezas; en su interpretación más amplia, el termino incluye cualquier material calcáreo que contenga carbonato de calcio como el mármol, creta, travertino, coral y marga. El uso de este tipo de materiales data de miles de años antes de Cristo siendo empleado por las antiguas civilizaciones, para la construcción de monumentales edificios y el tallado de diferentes piezas decorativas que hoy día continúan en pie (Mainou 2012).

A nivel internacional, en el año 2012 investigadores adscritos a la Sociedad Geológica Mexicana realizaron una investigación relacionada con el deterioro de edificaciones de la antigua civilización maya en donde encontraron que las rocas que presentan menos deterioro exhiben una estructura más cristalina que las hace más resistentes al intemperismo (Mainou 2012). Asimismo, en la Universidad Autónoma de Yucatán de México se hizo un estudio de la caracterización del material calizo de la formación Carillo de Puerto Yucatán, donde encontraron que dicho material presentaba un porcentaje promedio de carbonato de calcio del 80% con una granulometría adecuada para aplicaciones en revestimientos, bases de pavimentos y generalidades en la construcción (Martínez & Salomón 2003). Anteriormente a ello, Oswaldo Fuenmayor (2001) en su trabajo de grado realizo una caracterización geomecánica de las rocas de la cantera perteneciente a la corporación de Cemento Andino S.A, en el municipio de la Candelaria –Trujillo, Venezuela donde concluyó que las rocas eran de una buena calidad según la normatividad y presentaban alta resistencia mecánica a pesar de su anisotropía, cantidad de fósiles y vénulas en su interior logrando un rango de resistencia desde 50 a 70 MPa (Fuenmayor 2001).

Igualmente en países como España que tiene grandes yacimientos de material calizo, se han realizado estudios petrográficos y físico-mecánicos por parte del Grupo de Investigación RNM179, donde describen que dicho material de la zona presenta composición variada y una estructura laminada, al igual que se compone

de granos y polvillo de carbonato cálcico con una tonalidad verde grisácea; en cuanto a las propiedades físico-mecánicas reportan una muy baja porosidad y absorción de agua, así como una excelente resistencia a la compresión aplicando una carga perpendicular al plano de estratificación (Pardo et al. 2008). Anteriormente en el año de 1995, personal calificado de la Universidad de Sevilla caracterizó un yacimiento de calizas de Almayate en Málaga por medio de DRX y micrografías, encontrando que junto con las trazas de caolinita, yacían minerales de cuarzo, illita, esmecitas y estratificaciones de cuarzo-calcita (Ortiz et al. 1995). Más adelante se realizó una petrografía y un análisis de porosidad a un material calizo procedente de la Coruña donde relacionaron que la porosidad abierta del material está estrechamente ligada a la absorción de agua y que al tener una distribución de poro de tamaño micrométrico favorece la capilaridad lo que se reflejara en una menor durabilidad, puesto que será fácilmente permeable (T. Sanfeuli, M. Overejo, C. de la Fuente 2000).

En la investigación de García del Cura, D. Benavente, A Bernabéu y J. Martínez en el año 2007, se determinaron mediante ensayos estandarizados tres propiedades esenciales para el uso de la piedra natural como baldosa; resistencia a flexión bajo carga concentrada con valor promedio de 12.55 MPa, comportamiento hídrico como la capilaridad definiendo que un acabado flameado proporciona menos absorción de agua debido a la oclusión de la porosidad producida por la formación de partículas por fusión y finalmente su durabilidad mediante ciclos de hielo-deshielo concluyendo que la caliza microcristalina denominada “Gris Pulpis” es apta para emplearse como pavimentos exteriores de tráfico con baja intensidad (García del Cura et al. 2008). Otros estudios como el realizado por Ákos Török en el 2006, demostraron que los parámetros de resistencia dependen no sólo de la cantidad de porosidad efectiva, sino también del tipo de cemento de calcítico y la distribución de tamaño de poro: es decir, porosidad por sí solo no refleja necesariamente la influencia sobre la absorción de agua en las propiedades de la piedra caliza (Török 2006).

R. Dreesen, P. Nielsen y D. Lagrou realizaron un estudio petrográfico para comparar tres tipos de calizas con tonalidad azulosa distinta logrando identificar que a pesar de que era comúnmente aceptado que esta tinción se debió a la intemperie de la dolomía ferrosa, el estudio demostró que más bien el resultado de la erosión de la pirita framboidal y posterior disolución de dolomita parcialmente dolomitizada dio lugar a una cadena de reacción química, incluyendo la oxidación de la pirita, formación de agua rica en sulfato, la disolución de rombos dolomitizados y la precipitación de los revestimientos de hidróxido de hierro en los huecos de disolución intercristalina y se aceleró por un aumento de la permeabilidad, relacionada con la presencia de estilolitas abiertos o por dolomitización secundaria inicial de la piedra caliza (Dreesen et al. 2007).

Malfilatre C. y colaboradores (2012) analizaron de manera petrográfica y geoquímicamente calizas Comblachein provenientes de Bourgogne, Francia para identificar la procedencia de las mismas logrando determinar que las rocas provinieron de Portugal debido a que presentaban la misma huella digital referente a sus componentes micrográficos tales como la pelbiomicrita con tamaño de grado medio y el matriz cementante micrita y esparita (Malfilatre et al. 2012).

A nivel nacional las reservas de material calcáreo en Colombia son tan abundantes que es difícil hacer una cuantificación. Están distribuidos en la región Andina, ubicadas principalmente en las cordilleras oriental, central y occidental (Suescun 1988). El material más común es la caliza, como resultados de la acumulación de sedimentos calcáreos marinos presentes en las tres cordilleras Andinas, pero su presentación como mármol (calizas metamórficas cristalinas) es muy frecuente y existen distritos amplios de calizas dolomíticas con contenidos hasta de 20% de magnesio (Henao 2012).

En Colombia, los estudios mineralógicos y petrográficos son de interés de la industria cementera ya que es el principal demandante de este tipo de material. Este sector industrial junto con la academia estudia las principales características y analizan la factibilidad técnico-económica de los yacimientos de material calizo con el objeto de obtener la mejor utilidad posible. Entre estos estudios se resalta un análisis de composición química de piedras calizas de la zona Paz del río en Boyacá, para la implementación en la producción de acero en la siderúrgica que lleva ese mismo nombre (Sarmiento M. & Torres M. 2008). Igualmente, en la región de los llanos orientales la empresa Calizas de Llano S.A que explota material calcáreo del municipio de El Dorado-Meta, indica que las rocas predominantes en la zona son ricas en compuestos como óxido de calcio (CaO), óxido de magnesio (MgO), trióxido de fósforo (P_2O_3) y azufre, cuyo principal producto es un impalpable denominado cal dolomita básicamente empleado para el acondicionamiento de suelos y fertilizantes (Calizas del Llano 2015). Asimismo Espinel V. y Hurtado J. en su trabajo de grado enfocaron sus estudios en la realización de un análisis petrográfico y facial de las rocas calcáreas aflorantes de la sección Tunja-Villa de Leiva (Boyacá), esbozando las unidades litológicas que atraviesan la zona logrando diferenciar claramente biomicritas, biomicruditas, intramicritas y en menor proporción micritas fosilíferas, biopelmicritas, bioesparitas y arenitas calcáreas; categorizando este material calcáreo mayoritariamente como Wesktone y Pasktone según la clasificación Folk (Espinel & Hurtado 2010).

En la región, el yacimiento más grande de material calcáreo se encuentra ubicado en el municipio de Vijes - Valle del Cauca, donde el principal producto calcáreo obtenido de este yacimiento es la cal y a su vez gran parte de los análisis giran en torno a este producto natural. En la Universidad del Valle los estudios datan de 1971, donde se resalta el diseño de procesos para la producción de diferentes

tipos de cal ya sea hidratada, viva o apagada. Sin embargo durante el tiempo se han realizado estudios geológicos liderados por la Universidad Nacional de Colombia donde establecen la edad Oligocena para la formación Vijes que comprenden desde Mulaló hasta el extremo norte del municipio de Vijes (Dueñas et al. 2000). Por otra parte, por medio de convenios entre entidades gubernamentales y la empresa privada como el caso del convenio MINERCOL LTDA-CIMEX, se logró establecer un estudio geológico y minero en la zona de Vijes en la cual se reportó una descripción pétrea del yacimiento detallando la apariencia superficial de las rocas calcáreas; entre las características nombradas en el informe son la tonalidad, textura superficial, forma y granulometría (CIMEX-MINERCOL 1999).

Del mismo modo, el Servicio Geológico Colombiano antes llamado Ingeominas contiene en sus bases de datos, informes de estudios geológicos de los yacimientos de rocas calcáreas del municipio de Vijes, que datan de la década de los noventa, que debido al poco alcance tecnológico de la época referente a equipos de caracterización solo enuncian su composición química, pH y apariencia superficial de las minas el “Asomadero”, “Portachuelo”, “Guacas” y el “Jagual” localizadas en la zona sur y norte respectivamente.

6. GENERALIDADES

6.1. Localización geográfica

Los yacimientos de material calcáreo se localizan en el municipio de Vijes del Departamento del Valle del Cauca, ubicado en el flanco oriental de la cordillera occidental extendiéndose hasta la planicie del valle del río Cauca; está situado al norte de la ciudad de Santiago de Cali, capital de ese ente territorial, de la cual dista solo 30.5 kilómetros cuya cabecera se encuentra a una altura de 987 metros sobre el nivel del mar y sus coordenadas corresponden a los siguientes términos geográficos (Soto et al. 2011):

- Latitud Norte: 3°, 41' y 35"
- Longitud Oeste del meridiano de Greenwich: 76°, 26' y 40"
- Longitud en arco: 2°, 20' y 54"

El Municipio de Vijes limita al norte con Municipio de Yotoco, al sur con el municipio de Yumbo, al oriente con los municipios de Palmira y El Cerrito, separados por el río Cauca, al noroeste con la municipalidad de Restrepo y finalmente al nordeste con el municipio de la Cumbre (Soto et al. 2011). Ver la figura 1.

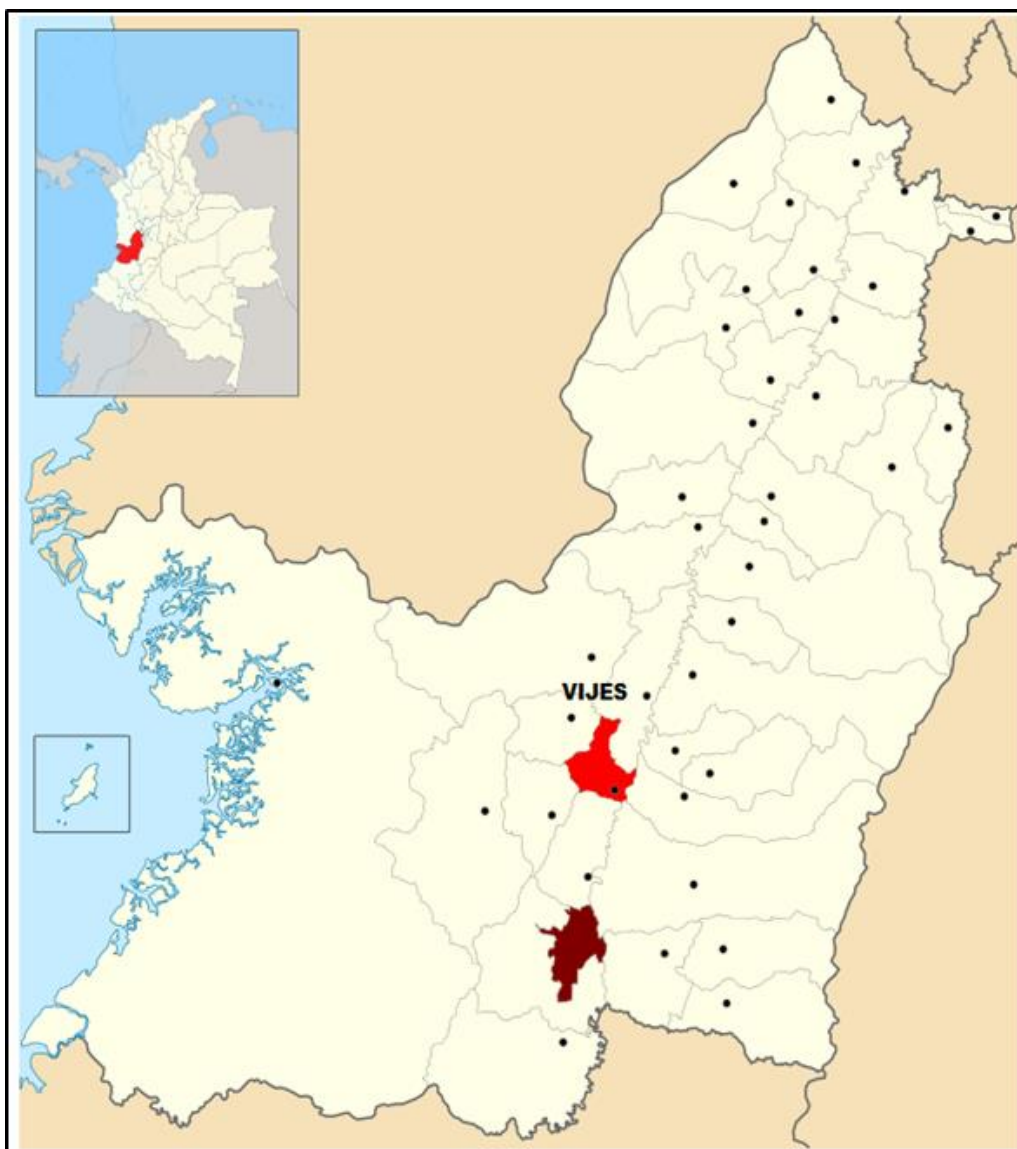


Figura 1. Mapa de localización geográfica del municipio de Vijos-Valle del Cauca
Fuente: Página Oficial Alcaldía de Vijos (www.vijos-valle.gov.co)

El área de estudio se limitó a la exploración de las 4 principales minas de roca caliza de la zona (ver figura 2), como lo son la Mina Las Guacas, Monserrate, Portachuelo y Manga-Vieja esta última perteneciente al corregimiento de San Marcos (Yumbo-Valle del Cauca), ubicadas mayoritariamente en la parte alta de la cabecera municipal y otras hacia el lado suroeste de la misma.

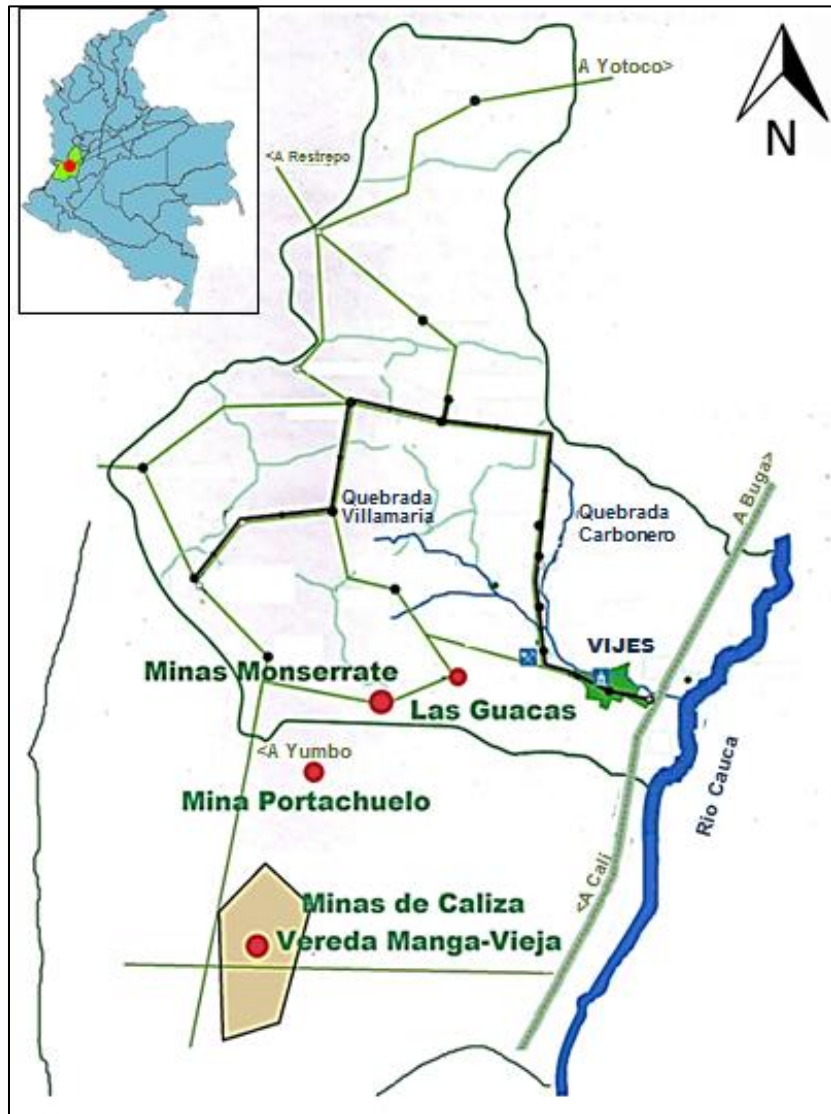


Figura 2. Mapa esquemático de la ubicación de las minas en referencia al Municipio de Vives.
Tomado y adaptado: Página Oficial Alcaldía de Vives (www.vives-valle.gov.co)

6.2. Descripción geológica de los yacimientos

El yacimiento está constituido en su totalidad, por las rocas calizas de origen marino, intercaladas con areniscas calcáreas hacia la parte superior de los frentes, pertenecientes a la Formación Vives, la cual aflora hacia el costado oriental de la Cordillera Occidental. Las rocas se encuentran fuertemente diaclasadas y fracturadas lo que facilita la extracción por medios mecánicos y voladuras, algunas de las fracturas presentan rellenos de material arcilloso y material de sílice tipo cuarzoso (CIMEX-MINERCOL 1999).

El color de la caliza varía desde pardo café, a diferentes tonalidades de azul grisáceo, con superficie de áspera a lisa, textura fosilífera y su calidad está definida en cuanto a su contenido de carbonato de calcio, lo cual permite clasificarla en tres categorías:

Caliza Baja: llamada inferior, presenta un contenido de carbonato de calcio entre 50 y 60%, alto contenido de sílice y superficie áspera.

Caliza intermedia: presenta un contenido de carbonato de calcio entre 65 y 85%, superficie ligeramente suave y bajo contenido de sílice.

Caliza alta: presenta un contenido de carbonato de calcio superior al 85% y muy bajo contenido de sílice, superficie lisa y alto contenido de fósiles

6.2.1. Sector mina Las Guacas

Se localiza en el sector noroccidental en referencia a la cabecera municipal de Vijos, los bancos corresponden a una caliza de color gris azulado con dirección predominante de fracturamiento, al igual que la presencia de un material terroso de textura arenosa y color blanco. La longitud promedio de los bancos explotados en el sector es de 20 metros (ver figura 3).



Figura 3. Yacimiento Las Guacas

6.2.2. Sector mina Monserrate

El depósito está compuesto en la parte superior por estrato de arenisca de color amarillento, seguido se encuentra un estrato de caliza de color café claro con fósiles, entremedio se presenta una caliza de color café un poco más oscura y hacia la base se encuentra una caliza de color gris azulado (ver figura 4). El espesor de los bancos de caliza explotados es aproximadamente 15 metros.

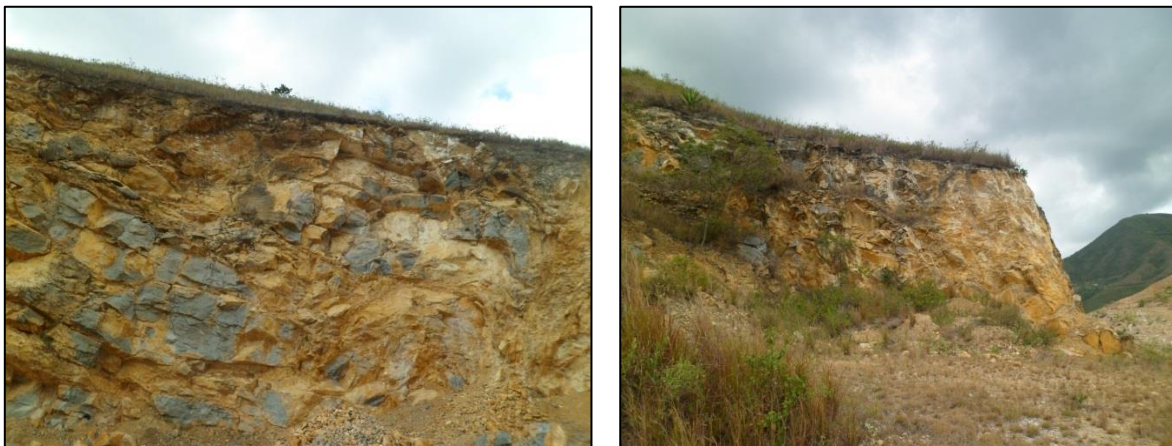


Figura 4. Yacimiento Monserrate

6.2.3. Sector mina Portachuelo

Este depósito ubicado en la margen izquierda de la antigua vía Cali – Vijes está constituido por bloques de calizas de color crema y gris con fósiles tipo conchas, además de presentar pequeños bloques de arenisca. Los bloques de caliza varían de color habano café medio cubiertos por una pátina de color blanco (ver figura 5).



Figura 5. Yacimiento Portachuelo

6.2.4. Sector mina Manga-Vieja

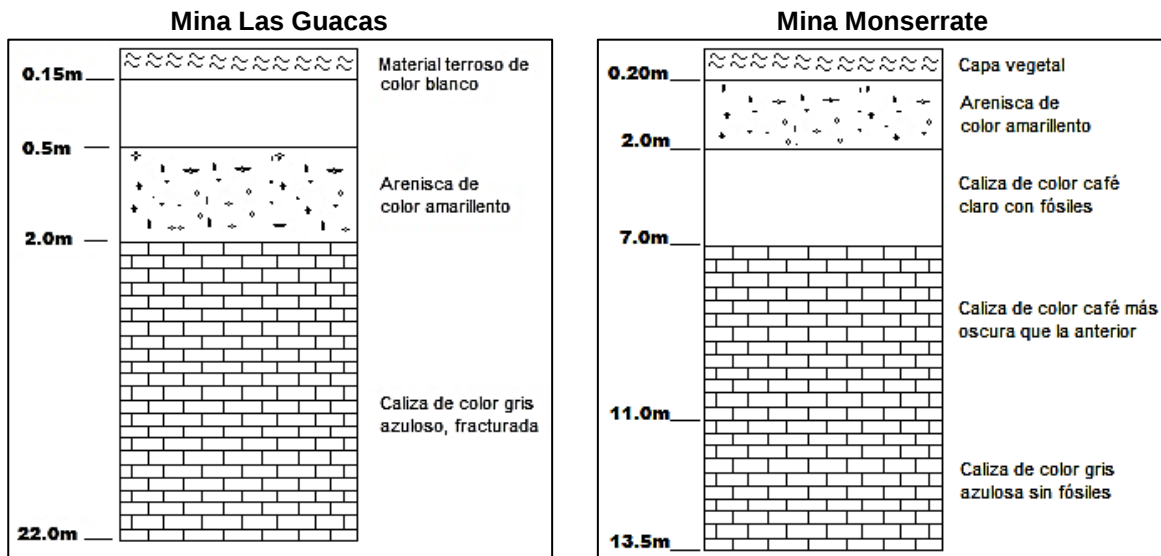
La caliza que se extrae de este frente es de color café habano, suave al tacto con contenido de fósiles, presenta una pátina de color amarillento (ver figura 6); hacia la parte inferior se encuentra una caliza de color gris oscuro sin fósiles áspera al tacto. La altura promedio del frente es de 6 metros.



Figura 6. Yacimiento Manga-Vieja

6.3. Columna estratigráfica generalizada

En el informe del Servicio Geológico Nacional sobre la geología de los depósitos de Caliza del Municipio de Vijes, Departamento del Valle del Cauca, presentado por Sigifredo Tenjo; Carlos Alberto Leyva, se muestra una columna generalizada de la zona de estudio aceptada regionalmente.



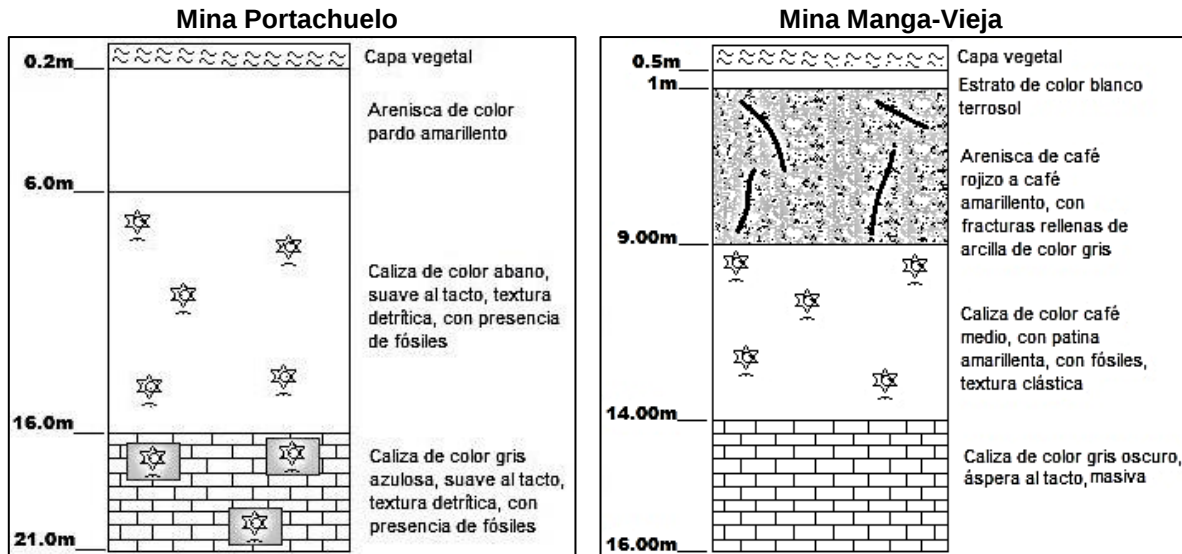


Figura 7. Columna estratigráfica de los depósitos de Caliza del municipio de Vijos
Tomado y adaptado: Informe SGN- Depósitos de calizas de Vijos, Departamento del Valle del Cauca, Leyva y Tenjo 1967.

7. MARCO TEORICO

7.1. Rocas y sus tipos

Las rocas geológicamente son una asociación de uno o varios minerales que constituyen una mezcla heterogénea, que se originaron de manera natural y presentan composición química variable, son de naturaleza inorgánica, y no exhiben forma geométrica determinada, como resultado de un proceso geológico definido según un ciclo cerrado, llamado ciclo litológico o ciclo de las rocas (figura 8), en el cual intervienen incluso los seres vivos (Blatt et al. 2006).

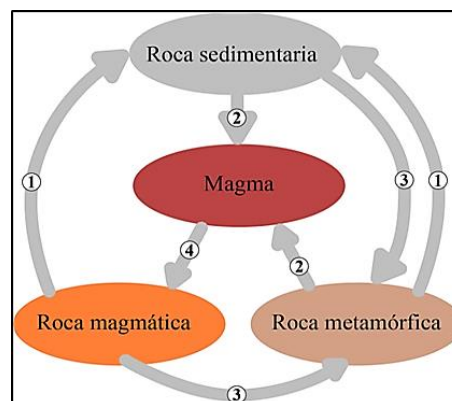


Figura 8. Formación de las rocas (Blatt et al. 2006).
 1) Erosión, transporte, sedimentación y diagénesis
 2) fusión 3) presión y temperatura 4) enfriamiento

Las rocas se pueden clasificar atendiendo a sus propiedades, como la composición química, la textura, la permeabilidad, entre otras. En cualquier caso, el criterio más usado es el origen, es decir, el mecanismo de su formación. De acuerdo con este criterio se clasifican en ígneas (o magmáticas), sedimentarias y metamórficas (Blatt et al. 2006).

Las rocas ígneas se forman por el enfriamiento y solidificación del material de roca que se encuentra debajo de la corteza terrestre en estado fundido. Pueden ser formadas debajo de la superficie por enfriamiento muy lento o formadas en la superficie de la tierra. En esta categoría se encuentran granitos, dioritas, basaltos, etc.

Las rocas sedimentarias son originadas por mecanismos físicos y químicos a través de los procesos de meteorización, erosión, transporte, precipitación, sedimentación y litificación de sedimentos de rocas preexistentes, también se pueden formar por medios orgánicos.

Las rocas metamórficas originalmente pueden ser ígneas o sedimentarias, sus características originales han sido cambiadas por las acciones de presión, temperatura y otros factores que actuaron sobre ellos dentro de la corteza de la Tierra. Ejemplo de estas rocas son: filitas, esquistos.

7.2. Rocas sedimentarias

Las rocas sedimentarias cubren de manera extensa la corteza terrestre, pero se estima que la contribución total de las rocas sedimentarias es aproximadamente del 5%. Por ello, las secuencias sedimentarias representan solo un delgado revestimiento sobre una corteza formada principalmente por rocas ígneas y metamórficas (Klein & Hurlbut 1997).

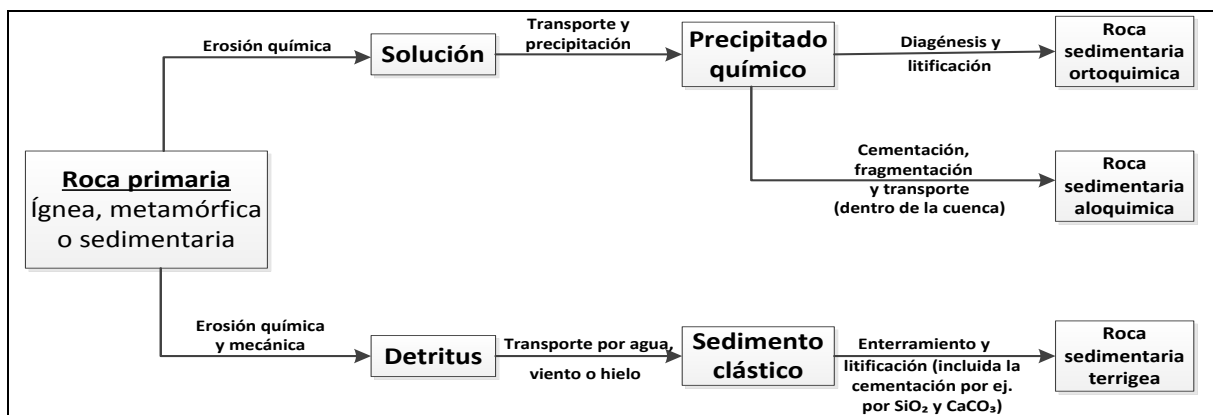


Figura 9. Diagrama esquemático de la secuencia roca primaria

Tomado y adaptado: Manual de mineralogía. Blatt et al. 2006

Los materiales de que están formadas las rocas sedimentarias derivan de la alteración de los agentes atmosféricos de masas rocosas pre-existentes que fueron elevadas por encima del nivel del mar. La erosión química descompone los minerales de las rocas y la erosión mecánica es responsable de la destrucción y desintegración física de la roca original. Los productos de descomposición son transportados y depositados en zonas de acumulación por la acción de aguas o, con menos frecuencia, por la acción de glaciares o de los vientos. Estos depósitos se convierten en rocas por procesos de litificación y diagénesis que incluyen compactación y cementación de materiales sueltos.

Los productos de la descomposición química pueden ser transportados en solución a lagos y mares, donde cambios químicos (por ej. evaporación) o ciertos organismos pueden dar lugar a su precipitación. Estos precipitados químicos (o bioquímicos) son la causa de la formación de rocas sedimentarias químicas previo endurecimiento, diagénesis y litificación. Los sedimentos depositados químicamente están representados por secuencias de carbonatos (como el travertino), evaporitos y formaciones sedimentarias de hierro. Estos sedimentos realmente químicos se llaman también rocas sedimentarias ortoquímicos.

Los constituyentes ortoquímicos son aquellos sedimentos que sirven de rellenos entre los espacios o precipitan directamente con una composición carbonática. De acuerdo a su tamaño Folk reconoce dos tipos principales (Carrero & Rivero 2013):

- *Calcita microcristalina o micrita*: También llamada matriz o lodo carbonático debido a su tamaño muy pequeño. Los granos poseen un diámetro de 1 a 4 micras.
- *Calcita esparítico o cemento carbonático*, son cristales que suelen tener un tamaño mayor a las 10 micras.

Por otro lado, si la precipitación de los principales componentes minerales sedimentarios se debe a la acción de organismos o si los minerales precipitados han experimentado un movimiento sustancial (una nueva deposición) después de su cristalización, el sedimento resultante se llama aloquímico, entre ellos: intraclastos, oolitas, fósiles y pellets (Klein & Hurlbut 1997).

- *Intraclastos*: Clastos que se forman dentro de la cuenca que han sido transportados, reabajados y redepositados dentro de la misma cuenca. Se incluyen en este grupo los fragmentos de rocas tamaño arena.
- *Oolitas*: Son estructuras de composición carbonática, de forma elipsoide o esféricas laminadas alrededor de un núcleo que puede ser de granos

carbonáticos, cuarzo, fragmentos fósiles, entre otros; los tamaños pueden variar de >1mm hasta <2mm.

- *“Pellets”*: Son cuerpos redondeados o de forma elíptica compuestos por lodo carbonático o micrita con estructura interna indefinida, generalmente se forman por restos fecales. Los tamaños están entre 0,03mm hasta 0,15mm aproximadamente.
- *Bioclastos*: fragmentos de organismos segregadores de carbonatos. Poseen estructura dura y mantienen una forma reconocible, en este grupo entran las conchas, macrofósiles y microfósiles, partes esqueléticas, etc.
- *Extraclastos*: Clastos que se originan fuera de la cuenca, tienen diversos tamaños pero que no poseen composición carbonática. Pueden ser granos de cuarzo, feldespatos, fragmentos de rocas, etc. Geológicamente se definen como fragmentos de caliza o minerales ajenos a la sedimentación de la cuenca y transportados a ésta desde las áreas cercanas.

7.3. Caliza

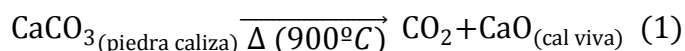
La caliza es una roca sedimentaria compuesta básicamente de carbonato de calcio (CaCO_3), y se presenta en formas muy diversas: cristalizada, como calcita y aragonito; cristalina como mármol; compacta como caliza ordinaria; amorfa como creta, marga, etc.

Muy raramente se encuentra en un alto grado de pureza, sino que generalmente está mezclada con impurezas, como óxidos y carbonatos de magnesio, aluminio, fósforo y hierro, arcilla sílice, manganeso, yeso, sustancias bituminosas, potasio y sodio, pirita y materias orgánicas.

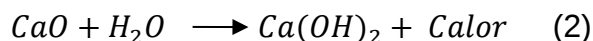
El origen de la piedra caliza puede ser químico, bioquímico, mecánico u orgánico. Las calizas de origen químico se produjeron por evaporación de agua, o por descomposición del carbonato de calcio. Las calizas de origen bioquímico se forman por la acción de los seres vivos, estos fijan el calcio disuelto en el agua y lo utilizan para construir sus esqueletos en forma de calcita o aragonito. Cuando estos mueren, sus esqueletos darán unas calizas formadas por calcita, pues el aragonito es inestable y se forma en calcita. También se depositan calizas en los fondos marinos como consecuencia indirecta del metabolismo de los seres vivos. Así las algas al realizar la fotosíntesis consumen CO_2 ; este consumo varía las características del medio con la consiguiente precipitación del carbonato cálcico. Las de origen mecánico se produjeron por sedimentación del carbonato de calcio.

Las de origen orgánico fueron formadas por conchas y fósiles consolidados por aglomeraciones de tipo calcáreos (Tarbuck & Lutgens 2005)

Referente a su descomposición química, el carbonato de calcio CaCO_3 sometido a un aumento de temperatura típica de 900°C , se transforma químicamente en óxido de calcio, que se trata de un material dispuesto en terrones esponjosos de $0,5 \text{ kg/dm}^3$ de densidad aparente y unos $2,3 \text{ kg/dm}^3$ de densidad real; liberando a la atmósfera dióxido de carbono mediante una reacción endotérmica (Kotz et al. 2005) como lo expresa la reacción química, mostrada en la ecuación 1.



Igualmente, la cal viva presenta una gran afinidad con el agua, a cuyo contacto se transforma en hidróxido con gran desarrollo de calor durante el proceso, conocido como cocido o apagado dando lugar a una reacción exotérmica, donde el compuesto aumenta su temperatura típicamente por encima de los 100°C , evaporándose así parte del agua añadida (López et al. 2012) como lo expresa la ecuación 2.



Según la cantidad de agua aportada obtendremos cal aérea en polvo, en pasta o en lechada, que se aplicará mediante diferentes técnicas según el caso (Iglesias et al. 2011).

7.3.1. Clasificación

La subdivisión de las calizas se puede hacer siguiendo los criterios propuestos por propuestos por Folk (1959) y por Dunham (1962). Folk propone un sistema de clasificación de calizas de acuerdo a la abundancia volumétrica de los tipos texturales y constituyentes principales como lo muestra la figura 10.

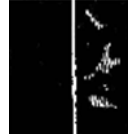
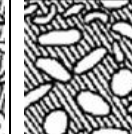
Aloquímicos %	Más de 2/3 partes con matriz de micrita				Similar en micrita y esparita	Más de 2/3 partes con esparita		
	0–1 %	1–10%	10–50%	Más de 50%		Escogimiento pobre	Escogimiento bueno	Redondeado y retrabajado
	Micrita y Dismicrita	Micrita fosilífera	Biomcrica esparcida	Biomcrica agrupada		Bioesparita no escogida	Bioesparita escogida	Bioesparita redondeada
								
Términos de rocas	Micrita Dismicrita		Biomcrica		Bioesparita			
	Micrita fosilífera							
Terminología	Lucita o Arcillita		Arcillita arenosa	Arenisca inmadura o arcillosa		Arenisca submadura	Arenisca madura	Arenisca supermadura
Análogos terrígenos								

Figura 10. Clasificación textural propuesta por Folk.

Tomada y adaptada: Caracterización geológica y cálculo de volumen de calizas en una zona ubicada al norte de San Sebastián de los Reyes, Edo Tachira. Carrero & Rivero 2013.

Al definir una caliza según la clasificación de Folk, la roca se nombra en función de la naturaleza del material que rellena los espacios entre las partículas, con un prefijo formado que corresponde a los principales aloquímicos presentes (Cortes 2000).

La otra clasificación de las calizas comúnmente usada es la de Dunham, que distingue dos tipos generales de carbonatos (rocas y sedimentos carbonáticos) (1) los que presentan textura deposicional reconocible, y (2) los que presentan textura cristalina, no siendo posible reconocer la textura deposicional (ver figura 11).

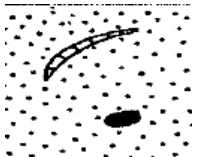
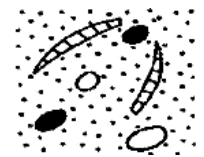
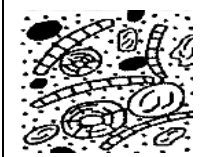
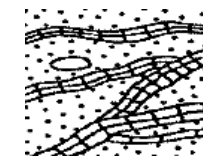
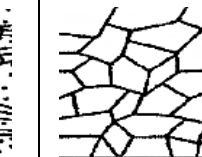
Textura depositacional reconocible					Textura depositacional no reconocible
Componentes originales no enlazados durante la depositación			Sin lodo soportada por granos	Componentes originales enlazados en la depositación: inter-crecimiento de materia esqueletal, laminación contraria a la gravedad, organismos incrustantes y aglutinantes, sedimentos rellenando cavidades de origen orgánico, etc.	
Contienen lodo (arcilla y limo fino de carbonato)		Soportada por granos			
Soportada por lodo					
Granos: <10%	Granos: >10%				
Mudstone	Wackestone	Pakstone	Grainstone	Boundstone	Carbonato cristalino
					

Figura 11. Clasificación textural de rocas carbonáticas propuestas por Dunham.

Tomado y modificado: Origen y sedimentación, Mendez 2009.

7.3.2. Composición química

Como se mencionó anteriormente la materia prima en estudio es abundante químicamente en carbonato de calcio (CaCO_3); sin embargo, al no ser totalmente pura presenta otros compuestos que varían la composición química, esta depende de la naturaleza y grado de contaminación de las impurezas presentes en la roca. Los materiales contaminantes se hallan con la caliza; porque fueron depositados con ella durante el periodo de formación. A continuación se mencionan algunos materiales que pueden estar presentes en la caliza (Galvis H et al. 1970):

- La *alúmina*; está presente en la caliza en forma de arcilla, junto a algunos silicatos en forma de feldespato y mica. Cuando esta presentes en cantidades apreciable la caliza es marga o piedra arcillosa.
- La materia *silicosa*, diferente de la arcilla, puede estar presente en estado libre como arena, cuarzo en fragmento y pedernal, o combinada con feldespato, mica y talco. Para calizas con más del 5% de materia silicosa, se presentan problemas en la eficiencia del proceso de manufactura y en la calidad de cal producida.

- Los *compuestos de hierro*; normalmente los compuestos de hierro se encuentran bajo la forma de limonita (hidróxido férrico) y pirita (sulfuro de hierro). Ocasionalmente, como hematita, magnetita u otras formas y rara vez son perjudiciales a la caliza, a no ser que esta se requiera muy pura.
- Los *compuestos de sodio y potasio*; casi nunca están presentes y generalmente no presentan dificultades, a no ser que se requieran cales muy puras.
- Las *materias de origen carbónico*; se hallan a veces en la caliza, pero no ocasionan problemas porque se queman y son evacuadas con los gases de combustión.
- Los *compuestos de azufre y fósforo*; generalmente se presentan como sulfatos y fosfatos. Su presencia puede ser inoportuna en las cales para uso químico e industrial.

7.3.3. Minerales presentes

La microestructura de las calizas está en función de su composición química; a continuación se van a mencionar los minerales que con mayor frecuencia se presentan en las calizas y otros minerales que no son tan usuales en estas. Entre los minerales que se presentan con mayor frecuencia tenemos:

- La *calcita* (CaCO_3). De estructura hexagonal escalenoédrica. Puede formar cristales primaticos, escalenoédricos, romboédricos, tabulares o aciculares; con frecuencia maclados. De color variable a causas de las sustituciones y las mezclas; casi todos los colores son posibles. Se altera o se reemplaza por otros muchos minerales como resultado de su fuerte reactividad química y solubilidad (Klein & Hurlbut 1997).
- *Cuarzo* es un mineral compuesto de sílice (SiO_2), no es susceptible a la exfoliación. Tiene una dureza de grado 7 en la escala Mohs de manera que puede rayar aceros. Existen dos formas de cuarzo según su estructura: cuarzo- α y cuarzo- β . El cuarzo- α o *bajo cuarzo* es estructura trigonal y puede existir hasta temperaturas de 573°C . Sobre dicha temperatura el cuarzo- α se transforma en cuarzo- β o *alto cuarzo* que es de estructura hexagonal. A temperaturas sobre 867°C el cuarzo- β se transforma lentamente en tridimita, otro mineral de sílice.
- La *dolomita* ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). De estructura hexagonal, romboédrica. Los cristales romboédricos, generalmente con superficies curvas. También es granular de grano grueso o fino, a veces exfoliable. Puede ser incoloro; cuando es pura puede variar de transparente a blanco; cuando es impura puede ser, gris, verde, amarillo, pardo, rosa, rojo o negro (Klein & Hurlbut 1997).

- *Vaterita* (CaCO_3). es un mineral de la clase de los minerales carbonatos y nitratos. Es un carbonato de calcio hidratado y sin aniones adicionales, polimorfo de la calcita y aragonito, los cuales tienen la misma fórmula pero cristalizan en otros sistemas cristalinos. Puede ser estabilizado por sulfato. No es infrecuente como biomineral. Es metaestable por debajo de 400°C (RRUFF 2005). Cristaliza en el sistema hexagonal, clase 6/m 2/m 2/m. Los cristales de vaterita se convierten en calcita cuando se calienta en seco por encima de 440°C , mientras que se convierte a aragonito o calcita cuando se hierve en agua.
- La *Hematita* (Fe_2O_3). Estructura hexagonal, escalenoédrica. Los cristales no son frecuentes; cuando se presentan pueden ser tabulares finos o gruesos, agrupados en rosetas y con frecuencia estriados. Generalmente compacto, terroso, granular, radiado, reniforme, micáceo, columnar o botrioidal. Se presenta de rojo brillante a gris-aceró. Se altera o es reemplazada por magnetita, limonita, siderita y pirita (Klein & Hurlbut 1997).
- La *Magnetita* (Fe_3O_4). De estructura cubica, hexaquisoctaédrica. Los cristales son en general o bien octaédricos o bien rombododecaédricos. Generalmente en masas, granular de grano grueso o fino. Se presenta de color negro a negro-pardo. La magnetita se altera a Hematita y limonita; debido a la sustitución del hierro por otros elementos, las variedades pueden alterarse a otros minerales (Klein & Hurlbut 1997).
- Los *minerales arcillosos*. Son de tamaño extremadamente pequeño, generalmente inferior a 2 micras. La caolinita ($(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}$), se presenta en laminillas finas, generalmente pseudohexagonales y la illita en laminillas diminutas parecidas a la mica. Los minerales arcillosos son blancos cuando son puros. Generalmente están coloreados por la presencia de impurezas y puede ser prácticamente de cualquier color (Klein & Hurlbut 1997).

7.3.4. Propiedades

En cuanto a sus propiedades organolépticas el color de las rocas calcáreas depende de las impurezas presentes, pueden variar desde blanco puro hasta negro, aunque la caliza de la mayoría de los yacimientos explotados comercialmente es gris. Las calizas dolomíticas y de alto contenido de carbono son blancas cuando están puras, pero en su estado natural son generalmente grises o negras, debido principalmente a la presencia de impurezas como el carbón. La cantidad de óxido de hierro puede transferirle colores que varían entre el café, amarillo, y rojo. Otros minerales como la pirita, marquesita, y la siderita pueden alterar el color superficial de la roca (Baltulle et al. 2000).

La resistencia mecánica es una propiedad importante cuando la caliza se va usar en construcción. Según los requerimientos de seguridad puede hacerse efectiva sobre el material, cargas de presión hasta de 24 MPa en adelante. La resistencia a flexión de la caliza es una propiedad importante, comúnmente una resistencia aceptable esta entre 6-65 MPa (Garcia del Cura et al. 2008).

La densidad es un parámetro físico básico en la caracterización de las rocas, y que depende fuertemente de su composición mineralógica y porosidad. Existen diferentes tipos de densidad en función de la fracción de porosidad que se considere. La densidad real excluye la porosidad, y se define como el cociente entre la masa de la roca en seco y el volumen de la fracción de sólido. Por el contrario, la densidad de conjunto o bulk incluye la porosidad total (conectada y no conectada), y se define como el cociente entre la masa de la roca en seco y el volumen de la probeta (Benavente et al. 2004). Las calizas comerciales ordinarias, secadas al aire bajo condiciones normales, tienen una densidad de 1.90 g/cm^3 a 2.20 g/cm^3 . En condiciones de humedad, la densidad puede ser de 2.20 g/cm^3 a 2.90 g/cm^3 (Galvis H et al. 1970).

La textura cuando nos referimos a la roca, se relaciona con el tamaño, uniformidad y arreglo de los minerales granulados. La textura de la caliza es cristalina. Por otro lado, la dureza influye directamente en la facilidad para trabajarla. Generalmente son fáciles de manejar en ausencia de silicatos u otros materiales duros.

La porosidad se define como el volumen ocupado por los espacios vacíos por unidad de volumen de roca, expresado en porcentaje. La porosidad puede clasificarse en dos tipos, porosidad abierta y porosidad cerrada. La porosidad abierta, se puede definir como el volumen de poros que presentan un fácil acceso a las sustancias presentes en el exterior por unidad de volumen de roca; y la porosidad cerrada es el volumen de poros que no presenta ningún tipo de comunicación con el exterior; como se esquematiza en la figura 12. La porosidad es una característica de gran importancia ya que de esta depende en gran parte propiedades físicas como la dureza, resistencia mecánica, etc.; además también está estrechamente relacionada con la durabilidad de la roca (T. Sanfeuli, M. Overejo, C. de la Fuente 2000). En las calizas comerciales la porosidad, varía entre 0.5 y 5%. Las calizas menos compactas tienen un alto grado de porosidad, con una densidad aproximada de 1.90 g/cm^3 ; la alta porosidad de la caliza seca, hace que esta requiera más combustible para su calcinación. Las menos porosas varían entre 2.20 g/cm^3 a 2.90 g/cm^3 (Galvis H et al. 1970).

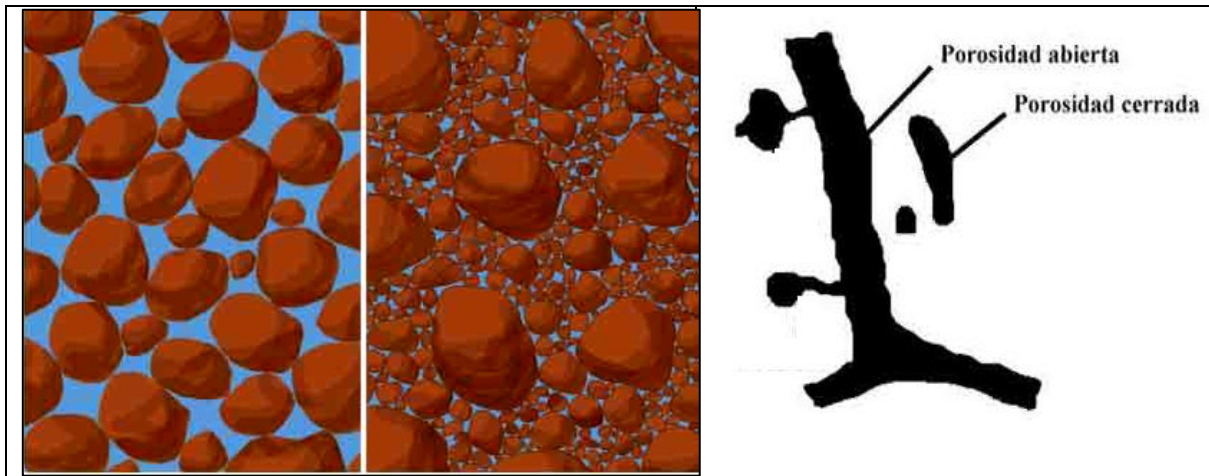


Figura 12. Porosidad de los materiales (Buj et al. 2010)

La permeabilidad mide la facilidad con la que los fluidos fluyen a través de las rocas. La permeabilidad de las rocas depende básicamente de la porosidad conectada o efectiva y del tamaño del poro. En general, rocas con mucha porosidad y poros de gran tamaño presentan una alta permeabilidad. La permeabilidad puede variar considerablemente en función de sus características petrográficas como por ejemplo, la presencia de fracturas. Las fracturas contribuyen poco a la porosidad de las rocas, pero sin embargo pueden llegar a modificar considerablemente su permeabilidad (Benavente et al. 2004).

7.3.5. Usos y aplicaciones

Las rocas calcáreas al ser piedras en estado bruto no se utilizan directamente a nivel industrial, por lo contrario su principal derivado como la cal en sus diferentes variantes es uno de los químicos más antiguos que el hombre procesó y uno de los más utilizados actualmente, su desempeño en multitud de aplicaciones le ha valido el título de “químico versátil”; sus bastas aplicaciones abarcan desde la agricultura, la refinación de un gran número de metales así como la captación de iones radiactivos, se utiliza como lubricante en la perforación de pozos de extracción de petróleo y gas que a su vez quedan estabilizados al endurecer sus paredes por sus efectos de fraguado, ha sido uno de los materiales de construcción que permitió al hombre crear sus grandes civilizaciones dando lugar a grandes edificaciones desde pirámides hasta palacios y edificios, puentes, acueductos y vías de comunicación.

Actualmente sus aplicaciones se han diversificado a la remediación ambiental, utilizándose prácticamente en el tratamiento de aguas contaminadas, de gases exhaustos de procesos industriales y suelos contaminados por orgánicos o metales pesados incluyendo los derrames de petróleo. Forma parte de una

enorme cantidad de procesos industriales los cuales no serían económicamente factibles de no ser por éste “químico versátil”, incluidos la refinación del acero, aluminio y cobre así como la fabricación de pulpa y papel, vidrio y un sinnúmero de procesos de síntesis química.

8. METODOLOGIA

Con el fin de desarrollar y cumplir de manera ordenada y efectiva los objetivos planteados en este proyecto de grado y ejecutar eficientemente este, se siguió la metodología que se presenta a continuación.

8.1. Consulta bibliográfica

La consulta bibliográfica de este proyecto se realizó desde el periodo de formulación hasta el día de la evaluación, con el objetivo de tener una actualización constante en todo lo relacionado con el tema en desarrollo. Las fuentes consultadas fueron bases de datos, artículos científicos, normas técnicas, trabajos de grado de pregrado y posgrado, revistas científicas y libros especializados en el campo de las rocas calizas, personas especializadas en el tema, memorias y conclusiones de congresos. Se hizo especial énfasis en las normas técnicas que rigen la elaboración de las probetas y ensayos de estas para obtener información confiable y veraz que permitan un buen análisis de estos resultados.

8.2. Selección y transporte de material

En primer lugar se realizaron dos visitas a las diferentes minas de caliza ubicadas en la parte alta de la cabecera municipal con el fin de establecer los sitios más adecuados para la toma de muestras; para la selección de los sitios se tuvo en cuenta que era necesario, que las canteras presentaran cuantiosas cantidades de al menos uno de los tres tipos de rocas más comunes en la producción de cal del municipio de Vies. En la figura 2 se muestra la ubicación geográfica de las principales minas de caliza en la zona.

Después de las visitas a las principales canteras, se tomó la decisión que las más idóneas para la toma de muestras eran las minas llamadas Monserrate, Portachuelo, Las Guacas y Manga-Vieja; la primera y la penúltima mina abundantes en los tipos de roca denominadas ojo de pescado (azul) y arroz de leche; la segunda y última mina cuantiosa en los tipos de roca denominadas arroz de leche y manjar blanco.

Finalmente, se realizó una última visita para transportar las muestras desde las canteras previamente seleccionadas hasta la Escuela de Ingeniería de Materiales de la Universidad del Valle para su respectivo estudio.

8.3. Adecuación de los especímenes

Para el estudio de las propiedades y análisis de la caliza fue necesario adecuarla mediante corte o molienda a dimensiones determinadas o tamaño de partícula requerido respectivamente.

8.3.1. Adecuación de los especímenes sometidos a caracterización física

Como inicio se fraccionaron las rocas extraídas de la cantera con un objeto de gran masa y posteriormente un corte haciendo uso de una cortadora con disco de punta de diamante. Las muestras empleadas para determinar las propiedades físicas elementales como porosidad, absorción, densidad y absorción capilar se observan en la figura 13.b cuyos cubos presentaban dimensiones de 70 mm en cada arista.

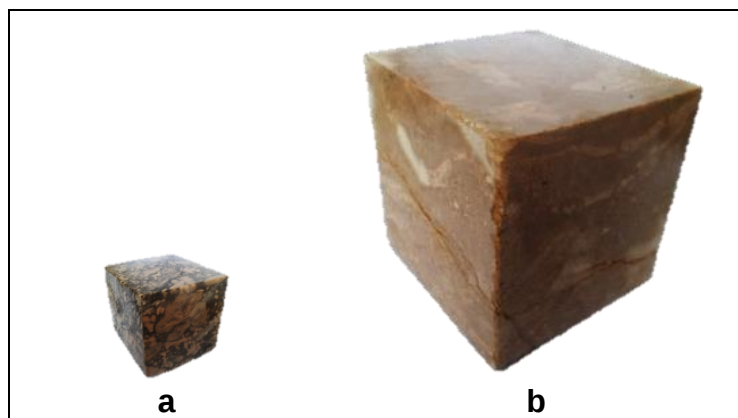


Figura 13. Probetas para caracterización física
Especímenes para la determinación de la (a) densidad y (b) absorción capilar.

8.3.2. Adecuación de los especímenes sometidos a caracterización mecánica

Para la caracterización mecánica se seccionaron grandes piedras y luego se llevaron a corte para proporcionarle las dimensiones requeridas para ensayos de resistencia a la compresión (70 mm por cada arista) y flexión (30 x 30 x 90 mm) como lo muestra la figura 14.



Figura 14. Adecuación de especímenes para caracterización mecánica.
 izq) Probeta para R. Compresión, der) Probeta para R. flexión.

Para el ensayo de dureza se prepararon muestras cubicas de 1 cm por arista (figura 13.a) encapsuladas en resina para su posterior pulido mediante el frote de las probetas por papel-lija Nº 80, 180, 240, 320, 400, 600, 1000, 1200 hasta lograr una superficie recta y uniforme; para su medida se empleó un durómetro Wilson Instruments modelo 402 MVD estableciendo una carga de 100 kgf a una velocidad de indentación de 15 segundos; con indentador de diamante para dureza Vickers y Knoop. Finalmente se realizó un ensayo de resistencia al desgaste, fraccionando el material en el triturador de mandíbulas como se menciona más adelante en la preparación de muestras para ensayos químicos; y seguido a esto se empleó la máquina de los ángeles para evaluar su comportamiento al desgaste.

8.3.3. Adecuación de los especímenes sometidos a caracterización química y térmica

Para llevar a cabo el estudio del comportamiento térmico y composición química mediante técnicas avanzadas de caracterización, se realizó un proceso de conminución; hasta lograr tamaños cercanos a 3 mm-5 mm para ser tamizados por tamices ASTM N° 4 y N° 6, previamente descontaminados. Al retenido N° 6, se le hizo una segunda trituration en un mortero, para su posterior molienda en un molino de cuchilla de acero inoxidable, marca IKA modelo A11 basic; con capacidad de moler materiales con dureza de hasta 6 Mohs; cuyo producto generado se aprecia en la figura 15; seguido a esto se realizó un tamizado con el tamiz N° 100, y se tomó el pasa 100 como muestra para realizar dicho estudio; es importante resaltar que en cada paso al cambiar el material se efectuó una descontaminación usando residuos de acetona y etanol, a todos los equipos e instrumentos utilizados.



Figura 15. Caliza de diferentes calidades después de un proceso de conminución.

Arriba- Muestra después de pasar por el molino de análisis;

abajo- Muestra después de conminución por mortero y tamiz pasa N°100

8.3.4. Adecuación de especímenes para caracterización mineralógica

En relación al análisis mineralógico las muestras fueron obtenidas de los especímenes evaluados a compresión uniaxial; el análisis se realizó mediante MEB y EDS. Finalmente, para la preparación de muestras para la caracterización mineralógica mediante difracción de rayos X (DRX) se procedió con el mismo método de conminución realizado, en la determinación de la composición química descrito anteriormente.

8.4. Evaluación de propiedades, características petrográficas y mineralógicas

Para determinar las características de las calizas estudiadas se evaluaron sus propiedades mediante ensayos mecánicos y físicos; además de aspectos mineralógicos y petrográficos mediante análisis micrográfico. El número de muestras elaboradas para este estudio fueron un total de 135 probetas.

8.4.1. Ensayos físicos

Para determinar las propiedades físicas de las rocas calizas, se consideraron las siguientes normas técnicas mostradas en la tabla 1. Para evitar que la humedad presente en los especímenes afectara el ensayo, los cubos de roca caliza fueron secados en un horno a 110°C hasta obtener una masa constante y posteriormente puestos en un desecador hasta alcanzar la temperatura ambiente de 25°C.

Tabla 1. Ensayos y normas técnicas para la evaluación de las propiedades físicas de calizas

Ensayo	Numero de probetas por tipo de roca	Norma técnica
Absorción de agua	6	(ASTM C97/C97M-09)
Densidad	6	(ASTM C97/C97M-09)
Absorción capilar	6	(ASTM C1585-13)
Porosidad	6	(ASTM C642-13)

Referente a la evolución de la absorción capilar a lo largo del tiempo las curvas exponen la existencia de rectas con distintas pendientes, que se le atribuyen a la presencia de familias de poros de diferente tamaño. La parte de la curva de mayor pendiente es producto de los poros de mayor diámetro y en los que ocurre una absorción más rápida (Buj Fandos 2009).

En estas curvas de succión capilar se pueden apreciar dos períodos (Buj Fandos 2009):

- *Periodo inicial*: caracterizada por un incremento en peso lineal que se corresponde con el progresivo relleno de los poros interconectados (porosidad abierta). La pendiente de esta curva se denomina coeficiente de absorción capilar.
- *Fase final*: caracterizada por una estabilización del contenido en agua con una absorción capilar muy lenta y una pendiente de la recta que tiende a estabilizarse asintóticamente.

Parámetros como el coeficiente y el grado de saturación, así como la absorción capilar y la resistencia a la penetración son otras mediciones calculadas a partir de las curvas de succión capilar.

- *Absorción capilar*

Se define como el incremento en masa para un tiempo (t) respecto a la superficie de succión:

$$\mathbf{A.C} = (m_t - m_d)/a \quad (3)$$

donde m_t es la masa de la probeta parcialmente sumergida en agua durante un tiempo t (gr), m_d es la masa de la probeta seca (gr) y a es el área de la cara de la probeta sumergida en agua expresada en m^2 .

- *Coeficiente de absorción capilar*

El coeficiente de absorción capilar expresa la cantidad de agua absorbida en la fase inicial y la rapidez con la que tiene lugar el proceso. El coeficiente de absorción capilar varía dependiendo del grado de interconexión del sistema poroso.

$$\mathbf{C.A.C} = (m_i - m_d)/a.t_i^{1/2} \quad (4)$$

donde m_i y $t_i^{1/2}$ son un valor de ordenadas y abscisas para cualquier punto de la recta, m_d es la masa de la probeta seca (gr) y a es el área de la cara de la probeta sumergida en agua expresada en m^2 .

- *Grado de saturación Capilar*

Se define como el grado de saturación alcanzado por una roca mediante el mecanismo de succión capilar respecto al contenido máximo de agua que puede presentar en el punto de inflexión de la curva de absorción capilar.

$$\mathbf{G.S} = [(m_t - m_d)/(m_s - m_d)] \times 100 \quad (5)$$

donde m_t es la masa de la probeta parcialmente sumergida en agua durante un tiempo t (gr), m_d es la masa de la probeta seca (gr) y m_s es la masa de la probeta saturada (gr).

- *Resistencia a la penetración de agua*

La resistencia a la penetración relaciona la porosidad efectiva y el punto de saturación o inflexión de la curva de absorción capilar.

$$m = (P_{ef}/Pendiente\ inicial)^2 \quad (6)$$

donde la P_{ef} es el cociente entre el punto de saturación y la altura de la probeta expuesta en contacto con el agua.

8.4.2. Ensayos mecánicos

Con el objetivo de determinar las propiedades mecánicas de las calizas se procedió a evaluar sus características teniendo en cuenta las normas técnicas mostradas en la siguiente tabla.

Tabla 2. Ensayos y normas técnicas para la caracterización mecánica de calizas.

Ensayo	Numero de probetas por tipo de roca	Norma técnica
Resistencia a compresión	10	(ASTM C170/C170M-09)
Resistencia a flexión	10	(ASTM C880/C880M-09)
Dureza	1	(ASTM C1327-15)
Desgaste	1	(ASTM C131-03)

8.4.3. Análisis químico y térmico

Con el fin de evidenciar las transiciones térmicas que sufren las rocas calcáreas con el incremento de la temperatura se realizó un Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrio (DSC) con un termogravímetro SDT Q600 de TA Instruments Análisis simultáneo TGA/DSC cuya resolución es de 0.1µg con un rango de medidas: Ambiente a 1500°C entre velocidad de calentamiento de 0.1 a 100°C/min. Referente a la identificación de la composición química presente en las muestras se utilizó un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X secuencial por longitud de onda dispersiva (WDXRF) marca PANalytical modelo AXIOS mAX, equipado con un tubo de Rodio con una potencia máxima de 4.0 KW, software SuperQ versión 5.0L – Estándares de la base de datos OMNIAN, para análisis semicuantitativo y la detección de elementos desde el Sodio (Na) hasta el Uranio (U).

8.4.4. Análisis mineralógico y morfológico

Para identificar la morfología y la disposición de la calcita y otros constituyentes presentes, se analizaron las calizas por medio del MEB. Finalmente para determinar los minerales presentes, se analizó mediante la técnica de caracterización DRX, usando un difractómetro de rayos X marca Panalytical referencia X'PERT PRO MPD con ánodo cerámico de Cu con radiación $\text{CuK}\alpha 1=1,5406 \text{ \AA}$, operado con una potencia de 45 kV y 40 mA. Se hizo un barrido en 2 theta entre 20° a 60° con un paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de 300 s.

9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las rocas empleadas en el municipio de Vijes para la producción de cal son catalogadas localmente de acuerdo a su apariencia superficial en azul (ojo de pescado), arroz de leche y manjar blanco; con fines prácticos se abreviaran y nombraran de la siguiente manera a lo largo del documento:

Azul: **AZ** Arroz de leche: **AR** Manjar blanco: **MB**

9.1. Propiedades físicas

9.1.1. Densidad, porosidad y absorción de agua

Los tres tipos de calizas típicas de Vijes presentan similares propiedades físicas, cuyo valor de densidad se encuentra entre el rango de $2,6 - 2,7 \text{ g/cm}^3$ y valores de porosidad inferiores al 3%. El promedio de los valores de las características físicas se muestran en la Tabla 3. Los valores obtenidos de los ensayos físicos por muestra se aprecian en el anexo, tabla A1.

Tabla 3. Propiedades físicas de las rocas calizas de Vijes

Roca caliza	Densidad (g/cm^3)	Porosidad Abierta %	Porosidad Interna %	Porosidad Total%	Absorción de agua %
AZ	2,66	1,22	0,15	1,38	0,67
AR	2,65	2,06	0,42	2,48	1,11
MB	2,65	1,38	0,34	1,72	0,66

Por otra parte se muestra que la roca AR presenta mayor porosidad con 2,48 % en comparación a las otras calizas AZ y MB, sin embargo Ortiz et al. (1995) considera que rocas con porosidades inferiores al 5% son de baja porosidad. La homogeneidad de las propiedades físicas mencionadas son atribuidas a que las rocas calizas pertenecen a un mismo sector puntual de la formación geológica y han sido expuestas a equivalentes ciclos o procesos geológicos (Escobar 2010). Es importante resaltar que alrededor de un 80% de la porosidad es abierta. Esto coincide con observaciones realizadas mediante estereomicroscopía y MEB. En la

figura 16a y 16b se muestra la porosidad abierta en la superficie de cortes hechos a calizas tipo AR observándose en la estereomicrografía una baja distribución de macroporos a lo largo de la estructura, mientras que en la micrografía MEB se detallan porosidades inferiores a una micra directamente relacionados con la absorción de agua al material reflejada en un 1,11%; desde el punto de vista morfológico la porosidad más abundante es intercrystalina (figura 16b) espacios vacíos que se localizan entre granos de cemento esparítico, sin embargo esta baja porosidad se debe a que posee pocos poros interconectados mediante capilares que faciliten el acceso de agua al interior del material.

De acuerdo a la norma estándar ASTM C568/C568M-10 calizas con densidad superior a $2,56 \text{ g/cm}^3$ y porosidades inferiores a 3% son catalogadas como rocas de alta densidad.

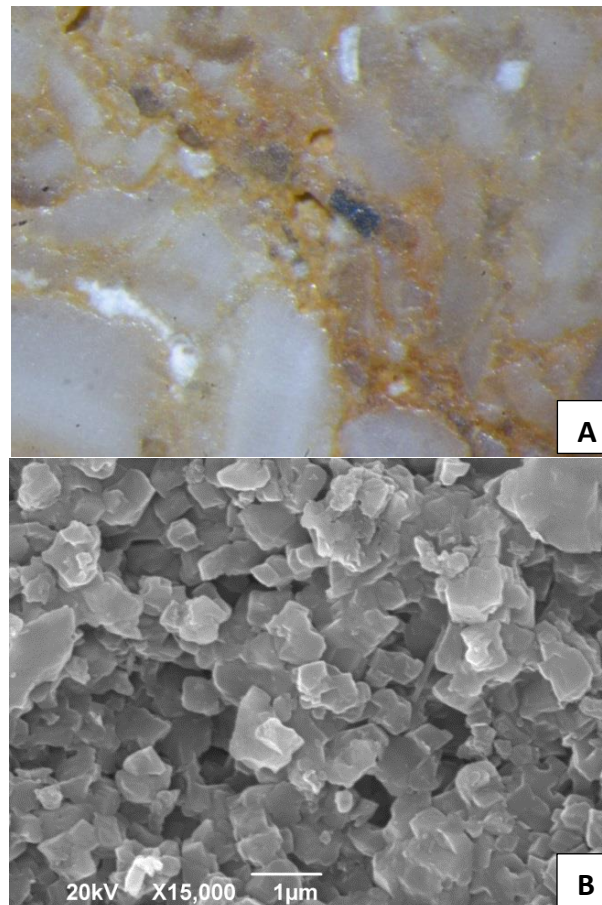


Figura 16. Porosidad abierta caliza AR

A) Macroporosidad (Estéreomicrografía 6X) y B) Microporosidad (Micrografía MEB).

9.1.2. Absorción capilar

Las rocas calizas de Vijes presentan un comportamiento común a la succión capilar característico por exhibir claramente dos fases, la primera se caracteriza por una absorción rápida en la que se rellena la red capilar principal cuya pendiente en la curva es pronunciada; la segunda fase particularmente la presentan las calizas AZ y MB mostrando una rápida transición a la zona de absorción lenta y progresiva, en la que el agua avanza a través de los capilares más inaccesibles, denominada última etapa donde el tramo final de la curva se caracteriza por una pendiente baja con una tendencia prácticamente lineal (Buj Fandos 2009). El comportamiento de absorción capilar para las tres clases de caliza se muestra en la figura 17.

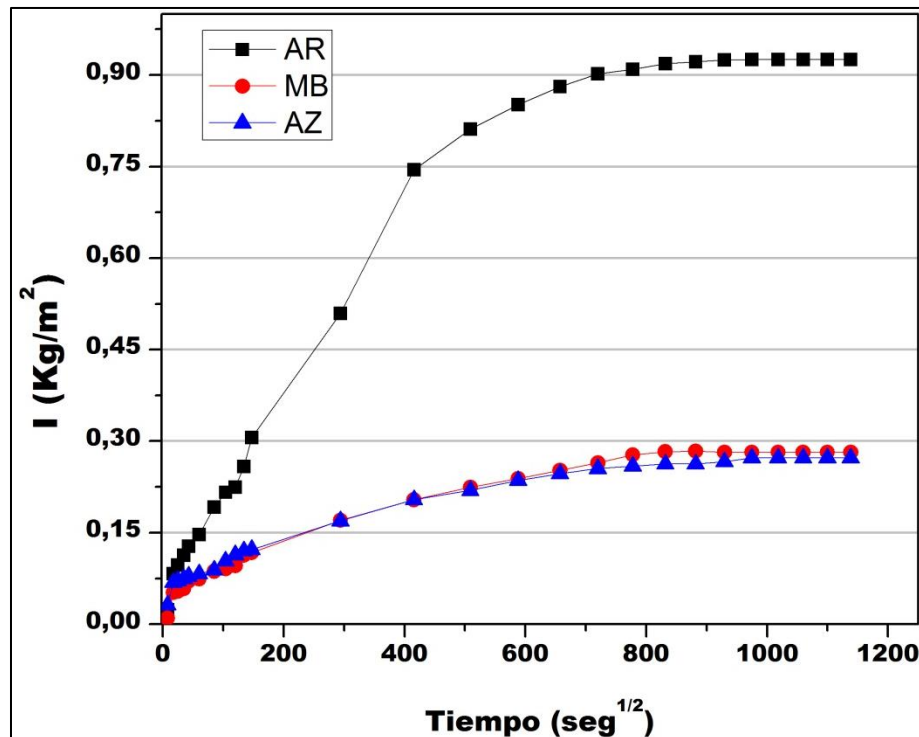


Figura 17. Curvas de succión capilar

En la tabla 4 se muestra el coeficiente de absorción de agua de las rocas calizas estudiadas en la cual la roca AR presenta un valor mayor por lo que adquiere una absorción capilar más rápida en comparación de las otras dos calizas; este comportamiento se debe a presenta alta conectividad de su sistema poroso (Buj Fandos 2009), también hay que mencionar que este tipo de roca presenta mayor contenido de minerales arcillosos que naturalmente exponen un comportamiento higroscópico frente al agua representados en un 9,14% en la composición química de la caliza (tabla 6) atrapados en vetas o fisuras que atraviesan la estructura de la roca como se muestra en la figura 18.

Tabla 4. Coeficientes de saturación y resistencia a la penetración de agua de las calizas de Vijos

Roca caliza	Coeficiente de absorción de agua ($\text{Kg/m}^2/\text{s}^{1/2}$)	Absorción capilar (Kg/m^2)	Grado de saturación, %	Resistencia a penetración de agua m (s/m^2)
AZ	0,41E-3	0,27	15,17	11,30E+13
AR	1,46E-3	0,93	31,75	4,27E+13
MB	0,59E-3	0,28	15,04	29,20E+13

Dada la cantidad de porosidad abierta que presenta la roca AR, valores como absorción capilar y grado de saturación son evidentemente mayores en comparación a los mostrados por las otras calizas AZ y MB, esto a consecuencia de un sistema poroso heterogéneo con una baja conectividad; por lo contrario el incremento de “m” es indicativo de la menor porosidad capilar y por tanto mayor resistencia a la penetración de agentes agresivos (Díaz et al. 2014), propio de las rocas tipo AZ y MB.



Figura 18. Micrografía (5X) de sección pulida de la roca AR revelando fisuras en su estructura.

Este tipo de rocas Buj Fandos (2009) las clasifica dentro de las denominadas bioesparitas en la clasificación Folk cuya porosidad es inferior al 3 % y coeficientes de absorción bajos inferiores a $3 \text{ g/m}^2/\text{s}^{1/2}$.

9.2. Propiedades mecánicas

En la tabla 5 se muestran los valores promedio obtenidos de las pruebas mecánicas realizadas; como anexo, en la tabla A2 se encuentran consignados los resultados por espécimen.

Tabla 5. Propiedades mecánicas de las rocas calizas de Vijes

Roca caliza	Resistencia a la compresión [MPa]	Resistencia a la flexión [MPa]	Resiliencia J/m²	Desgaste %	Dureza Vicker	Dureza Knoop
AZ	76,2	21,8	3,0	13,0	166	181
AR	47,8	17,3	1,5	25,0	163	178
MB	69,7	16,7	1,6	16,0	152	167

Las rocas que presentan mayor y menor resistencia a la compresión uniaxial son las denominadas AZ y AR (figura 19); estos comportamientos son efecto de las porosidades presentes en cada roca, ya que es función directa de la cantidad de defectos que tiene cada una, así como del tamaño de los mismos; de esta forma la porosidad también se encuentra relacionada con los procesos de amplificación de esfuerzos en la roca, entonces la rotura ocurrirá cuando la resistencia cohesiva teórica del material sea superada en la punta de uno de los defectos. Esto conduce a la formación de una grieta que se propaga rápidamente (Martínez 2008).

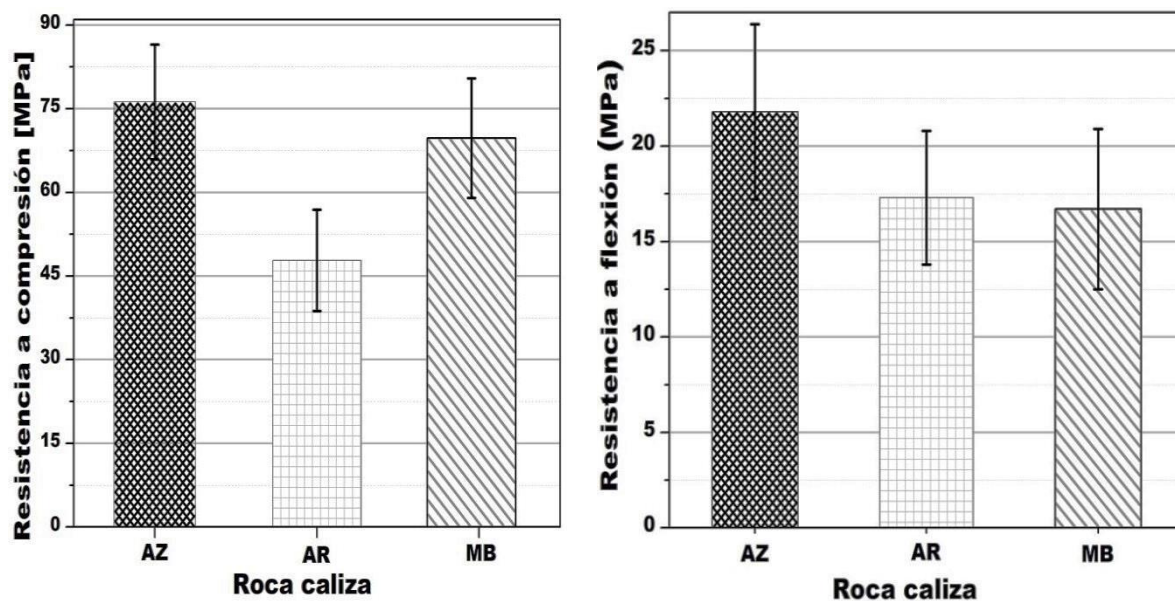


Figura 19. Diagrama esquemático de resistencia a compresión y flexión de calizas

Fuente: Elaboración propia

Valores de resistencia a compresión entre 40-50MPa relaciona Buj Fandos (2009) a un tipo de roca de Aragón-España con porosidad inferior al 3% cuyas discontinuidades principales son grietas abiertas de espesor milimétrico, en ocasiones rellenas por material margoso; comportamiento similar característico de la caliza AR cuyo valor de resistencia a compresión es de 47,8 MPa. Por otra parte, calizas de alta densidad empleadas como elemento estructural para la construcción de edificios civiles, religiosos y de gran valor patrimonial arquitectónico en Sevilla España presentan una elevada resistencia a compresión con valores entre 70 a 110 MPa, de acuerdo al análisis porosimétrico se destaca la alta compacidad con una distribución de radio de acceso de poro comprendidas entre 100 y 0.001 μ m (Ortiz & Mayoral 1995), lo que hace que la caliza absorba muy lentamente agua, lo cual es equivalente al comportamiento capilar presentado por las rocas AZ y MB de Vijas.

Con respecto a la resistencia a la flexión, la roca que presentó mayor valor es la caliza AZ; mientras el obtenido en la roca MB registro el menor valor, lo cual no es coherente con la tendencia de los resultados, presentando menor porosidad que la AR; este efecto se le atribuye a la anisotropía que presentan las rocas, ya que la resistencia mecánica de las rocas están sujetas mucho a la textura de los minerales presentes en esta y en la dirección en que se aplique el esfuerzo (referente al plano de estratificación) (Buj Fandos 2009); específicamente la roca MB presenta vénulas de calcita recristalizada como lo muestra la figura 20; esta calcita recristalizada presenta mayor anisotropía que la calcita sin recristalizar; lo que genera que la grieta se propague fácilmente por estas vénulas, provocando la fractura de la roca de tipo vertical, al estar encolumnadas a través de ambos extremos.

La resistencia a la flexión reportada concuerda con los estudios realizados a la roca caliza de Aragón-España denominada “Losa amarillo y roja” cuyos valores registrados son en promedio 15 MPa. Es importante resaltar que la densidad, porosidad y resistencia a la compresión uniaxial también concuerdan con los valores experimentales ya que se tiene 2,65g/cm³ de densidad, porosidades inferiores al 3% y resistencia a la compresión en promedio de 60 MPa respectivamente (Buj Fandos 2009).

De las curvas obtenidas del ensayo de resistencia a la flexión se calculó la capacidad de absorber energía antes de la rotura (resiliencia); obteniendo el mayor valor en la caliza AZ con 3,01 J/m², debido a que en su estructura no presentaba discontinuidades o defectos, mostrándose sólida y compacta.

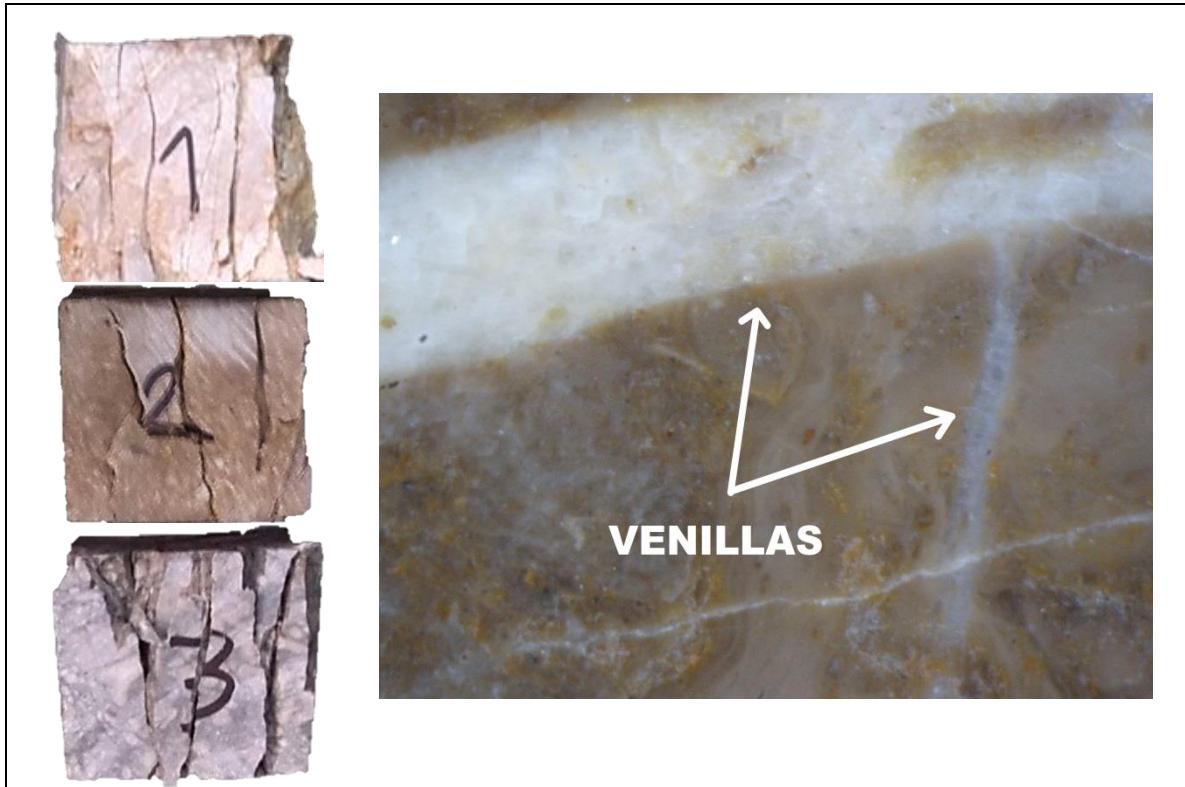


Figura 20. Especímenes fracturados sometidos a esfuerzos de compresión uniaxial.

Pertinente a la dureza, las calizas exhiben valores de elevada dureza que se le atribuyen a la compactación que se ha llevado a lo largo del tiempo por procesos de diagénesis, donde el cemento precipita sobre los granos de sedimento, llenando los espacios vacíos minimizando la porosidad (Escobar 2010). La calcita, la sílice y el óxido de hierro son los cementos más comunes, la sílice es el cemento más duro y produce, por tanto, las rocas sedimentarias más duras (Tarbuck & Lutgens 2005), lo que concuerda con los análisis composicionales realizados a las rocas en estudio presentando un porcentaje superior del 4% de sílice aproximadamente. La figura 21 relaciona las diferentes escalas de dureza lo cual muestra valores muy cercanos a 3 en escala Mohs asignada a la calcita, dicha escala se basa en el principio de que una sustancia cualquiera puede rayar a otras más blandas, sin que suceda lo contrario.

Como último dato registrado en este ítem, se muestra la resistencia al desgaste cuyos valores no superan el 30%, por lo que se pueden considerar que presentan una adecuada estabilidad en su estructura o cuerpo físico, siendo comparada con un agregado calizo empleado en el concreto o asfalto. Cabe resaltar que la roca AR presenta el más alto porcentaje de desgaste ya que este tipo de roca mostraba una facilidad desintegración debido a las fisuras que mostraba.

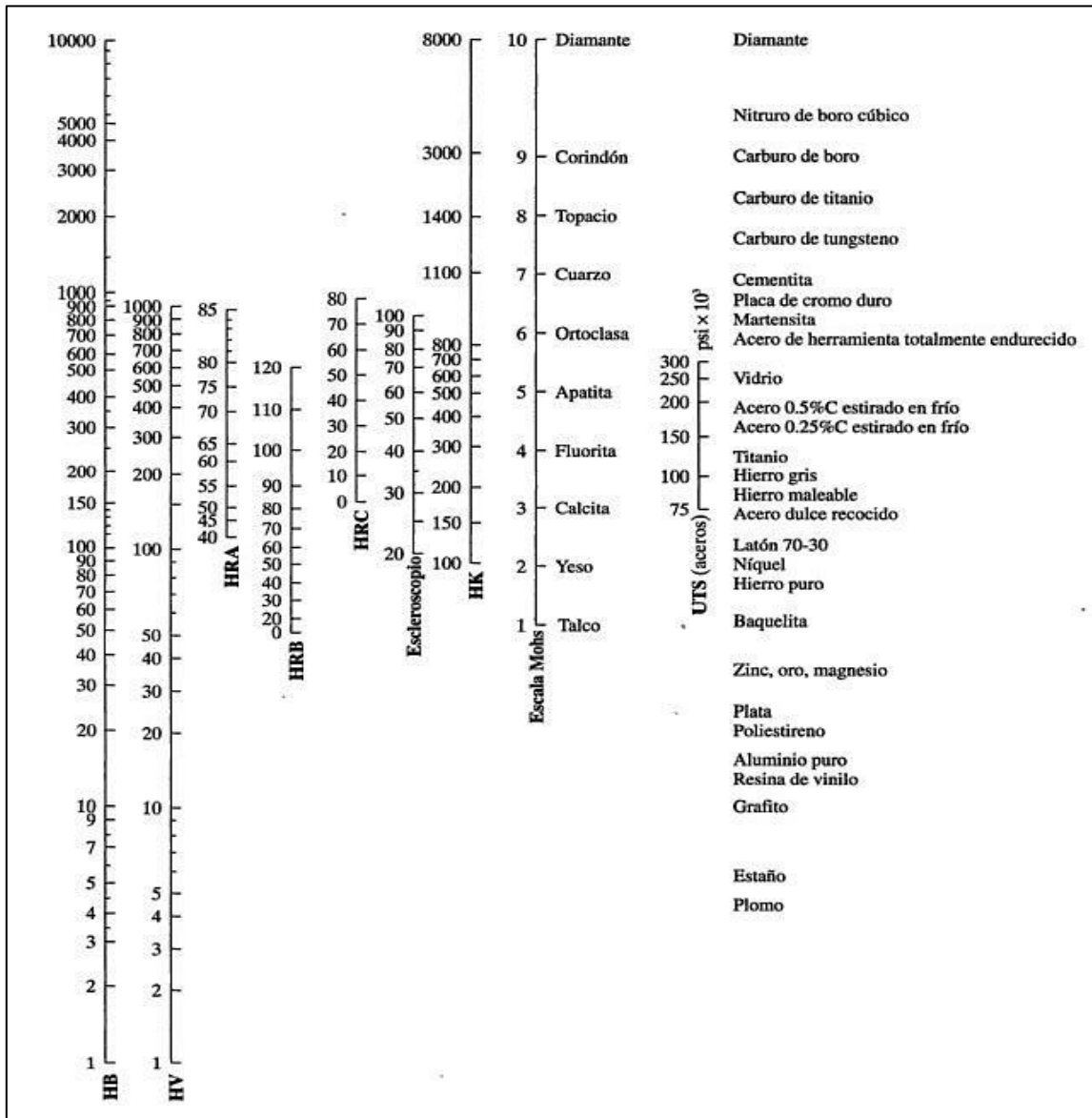


Figura 21. Diagrama para la conversión de varias escalas de dureza (Kalpakjian et al. 2002).

9.3. Composición química y análisis térmico

Los datos de análisis químico de la tabla 6, concuerdan con los reportados por Gonzales (2012) en su estudio de calcinación de calizas para la obtención de cal viva, destacando el contenido de carbonatos (calcio) superior al 90% y matizando los bajos contenidos en SiO_2 (inferiores al 10%) y Al_2O_3 (inferior al 3%) como corresponde a rocas pobres en minerales arcillosos.

El contenido de óxido de calcio (CaO) muestra de manera indirecta el rendimiento de la materia prima a la hora de su procesamiento, en promedio las calizas presentan una relación de 2:1 donde la mitad del contenido de la roca caliza entrante al horno se va a disociar en cal viva como lo indica la tabla 6.

Tabla 6. Composición química de las rocas calizas

Compuesto	% en peso		
	AZ	AR	MB
<i>SiO₂</i>	3,97	6,29	4,17
<i>Na₂O</i>	0,03	0,02	0,02
<i>CaO</i>	51,84	48,12	52,09
<i>MgO</i>	0,95	0,86	0,67
<i>Al₂O₃</i>	1,25	2,85	1,54
<i>P₂O₃</i>	0,12	0,08	0,11
<i>SO₃</i>	0,77	0,06	0,05
<i>K₂O</i>	0,04	0,08	0,06
<i>TiO₂</i>	0,11	0,24	0,14
<i>V₂O₅</i>	-	0,03	
<i>MnO</i>	-	0,02	0,02
<i>Cr₂O₃</i>	0,02	0,01	0,02
<i>Fe₂O₃</i>	0,83	2,78	1,24
<i>SrO</i>	0,12	0,11	0,07
<i>Cl</i>	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<i>NiO</i>	-	< 0,01	< 0,01
<i>ZnO</i>	-	< 0,01	-
<i>PbO</i>	-	< 0,01	< 0,01
<i>LOI</i>	39,96	38,44	39,79

Fuente: Elaboración propia

Además de los valores más representativos, se evidencian óxidos de azufre, hierro y magnesio, cuya suma para los tres porcentajes para la caliza AZ es 2,55% en peso. Los registros de óxidos como el cromo, fósforo y titanio, en ningún tipo de roca superan en conjunto el 1%. Cabe destacar que la roca AR, presenta el mayor contenido de cuarzo (SiO₂) junto con mínimas cantidades de minerales arcillosos. Es claro observar que las diferencias entre las calizas son muy mínimas por lo que se pueden clasificar dentro de un mismo grupo, catalogado de alta calidad.

En la figura 22, se muestran los termogramas obtenidos de las tres calizas, en estas graficas se presenta la pérdida de masa, la cual se relaciona directamente con la pérdida de dióxido de carbono, en la reacción de calcinación ($\text{CaCO}_3 + \text{calor} \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$).

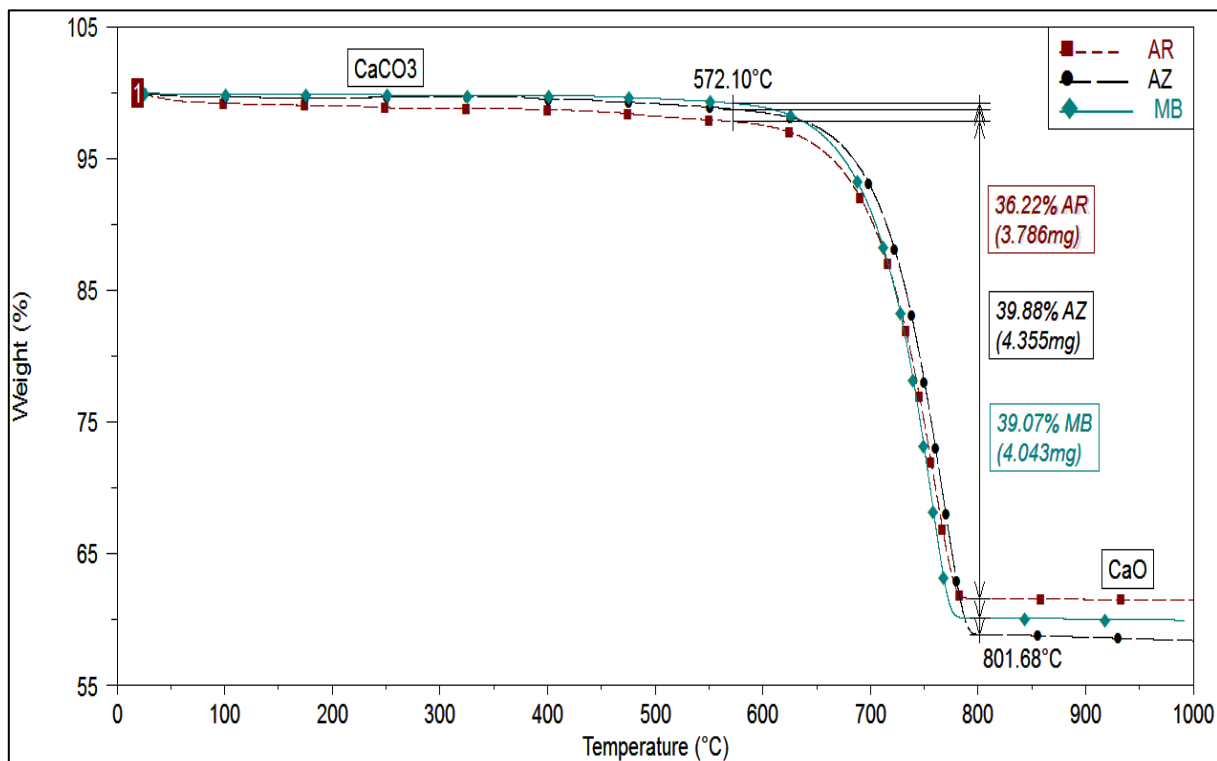


Figura 22. Grafica comparativa de los termogramas TGA de las calizas de Vijes.

Fuente: Elaboración propia

De lo anterior se logra identificar que la reacción de disociación empieza aproximadamente a una temperatura de 572 °C, temperatura a la cual ya se aprecia un cambio en la masa considerable; también se puede considerar que la temperatura en la cual se consigue la descomposición completa es a una temperatura aproximada de 801 °C, temperatura a la cual a partir de ella se alcanza una masa casi constante. Asimismo se nota que el mayor porcentaje de pérdida de masa lo presenta la caliza AZ, seguida de la MB y por último la AR, esta leve tendencia se le atribuye a la mínima cantidad de carbonato de magnesio ligada a la calcita; ya que entre mayor presencia de este compuesto en la caliza, mayor es su pérdida de masa en la calcinación; esto porque, en la descomposición completa de la calcita pura, hay una pérdida de peso del 44 % a medida que se libera el CO₂; mientras que con presencia de carbonato de magnesio se disocia un 52.2 % de su peso como CO₂; siendo son los porcentajes teóricos de CO₂ en estos minerales (Ochaeta 2004).

En la figura 23, se muestran las curvas DTG de las tres calizas; en estas se marcan las temperaturas a las cuales se alcanza la mayor velocidad de disociación de los carbonatos de cada roca.

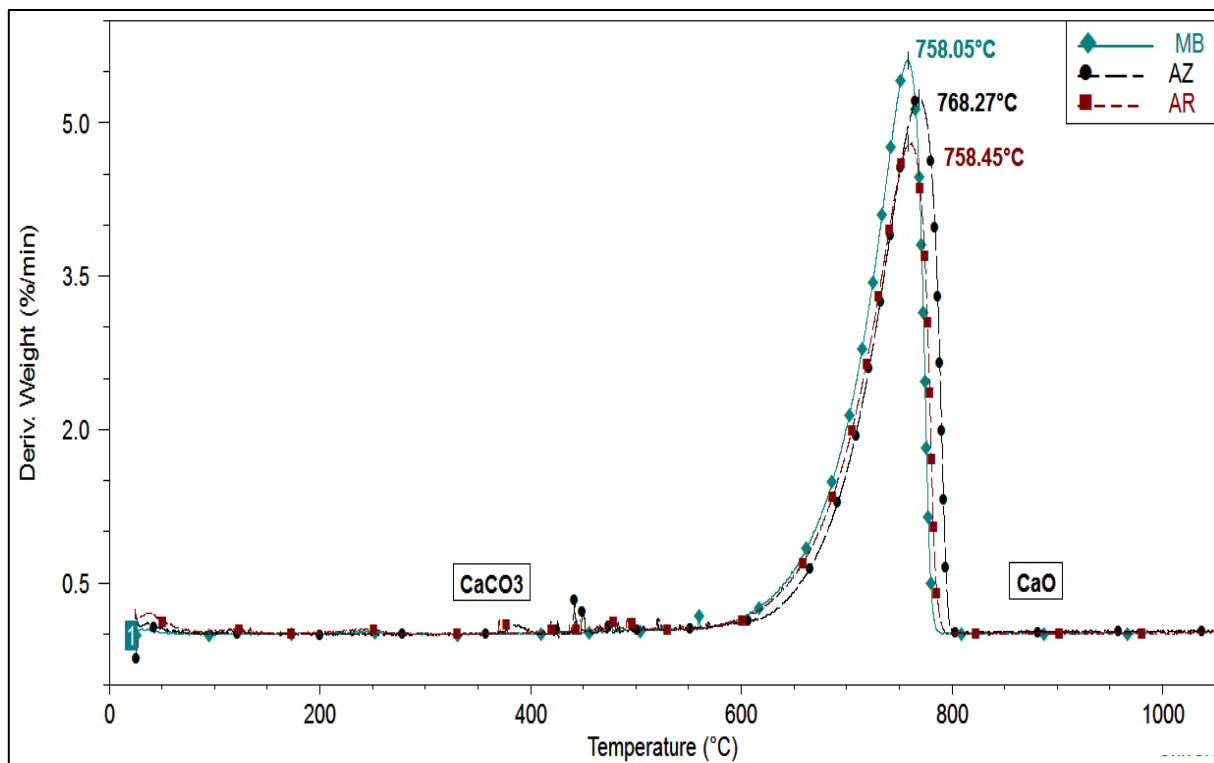


Figura 23. Curvas DTG de rocas calizas de Vijes.

Fuente: Elaboración propia

En general, el perfil observado en el análisis termogravimétrico DTG muestra tres etapas; la primera entre 500 y 700 °C se registra el inicio de la primera pérdida significativa de masa, correspondiente al inicio del desprendimiento de dióxido de carbono, que en la segunda etapa entre 700 y 770 °C se acelera; esta etapa corresponde al intervalo de calcinación de las calizas. En la tercera y última etapa (temperaturas superiores a 770 °C) el desprendimiento de masa disminuye, la calcinación de las calizas finaliza y cinéticamente se estabiliza formando óxido de calcio.

En la figura 24 se representan los resultados del DTA. Se pueden ver 3 picos (763,18°C, 766,73°C y 775,61°C), todos de naturaleza endotérmica, los cuales corresponden a la disociación del óxido de calcio (CaO) y el dióxido de carbono CO₂ procedentes de la calcinación de la caliza rica en carbonato de calcio (CaCO₃). Lo que confirma que alrededor de los 755 a 770 °C ocurre la máxima velocidad de disociación.

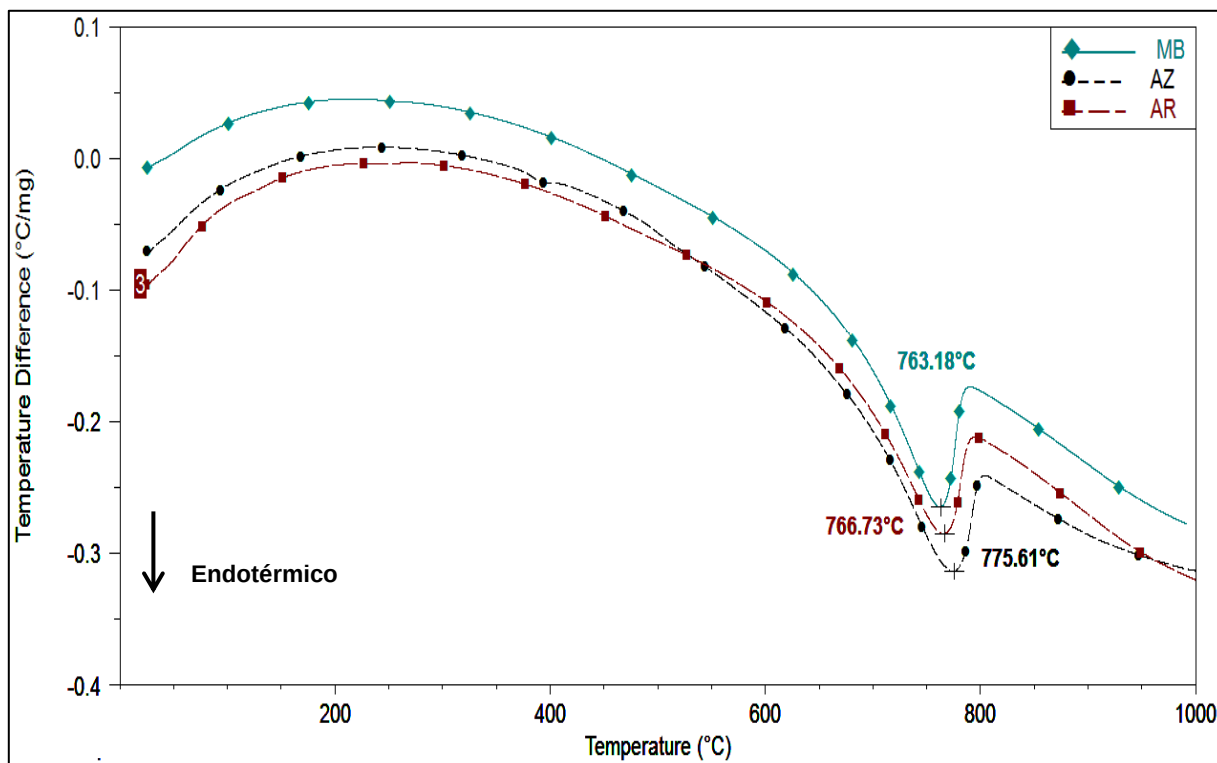
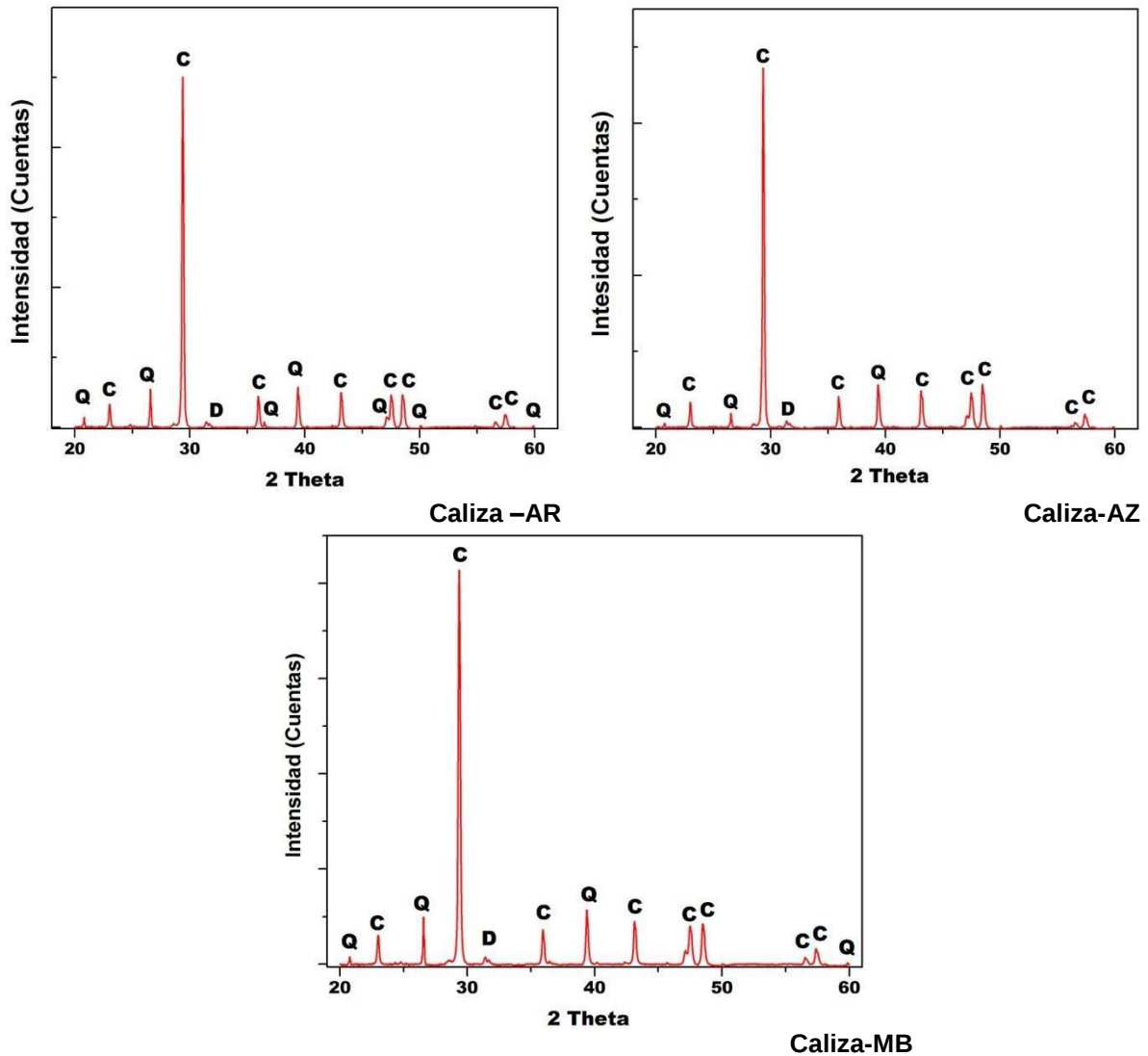


Figura 24. Curvas DTA de las calizas de Vijes

Fuente: Elaboración propia

9.4. Mineralogía y morfología

Después de un análisis de composición química mediante FRX, se pasó a realizar un análisis de difracción de rayos X donde se observa la alta cristalinidad y en su espectro los picos característicos (ver figura 25) de minerales como el cuarzo (SiO_2) ($20,8$; $26,6$; $35,5$; $39,4$; $50,1^\circ 2\theta$), calcita (CaCO_3) ($23,0$; $29,4$; $36,0$; $43,1$; $47,5^\circ 2\theta$) y la dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) (con pico en $30,7^\circ 2\theta$), es importante mencionar que minerales de compuestos de aluminio característico de las arcillas, no se reportan en el difractograma ya que aparecen a bajas incidencias 2θ de entre 0° y 20° . Como se reportó anteriormente, la similitud de la mayoría de propiedades de las rocas calizas en estudio se debe a que pertenecen a un mismo sector puntual de la formación geológica y han sido expuestas a equivalentes ciclos o procesos geológicos (Escobar 2010).



Q; Cuarzo, C; Calcita, D; Dolomita
Figura 25. Espectros de DRX de las calizas de Vies

Fuente: Elaboración propia

La mineralogía de las rocas calizas de Vies corresponde mayoritariamente a calcita, aunque siempre posee un contenido variable de cuarzo (SiO_2) que en algunas muestras puede llegar a ser superior al 5% como lo es el caso de la caliza AR. Mediante Espectroscopia Dispersiva (EDS) se logró identificar fases mineralógicas no halladas mediante DRX como minerales arcillosos compuestos por sílice y óxido de aluminio, excepcionalmente se encontraron trazas de fluorita y hematita (Fe_2O_3); a continuación se describen las micrografías.

En la figura 26 se muestra la morfología de una roca seccionada derivada de un esfuerzo a compresión uniaxial, internamente exhibe grandes microporosidades. En relación al análisis por EDS se logra observar la presencia de compuestos o trazas no comunes en calizas formados por elementos como hierro, silicio y aluminio; sin embargo evidencia la alta presencia de carbonato de calcio.

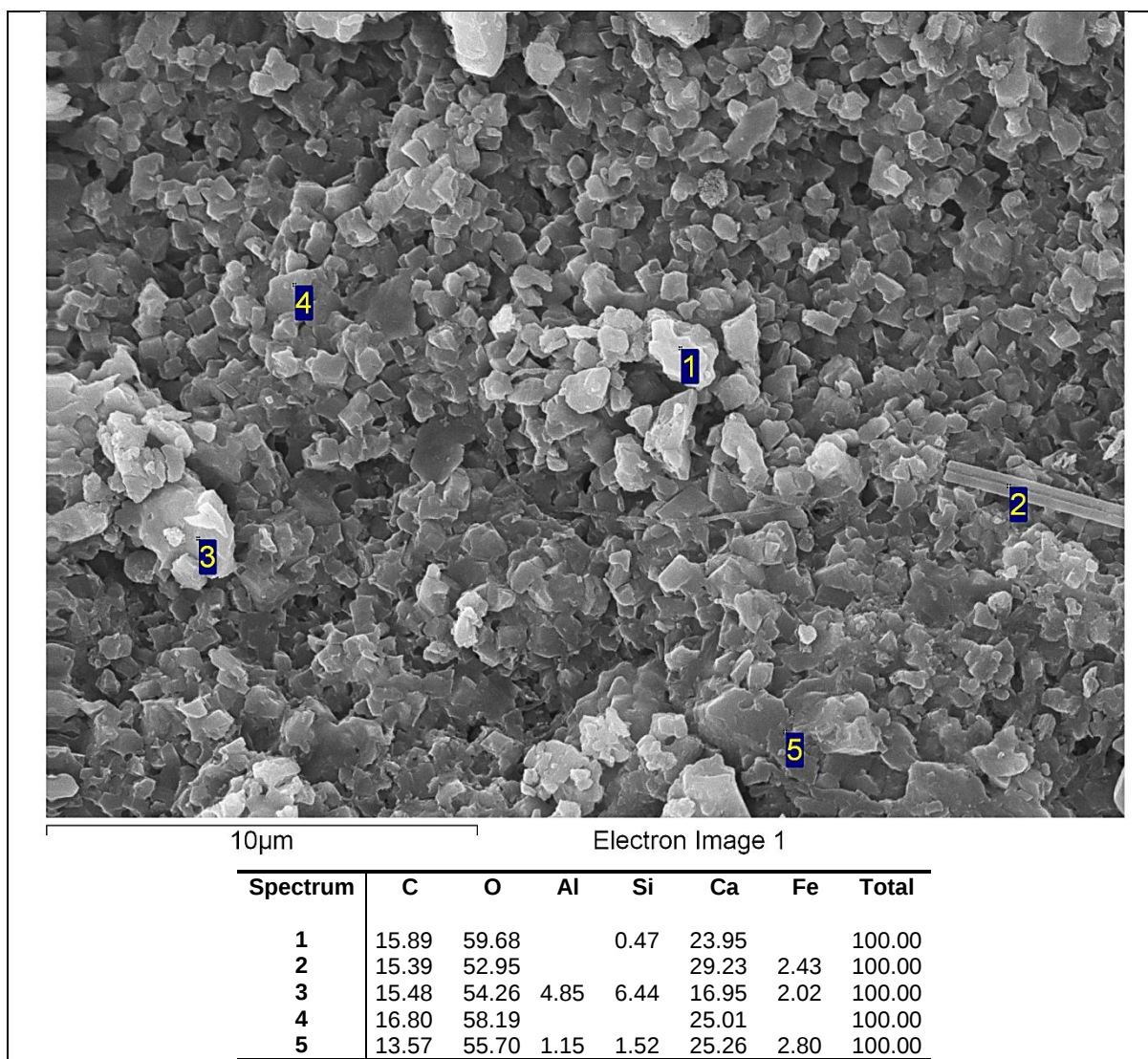


Figura 26. Micrografía MEB a X5000 y análisis EDS para la caliza AR

En la micrografía MEB (figura 27) se logró identificar claramente los principales minerales que componen las rocas en estudio como lo son: calcita (espectro 4), cuarzo (espectros 1, 2 y 3) y dolomita (espectro 5); lo que corrobora los difractogramas DRX observados anteriormente.

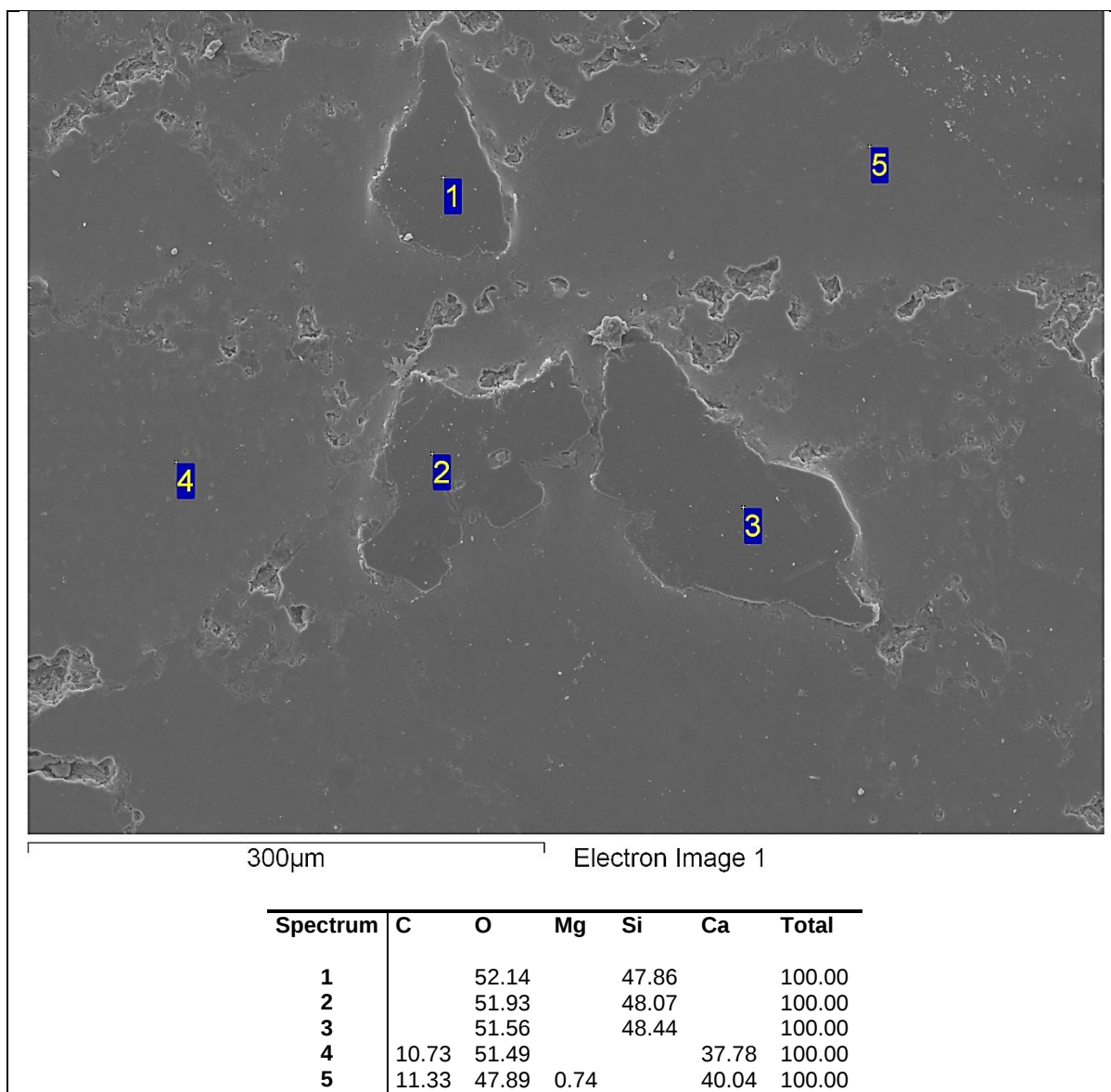


Figura 27. Análisis EDS por micrografía MEB a X200 para una roca AR de sección pulida.

La roca AZ cuya resistencia a la compresión fue elevada se muestra en la figura 28 mediante una micrografía la cual exhibe morfológicamente una estructura muy densa y compacta, cuyos principales compuestos minerales son calcita y en baja proporción carbonato de magnesio no ligado a la estructura misma. En una sección pulida se encontró una traza de fluorita (CaF_2) como lo muestra el análisis EDS.

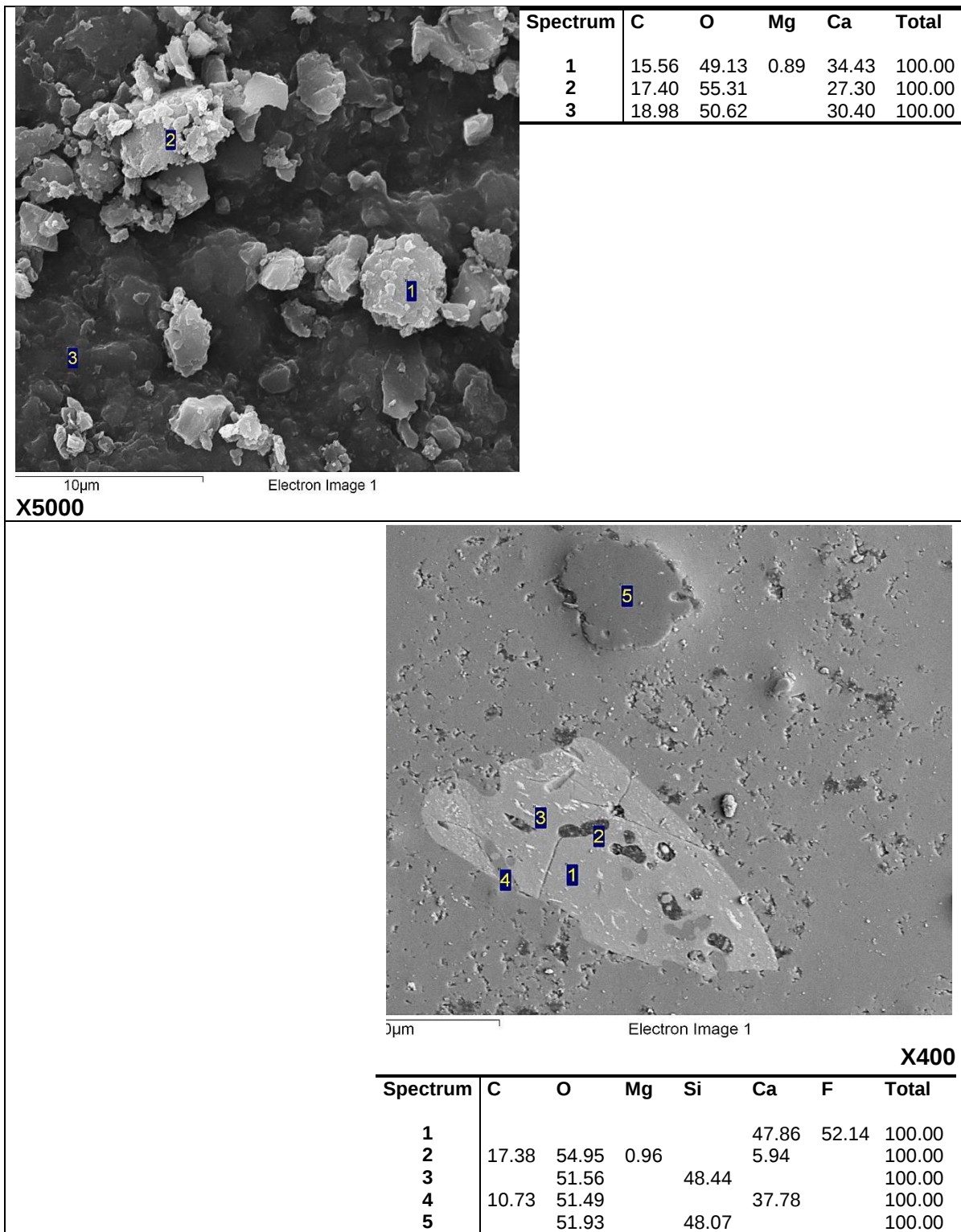


Figura 28. Análisis EDS por micrografía MEB a X200 para una roca AZ.

Finalmente, para la roca MB, en la figura 29, se observa una zona recrystalizada en la que autores mencionan un crecimiento anormal del cristal logrando un tamaño más grande en comparación a la matriz cementicia (Guinea & Frías 1992). De forma puntual también podemos observar un contenido traza de otros minerales cuya composición relaciona al hierro y silicio registrados en la tabla de composición química elemental del análisis EDS de la figura 30.

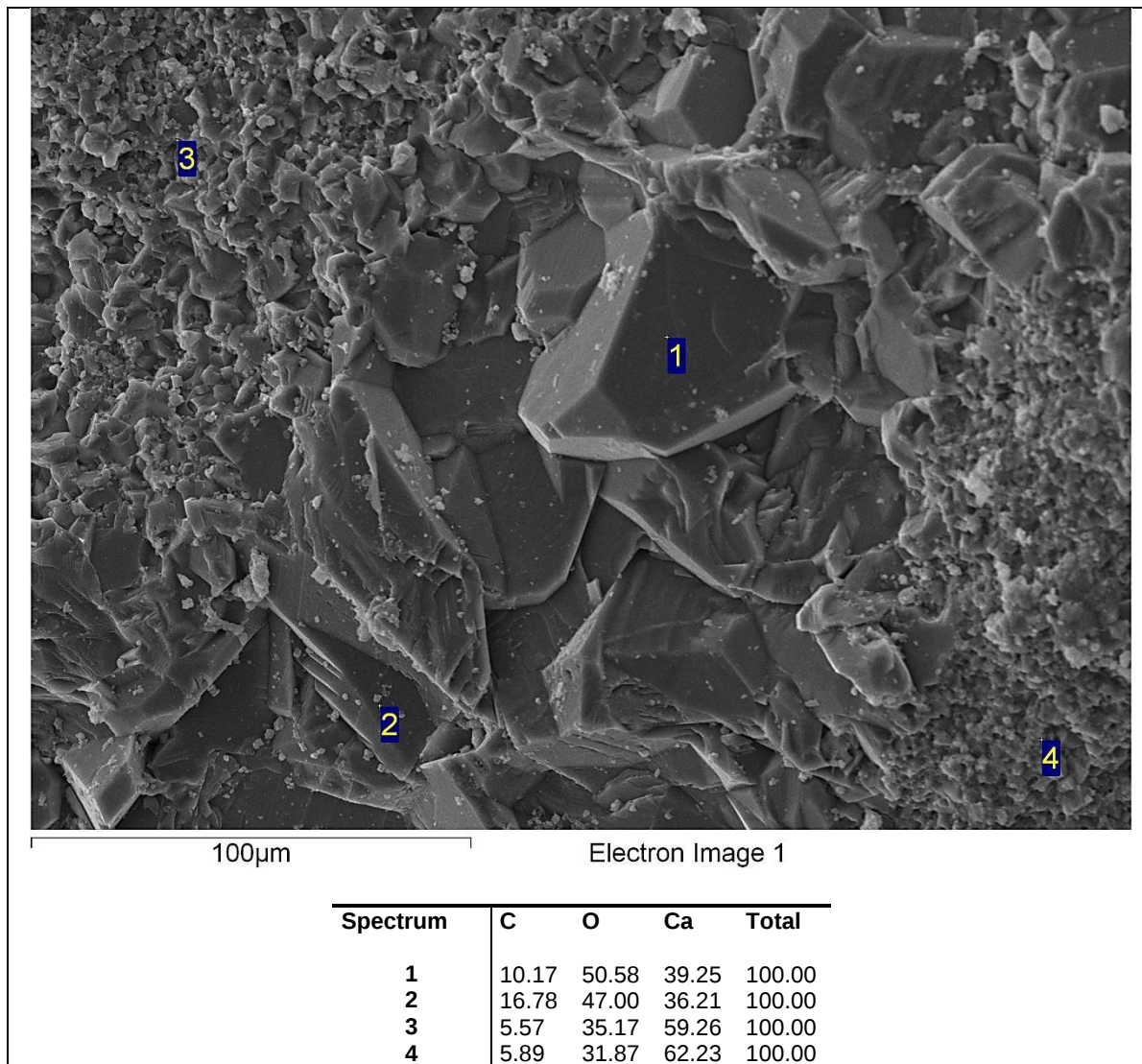
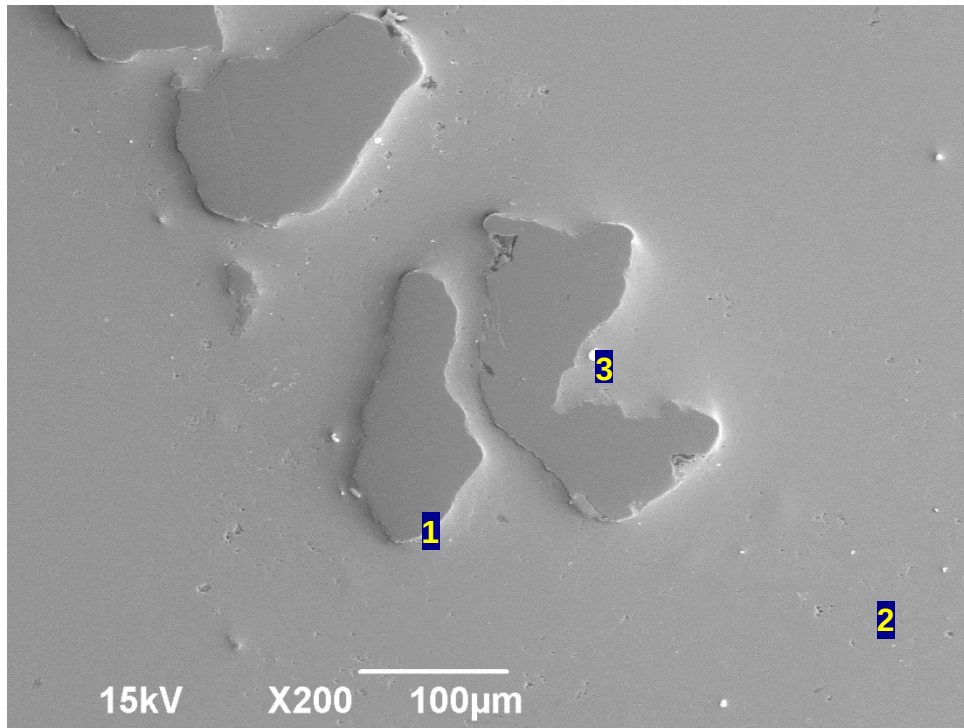


Figura 29. Micrografía MEB de la zona recrystalizada en roca tipo MB



Spectrum	C	O	Mg	Si	S	Ca	Fe	Total
1		52.96		47.04				100.00
2	10.30	51.15	0.82			37.74		100.00
3	20.53				43.00	0.92	35.56	100.00

Figura 30. Micrografías MEB por el modo electrones retrodispersados

Las fotomicrografías MEB pertenecen a muestras previamente ensayadas a compresión uniaxial;

Referente a los rasgos petrográficos las rocas de la formación Vijes se caracterizan por ser derivadas de procesos sedimentarios principalmente bioquímicos, que de acuerdo a Dueñas et al. (2000) en su estudio relacionan que se trata de bioesparitas con algas, crustáceos, macroforaminíferos y restos de esponjas y corales, con biovalvos, gasterópodos, equinodermos, corales solitarios y coloniales. Se intercalan esporádicos mantos de arrecifes de coral hermatípicos, con colonias casi intactas, lo que se observa físicamente como incrustaciones de color blanco en las rocas AZ y AR, mostradas en la figura 31.

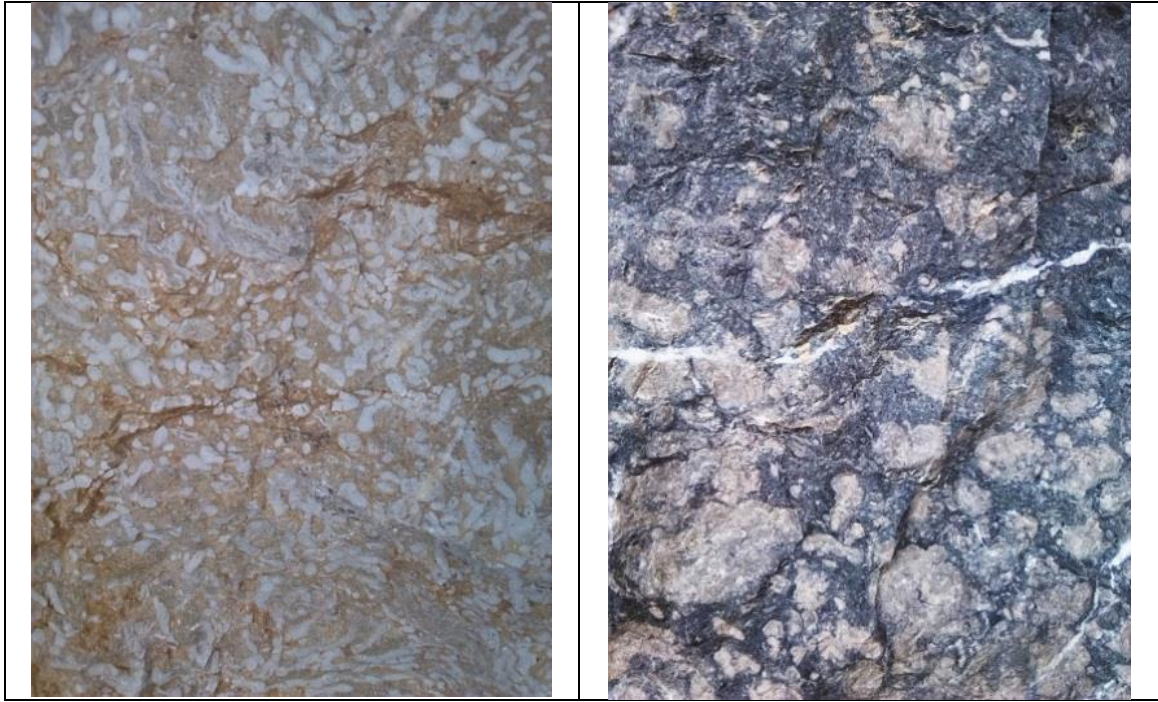


Figura 31. Fotografía a simple vista de las calizas AR y AZ.

La apariencia de la caliza MB es de color beige con alta presencia de venillas, con poca cantidad de dispersión de fósiles en comparación con las calizas AZ y AR, que presentan una particularidad en la disposición de los compuestos aloquímicos, la cual tienen mucha similitud a un “grano de arroz; técnicamente las calizas MB se catalogan como rocas clásticas o detríticas que se componen aproximadamente en un 50 % de fragmentos angulares (figura 32) unidos o embebidos por un cemento natural en este caso calcítico como lo muestra la siguiente micrografía.



Figura 32. Sedimentos clásticos cementados en matriz calcítica a 5X (Roca MB).

Petrográficamente, las piedras calizas AZ y AR se describen como una roca carbonatada muy cementada clasificada como Bioesparita según la clasificación de Folk (1962) o Grainstone bioclástico según la clasificación de Dunham (1962). Presenta una textura granuda o granítica. Su esqueleto está compuesto por bioclastos (foraminíferos y briozoos) y un pequeño porcentaje de granos no esqueléticos, principalmente peloides (figura 33). El porcentaje de matriz es elevado caracterizada por un tamaño de grano heterogéneo. La calcita esparítica, se dispone en la porosidad, ocupando parte del espacio intergranular y en la porosidad de fractura, resultando en conjunto una roca poco porosa 2%.

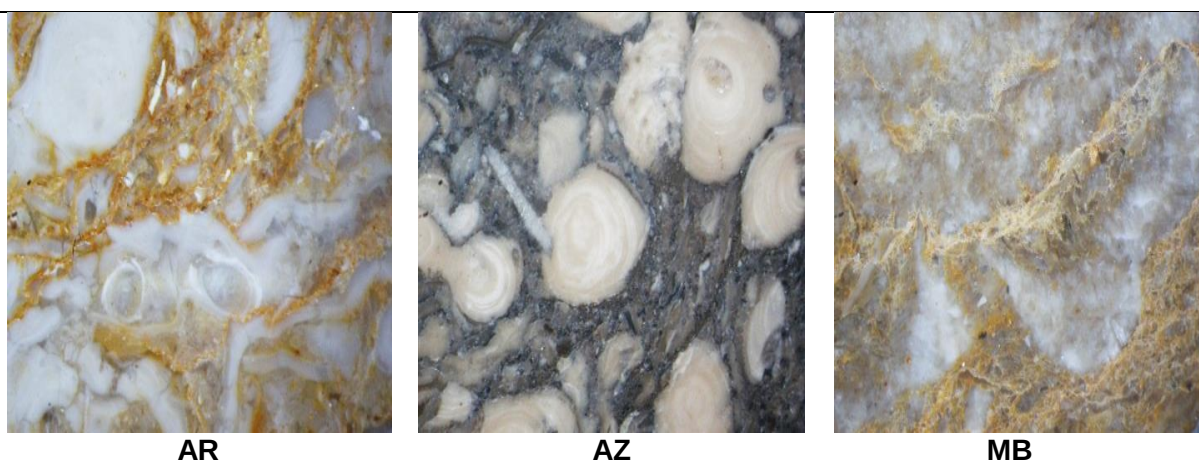


Figura 33. Imágenes de la madurez textural de las calizas de Vijos.
micrografías a secciones pulidas tomadas a 6X

9.5. Relación entre las propiedades y el proceso de calcinación

El grado de calcinación va a depender de varios factores, tales como tamaño granulométrico de la materia prima o heterogeneidad física, cantidad de calor absorbido por cada partícula para lograr la disociación, las impurezas que se enlazan al calcio, tipo de horno utilizado, etc. (Gonzales 2012).

En el contexto de este trabajo y el alcance de la tecnología del proceso se va a enfatizar en factores que son de suma importancia para obtención de cal de alta calidad; estas son:

- Temperatura y tiempo en el horno calcinador
- Relación de incremento de la temperatura
- Tamaño de partícula que ingresa al horno.
- Composición química de la caliza

En la explotación industrial de calizas, no es posible obtener partículas geométricamente homogéneas, mono tamaños o mono granulares; por lo general se producen partículas de diferentes tamaños, y con distinta forma (Gonzales 2012). Pero si se desea obtener rendimiento en el proceso de producción y calidad en el producto; hay que tener en cuenta el tamaño de la roca que va ingresar a calcinación, ya que es necesaria la regularidad en las dimensiones de la roca con el fin de evitar CaO requemado o crudo como lo muestran los especímenes en la figura 34.

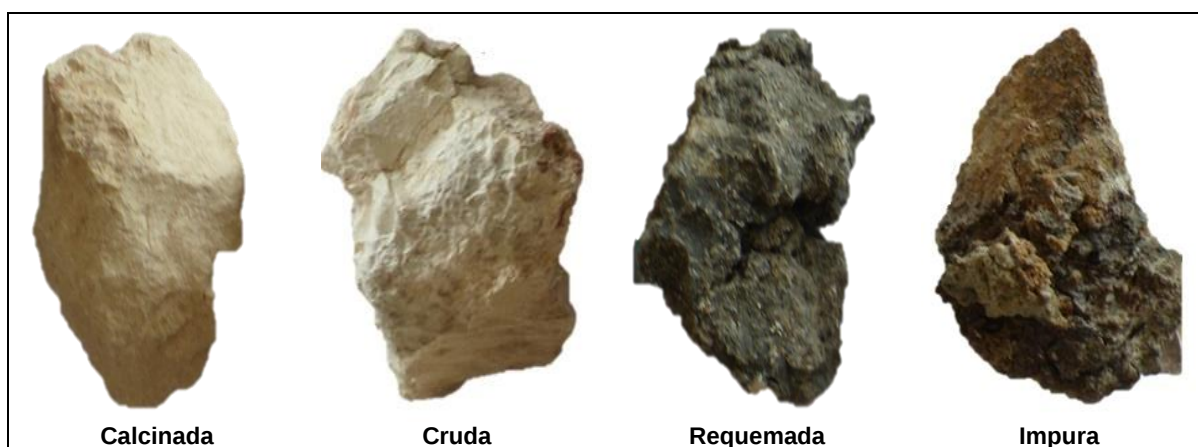


Figura 34. Calidades en la caliza después del proceso de calcinación

Para un horno tipo colmena, catalogado como vertical (figura 35), la piedra caliza se mueve hacia abajo, y los gases calientes hacia arriba a través de la piedra caliza, por esto la piedra caliza debe tener un tamaño grande para proporcionar las cavidades suficientes para que los gases de la combustión suban a través de la piedra caliza en el horno. Este tipo de horno usa piedra caliza con un tamaño usualmente entre (15 – 40 cm) como se observa en la figura 36.

Es importante mencionar que durante el armado de la bóveda del horno los operarios solamente emplean calizas tipo AZ que de acuerdo a su criterio es más estable y firme para soportar la estructura del armazón de calizas dispuestas hacia arriba, además mencionan que este tipo de caliza presenta menos cantidad de agua interna lo que corrobora lo estudiado ya que este tipo de roca presentó menor porosidad (1,38%) en comparación a las demás calizas así como también baja absorción de agua (0,67%) y elevada resistencia a la penetración de agua ($11,30E+13 \text{ s/m}^2$).



Figura 35. Cúpula del horno vertical tipo colmena para la producción de cal

En los hornos verticales de Vijes el incremento de temperatura es lento y por lo tanto el tiempo de residencia alto, con duraciones de aproximadamente 11 días desde el momento que inician la cocción hasta lograr una temperatura estable (~ temperatura ambiente) para sacar la cal del horno. Es importante resaltar que la larga duración del proceso de calcinación se debe a que los hornos tipo colmena de Vijes son de gran envergadura midiendo aproximadamente 7 metros de altura almacenando en su interior comúnmente alrededor de 180 toneladas de material calizo, sin embargo otros factores como calidad del combustible (leña y carbón) afectan la efectividad del proceso de cocción (si la leña empleada esta húmeda se retrasa en gran medida dicho proceso).

La temperatura teórica requerida para calcinación es de aproximadamente 900 °C, sin embargo, en la práctica encontramos que la temperatura es mucho mayor, alrededor de los 1200 a 1300 °C (Hassibi 2009). La determinación de la temperatura correcta en los hornos artesanales de Vijes, es hoy un método empírico que depende del tipo y tamaño de la piedra caliza así como del tipo de combustible usado.

Ya estando la caliza en el horno la relación sobre el incremento de temperatura es gradual y uniforme; a medida que la temperatura se incrementa, la capa exterior de la piedra caliza es calentada a la temperatura de disociación, donde el CO_2 escapa desde el interior de la piedra caliza, formando a su salida pasajes capilares, lo que hace que la cal quede porosa (Gálves 2003). Cuando el gas

escapa, la piedra caliza disminuye su volumen hasta un 40 % (Hassibi 2009). Esta disminución en volumen restringe el paso de gas desde el centro de la piedra caliza, impidiendo que escapen cantidades adicionales de CO_2 . También un largo tiempo de residencia, combinará el CaO con el CO_2 que escapa de la piedra caliza y que permanece en el ambiente del horno, formando nuevamente CaCO_3 (re-carbonatación) a temperaturas sobre $1350\text{ }^\circ\text{C}$.



Caliza AZ empleada para estructurar la bóveda del horno



Figura 36. Tamaño y disposición común de la caliza empleado para producción de cal en un horno tipo colmena

En pocas ocasiones sucede que si el incremento de temperatura es muy rápido la capa exterior de los pedazos de la piedra caliza se calcinan muy rápidamente y se retraen, cerrando los poros creados por el escape de CO_2 . Esto causa un incremento de la presión interna de la piedra de caliza. Entonces al no poder escapar el CO_2 del interior de la piedra caliza dará como resultado una explosión de la piedra caliza y su desintegración, produciendo “finos” indeseados, reduciendo la calidad del óxido de calcio (CaO) resultante como se observa en la figura 37 donde se comparan dos cales, en primer lugar de buena calidad y en segundo lugar una que presento problemas de presión durante el proceso de calcinación.

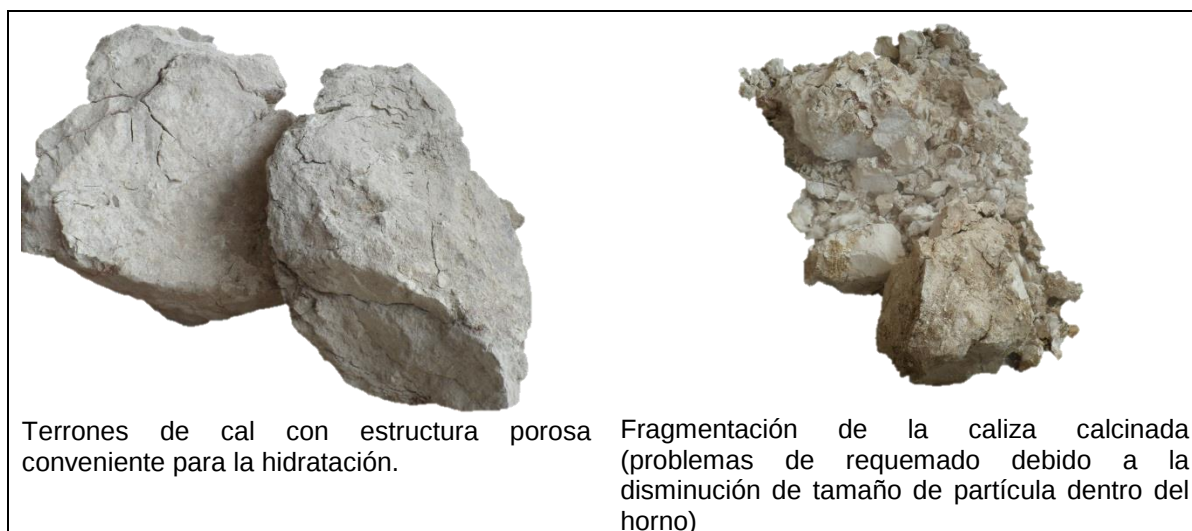


Figura 37. Comparación de calizas calcinadas por un horno vertical

De acuerdo a los operarios del horno vertical tipo colmena uno de los efectos negativos de este horno, es la presencia de material quemado superficialmente y crudo internamente luego del proceso de cocción debido al gran tamaño de la roca a calcinar (ver figura 38) o en algunos casos la deficiente circulación del calor en el interior del horno (las rocas cercanas a la cúpula son las ultimas en calcinar).

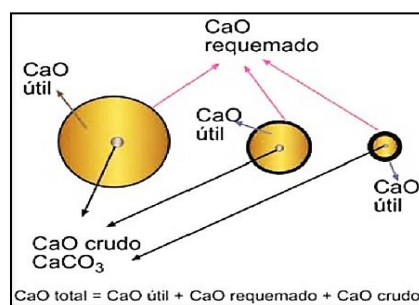
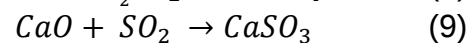
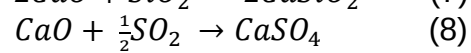
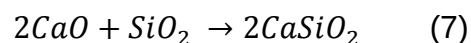


Figura 38. Calcinación de diferentes tamaños de partículas (Gonzales 2012)

Otro aspecto a tener en cuenta es la composición química de la roca, ya que sin control adecuado de la temperatura las impurezas presentes en esta pueden ocasionar cal de mala calidad, de manera que entorpecen el proceso de calcinación, como por ejemplo, la sílice (SiO_2) que en porcentajes mayores a cinco, produce reacciones laterales con el óxido de calcio, cuyas partículas se sintetizan en una estructura densa. Cuando esto ocurre, la superficie de la roca se cierra e impide el escape del dióxido de carbono. Algunas posibles reacciones laterales son las indicadas en las ecuaciones 7, 8 y 9 (Gálves 2003):



10. CONCLUSIONES

Las calizas de Vijes presentan un estrecho rango de densidad con valores entre $2,65 - 2,66 \text{ g/cm}^3$ lo que las cataloga como calizas de alta densidad, manifestando una baja porosidad en su cuerpo o estructura y mínima difusividad de líquidos a su interior.

Las calizas muestran un comportamiento de alta resistencia a la compresión y flexión; durezas en escala Knoop equivalente a ~ 3 en escala Mohs característica de la calcita, considerándose como material compacto, de escasa absorción de agua, y por consiguiente de alta calidad técnica; mostrando desgastes inferiores a 25%, apto como agregado grueso de naturaleza calizo para la construcción.

Térmicamente las calizas inician la actividad térmica a partir de los 570°C presentado un cambio de masa considerable y terminando alrededor de los 800°C . La caliza MB es la roca con mayor velocidad de disociación, siendo la más efectiva en la producción de cal; además se puede considerar que un rango de temperatura ideal para la calcinación es entre 850°C y 900°C , sin embargo con base a los parámetros de cocción de los hornos tipo colmena de Vijes la temperatura de calcinación debe ser superior a los 1200°C e inferior a los 1300°C .

El contenido de carbonato de calcio en todas las calizas estudiadas superan el 90%, por lo que son clasificadas de alta calidad, presentando en mínimas cantidades material arcilloso el cual es inferior al 15%, caracterizándola como caliza margosa. Se confirma que el rendimiento de la calcinación es del 50% cuya relación es 2:1 donde por cada 2 toneladas de caliza calcinada se obtiene aproximadamente una tonelada de cal.

Las calizas típicas de Vijes se componen mayoritariamente de calcita, cuarzo y carbonato de magnesio; y en bajas proporciones de minerales arcillosos compuestos por hierro, aluminio, silicio y fluorita, esta última característica de la caliza AZ. La microestructura indica que las calizas son altamente microporosas, observándose fisuras y venillas rellenas de material arcilloso o calcita recristalizada en este último caso mostrando un mayor tamaño de grano.

Petrográficamente las rocas AZ y AR se catalogan como rocas carbonatadas dentro del rango de Bioesparitas según la clasificación de Folk (1962) o Grainstone bioclástico según la clasificación de Dunham (1962) por la disposición de compuestos aloquímicos semejantes a un “grano de arroz”. Por el contrario la caliza MB se clasifica como roca clástica o detrítica que se compone aproximadamente en un 50 % de fragmentos angulares unidos o embebidos por un cemento natural de carácter calcítico.

Las tecnologías y variables del procesamiento para la producción de cal son acordes con las características de las rocas calizas típicas de la zona minera del municipio de Vijes ya que se consideran como material calcáreo de alta calidad técnica.

11. RECOMENDACIONES

Realizar un estudio de fases mineralógicas, con microscopia óptica por luz polarizada haciendo uso de reactivos tituladores de pH como el rojo de alizarina.

Efectuar un estudio de durabilidad para determinar el comportamiento de las calizas frente a sulfatos y ácidos, observando la variación dimensional por la formación de nuevos compuestos con diferentes coeficientes de expansión; con el objetivo de establecer una aplicación como rocas ornamentales.

Realizar un barrido mediante Difracción de Rayos X (DRX) en un rango de escaneo más amplio para hallar minerales (arcillosos) no encontrados en el establecido en el estudio.

12. REFERENCIAS

- ASTM C1327-15, 2003. Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics. *ASTM Handbook*, (December), pp.1–10.
- ASTM C1585-13, 2013. Standard Test Method for Measurement of Rate of Absorption of Water by Hydraulic-Cement Concretes. *ASTM International*, 41(147), pp.1–6.
- ASTM C170/C170M-09, 2011. Standard test method for compressive strength of dimension stone. *Annual Book of ASTM Standards*, 1, pp.9–11.
- ASTM C642-13, 2013. Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete. *ASTM International*, pp.4–6.
- ASTM C880, 1999. Standard Test Method for Flexural Strength of Dimension Stone. *Annual Book of ASTM Standards*, 03, pp.98–100.
- ASTM C97/C97M-09, 2009. Standard Test Methods for Absorption and Bulk Specific Gravity of Dimension Stone. *ASTM International*, West Conshohocken, PA,, pp.9–11.
- ASTM C131-03, 2003. Standard Test Method for Resistance to Degradation of Small-Size Coarse Aggregate by Abrasion and Impact in the Los Angeles Machine. *Annual Book of ASTM Standards*, p.4.
- ASTM C568/C568M-10, 2011. Standard Specification for Limestone Dimension Stone. *ASTM International*, pp.1–2.
- Baltulle, J.. et al., 2000. Posibilidades de roca ornamental en el norte de la Península Ibérica (Principado de Asturias) dentro de un contexto minero sostenible. *Servicio de promoción y desarrollo minero*, pp.1–17.
- Benavente, D., Bernabéu, A.M. & Cañaveras, J.C., 2004. Estudio de propiedades físicas de las rocas. *Enseñanzas de la Tierra*, 12, pp.62–68.
- Blatt, H., Tracy, R. & Owens, B., 2006. *Petrology: Igneous, Sedimentary, and Metamorphic*, W. H. Freeman.
- Buj Fandos, O., 2009. *Caracterización tecnologica de las rocas aragonesas de usos constructivos: Propiedades hidricas y durabilidad de las rocas con uso ornamental* 1ers ed. CESA.

- Buj, O., López, P.L. & Gisbert, J., 2010. Caracterización del sistema poroso y de su influencia en el deterioro por cristalización de sales en calizas y dolomías explotadas en Abanto (Zaragoza, España). *Materiales de Construcción*, 60(299), pp.99–114.
- Calizas del Llano, 2015. Dolomita Cal llanos. *Calizas del Llano S.A.* Available at: <http://www.dolomitacalllanos.com/> [Accessed June 17, 2015].
- Carrero, R. & Rivero, R., 2013. *Caracterización geológica y cálculo de volumen de calizas en una zona ubicada al norte de San Sebastián de los Reyes, Edo Tachira*. Universidad Central de Venezuela.
- CIMEX-MINERCOL, 1999. *Evaluación técnica y económica para el desarrollo integral de distritos mineros productivos*, Medellín.
- Cortes, D., 2000. *Diccionario de ciencias de la tierra* 1ra ed., Madrid-España: EQUIPO.
- Díaz, J. et al., 2014. Mezcla ternaria de cemento portland , escoria de alto horno y piedra caliza : resistencia mecánica y durabilidad. *Revista de la construcción*, 12(3), pp.53–60.
- Dreesen, R., Nielsen, P. & Lagrou, D., 2007. The staining of blue stone limestones petrographically unraveled. *Materials Characterization*, 58(11-12 SPEC. ISS.), pp.1070–1081.
- Dueñas, H., Navarrete, R.E. & Camargo, R., 2000. Edad de la Formación Vijes en el Pozo V3A , Oligoceno del piedemonte oriental de la Cordillera Occidental , Departamento del Valle del Cauca ,. *Geología colombiana*, (25), pp.25–43.
- Escobar, G.D., 2010. Ciclo geológico. In *Manual de geología para ingenieros*. Manizales: Universidad Nacional de Colombia.
- Espinel, V. & Hutado, A., 2010. *Petrografía y análisis facial de las rocas calcáreas en la sección Tunja-Villa de Leiva*. Universidad de Caldas.
- Franco, J., 2012. Extranjeros y colombianos invierten US\$100 en planta de cal | Portafolio.co. *Portafolio-El Tiempo*, p.1.
- Fuenmayor, O., 2001. *Caracterización geomecánica de las rocas de la cantera perteneciente a la corporación de Cemento Andino C.A. Ubicada en el Municipio de Candelaria, Estado de Trujillo*. Universidad Central de Venezuela.

- Gálves, H., 2003. *Evaluación del comportamiento de la piedra caliza con diferente contenido de carbonato de magnesio ($MgCO_3$) a través del proceso de calcinación a $850^{\circ}C$ y 640mmHg en la obtención de cal vida*. Universidad de San Carlos Guatemala.
- Galvis H, A., Franco C, J. & Bonilla R, A., 1970. *Explotación industrial de las calizas de Viges* 1ra ed., Colombia.
- García del Cura, M. a. et al., 2008. Estudio del efecto de los acabados superficiales en granitos y calizas para su aplicación en pavimentos exteriores de baldosas de piedra. *Materiales de Construcción*, 58(289-290), pp.65–79.
- Garcia-del-Cura, M. et al., 2008. The effect of surface finishes on outdoor granite and limestone pavers. *Materiales de Construcción*, 58(289/290), p.65.
- Gonzales, L., 2012. *Optimización del proceso de combustion para el tratamiento de la caliza en la obtención de cal y derivados de la corporación los Nevados*. Escuela Superior Politecnica de Chimborazo.
- Guinea, J.G. & Frías, J.M., 1992. *Recursos minerales de España*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Hassibi, M., 2009. Factores que afectan la calidad de la cal viva (CaO). *Nacional Lime Association Publications*, 56, pp.258–272.
- Henao, H.O., 2012. Mitos y realidades de las cales y enmiendas en Colombia.
- Iglesias, A.P., González, M.B. & Rosell, J.R., 2011. *Creación y gestión de contenidos para la difusión de la cal como material de construcción tradicional*,
- Kalpakjian, S. et al., 2002. *Manufactura, ingeniería y tecnología* 4ta ed., Pearson Educación.
- Klein, C. & Hurlbut, C.S., 1997. *Manual de mineralogía*, Reverté.
- Kotz, J.C., Treichel, P.M. & Weaver, G.C., 2005. *Química y reactividad química* 6ta ed., Thomson.
- López, I., Ordaz, A. & Kerbel, C., 2012. Conceptos básicos y mecanismos de reacción en la química orgánica. *Educacion Quimica*, 23, pp.205–207.

- Mainou, L.S., 2012. El intemperismo de calizas en monumentos prehispánicos mayas: El caso de la cornisa del edificio 5N2, Río Bec. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*.
- Malfilatre, C. et al., 2012. Petrographical and geochemical characterization of Comblanchien limestone (Bourgogne, France): A fingerprint of the building stone provenance. *Comptes Rendus - Geoscience*, 344(1), pp.14–24.
- Martínez, J., 2008. Influencia De La Alteración Sobre Las Propiedades Mecánicas De Calizas, Dolomías Y Mármoles. Evaluación Mediante Estimadores No Destructivos (Ultrasonidos). , p.295.
- Martínez, J. & Salomón, L., 2003. Caracterización del material calizo de la Formación Carrillo Puerto en Yucatán. *Ingeniería*, 7, pp.7–19.
- Mendez, J., 2009. Carbonatos. *Origen y Sedimentación-Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela*.
- Ochaeta, K., 2004. *Análisis de las curvas termogravimétricas (640mmHg) para el estudio de la calcinación de tres calizas con diferente contenido de magnesio en función de la densidad*. Universidad de San Carlos GUatemala.
- Ortiz, P. et al., 1995. Caracterización petrográfica y geoquímica de las calizas de la Sierra de Estepa (Sevilla) y evaluación de la calidad técnica como materiales de construcción. *Estudios Geológicos*, 51, pp.213–222.
- Ortiz, P. & Mayoral, E., 1995. Caracterización petrográfica y geoquímica de las calizas de Sierra de Estepa (Sevilla) y evaluación de la calidad técnica como materiales de construcción. , 222, pp.213–222.
- Pardo, E.S. et al., 2008. La caliza de Sierra Elvira: comportamiento petrofísico de una piedra significativa del Patrimonio Arquitectónico Andaluz. *Materiales de Construcción*, 58, pp.51–63.
- RRUFF, 2005. Vaterite. *Mineral Data Publishing*.
- Sarmiento M., Y.C. & Torres M., N.Y., 2008. Restauración En Explotaciones De Minas Caliza. *Luna Nueva*, (27), pp.75–84.
- Soto, B.S., Abel Velasco, C.B. & Montoya, L.F., 2011. *¡ POR UNA MEJOR CALIDAD DE VIDA !-Plan de Gobierno*, Vijes.

- Suescun, D., 1988. Recursos minerales para enmiendas y fertilizantes en Colombia. Fuentes inorgánicas naturales en el manejo de suelos y fertilización de cultivos. , (Sociedad Colombiana de las ciencias del suelo. Comité Regional Antioquia), pp.47–54.
- T. Sanfeuli, M. Overejo, C. de la Fuente, J.D.M.Y.M.S., 2000. Petrología y caracterización del sistema poroso de las calizas aptienses de Xert (Castellón). , 25(1), pp.349–352.
- Tar buck, E.J. & Lutgens, F.K., 2005. *Ciencias de la tierra: una introducción a la geología física*, Pearson Educación.
- Török, Á., 2006. Influence of fabric on the physical properties of limestones. *Construction Materials*, pp.487–495.
- William, D. & Callister, J., 1995. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*.

13. ANEXOS

Tabla A1. Propiedades físicas

<i>Propiedad</i>	<i>Roca caliza</i>	<i>Valores</i>	<i>Promedio</i>	<i>Desviación estándar</i>
Absorción de agua, %	AZ (Azul)	0,92	0,67	0,15
		0,75		
		0,49		
		0,54		
		0,67		
		0,68		
	AR (Arroz con leche)	1,36	1,11	0,14
		0,98		
		1,10		
		1,21		
		1,05		
		1,02		
	MB (Manjar blanco)	0,76	0,66	0,09
		0,80		
		0,66		
		0,65		
		0,56		
		0,56		
Densidad, g/cm^3	AZ (Azul)	2,61	2,66	0,03
		2,67		
		2,69		
		2,68		
		2,66		
		2,67		
	AR (Arroz con leche)	2,65	2,65	0,01
		2,65		
		2,65		
		2,64		
		2,65		
		2,67		
	MB (Manjar blanco)	2,61	2,65	0,03
		2,66		
		2,68		
		2,69		
		2,63		
		2,64		

<i>Propiedad</i>	<i>Roca caliza</i>	<i>Valores</i>	<i>Promedio</i>	<i>Desviación estándar</i>
<i>Absorción capilar, kg/m^2</i>	AZ (Azul)	0,26	0,27	0,01
		0,27		
		0,28		
		0,29		
		0,26		
	AR (Arroz con leche)	0,96	0,93	0,02
		0,92		
		0,93		
		0,95		
		0,90		
	MB (Manjar blanco)	0,28	0,28	0,08
		0,35		
		0,24		
		0,18		
		0,39		
<i>Porosidad, %</i>	AZ (Azul)	1,33	1,38	0,07
		1,38		
		1,36		
		1,50		
		1,31		
	AR (Arroz con leche)	1,44	2,48	0,85
		3,15		
		1,89		
		1,28		
		3,18		
	MB (Manjar blanco)	2,91	1,72	0,31
		3,15		
		2,11		
		1,72		
		1,72		
		2,01		
		1,31		
		1,44		

Tabla A2. Propiedades mecánicas

<i>Propiedad</i>	<i>Roca caliza</i>	<i>Valores</i>	<i>Promedio</i>	<i>Desviación estándar</i>
Resistencia a compresión, MPa	AZ (Azul)	68,2	76,2	10,3
		74,9		
		71,9		
		89,6		
		86,3		
		55,1		
		75,4		
		88,2		
		76,0		
		77,0		
	AR (Arroz con leche)	70,4	47,8	9,1
		51,1		
		50,9		
		38,5		
		41,4		
		46,2		
		48,0		
		39,5		
		44,3		
		48,2		
	MB (Manjar blanco)	84,2	69,7	10,7
		52,0		
		76,2		
		67,6		
		70,8		
		65,9		
		67,4		
		67,3		
		90,1		
		70,8		

<i>Propiedad</i>	<i>Roca caliza</i>	<i>Valores</i>	<i>Promedio</i>	<i>Desviación estándar</i>
Resistencia a flexión, MPa	AZ (Azul)	30,0	21,8	4,6
		26,3		
		23,4		
		19,9		
		20,3		
		20,3		
		19,8		
		18,1		
		25,6		
		14,2		
		20,5		
		22,6		
	AR (Arroz con leche)	19,4	17,3	3,5
		14,0		
		18,7		
		16,0		
		19,2		
		17,2		
		12,0		
		13,0		
		24,2		
		19,5		
	MB (Manjar blanco)	12,5	16,7	4,2
		13,9		
		20,5		
		13,1		
		17,9		
		20,2		
		13,2		
		12,5		

Dureza		VICKERS	KNOOP
		169	183
		170	186
		165	180
		174	190
	AZ	172	188
	(Azul)	154	168
		167	182
		160	174
		168	182
		158	172
	Promedio	166	181
	Desviación estándar	6	7
		VICKERS	KNOOP
		172	188
		166	181
		159	173
		171	187
	AR	167	182
	(Arroz con leche)	158	172
		159	173
		153	167
		157	171
		168	183
	Promedio	163	178
	Desviación estándar	7	7
		VICKERS	KNOOP
		167	182
		168	182
		148	162
		149	163
	MB	153	167
	(Manjar blanco)	144	158
		146	160
		153	167
		153	167
		142	157
	Promedio	152	167
	Desviación estándar	9	9