

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

**ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE FASES
CRISTALINAS PRESENTES EN MUESTRAS DE DESECHOS
SÓLIDOS PRODUCIDOS EN LA EXTRACCIÓN DE ORO, SIN Y
CON TRATAMIENTOS TÉRMICOS**

**PROYECTO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
FÍSICO**

SANTIAGO XAVIER AGUAIZA TASINCHANA

santiagoopn@yahoo.com

DIRECTOR: OSWALDO ALDÁS PALACIOS PH.D.

oswaldo.aldas@epn.edu.ec

Quito, Enero 2013

DECLARACIÓN

Yo, Santiago Xavier Aguaiza Tasinchana, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

Santiago Xavier Aguaiza Tasinchana

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Santiago Xavier Aguaiza Tasinchana, bajo mi supervisión.

Oswaldo Aldás Palacios Ph.D.

DIRECTOR

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Escuela Politécnica Nacional, institución que me ha dado mucho tanto en lo personal como en lo académico y me ha permitido forjar valores y bases científicas que me ayudan cada día.

Agradezco especialmente al Doctor Oswaldo Aldás, quien me apoyó y puso confianza en mi persona para la realización de este proyecto.

Al Tecnólogo Jorge Martínez por su colaboración en el mantenimiento del equipo de difracción. Al Físico Henry Osorio por las tutorías del manejo del equipo y su colaboración ante dificultades presentadas.

A la empresa SODIREC por haber provisto las muestras analizadas y permitirme conocer en detalle el proceso de extracción del oro, en especial un agradecimiento al Ingeniero Carlos Chía por su valiosa colaboración a varias inquietudes.

A los Doctores Alberto Celi y Luis Lascano por su colaboración en la revisión del plan de titulación y sus conocimientos impartidos durante mi carrera.

A los Doctores Marco Bayas, César Costa y Cristian Santacruz por permitirme utilizar los equipos necesarios para la realización de este proyecto.

Al señor Carlos Molineros por su colaboración en los análisis de las muestras mediante el equipo LIBS.

A mis amigos Édison Salazar, Santiago Gualpa, Diego Escobar, Nelson Yáñez, Javier Corregidor, Renato Garrido, Diego Moya, Daniel Lagos, Darío Suing, Boris Polanco, Diego Garzón, Mario Egas, Julio Andrade, Manuel Villagómez y Francisco Pérez por su amistad brindada y las vivencias compartidas en la Politécnica.

A mis alumnos, al SAAN y al CEC por ser instituciones que me brindaron experiencia, insumos y conocimientos muy valiosos.

A Gisell, Wilmer, Carmen, Alejandro y Pepe quienes aunque no fueron mis compañeros de clase con sus palabras me dieron aliento durante la realización de mi carrera.

DEDICATORIA

Dedico todo el trabajo, sacrificio y esfuerzo a mis padres Gonzalo Aguaiza y Rosa Tasinchana, en quienes siempre he pensado al luchar por vencer en los retos de mi vida con el fin de poder ayudarles cuando me necesiten.

A mis hermanos Gonzalo y Rubén quienes inculcaron en mí el afecto al estudio y la dedicación y me colaboraron con herramientas útiles durante mi carrera.

A mi sobrino Juan Sebastián, en quién pensé mucho durante la realización del presente trabajo.

ÍNDICE DE CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABLAS	iv
LISTA DE ANEXOS	vi
RESUMEN	vii
ABSTRACT	viii
INTRODUCCIÓN	1
1 MARCO TEÓRICO	4
1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN UN CRISTAL.....	4
1.1.1 FORMULACIÓN DE BRAGG PARA LA DIFRACCIÓN EN UN CRISTAL.....	4
1.1.2 INTERPRETACIÓN DE LOS PATRONES DE DIFRACCIÓN.....	6
1.2 ENLACES ATÓMICOS EN SÓLIDOS.....	8
1.3 EQUILIBRIO DE FASES	8
1.3.1 REGLA DE FASES DE GIBBS	9
1.4 METALES DE TRANSICIÓN.....	10
1.5 MATERIALES INORGÁNICOS NO ESTEQUIOMÉTRICOS.....	10
1.6 MINERALES DE MATERIALES EN BRUTO	12
1.7 YACIMIENTOS DE ORO EN PORTOVELO.....	13
1.7.1 MARCO GEOLÓGICO Y MINERALOGÍA DE PORTOVELO	14
1.7.2 PROCESO DE METALURGIA EN LA EMPRESA SODIREC.....	15
1.8 HIDRÓXIDOS, OXIHIDRÓXIDOS Y ÓXIDOS	15
1.8.1 HIDRÓXIDOS	16
1.8.2 OXIHIDRÓXIDOS Y ÓXIDOS HIDRATADOS	16
1.8.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LOS HIDRÓXIDOS, OXYHIDRÓXIDOS Y ÓXIDOS DEL ALUMINIO Y HIERRO.....	16
1.8.4 MINERALES DE HIERRO Y TRANSFORMACIONES TÉRMICAS.....	18

2	ESTUDIO CUALITATIVO DE LOS DIFRACTOGRAMAS OBTENIDOS DE LAS MUESTRAS CALCINADAS A TEMPERATURAS ENTRE 150°C Y 1000°C.	19
2.1	MUESTRAS DE LOS RESIDUOS	19
2.1.1.1	Origen de las muestras	19
2.2	EQUIPOS Y TÉCNICAS	23
2.2.1	EQUIPO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X	23
	Especificaciones técnicas	24
2.2.2	BASE DE DATOS PDF-2	24
2.2.3	SOFTWARE SIEVE	26
2.2.3.1	Metodología de comparación	26
2.2.3.2	Valor GOM	27
2.2.3.3	Funcionamiento del software SIEVE	30
2.2.3.4	Ejemplo de identificación con el corindón	33
2.2.4	Calcinación de las muestras	36
2.2.5	Sensibilidad de detección	36
2.3	ESTUDIO CUALITATIVO DE LAS MUESTRAS RECOLECTADAS	37
2.3.1	PISCINA 4	37
2.3.1.1	Muestra 1	38
2.3.1.2	Muestra 3	39
2.3.1.3	Muestra 4	40
2.3.1.4	Muestra 5	42
2.3.1.5	Observaciones acerca de las muestras de la piscina 4	43
2.3.2	PISCINA 2	43
2.3.2.1	Muestra 2	43
2.3.2.2	Muestra 6	44
2.3.2.3	Observaciones acerca de las muestras de la piscina 2	47
2.3.3	RELAVES FRESCOS	48
2.3.3.1	Muestra 7	48
2.3.3.2	Muestra 8	49
2.3.3.3	Muestra 9	51
2.3.3.4	Muestra 10	52
2.3.3.5	Observaciones acerca de las muestras de los relaves frescos	54

2.3.4	RESUMEN DE RESULTADOS DEL ANÁLISIS CUALITATIVO.....	55
3	ESTUDIO CUANTITATIVO DE LOS DIFRACTOGRAMAS OBTENIDOS DE LAS MUESTRAS CALCINADAS.....	56
3.1	MÉTODO “ <i>REFERENCE INTENSITY RATIO</i> ” (RIR).	56
3.1.1	METODOLOGÍA DEL ANÁLISIS CUANTITATIVO.....	62
3.1.2	SOLAPAMIENTO DE PICOS	63
3.2	ESTUDIO CUANTITATIVO DE LAS MUESTRAS	64
3.2.1	Muestra 4	65
3.2.1.1	Muestra 4 a 300°C	65
3.2.1.2	Muestra 4 a 900°C	65
3.2.2	Muestra 9	66
3.2.2.1	Muestra 9 a 300°C	66
3.2.2.2	Muestra 9 a 900°C	67
3.2.3	Muestra 6	67
3.2.3.1	Muestra 6 a 900°C	67
3.2.4	Muestra 10	68
3.2.4.1	Muestra 10 a 300°C	68
3.3	RESUMEN DE RESULTADOS DEL ANÁLISIS CUANTITATIVO	69
4	ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS Y DISCUSIÓN	70
4.1	RESULTADOS DE LAS MUESTRAS DE LA PISCINA 4	70
4.2	RESULTADOS DE LAS MUESTRAS DE LA PISCINA 2	71
4.3	RESULTADOS DE LAS MUESTRAS DE LA PISCINA 5	72
4.4	FORMACIÓN DE HEMATITA.....	73
4.5	UBICACIÓN DE LAS MUESTRAS Y FASES ENCONTRADAS.....	76
5	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	77
5.1	CONCLUSIONES	77
5.2	RECOMENDACIONES	78
	BIBLIOGRAFÍA	79
	ANEXOS	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Ley de Bragg.....	5
Figura 1.2 Superficies de frontera de los 5 orbitales 3d	10
Figura 1.3 Ilustración de los defectos puntuales en una red cristalina: a) par Schottky, b) cristal perfecto y b) par Frenkel	11
Figura 1.4 Abundancia de elementos en la corteza de la tierra.....	12
Figura 1.5 Proceso de cianuración – cementación de zinc	15
Figura 2.1 Piscinas de lixiviación de desechos de donde fueron tomadas las muestras a) Piscina número 2 b) Piscina número 4 c) Piscina número 5	20
Figura 2.2 Cuadro sinóptico del origen de las muestras	22
Figura 2.3 Equipo de difracción de rayos X.....	23
Figura 2.4 Proceso de transmisión de datos..	24
Figura 2.5 Procedimiento de comparación.....	29
Figura 2.6 Cuadro de ingreso de las distancias “d” e intensidades.....	30
Figura 2.7 Preferencias de búsqueda seleccionadas por el usuario.	30
Figura 2.8 Patrones de difracción del compuesto LuBO_3 sistema romboédrico... ..	31
Figura 2.9 Cuadro de resultados	32
Figura 2.10 Difractograma del corindón	33
Figura 2.11 Picos del corindón	34
Figura 2.12 Cuadro de resultados para la muestra de corindón.....	35
Figura 2.13 Proceso de tratamiento térmico de las muestras	36
Figura 2.14 Muestra 1 a $T=150^\circ\text{C}$	38
Figura 2.15 Muestra 1 a $T=900^\circ\text{C}$	38
Figura 2.16 Muestra 3 a $T=150^\circ\text{C}$	39
Figura 2.17 Muestra 3 a $T=900^\circ\text{C}$	39
Figura 2.18 Muestra 4 a $T=150^\circ\text{C}$	40
Figura 2.19 Muestra 4 a $T=900^\circ\text{C}$	40

Figura 2.20 Espectro obtenido mediante LIBS de la muestra 4 calcinada a 900°C	41
Figura 2.21 Muestra 5 a T=150°C	42
Figura 2.22 Muestra 5 a T=900°C	42
Figura 2.23 Muestra 2 a T=150°C	43
Figura 2.24 Muestra 2 a T=900°C	44
Figura 2.25 Muestra 6 a T=150°C	44
Figura 2.26 Muestra 6 a T=400°C	45
Figura 2.27 Muestra 6 a T=600°C	45
Figura 2.28 Muestra 6 a T=800°C	45
Figura 2.29 Muestra 6 a T=900°C	46
Figura 2.30 Espectro obtenido mediante LIBS de la muestra 6 calcinada a 900°C	47
Figura 2.31 Muestra 7 a T=150°C	48
Figura 2.32 Muestra 7 a T=900°C	48
Figura 2.33 Muestra 8 a T=300°C	49
Figura 2.34 Muestra 8 a T=900°C	49
Figura 2.35 Espectro obtenido mediante LIBS de la muestra 8 calcinada a 300°C	50
Figura 2.36 Muestra 9 a T=150°C	51
Figura 2.37 Muestra 9 a T=900°C	51
Figura 2.38 Espectro obtenido mediante LIBS de la muestra 9 calcinada a 900°C	52
Figura 2.39 Muestra 10 a T=300°C	52
Figura 2.40 Muestra 10 a T=900°C	53
Figura 2.41 Espectro obtenido mediante LIBS de la muestra 10 a 300°C	54
Figura 3.1 Dato "I/Ic" contenido en la tarjeta PDF del alfa cuarzo	61
Figura 3.2 Difractograma que presenta solapamiento del pico de difracción	63
Figura 3.3 Muestra 4 a T=300°C con 50% de corindón	65
Figura 3.4 Muestra 4 a T=900°C con 50% de corindón	65
Figura 3.5 Muestra 9 a T=300°C con 50% de corindón	66
Figura 3.6 Muestra 9 a T=900°C con 50% de corindón	67

Figura 3.7 Muestra 6 a T=900°C con 50% de corindón.....	67
Figura 3.8 Muestra 10 a T=300°C con 50% de corindón.....	68
Figura 4.1 Diagrama de fases hierro-oxígeno	74
Figura 4.2 Fases encontradas en las muestras tratadas a temperaturas menores que 400°	76
Figura 4.3 Fases encontradas en las muestras calcinadas a 900°	76

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Parámetros que intervienen en el patrón de difracción	6
Tabla 1.2 Resumen del efecto de la temperatura en hidróxidos y óxidos de aluminio y hierro.	17
Tabla 2.1 Muestras recogidas en la planta SODIREC de Portovelo	21
Tabla 2.2 Características de la base de datos PDF-2	26
Tabla 2.3 Análisis cualitativo para la muestra 1	38
Tabla 2.4 Análisis cualitativo para la muestra 3	39
Tabla 2.5 Análisis cualitativo para la muestra 4	40
Tabla 2.6 Posible compuesto adicional en la muestra 4.....	40
Tabla 2.7 Elementos detectados mediante LIBS de la muestra 4	41
Tabla 2.8 Análisis cualitativo para la muestra 5	42
Tabla 2.9 Posible compuesto adicional en la muestra 5.....	42
Tabla 2.10 Análisis cualitativo para la muestra 2	44
Tabla 2.11 Análisis cualitativo para la muestra 6	46
Tabla 2.12 Elementos detectados mediante LIBS de la muestra 6	47
Tabla 2.13 Análisis cualitativo para la muestra 7	49
Tabla 2.14 Análisis cualitativo para la muestra 8	49
Tabla 2.15 Posible compuesto adicional en la muestra 8.....	50
Tabla 2.16 Elementos detectados mediante LIBS de la muestra 8	50
Tabla 2.17 Análisis cualitativo para la muestra 9	51
Tabla 2.18 Posible compuesto adicional en la muestra 9.....	51
Tabla 2.19 Elementos detectados mediante LIBS de la muestra 9	52
Tabla 2.20 Análisis cualitativo para la muestra 10	53
Tabla 2.21 Posible compuesto adicional en la muestra 10.....	53
Tabla 2.22 Elementos detectados mediante LIBS de la muestra 10	54
Tabla 2.23 Resumen de resultados del análisis cualitativo.	55
Tabla 3.1 Resultados para la muestra 4 tratada a 300°C.....	65
Tabla 3.2 Resultados para la muestra 4 tratada a 900°C.....	66

Tabla 3.3 Resultados para la muestra 9 tratada a 300°C.....	66
Tabla 3.4 Resultados para la muestra 9 tratada a 900°C.....	67
Tabla 3.5 Resultados para la muestra 6 tratada a 900°C.....	68
Tabla 3.6 Resultados para la muestra 10 tratada a 300°C.....	68
Tabla 3.7 Resumen de resultados del análisis cuantitativo.....	69

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A – Difractogramas	82
ANEXO B - Patrones de difracción.....	102
ANEXO C - Equipos	107

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas mediante difracción de rayos X, con el fin de encontrar compuestos que contengan metales de transición en residuos producidos en la extracción de oro, además se realizaron tratamientos térmicos a las muestras para la obtención de fases cristalinas que puedan ser luego analizadas mediante el equipo de difracción. Se identificaron los metales de transición contenidos en los compuestos, lo que posibilita la elaboración de materiales moleculares.

Para el análisis cualitativo se empleó el método de Hanawalt y para el análisis cuantitativo se utilizó el método *Reference Intensity Ratio* (RIR), estas metodologías se detallan en el presente trabajo. Además, se describe la utilización del software *SIEVE* (cuyo significado en español es tamizar) con el cual se puede realizar la comparación entre los difractogramas obtenidos y el patrón de difracción de cada fase cristalina identificada. Se detallan los fundamentos y los pasos a seguir para realizar el análisis cuantitativo y determinar la proporción de cada sustancia cristalina presente en las muestras.

Una vez estudiados y aplicados los métodos de análisis, se determinaron las fases cristalinas que están contenidas en cada muestra. Por otro lado, se constató que los tratamientos térmicos favorecieron la formación de fases cristalinas. Se detectaron los compuestos Fe_2O_3 , FeS_2 , CuFeO_2 , ZnS y CuFe_2S_3 los cuales contienen metales de transición.

Palabras clave: Difracción de rayos X, fase cristalina, tratamiento térmico, difractograma, patrón de difracción, corindón, RIR.

ABSTRACT

In the present work, qualitative and quantitative analysis by X-ray diffraction of crystalline phases are worked out for the purpose of finding compounds containing transition metals in leaching products that are obtained during the process of extraction of gold. In addition, heat treatments were performed on samples in order to obtain crystalline phases to be analyzed by the X-ray diffraction equipment. Transition metals contained in the compounds were identified, which enables processing of molecular materials.

In order to perform qualitative analysis the Hanawalt method was applied, and to carry out quantitative analysis, the Reference Intensity Ratio (RIR) method was applied, these methodologies are described in the present work. Operation of the software SIEVE is described in order to make comparisons between the diffraction-graph and the diffraction pattern of the crystal phases. Fundamentals and steps are described in order to perform quantitative analysis and to determine the proportion of every crystalline phase present in the sample.

Once analysis methods were studied and applied, it was determined which crystalline substances are present in each sample. It was also observed that heat treatments favored the formation of crystalline phases. It was detected the compounds Fe_2O_3 , FeS_2 , CuFeO_2 , ZnS and CuFe_2S_3 which contain transition metals.

Keywords: X-ray Diffraction, crystalline phase, heat treatment, diffraction-graph, diffraction pattern, corundum, RIR.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuevos materiales tiene sus fundamentos tanto en el conocimiento de la estructura atómica y molecular de sus componentes así como de sus propiedades. Los llamados materiales moleculares plantean la hipótesis de poder manipular los agregados moleculares, a fin de ordenar las moléculas de una manera prediseñada, de tal forma que el resultado sean materiales con propiedades especiales. De entre éstos se puede resaltar aquellos materiales inorgánicos que contienen metales de transición, con propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas. Una de las grandes atracciones para trabajar con materiales moleculares es la manera en la cual la respuesta macroscópica de un material puede ser influenciada por cambios a nivel microscópico. Estos materiales moleculares representan una clase de sustancias donde cambios aparentemente pequeños en la estructura molecular, pueden cambiar radicalmente las propiedades del material. (1)

Por otro lado, el Ecuador dispone de una abundante cantidad de minerales metálicos que podrían ser materia prima para la obtención de materiales moleculares. Durante el proceso de extracción del oro y plata, en plantas localizadas al sur del país, se desechan diariamente cantidades significativas de materiales sólidos que podrían contener metales de transición. Estudios anteriores reportan la presencia de polisulfuros metálicos en los relaves de la explotación de minerales al sur del país. (2)

Entre las empresas de extracción de oro y plata del Ecuador está la planta industrial SODIREC, ubicada en la zona de Portovelo, que utiliza tecnología relativamente actualizada y está comprometida con la preservación de un entorno ambiental adecuado (3). De manera resumida diremos que el proceso de extracción de oro utiliza cianuros y mercurio, los mismos que están presentes en los desechos sólidos. Los desechos son tratados con sustancias oxidantes y, posteriormente, son colocados en piscinas de oxidación abiertas, a fin de que el proceso de oxidación ambiental reduzca sus riesgos contaminantes.

La planta SODIREC proporcionó las muestras de los desechos sólidos para ser estudiadas. Las muestras son de capas superficiales y profundas de dos piscinas de desechos de 7 y 17 años de antigüedad, además se tomó muestras de relaves frescos que se obtienen al finalizar el proceso de extracción del oro. Una forma de estudiar estos especímenes es mediante la técnica de difracción de rayos X.

El equipo de difracción de rayos X de cristales en polvo del Departamento de Física, donado a la Escuela Politécnica Nacional por la Universidad de Texas en Austin, fue montado, puesto en funcionamiento y calibrado en el año 2001 y se encuentra en funcionamiento, dando apoyo a la ejecución de proyectos de investigación del Departamento de Física, Facultades de la Politécnica e incluso de otras universidades del país. (4) (5)

Mediante la difracción de rayos X se pueden caracterizar las muestras. A través de la determinación de la posición de los picos de los difractogramas y la aplicación de los métodos de Hanawalt y Fink se pueden realizar estudios cualitativos (6). Adicionalmente, mediante la aplicación del método "*Reference Intensity Ratio*" (RIR), se puede realizar el estudio cuantitativo de las muestras (7). Aplicando conjuntamente el análisis cualitativo y cuantitativo se pueden detectar las estructuras cristalinas y sus variaciones.

Finalmente, mediante tratamientos térmicos es posible lograr la formación de fases cristalinas que contengan metales de transición. Primeramente se realizó el secado de las muestras a 150°C, luego se realizaron tratamientos térmicos de cada una de las muestras a temperaturas entre 300°C y 1000°C, a fin de observar fases y cambios de fases en los estados cristalinos. Posteriormente, se realizó un análisis mediante difracción de rayos x de cada una las muestras tratadas con el fin de determinar compuestos con posibilidades de purificación.

En el capítulo 1 se revisan brevemente los fundamentos físicos de las estructuras cristalinas, del fenómeno de difracción, del equilibrio de fases y de los minerales inorgánicos. Todo esto permite entender de mejor manera las propiedades y las

características que pueden ser estudiadas mediante la utilización del equipo de difracción de rayos X.

En el capítulo 2 se detallan las muestras obtenidas, el tratamiento térmico realizado, los recursos disponibles y la metodología utilizada para el estudio cualitativo de las muestras mencionadas.

En el capítulo 3 se revisan los fundamentos del método RIR, la relación entre la intensidad de los picos de difracción y la cantidad de fase cristalina que se encuentra dentro de una muestra, la preparación de las muestras y el estudio cuantitativo.

En el capítulo 4 se realiza el análisis y discusión de los resultados. Se plantean hipótesis sobre las causas de la formación de las fases cristalinas encontradas en cada muestra, los efectos de los tratamientos térmicos y los cambios de composición.

Para terminar, en el capítulo 5, se dan a conocer las conclusiones obtenidas en el trabajo, tanto en el estudio cualitativo como cuantitativo de las muestras y se proponen recomendaciones tanto para estudios posteriores y el mejoramiento de la capacidad del equipo.

1 MARCO TEÓRICO

El objeto de este capítulo es revisar los fundamentos teóricos que sustentan la técnica de difracción de rayos X, la información contenida en los patrones de difracción, el equilibrio de fases y los fundamentos teóricos para la estabilidad de las estructuras inorgánicas $A_xB_yC_z$.

1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN UN CRISTAL.

Las distancias interatómicas en un cristal están en el orden de los angstroms, por lo que su estructura es difícil de determinar por medios convencionales como los microscopios. Técnicas como la difracción de rayos X son indispensables para este tipo de análisis, debido a la corta longitud de onda de la radiación, que es del mismo orden de magnitud de las distancias interatómicas en el cristal, por lo que la interacción de esta onda electromagnética dentro del cristal ocasiona el fenómeno de difracción. La radiación difractada por los materiales cristalinos presenta patrones únicos para las sustancias, por lo que es posible determinar su estructura cristalina.

1.1.1 FORMULACIÓN DE BRAGG PARA LA DIFRACCIÓN EN UN CRISTAL.

Al incidir rayos X sobre una estructura cristalina, solamente en determinadas direcciones respecto del haz incidente se obtienen picos de intensidad de la radiación difractada. Bragg formuló una teoría para este fenómeno y que se resume a continuación. (8)

Los cristales están formados por planos separados por una distancia d en los cuales los átomos están distribuidos uniformemente. Las ondas incidentes se reflejan especularmente (es decir, que el ángulo de incidencia es igual al de reflexión) en dichos planos atómicos del cristal, como se muestra en la figura 1.1.

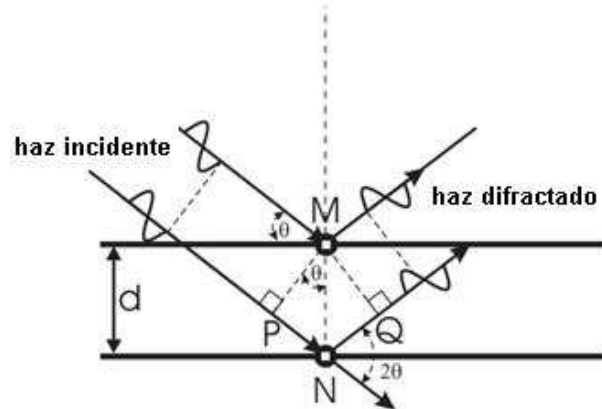


Figura 1.1 Ley de Bragg

Los picos de radiación difractada se observan siempre que las distintas ondas reflejadas en los planos del cristal interfieran constructivamente, esto quiere decir que el desfase entre las ondas sea cero; en otras palabras, que la diferencia de camino recorrido entre las ondas sea un múltiplo entero de su longitud de onda:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Ec: 1.1})$$

donde n es un número entero y se lo conoce como el orden de la reflexión correspondiente. A la ecuación 1.1 se la conoce como la ley de Bragg. Del conocimiento de la distancia interplanar d y de la estructura cristalina es posible asignar números enteros h , k y l a cada pico de difracción e identificar los planos cristalinos. Estos números son denominados los índices de Miller del plano cristalino.

La Ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de la red espacial. En consecuencia, los ángulos de Bragg nos darán información sobre la forma de la red espacial. La difracción ocurre cuando $\lambda \approx d$, es por esto que se utiliza rayos X y no, por ejemplo, luz visible.

1.1.2 INTERPRETACIÓN DE LOS PATRONES DE DIFRACCIÓN

La difracción de rayos X involucra la medición de la intensidad de los rayos X dispersados por las unidades del sólido cristalino (átomos, iones o moléculas), que forman parte de planos cristalinos, de tal forma que cumplen la ley de Bragg. Las ondas dispersadas por estas unidades ubicadas en diferentes posiciones llegan al detector con una variación en la fase. Por lo tanto, las intensidades de los picos de difracción contienen información acerca de la posición relativa de los átomos.

La estructura de un patrón de difracción puede ser descrita por los siguientes componentes: posiciones, intensidades y formas de los picos de difracción. Estos componentes contienen información acerca de la estructura cristalina del material, las propiedades del espécimen y los parámetros instrumentales, como se muestra en la tabla 1.1 (8).

Tabla 1.1 Parámetros que intervienen en el patrón de difracción

Componente del patrón	Estructura del cristal	Propiedades de las partículas y compuestos contenidos en la muestra	Parámetros instrumentales
Posición del pico.	Parámetros de la celda unitaria: a,b,c, α , β , γ	Coeficiente másico de absorción.	Longitud de onda de la radiación utilizada. Alineación del instrumento y la muestra.
Intensidad del pico.	Posiciones atómicas: x,y,z,	Orientación preferencial de las partículas. Número atómico.	Polarización de la radiación.
Forma del pico.	Cristalización.	Tamaño de partícula.	Geometría del instrumento.

Estos parámetros tienen un rol importante en definir un componente particular del patrón de difracción. Sin embargo, esta tabla no es exhaustiva y parámetros adicionales podrían afectar las posiciones, intensidades y formas de los picos de difracción, como por ejemplo: temperatura, geometría del equipo de difracción, o la divergencia axial del haz incidente.

Además, los átomos pesados dan lugar a dispersiones más intensas que los átomos livianos, esto es debido a la diferencia en el número de electrones. Las unidades del sólido cristalino dispersan los rayos X y forman los picos de difracción en los ángulos que cumplen la ley de Bragg. Esta dependencia con el número de electrones es expresada en términos del factor de dispersión (f) de cada elemento. Si el factor de dispersión es grande, entonces los átomos dispersan los rayos X con mayor intensidad. El factor de dispersión de un átomo está relacionado con la densidad electrónica dentro del átomo. También se debe considerar que el valor de f es inversamente proporcional a θ , por lo que la intensidad de los picos de difracción tiende a ser mayor para ángulos bajos.

Según el método de Patterson, que muestra que la intensidad de difracción depende de los vectores interatómicos, este método utiliza un gráfico denominado el *mapa de Patterson*, donde la altura de los picos es aproximadamente proporcional al producto del número atómico de los dos átomos que forman cada vector interatómico. (9) (10)

Finalmente, cuando se cumple la condición de difracción, la amplitud de dispersión F_G para un cristal conformado por N celdas unitarias puede ser escrita como:

$$F_G = NS_G \quad (\text{Ec: 1.2})$$

donde S_G es el factor de estructura que depende de las posiciones de los átomos dentro de las celdas unitarias. (11)

La intensidad es el cuadrado de la amplitud, por lo tanto la intensidad está definida por:

$$I = (F_G)^2 \quad (\text{Ec: 1.3})$$

1.2 ENLACES ATÓMICOS EN SÓLIDOS

Las fuerzas entre átomos en los sólidos son debido a los enlaces iónicos, covalentes, Van der Waals, metálicos, de hidrógeno y más enlaces intermedios. Adicionalmente, cada átomo se ubica espacialmente dentro de los sólidos cristalinos con una periodicidad tal que minimiza la energía. Los cristales son arreglos periódicos de átomos, moléculas o iones.

1.3 EQUILIBRIO DE FASES

Un sistema se encuentra en equilibrio cuando su estado de energía es el más bajo según su composición, temperatura y presión. Los diagramas de fase representan esta situación de equilibrio y son útiles para caracterizar los sistemas cristalinos.

Las fases presentes y su composición son elementos esenciales para analizar, controlar, mejorar y desarrollar materiales. Los diagramas de fase son usados para determinar las fases y evaluar los efectos de los tratamientos térmicos en la cristalización y en los procesos de precipitación, además son útiles para buscar nuevas composiciones. (12)

1.3.1 REGLA DE FASES DE GIBBS

Cuando un sistema está en equilibrio, es necesario que la temperatura y la presión sean uniformes en todas partes y que el potencial químico de cada constituyente sea el mismo en cada una de las fases. De otra manera existirá una transferencia de calor o de masa dentro del sistema. Gibbs demostró que las condiciones de equilibrio pueden ocurrir solo si se satisface la siguiente condición (12):

$$P + V = C + 2 \quad (\text{Ec: 1.4})$$

Esta ecuación es conocida como la regla de fases de Gibbs, donde P es el número de fases presentes en el equilibrio, V es la varianza (o número de grados de libertad) y C el número de componentes. Esta relación es la base para elaborar los diagramas de equilibrio de fases.

Una fase es definida como una parte del sistema que es físicamente homogénea y se encuentra limitada por una superficie de tal manera que es mecánicamente separable de las otras partes del sistema. El número de grados de libertad es el número de variables intensivas (presión, temperatura, fracción molar) que puede ser alterado independiente y arbitrariamente sin que provoque la desaparición o aparición de una fase. El número de componentes es el número de constituyentes químicos independientes, necesarios y suficientes para expresar la composición de cada fase presente. (12)

La principal limitación de la regla de fases es que ésta se aplica solo a estados de equilibrio, por lo que requiere un equilibrio homogéneo dentro de cada fase y un equilibrio heterogéneo entre fases. Aunque un sistema en equilibrio siempre obedece la regla de fases, lo inverso no siempre es cierto. Esto es, la verificación de la regla de fases no es una demostración del estado de equilibrio. (12)

Para representar la presión, temperatura y la región de composición de una fase simple presente en un sistema de 2 componentes, según la ecuación 1.4, se

debería utilizar un diagrama tridimensional. Sin embargo, el efecto de la presión es pequeño para muchos sistemas de fase condensados y concierne principalmente a sistemas a presión atmosférica. En consecuencia, los diagramas a presión constante pueden ser graficados con la temperatura y composición como variables; éstos son los diagramas en 2 dimensiones. (12)

1.4 METALES DE TRANSICIÓN

Al movernos de izquierda a derecha en la tabla periódica, los 5 orbitales atómicos *d* tienden a ser llenados. Los elementos en el centro de la tabla periódica, entre los grupos 2 y 3, son llamados metales de transición, los cuales poseen orbitales *d*. Los electrones en los orbitales *d* son débilmente enlazados, lo que contribuye a que los metales tengan conductividad eléctrica. Estos elementos presentan también un amplio rango de estados de oxidación, por lo que pueden formar una variedad de compuestos iónicos.

Las diferentes orientaciones de los orbitales *d* corresponden a diferentes valores del número cuántico *m*. Estos orbitales *d* se pueden orientar en diferentes direcciones del espacio lo que permite ordenar u orientar los metales dentro de las moléculas dando lugar a propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas. (13)

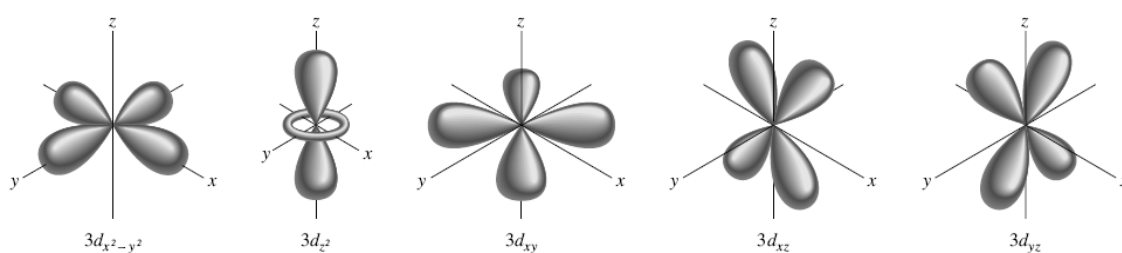


Figura 1.2 Superficies de frontera de los 5 orbitales 3d (13)

1.5 MATERIALES INORGÁNICOS NO ESTEQUIOMÉTRICOS

Los compuestos no-estequiométricos están caracterizados por tener índices estequiométricos no enteros en su fórmula química. Generalmente son sólidos que contienen defectos puntuales en su red cristalina, como átomos intersticiales

y vacantes, es decir, exceso o falta de un elemento químico. Las propiedades electrónicas de estos compuestos dependen de la naturaleza y magnitud de su no-estequiometría. La conducción eléctrica en muchos compuestos de este tipo ocurre por el cambio de estado de oxidación entre cationes de diferente valencia (por ejemplo, Fe^{2+} y Fe^{3+} en el FeO). (14)

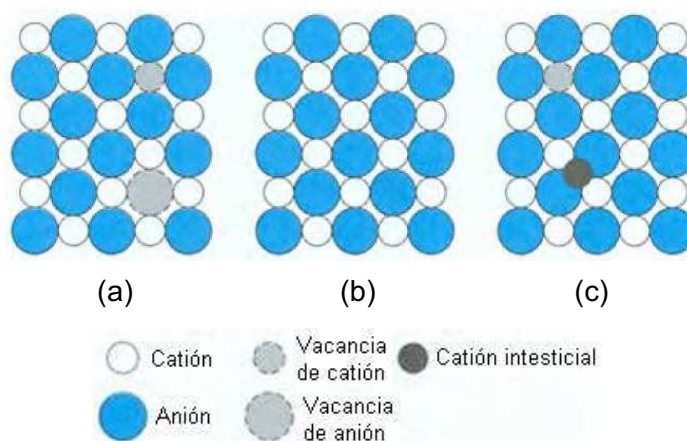


Figura 1.3 Ilustración de los defectos puntuales en una red cristalina: a) par Schottky, b) cristal perfecto y c) par Frenkel (14)

Los compuestos que contienen metales de transición comúnmente son no-estequiométricos, debido al estado de oxidación variable de los cationes de dichos metales. Por ejemplo, la wustita (FeO) siempre es deficiente en hierro; esta deficiencia puede ser originada por vacantes de hierro (Fe_{1-x}O) o exceso de oxígeno (FeO_{1+x}). (15)

Entre los compuestos no-estequiométricos, se tienen a los compuestos ternarios definidos por la fórmula general $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$, donde B es un metal de transición, A es generalmente un metal del grupo 1, O es el oxígeno, x un índice entre 0 y 1, y y z números enteros positivos. Estos compuestos exhiben propiedades como colores brillantes, lustre metálico y una conductividad eléctrica alta similar a un metal. (15)

1.6 MINERALES DE MATERIALES EN BRUTO

Los minerales encontrados en la naturaleza son el resultado de la abundancia de los elementos químicos presentes y sus características geoquímicas. El oxígeno, silicio y aluminio, juntos, representan el 90% de los elementos presentes en la corteza terrestre, tal como se muestra en la figura 1.4. Por lo tanto, no es de sorprenderse que en mayor proporción los minerales presentes en la naturaleza sean los silicatos y los silicatos de aluminio. Estos, junto con otros minerales compuestos de oxígeno, constituyen un gran porcentaje de las materias primas naturales útiles para un gran número de aplicaciones. (12)

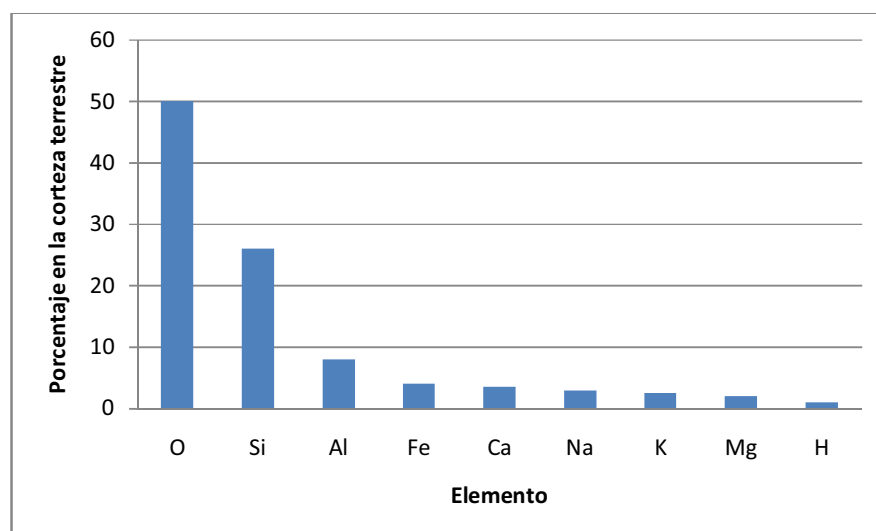


Figura 1.4 Abundancia de elementos en la corteza de la tierra (12)

Los minerales en bruto, que se utilizan como materia prima en la industria cerámica, son principalmente sólidos cristalinos, inorgánicos y no metálicos formados por complejos procesos geológicos. Debido a que los silicatos son ampliamente distribuidos en la corteza terrestre, estos no son costosos y son utilizados en la industria cerámica. El cuarzo (SiO_2) es el ingrediente principal de vidrios, esmaltes, refractarios y abrasivos. Su uso es amplio debido a que es barato, duro y químicamente estable. Existe una amplia variedad de formas minerales en las cuales el silicio está presente, pero por mucho el mineral más abundante es el cuarzo. (12)

Las materias primas de mayor utilización son las arcillas, las cuales están formadas por partículas finas de silicatos de aluminio hidratados que presentan plasticidad cuando son mezcladas con agua. Estos silicatos varían según sus características químicas, mineralógicas y físicas, pero una característica común es su estructura cristalina de estratos. Esta consiste de capas de aluminosilicatos eléctricamente neutros, con un tamaño de partícula fino y una morfología plana, que permite a las partículas moverse la una sobre la otra, dando lugar a propiedades especiales como suavidad, sensación jabonosa y fácil escisión. Las arcillas desempeñan dos importantes funciones en los compuestos cerámicos. Primero, su plasticidad es fundamental para muchos de los procesos de formación comúnmente usados; las composiciones arcilla-agua poseen la habilidad única de mantener su forma y dureza durante el secado. Segundo, las arcillas se funden sobre un rango alto de temperaturas, dependiendo de la composición, de tal manera que llegan a ser densas y fuertes sin perder su forma a bajas temperaturas. (12)

Es posible analizar mediante difracción de rayos x las arcillas de la corteza terrestre, siendo el material más abundante el óxido de silicio, con la presencia adicional de aluminio, hierro y demás elementos mencionados.

1.7 YACIMIENTOS DE ORO EN PORTOVELO

La ciudad de Zaruma fue fundada por conquistadores españoles en 1549 y es el centro minero más antiguo de Sudamérica. El yacimiento de oro de Portovelo (próximo a Zaruma), en el sur del Ecuador, es uno de los yacimientos hidrotermales más grandes en la Cordillera Andina. Las minas se encuentran a 200 metros sobre el nivel del mar y 900 metros debajo de la superficie. (16)

Según reportes (16), la producción histórica de oro es de 1.5 millones de onzas; también se han extraído plata, cobre y zinc. La producción actual es de 35000-50000 onzas de oro por año, en un grado promedio de 12 gramos por tonelada. Hoy en día la extracción de oro es efectuada por compañías privadas, bajo el

control del gobierno. La mina entrega más del 60% de la producción anual de oro del Ecuador. (16)

1.7.1 MARCO GEOLÓGICO Y MINERALOGÍA DE PORTOVELO

En el centro y sur del Ecuador, los complejos ígneos fueron formados como depósitos hidrotermales originarios de magmas que se fraccionaron a niveles superficiales dentro de grietas de la corteza continental. Las vetas de oro de la zona Portovelo son asociadas con el magmatismo, que es la mezcla de material rocoso fundido, del arco volcánico continental del Mioceno Temprano (hace 20 millones de años); el arco volcánico es el alineamiento de volcanes que ocurre en los límites de la placas tectónicas. El campo Portovelo-Zaruma comprende un sistema grande de vetas de oro-poliméticas dentro de un área de más de 4x12 km. (16)

Las características mineralógicas del yacimiento de Portovelo corresponden a vetas de sulfuros polimetálicos, con predominancia de calcopirita (CuFeS_2), pirita (FeS_2), bornita (Cu_5FeS_4), galena (PbS) y esfalerita (ZnS). En este yacimiento la ganga, que es material sin valor, representa esencialmente cuarzo (SiO_2). El mineral presenta oro ocluido en los sulfuros, principalmente en la pirita y la calcopirita. Debido a las actividades de extracción de oro y plata, en la actualidad se tienen problemas serios de contaminación por cianuros, metales pesados y relaves sólidos. (17)

1.7.2 PROCESO DE METALURGIA EN LA EMPRESA SODIREC

La empresa SODIREC opera con un proceso tecnificado, dispone de una mina propia y de una planta metalúrgica que utiliza el sistema de cianuración por agitación y cementación con polvo de zinc mediante Merrill-Crowe. La figura 1.5 presenta un esquema resumido del proceso. (17)

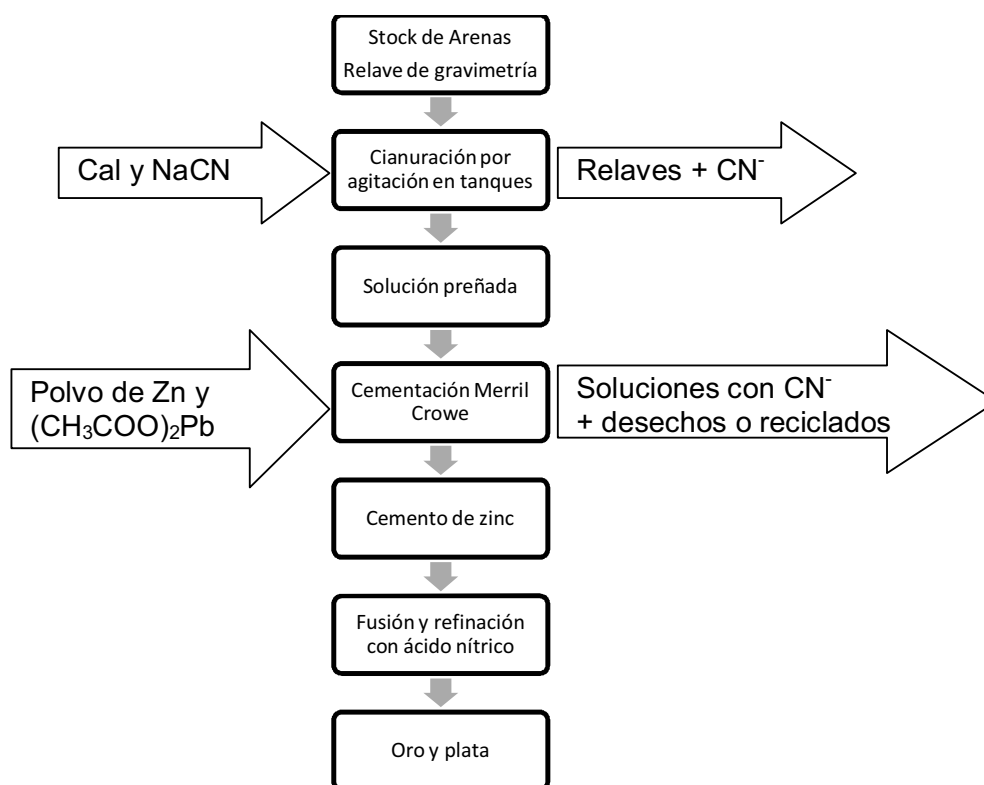


Figura 1.5 Proceso de cianuración – cementación de zinc

1.8 HIDRÓXIDOS, OXIHIDRÓXIDOS Y ÓXIDOS

Los minerales más comunes en las arcillas son los hidróxidos, oxihidróxidos y los óxidos de hierro y aluminio. Los óxidos anhídridos naturales de hierro son la hematita (Fe_2O_3) y los minerales de la serie maghemita-magnetita ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$). La wustita (FeO) ocurre en coque (carbón bituminoso), pero es improbable que se pueda encontrar naturalmente en asociación con arcillas. La hematita (Fe_2O_3) es el producto final del calentamiento de otros óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos a temperaturas mayores que 600°C .

Los minerales naturales de hierro se presentan en composiciones entre Fe_2O_3 y Fe_3O_4 , su composición puede ser expresada como: (18)

$$\text{Fe}_{2+n}\text{O}_{3+n} \text{ es decir } \text{Fe}_2^{3+}\text{Fe}_n^{2+}\text{O}_{3+n} \quad (\text{Ec: 1.5})$$

donde $n = \frac{2p}{1-p}$ y p es la razón entre el hierro ferroso (Fe^{2+}) y el total de hierro.

1.8.1 HIDRÓXIDOS

El hierro no parece formar un hidróxido cristalino $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Sin embargo, existen tres hidróxidos de aluminio polimórficos cristalinos, los cuales ocurren naturalmente, éstos son: la gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$ monoclinica), bayerita ($\text{Al}(\text{OH})_3$ monoclinica con diferentes magnitudes en la celda unitaria) y la nordstrandita ($\text{Al}(\text{OH})_3$ triclinica). (18)

1.8.2 OXIHIDRÓXIDOS Y ÓXIDOS HIDRATADOS

El aluminio forma 2 oxihidróxidos: diaspora ($\alpha - \text{AlOOH}$) y boehmita ($\gamma - \text{AlOOH}$) que se forman naturalmente. El hierro forma cuatro oxihidróxidos: la goethita ($\alpha - \text{FeOOH}$) y lepidocrocita ($\gamma - \text{FeOOH}$), los cuales son isomorfos con la diaspora y la boehmita respectivamente; éstos son minerales naturales relativamente comunes. La akaganeita ($\beta - \text{FeOOH}$) también ha sido encontrada como un mineral natural. Una cuarta forma, $\delta - \text{FeOOH}$, ha sido producida por síntesis.

1.8.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LOS HIDRÓXIDOS, OXIHIDRÓXIDOS Y ÓXIDOS DEL ALUMINIO Y HIERRO.

Los óxidos hidratados e hidróxidos de aluminio y hierro pierden agua al ser calcinados, formando nuevas estructuras cristalinas. Los cambios en los difractogramas causados por el calentamiento son útiles para poder identificar las nuevas fases. La tabla 1.2 resume los efectos de la temperatura en minerales. (18)

Tabla 1.2 Resumen del efecto de la temperatura en hidróxidos y óxidos de aluminio y hierro. (18)

Compuesto (Fórmula)	Temperatura de descomposición (1 hora en aire)	Productos observados mediante difracción de rayos X, luego del calentamiento
Goethita (α -FeOOH)	230-280°C	El producto intermedio a 280°C es la hematita (α -Fe ₂ O ₃) desordenada; la hematita bien cristalizada se forma gradualmente con la calcinación a mayores temperaturas.
Lepidocrocita (γ -FeOOH)	230-280°C	Maghemita con reflexiones anchas, las cuales se transforman en hematita a 400-500°C. Si se forma hematita desordenada, ésta no persiste.
Maghemita (γ -Fe ₂ O ₃)	350-450°C	Hematita (α -Fe ₂ O ₃).
Magnetita (Fe ₃ O ₄)	600-800°C	Hematita.
Ferrihidrita (Fe ³⁺) ₂ O ₃ (H ₂ O) _{0.5} sin silicio	350-400°C	Hematita.
Ferrihidrita con silicio	550-600°C	Hematita.

Las temperaturas dadas no siempre son exactas debido a que la composición, el tamaño del cristal, el tamaño de partícula y el tiempo de calentamiento influyen en las reacciones, las mismas que involucran deshidratación y crecimiento de los cristales de las fases recién formadas. (18)

1.8.4 MINERALES DE HIERRO Y TRANSFORMACIONES TÉRMICAS.

El material producido a partir de la goethita inmediatamente después de la deshidratación (300°C) produce un difractograma similar a la hematita, pero algunas líneas son puntiagudas y algunas son anchas. Para calcinaciones a temperaturas altas, las reflexiones se convierten gradualmente en más puntiagudas hasta llegar a los 900°C, a esta temperatura se observa el típico patrón bien desarrollado de la hematita.

Al someter la ferrihidrita ($(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$) a calcinación, ésta se transforma en hematita. La temperatura a la cual la conversión ocurre puede variar considerablemente. Los materiales naturales que parecen contener silicio requieren temperaturas cercanas a los 600°C, antes de que la ferrihidrita desaparezca y se desarrolle la estructura de la hematita. (18)

2 ESTUDIO CUALITATIVO DE LOS DIFRACTOGRAMAS OBTENIDOS DE LAS MUESTRAS CALCINADAS A TEMPERATURAS ENTRE 150°C Y 1000°C.

Los materiales sólidos al ser sometidos a variaciones de temperatura y presión sufren cambios en su composición y en su estructura cristalina. Las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos y, posteriormente, se realizó el análisis cualitativo de cada una de las muestras calcinadas.

2.1 MUESTRAS DE LOS RESIDUOS

2.1.1.1 Origen de las muestras

En la planta SODIREC existen 5 piscinas de lixiviación de desechos sólidos. La piscina número 1 fue clausurada y recubierta de pasto, la piscina número 2 funcionó desde 1993 hasta 1996, la piscina número 3 funcionó desde 1995 hasta 1996 y fue unida a la piscina número 2, la piscina número 4 funcionó desde 1996 hasta el 2003 y la piscina número 5 se encuentra en funcionamiento desde 2003.

Para determinar si factores como el tiempo, la exposición al oxígeno del aire y la granulometría (tamaño de grano) de las arenas afectan a la formación de compuestos, se tomaron muestras de capas de diferente antigüedad, profundidad y tipo de relave.

La piscina de mayor antigüedad que fue posible tomar muestras fue la piscina 2, se tomaron 2 muestras de su capa superficial que presentaban diferente aspecto a simple observación. La piscina número 4 fue la última en ser clausurada y a través de hoyos se pudieron tomar muestras de capas de diferente profundidad, se tomaron 4 muestras de capas de diferente profundidad. La piscina número 5 se llena con relaves recién desechados, el relave general que viene del proceso de extracción es sometido a una clasificación mediante un hidrociclón de arenas gruesas y finas, esta clasificación se realiza con el propósito de proteger la obra civil, las arenas gruesas se colocan en la periferia de la piscina y las arenas finas

en el fondo; se tomó 1 muestra del alimentador del ciclón, 1 muestra de las arenas del ciclón, 1 muestra del relave fino y 1 muestra del relave grueso.

En las fotografías de la figura 2.1 se muestran las piscinas 2, 4 y 5. En la tabla 2.1 se indica la información de cada muestra.



(a)











(b)




(c)

**Figura 2.1 Piscinas de lixiviación de desechos de donde fueron tomadas las muestras
a) Piscina número 2 b) Piscina número 4 c) Piscina número 5**

Tabla 2.1 Muestras recogidas en la planta SODIREC de Portovelo

Número de muestra	Imagen	Tipo	Ubicación en la piscina	Número de piscina
1/10		sales de lixiviación	superficial	piscina 4
2/10		material oxidado	superficial	piscina 2
3/10		capa superficial	~20 cm de profundidad	piscina 4
4/10		capa intermedia	~40 cm de profundidad	piscina 4
5/10		capa profunda	~50 cm de profundidad	piscina 4
6/10		sales de lixiviación	superficial	piscina 2
7/10		relave general	alimentador del ciclón	piscina 5
8/10		relave general	arenas del ciclón	piscina 5
9/10		relave fresco	finos del ciclón	piscina 5

10/10		relave fresco	gruesos del ciclón	piscina 5
-------	---	---------------	--------------------	-----------

A continuación se presenta un cuadro sinóptico con el fin de visualizar las muestras según la piscina y zona de las cuales provienen.

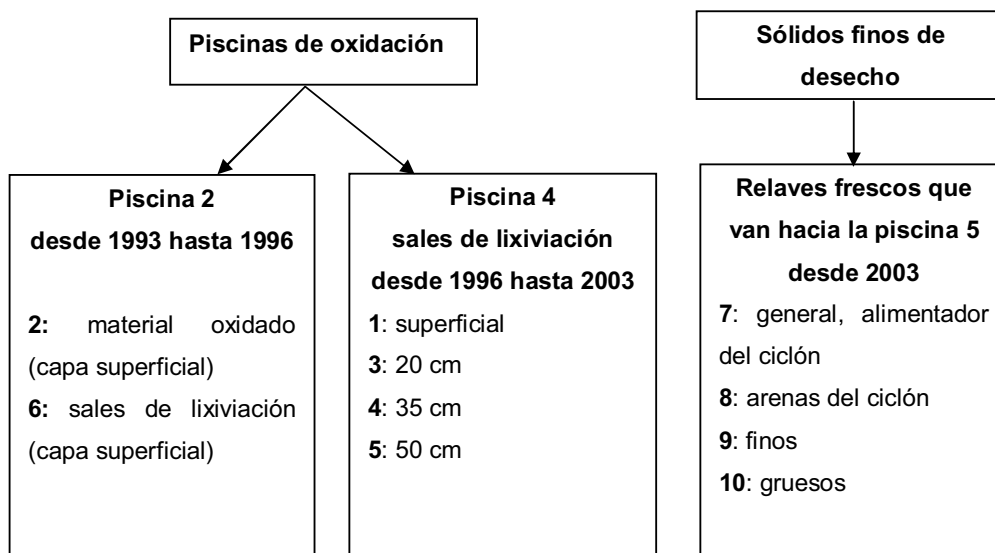


Figura 2.2 Cuadro sinóptico del origen de las muestras

2.2 EQUIPOS Y TÉCNICAS

2.2.1 EQUIPO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La unidad de rayos X consiste en una cabina equipada con una fuente de poder regulable controlada, un sistema de enfriamiento por agua para el tubo de rayos X. Los datos que se obtienen de la difracción pasan directamente a la computadora y se genera un archivo de datos en el cual se registran las intensidades para cada ángulo de difracción. En la figura 2.3 se observan los dispositivos que forman parte de la unidad.



Figura 2.3 Equipo de difracción de rayos X

En la figura 2.4 se presenta un esquema en el que se indica el proceso de transmisión de datos:



Figura 2.4 Proceso de transmisión de datos. 1) Los rayos X difractados son registrados por el detector de centelleo 2) La señal de datos pasa al equipo de amplificación 3) La señal amplificada pasa a la tarjeta de adquisición de datos 4) La señal digital pasa a la computadora y son procesados mediante el programa LABVIEW 5) Se obtiene el difractograma.

Especificaciones técnicas

Requerimiento de poder: 240 voltios, monofásico, 50 o 60 ciclos de AC de 3kw.

Requerimiento de agua: 50 galones por hora de agua limpia y fría con una presión de 35 a 90 psi.

Salidas de Radiación: Contiene cuatro salidas separadas, de las cuales 3 tienen indexado un disco de filtros de cinco metales y un orificio abierto.

Fuente de Rayos X: Existen tubos de diferentes materiales en el mercado: tungsteno, cobre, molibdeno, hierro, cobalto. El aparato utilizado dispone de un tubo de cobre.

Longitud de onda: 1.5406 Angstroms

2.2.2 BASE DE DATOS PDF-2

El laboratorio posee la base de datos "Powder Diffraction File - 2" (**PDF-2**) versión 2009, elaborada por el Centro Internacional para la Información de Difracción (**ICDD** por sus siglas en inglés). Esta base contiene información para realizar los análisis cuantitativo y cualitativo de polvos cristalinos.

La versión 2009 de la base *PDF-2* contiene 218610 fichas de datos denominadas tarjetas PDF, conteniendo información sobre difractogramas, cristalografía, bibliografía, las condiciones experimentales, preparación de la muestra y algunas

propiedades físicas colocadas en un formato estandarizado. Desde 1941, esta base de datos ha ido creciendo en información a lo largo del tiempo, lo que le permite tener varias ventajas de actualización y una amplia cobertura de materiales. (19)

La base *PDF-2* es un producto de colaboración entre organizaciones internacionales que manejan bases de datos de sustancias cristalinas, las cuales son: *International Centre for Data Diffraction* (ICDD), *Fach Informations Zentrum* (FIZ), *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC), *National Institute of Science and Technology* (NIST) y *Linus Pauling File* (LPF).

La base de datos es diseñada y producida en diferentes formatos con el propósito de servir a diferentes grupos de usuarios. Entre estos formatos tenemos el *PDF-2*, *PDF-4+*, *PDF-4/Minerals* y *PDF-4/Organics*. Muchos materiales orgánicos analizados por la ICDD se han añadido a esta base de datos para facilitar la identificación rápida de los compuestos. (20)

La base *PDF-2* posee tarjetas con datos RIR que permiten realizar el análisis cuantitativo. La base *PDF-4* contiene información para realizar el método de refinamiento Rietveld, a diferencia de la base *PDF-2* que no la contiene. El Departamento de Física posee la base *PDF-2*, por lo que se puede aplicar el método RIR, lo que se revisará con detalle en el capítulo 3.

En la tabla 2.2 se presenta un resumen de las características de la base de datos *PDF-2*.

Tabla 2.2 Características de la base de datos PDF-2

<i>Distribución según tipos de compuestos</i>	
Compuestos inorgánicos:	185340
Compuestos orgánicos:	33270
Total	218610
<i>Parámetros para análisis cuantitativo</i>	
Tarjetas PDF con información de RIR:	125464
<i>Distribución por organización que elaboró las tarjetas PDF</i>	
ICDD	104056
FIZ	104487
Cambridge	0
NIST	10067
LPF	0
Total	218610

2.2.3 SOFTWARE SIEVE

SIEVE es un programa complementario para el software *DDView* que es integrado con la base de datos PDF-2. *SIEVE* receipta los datos del usuario y busca el patrón de difracción dentro de la base de datos PDF-2 que mejor se acerca al difractograma obtenido.

2.2.3.1 Metodología de comparación

Existen 2 métodos de comparación que se puede escoger: Hanawalt y Fink. El método de Hanawalt utiliza las líneas de mayor intensidad. El método de Fink en cambio utiliza las líneas de menor ángulo de incidencia 2θ .

Una vez escogido el método de comparación, se debe evaluar la semejanza que existe entre el difractograma que se obtuvo en el experimento y cada patrón de difracción de la base de datos. Para realizar esto, el índice **GOM** (por sus siglas en inglés *Goodness Of Match*), permite realizar búsquedas eficientes para obtener emparejamientos precisos. (20)

2.2.3.2 Valor GOM

El valor GOM permite al analista determinar cuáles son los patrones de difracción que mejor se aproximan al difractograma experimental, luego se define la fase cristalina presente según la información preliminar: los reactivos de la reacción, origen del polvo, mineralogía, temperatura, presión, etc. Los resultados obtenidos dependen de los criterios y los métodos de búsqueda seleccionados. (20)

Para realizar el cálculo del valor GOM, se compara cada pico del difractograma obtenido con cada línea de difracción de la tarjeta PDF. El software SIEVE utiliza 8 picos de difracción, ya sean los más intensos o los de menor ángulo 2θ , dependiendo del método de comparación escogido. Un pico de difracción se considera emparejado si su valor d (que es la distancia interplanar) se encuentra dentro del intervalo especificado por:

$$d \pm \delta \quad (\text{Ec: 2.1})$$

donde

$$\delta = \frac{\text{matchwindow} * d}{\tan \left[\arcsen \left(\frac{\lambda}{2d} \right) \right]} \quad (\text{Ec: 2.2})$$

y donde *match window* es un intervalo de ángulo en grados, seleccionado por el usuario, que permite filtrar picos que no forman parte del difractograma; λ es la longitud de onda del rayo X incidente, en el caso del equipo utilizado es 1.54056 angstroms.

Una vez definido si el pico de difracción se encuentra dentro del intervalo, se debe definir la diferencia entre el valor d experimental (d_{exp}) y el valor d del patrón de difracción (d_{pat}), a esto se lo llama error de línea ΔE , definido por:

$$\Delta E = |d_{\text{exp}} - d_{\text{pat}}| \quad (\text{Ec: 2.3})$$

Si el error en la línea es menor que delta, entonces el GOM_i para cada línea se calcula mediante:

$$GOM_i = (1 - \Delta E)^2 * 1000 \quad (\text{Ec: 2.4})$$

El valor de GOM_i depende de ΔE y variará entre 0 y 1000. Un emparejamiento perfecto es evaluado como 1000 y cualquier valor fuera del intervalo es 0.

El índice **GOM** es la suma de los GOM_i de cada línea, el software calcula éste valor con las 8 líneas más intensas, el índice i corresponde a las líneas más intensas en orden descendente, es decir $i=1$ corresponde a la línea más intensa e $i=8$ a la línea menos intensa.

Luego se aplica el siguiente esquema de pesos que otorga prioridad a las líneas más intensas:

$$GOM = GOM_1 * 3 + GOM_2 * 2 + GOM_3 * 1 + GOM_4 * 0.4 + GOM_5 * 0.4 \quad (\text{Ec: 2.5}) \\ + GOM_6 * 0.4 + GOM_7 * 0.4 + GOM_8 * 0.4$$

En la ecuación 2.5, el GOM_i de cada una de las 3 primeras líneas (GOM_1 , GOM_2 y GOM_3) se multiplica por 3, 2 y 1 respectivamente, por lo que estas líneas tienen mayor peso en el valor del GOM, al resto de líneas se las multiplica por un factor de 0.4 lo que disminuye sus aportes al valor del GOM.

El valor de GOM puede variar entre 0 y 8000. Los 8 picos juntos dan un máximo total de 8000, esto sería en caso de un emparejamiento perfecto de las 8 líneas que puede analizar el programa. El valor de GOM disminuye a medida que aumenta la diferencia entre los valores d_{exp} y d_{pat} de cada pico de difracción. Por lo tanto, al realizar el análisis cualitativo se debe escoger un patrón con un valor alto de GOM. Se recomienda descartar patrones con un GOM menor a 2000. (20)

Una vez calculado el GOM, se pueden identificar cuales son las sustancias cuyo patrón de difracción corresponden al difractograma experimental.

En la figura 2.5 se presenta un diagrama donde se resumen la comparación y el cálculo del GOM:

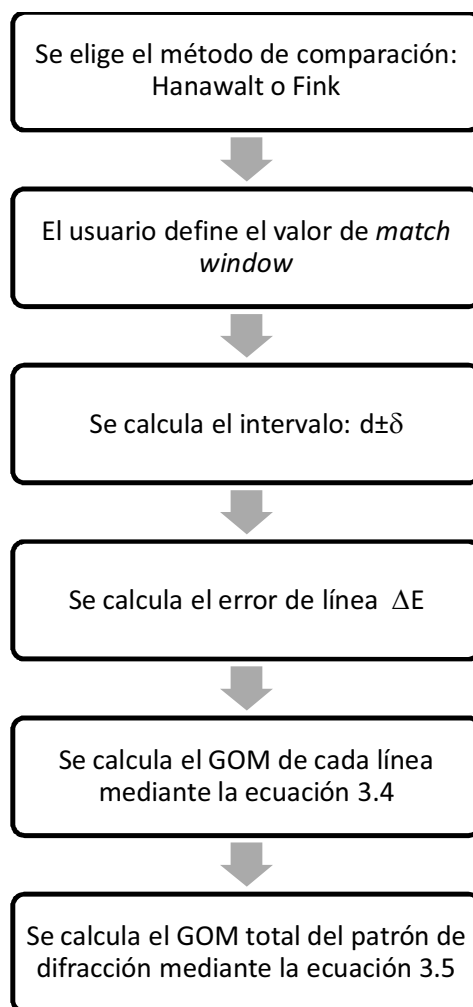
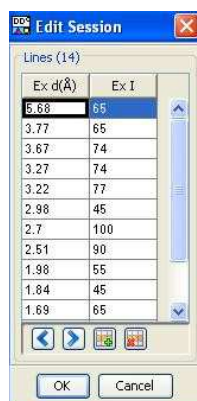


Figura 2.5 Procedimiento de comparación (20).

2.2.3.3 Funcionamiento del software SIEVE

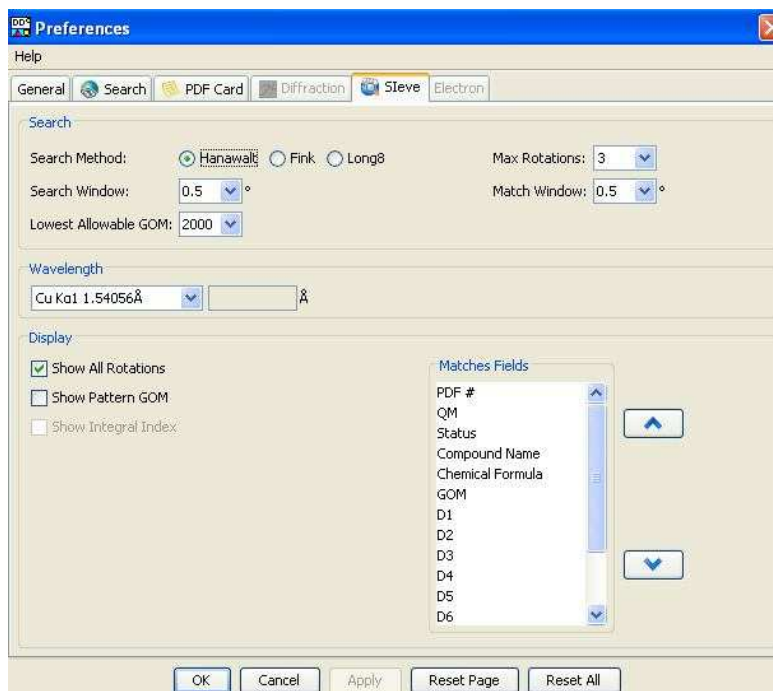
Para realizar el análisis cualitativo, primeramente se transforman las posiciones angulares en distancias interplanares medidas en Angstroms mediante la ley de Bragg (ecuación 1.1) . Luego, se ingresan dichos valores y la intensidad de cada pico en el siguiente cuadro de diálogo que se observa en la figura 2.6:



Ex d(Å)	Ex I
5.68	65
3.77	65
3.67	74
3.27	74
3.22	77
2.98	45
2.7	100
2.51	90
1.98	55
1.84	45
1.69	65

Figura 2.6 Cuadro de ingreso de las distancias “d” e intensidades.

Luego se abre la pestaña “Preferences”. La pantalla que se visualiza aparece en la figura 2.7.



Preferences

Help

General Search PDF Card Diffraction Sieve Electron

Search

Search Method: Hanawalt Fink Long8 Max Rotations: 3

Search Window: 0.5 ° Match Window: 0.5 °

Lowest Allowable GOM: 2000

Wavelength

Cu Kα1 1.54056 Å

Display

Show All Rotations

Show Pattern GOM

Show Integral Index

Matches Fields

PDF #

QM

Status

Compound Name

Chemical Formula

GOM

D1

D2

D3

D4

D5

D6

OK Cancel Apply Reset Page Reset All

Figura 2.7 Preferencias de búsqueda seleccionadas por el usuario.

A continuación se describen las variables:

Search Method: se selecciona el método de búsqueda. Se recomienda utilizar el método de Hanawalt, debido a que pueden existir picos de difracción a ángulos pequeños poco intensos que desaparecen bajo el ruido por lo que el método de Fink no se podría aplicar. En tanto que mediante Hanawalt se consideran los picos más intensos que no son ocultados por el ruido.

Search Window: es un valor en grados sexagesimales que se utiliza para filtrar en la búsqueda las tarjetas PDF cuyos picos de difracción se encuentran cercanos al pico experimental. Se recomienda trabajar con un *Search Window* de 0.5° para escoger tarjetas PDF que permitan identificar el compuesto presente.

Match Window: es un valor que se utiliza para calcular el GOM y posteriormente discernir cual tarjeta PDF se aproxima mejor al difractograma experimental. Se recomienda trabajar con un *Match Window* de 0.5° .

Max Rotations: especifica el número de permutaciones que puede tomar la ubicación del pico más intenso, lo cual permite comparar patrones de difracción cuyo pico más intenso no coincide con el pico más intenso del difractograma obtenido experimentalmente. Esto ocurre para sustancias cristalinas cuyos picos más intensos tienen una intensidad de similar magnitud. En la figura 2.8 se presentan 2 tarjetas PDF de la misma sustancia cristalina cuyos 2 picos más intensos tienen una altura similar, pero la ubicación de dichos picos permuta. Se recomienda trabajar con un *Max Rotations* de 3 a fin de evitar un exceso de aleatoriedad de las tarjetas PDF estudiadas.

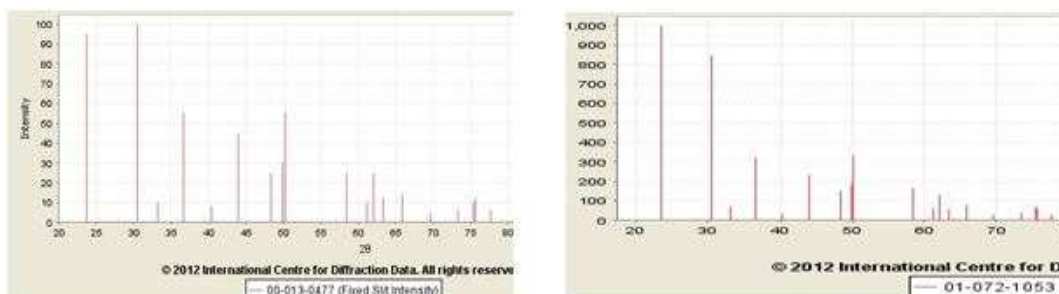


Figura 2.8 Patrones de difracción del compuesto LuBO_3 sistema romboédrico.

Lowest Allowable GOM: es un valor que define el mínimo GOM que debe tener una tarjeta PDF para ser considerada en el análisis cualitativo, esto nos permite descartar tarjetas que no tienen semejanza alguna con el difractograma obtenido. Se recomienda utilizar un *Lowest Allowable GOM* de 2000 para descartar tarjetas PDF con un GOM despreciable

En los submenús *Display* y *Match Fields* se selecciona el tipo de información de los componentes que se desea visualizar en la pantalla de resultados.

Se recomienda activar la casilla *Show All Rotations* para poder considerar todas las permutaciones que resultan de la selección del valor de *Max rotations*.

En la figura 2.9 se presenta el cuadro de resultados:

Pat. #	GOM	PDF #	QM	Rot. #	Status	Compound Name	Chemical Formula	GOM	D1	D2	D3	D4	D5	C
515		00-002-0918	O	1	D	Iron Oxide Hydrate	Fe2 O3 x H2 O	6177	2.690000	1.690000	2.510000	2.200000	1.840000	1.480
506		01-089-8103	S	1	A	Iron Oxide	Fe2 O3	6156	2.692680	2.510300	1.690430	1.836210	3.672420	1.482
522		00-002-0915	B	1	D	Iron Oxide	Fe2 O3	6091	2.690000	2.510000	1.690000	3.690000	1.840000	1.480
495		01-089-8104	S	1	A	Iron Oxide	Fe2 O3	5996	2.691970	2.511500	1.690020	1.836390	3.672780	1.482
482		01-070-5770	S	1	P	Iron Titanium Oxide	Fe1.696 Ti0.228 O3	5978	2.700140	2.514650	1.694810	1.840210	1.451830	3.680
456		01-072-7363	I	3	A	Calcium Strontium Aluminum ...	(Ca0.2 Sr0.8) (Al2 Si2 O8)	5958	3.270030	3.222300	3.233860	3.439820	2.549260	2.974
489		01-076-4579	S	1	A	Iron Oxide	Fe2 O3	5945	2.695840	2.512950	1.692280	3.676360	1.838180	2.202

Ex d(Å)	Ex I	P1 d(Å)	P1 I
5.68	65		
3.77	65		
3.67	74	3.690000	80
3.27	74		
3.22	77		
2.98	45		
2.7	100	2.690000	100
2.51	90	2.510000	90
1.98	55		
1.84	45	1.840000	80
1.69	65	1.690000	90
1.67	58		
1.48	55	1.480000	80
1.45	61	1.450000	80

Figura 2.9 Cuadro de resultados

En dicho cuadro se visualizan las tarjetas PDF que indican el mineral que posee la muestra en cuestión, estas se encuentran en orden decreciente según el valor GOM. También se puede conocer el nombre del compuesto y la fórmula química.

En el cuadro de resultados se visualiza la siguiente información:

PDF #: es el número de identificación del patrón de la tarjeta PDF.

QM: indica la calidad de datos del patrón de difracción, basada en la evaluación del procedimiento que se utilizó para obtener el patrón. Se tiene las *QM* en orden decreciente de confiabilidad de datos: Star (S), Indexed (I), Blank (B), Low-Precision (O), Calculated (C), Prototyping (P), Rietveld (R), Hypothetical (H).

Rot. #: número de permutaciones que se realizaron a los picos de difracción más intensos.

Status: Es el estado de un patrón de difracción en la base de datos, puede ser: primario (P), alternativo (A) y borrado (D).

GOM: índice que evalúa el emparejamiento.

D1, D2, D3, D4, D5, D6, D7, D8: son los valores de *d* correspondiente a los 8 picos más intensos del patrón difracción. Se utilizan los siguientes colores: **rojo** para líneas que coinciden con el difractograma experimental, **negro** para líneas que no coinciden y **púrpura** para líneas que se superponen con patrones de difracción de fases cristalinas adicionales presentes en la muestra.

2.2.3.4 Ejemplo de identificación con el corindón

Se dispuso de corindón (Al_2O_3) de grado analítico, se obtuvo su difractograma y se determinó la posición de los picos de difracción y su respectiva intensidad.

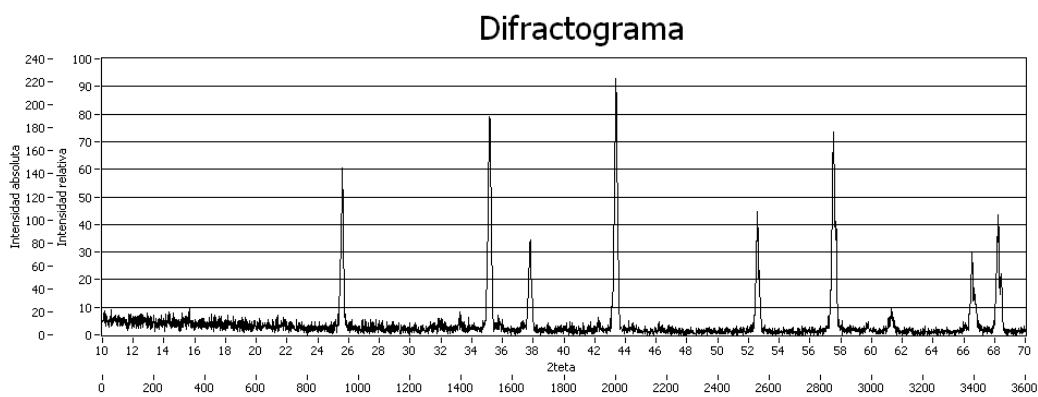
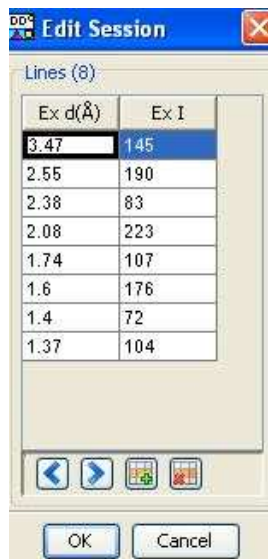


Figura 2.10 Difractograma del corindón

Mediante la ley de Bragg se obtuvieron las distancias interplanares d , estos datos fueron ingresados en la ventana de entrada:



Ex d(Å)	Ex I
3.47	145
2.55	190
2.38	83
2.08	223
1.74	107
1.6	176
1.4	72
1.37	104

Figura 2.11 Picos del corindón

Se utilizaron los siguientes parámetros de búsqueda:

Método de búsqueda: Hanawalt.

Search window: 0.5°

Match window: 0.5°

Número de rotaciones: 3

Lowest Allowable GOM: 2000

Show All Rotations: activado

Luego de ingresar los datos y definir los parámetros se obtuvo el siguiente cuadro de resultados (Figura 2.12):

The screenshot shows the Sieve software interface with the following data:

Matches (2,075 of 218,610)

PDF #	QM	Status	Compound Name	Chemical Formula	GOM	D1	D2	D3	D4
00-001-1296	O	D	Aluminum Oxide	Al ₂ O ₃	7889	1.800000	2.080000	2.550000	1.370000
01-071-1683	S	A	Aluminum Oxide	Al ₂ O ₃	6630	2.549760	2.083360	1.800060	3.47732
01-081-2286	S	A	Aluminum Oxide	Al ₂ O ₃	6598	2.548790	2.083380	1.800060	3.47671
01-081-2287	S	A	Aluminum Oxide	Al ₂ O ₃	6598	2.548790	2.083380	1.800060	3.47671
01-082-1399	S	A	Aluminum Oxide	Al ₂ O ₃	6509	2.550170	2.084190	1.800880	3.47813
01-070-7049	H	A	Aluminum Oxide	Al ₂ O ₃	6445	2.550100	2.084600	1.800900	3.47871
01-071-3629	S	A	Aluminum Oxide	Al ₂ O ₃	6445	2.550100	2.084600	1.800900	3.47871

Experiment
 Search Line(s): 2.08 Å D1 Range: 2.057 - 2.103 Å Rotation: All

Preferences
 Search Method: Hanawalt Wavelength: Cu Kα1 1.54056 Å
 Search Window: 0.5 ° Match Window: 0.5 °
 Lowest Allowable GOM: 2000

Phases (1)

#	Accepted	PDF #	Compound Name	Int. Ratio	Int. %	I/Ic	Time
1		00-001-1296	Aluminum Oxide	2.511	100		1.9s

Lines (8 of 8)

Ex d(Å)	Ex I	P1 d(Å)	P1 I
3.47	145	3.480000	41
2.55	190	2.550000	50
2.38	83	2.380000	31
2.08	223	2.080000	84
1.74	107	1.740000	41
1.6	176	1.600000	100
1.4	72	1.400000	41
1.37	104	1.370000	50

Figura 2.12 Cuadro de resultados para la muestra de corindón

En la figura 2.12 se observa que el software SIEVE logra identificar al óxido de aluminio, aplicando los parámetros de búsqueda antes mencionados.

2.2.4 Calcinación de las muestras

Para cada una de las muestras se realizó un proceso de calcinación desde temperatura ambiente hasta una temperatura máxima T . Según la tabla 1.2 se puede observar la formación de fases cristalinas hasta los 1000°C , con el fin de identificar las temperaturas en las cuales se produce la aparición de compuestos y la formación de picos de difracción definidos, las temperaturas máximas escogidas fueron: 150, 300, 400, 600, 800, 900 y 1000°C . El aumento y la disminución de temperatura se realizó a $1^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ para proporcionar el tiempo necesario para la formación de estructuras cristalinas y también evitar la posible fusión de algún compuesto. La calcinación se realizó durante 2 horas a la temperatura T escogida. La figura 2.13 presenta un esquema del tratamiento térmico realizado:

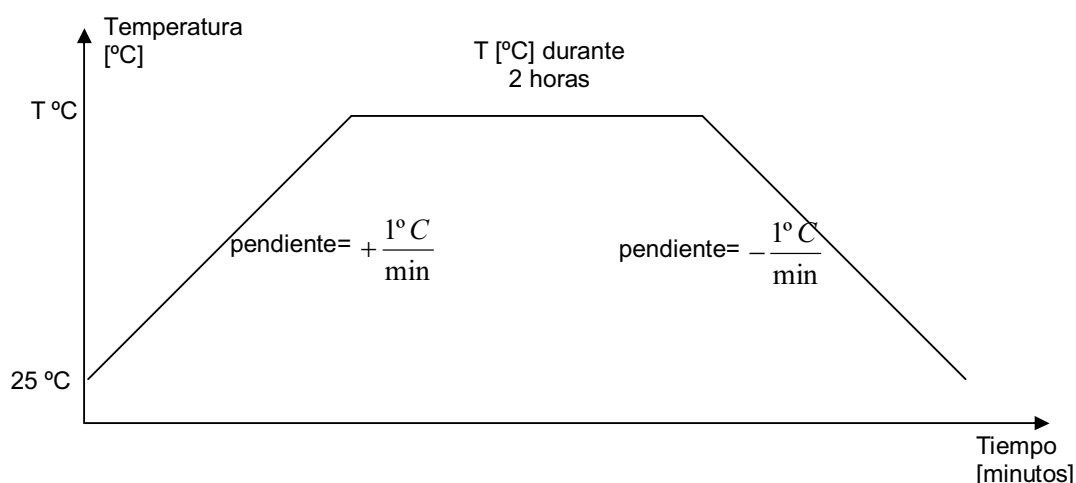


Figura 2.13 Proceso de tratamiento térmico de las muestras

2.2.5 Sensibilidad de detección

Para poder identificar las fases cristalinas se necesitan detectar por lo menos los 3 picos más intensos del difractograma. La intensidad depende de la cantidad del compuesto presente y del coeficiente de absorción másico simbolizado por μ/ρ . Ésto indica la capacidad que tiene un material para absorber rayos x, su unidad en el sistema internacional es $[\text{cm}^2/\text{g}]$ y sus valores generalmente varían entre 10^{-2} y 10^4 . Por lo tanto, la sensibilidad de detección depende del compuesto a identificar. (21)

Se procedió a medir la sensibilidad utilizando corindón cuyo valor de μ/ρ es 31.135 [cm^2/g], se escogió este compuesto ya que es utilizado en la base de datos PDF-2 y en la calibración de equipos (22) . El portamuestras puede contener hasta 0.1668 gramos de corindón. Se procedió luego a colocar pequeñas cantidades y se logró detectar el tercer pico más intenso con una cantidad de 0.0054 gramos de muestra, lo que representa el 3.23% de la masa total de corindón que puede caber en el portamuestras.

Como se menciona, la sensibilidad depende del compuesto estudiado. Adicionalmente, se debe considerar que los picos de difracción de las fases cristalinas disminuyen su intensidad cuando están mezcladas con compuestos que tienen valores muy pequeños de μ/ρ , cuyos picos de difracción serán más intensos, lo que causa la desaparición de picos de baja intensidad de compuestos que están en menor proporción dentro de la muestra. (6)

2.3 ESTUDIO CUALITATIVO DE LAS MUESTRAS RECOLECTADAS

Mediante el método de Hanawalt antes expuesto se procede a realizar el análisis cualitativo de las muestras de cada piscina.

2.3.1 PISCINA 4

Se tomaron 4 muestras de la piscina 4 a diferente profundidad. Las figuras 2.14 a 2.22, excepto la 2.20, presentan los difractogramas de las muestras de la piscina 4 calcinadas a 150°C y a 900°C, los difractogramas correspondientes a las muestras calcinadas al resto de temperaturas se encuentran en los anexos. En cada difractograma se han marcado los picos de las fases observadas de acuerdo con la comparación con los patrones de difracción. En las tablas adjuntas se resumen dichas fases para cada caso y los intervalos de temperaturas a las que se presentan.

2.3.1.1 Muestra 1

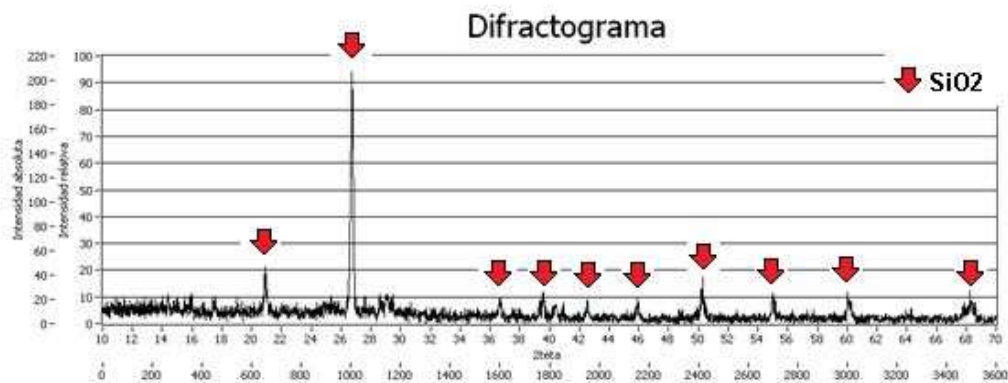


Figura 2.14 Muestra 1 a T=150°C

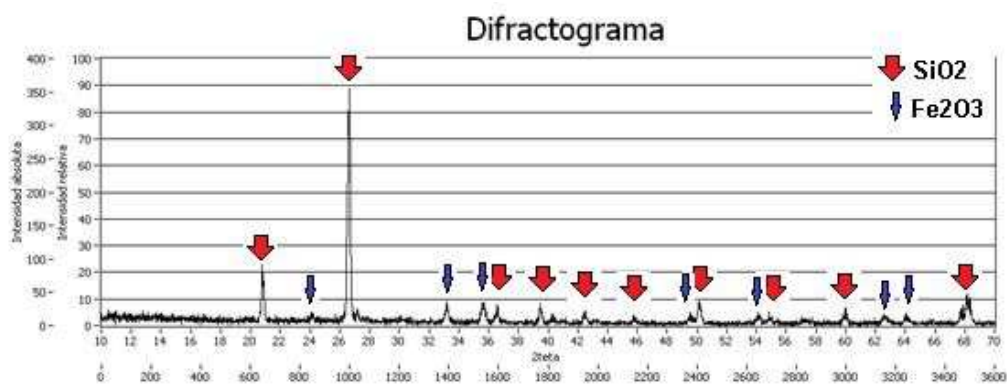


Figura 2.15 Muestra 1 a T=900°C

Tabla 2.3 Análisis cualitativo para la muestra 1

Compuesto [# PDF]	Temperaturas a las que se observa [°C]
SiO ₂ [01-089-8945]	150 a 1000
Fe ₂ O ₃ [01-072-0469]	600 a 1000

2.3.1.2 Muestra 3

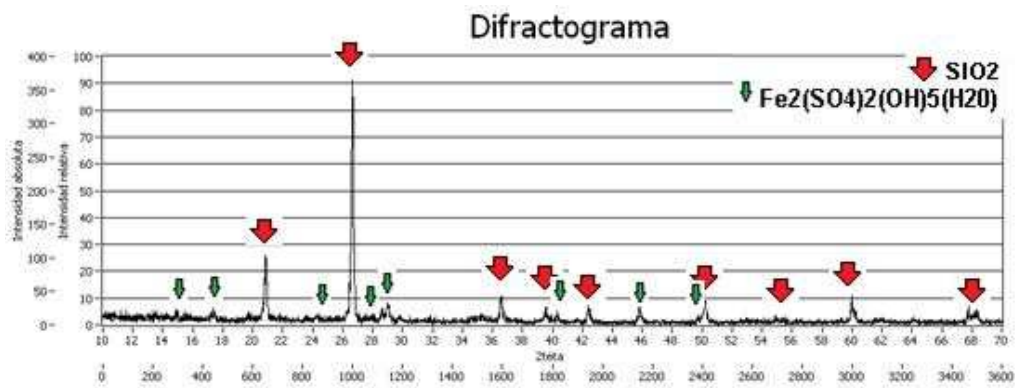


Figura 2.16 Muestra 3 a T=150°C

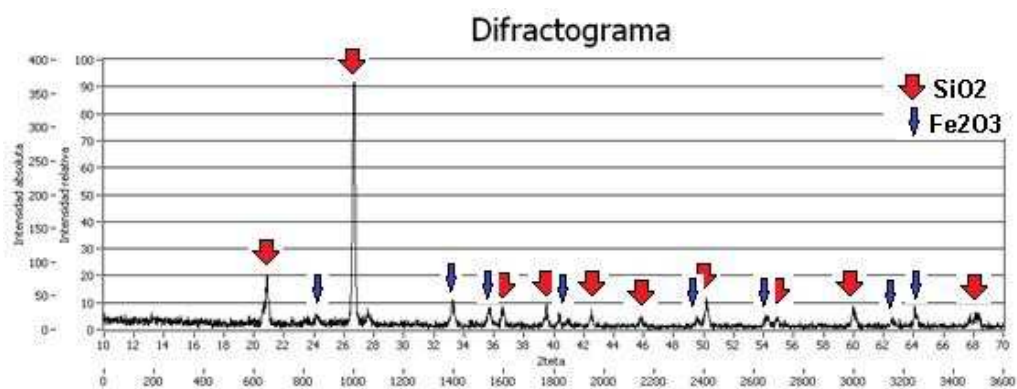


Figura 2.17 Muestra 3 a T=900°C

Tabla 2.4 Análisis cualitativo para la muestra 3

Compuesto [# PDF]	Temperaturas a las que se observa [°C]
SiO ₂ [01-089-8945]	150 a 1000
Fe ₂ O ₃ [01-072-0469]	600 a 1000
Fe ₂ (SO ₄) ₂ (OH) ₅ (H ₂ O) [00-010-0444]	150

2.3.1.3 Muestra 4

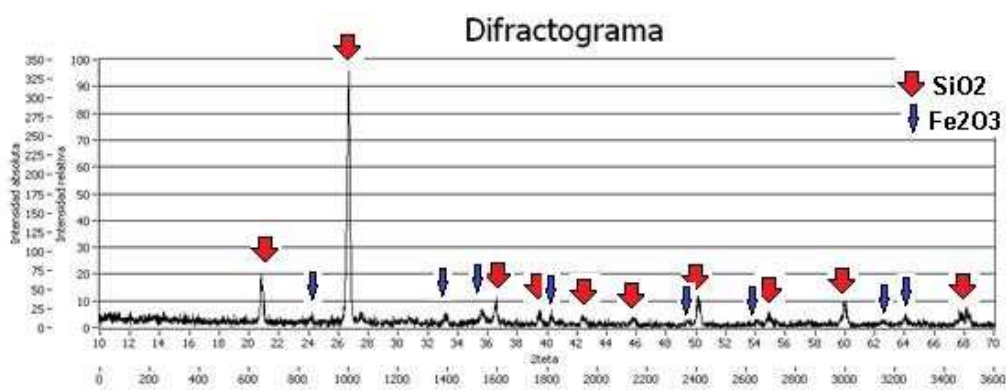
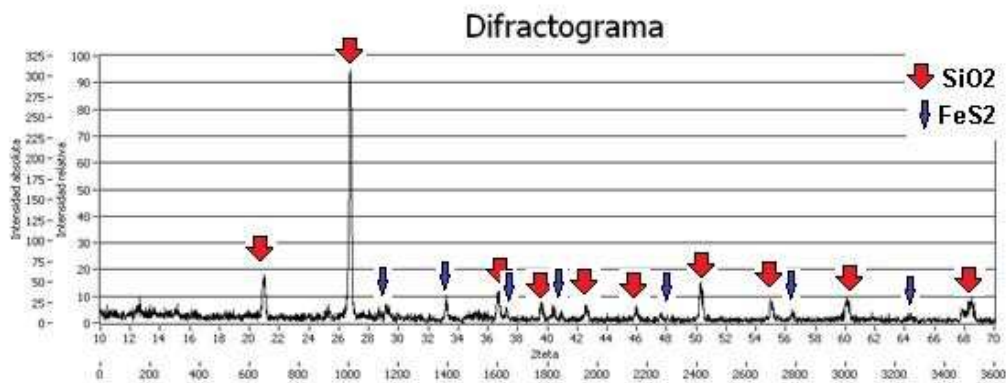


Tabla 2.5 Análisis cualitativo para la muestra 4

Compuesto [# PDF]	Temperaturas a las que se observa [°C]
SiO ₂ [01-089-8945]	150 a 1000
Fe ₂ O ₃ [01-072-0469]	600 a 1000
FeS ₂ [01-089-3057]	150 a 400

Además, se realizó un minucioso análisis de pequeños picos de difracción, los cuales se analizaron con el software SIEVE, determinándose la posible presencia del siguiente compuesto:

Tabla 2.6 Posible compuesto adicional en la muestra 4

Compuesto [# PDF]	Temperaturas a las que se observa [°C]
CuFeO ₂ [01-074-1953]	600 a 1000

Este resultado es posible debido a que en las minas de Portovelo existe cobre, por lo que es probable que existan residuos de cobre en los relaves, como se planteaba en las hipótesis del presente trabajo.

Se realizó una caracterización adicional para confirmar la presencia de cobre, para lo cual se realizó el análisis elemental mediante espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS por sus siglas en inglés); el espectro obtenido se muestra en la figura 2.20. La tabla 2.7 presenta el resultado obtenido en este análisis.

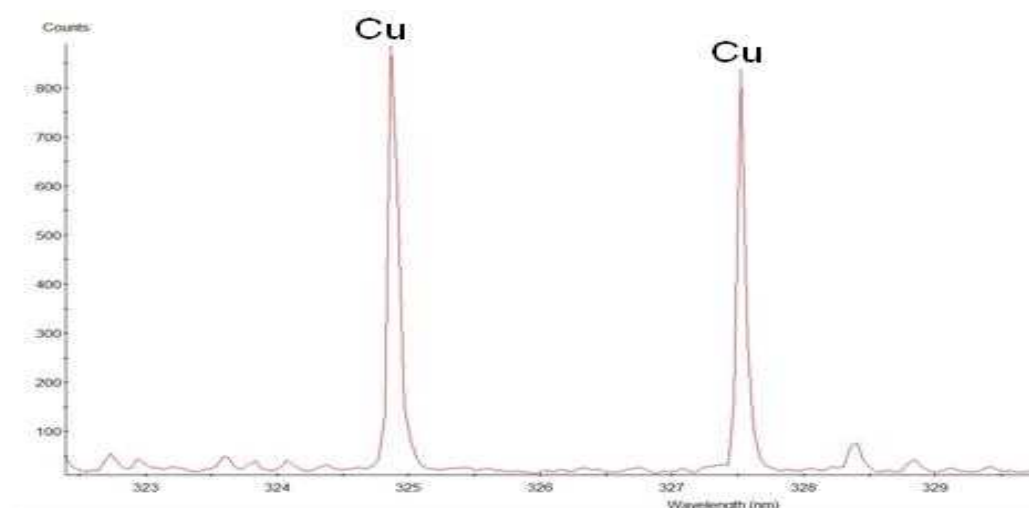


Figura 2.20 Espectro obtenido mediante LIBS de la muestra 4 calcinada a 900°C

Tabla 2.7 Elementos detectados mediante LIBS de la muestra 4

Elemento	Longitud de onda [nm]
Cu	324.75
Cu	327.39

2.3.1.4 Muestra 5

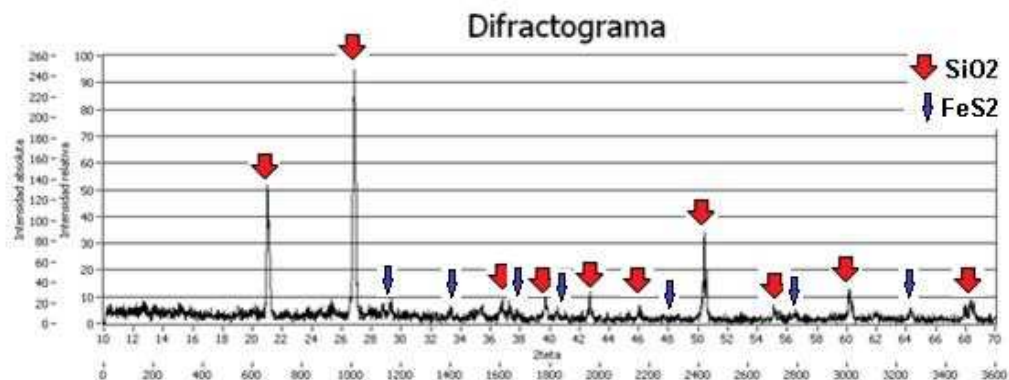


Figura 2.21 Muestra 5 a T=150°C

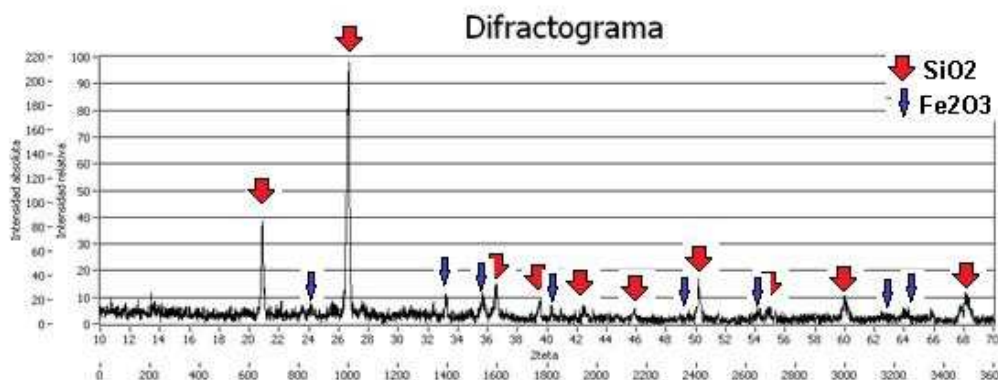


Figura 2.22 Muestra 5 a T=900°C

Tabla 2.8 Análisis cualitativo para la muestra 5

Compuesto [# PDF]	Temperaturas a las que se observa [°C]
SiO ₂ [01-089-8945]	150 a 1000
Fe ₂ O ₃ [01-072-0469]	600 a 1000
FeS ₂ [01-089-3057]	150 a 400

De igual manera se realizó un minucioso análisis de pequeños picos de difracción y se determinó que es posible la existencia de la siguiente fase:

Tabla 2.9 Posible compuesto adicional en la muestra 5

Compuesto [# PDF]	Temperaturas a las que se observa [°C]
CuFeO ₂ [01-074-1953]	600 a 1000

Además, se determina que este compuesto está presente en las muestras del fondo de la piscina 4.

2.3.1.5 Observaciones acerca de las muestras de la piscina 4

El alfa cuarzo (SiO_2) se encuentra presente en todas las muestras, esto es debido a que es un mineral abundante en la corteza terrestre. La hematita se presenta en todas las muestras calcinadas a temperaturas mayores que 600°C , esto es la confirmación de que los óxidos tratados térmicamente dan lugar a la hematita. La delafosita (CuFeO_2) y la pirita (FeS_2) están presentes en las capas profundas, estas sustancias se sedimentan en el fondo de la piscina 4.

2.3.2 PISCINA 2

Se tomaron 2 muestras de la superficie de la piscina 2 que presentan diferente color y granulometría (ver tabla 2.1). Las figuras 2.23 y 2.24 presentan los difractogramas de la muestra 2 calcinada a 150°C y a 900°C respectivamente. Las figuras 2.25 a 2.29 presentan los difractogramas correspondientes a la muestra 6 calcinada a temperaturas entre 150°C y 900°C , en las cuales se puede observar la formación gradual de picos de difracción. En cada difractograma se han marcado los picos de las fases observadas de acuerdo con la comparación con los patrones de difracción. En las tablas adjuntas se resumen dichas fases para cada caso y los intervalos de temperaturas a las que se presentan.

2.3.2.1 Muestra 2

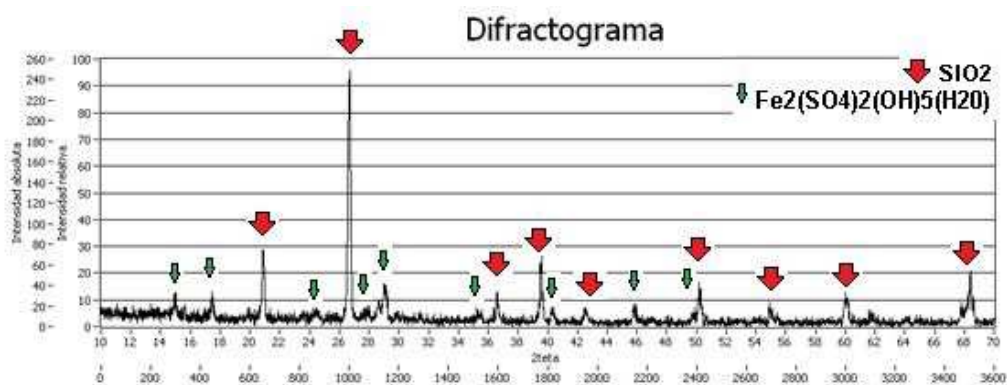


Figura 2.23 Muestra 2 a $T=150^\circ\text{C}$

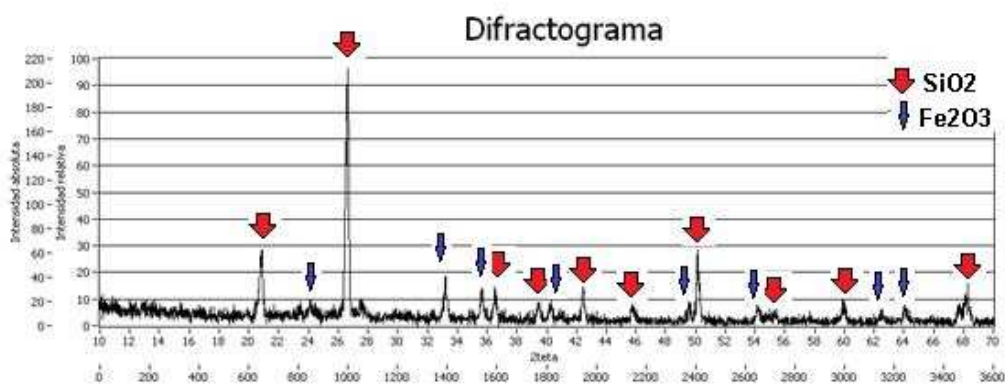


Figura 2.24 Muestra 2 a T=900°C

Tabla 2.10 Análisis cualitativo para la muestra 2

Compuesto [# PDF]	Temperaturas a las que se observa [°C]
SiO ₂ [01-089-8945]	150 a 1000
Fe ₂ O ₃ [01-072-0469]	600 a 1000
Fe ₂ (SO ₄) ₂ (OH) ₅ (H ₂ O) [00-010-0444]	150

2.3.2.2 Muestra 6

En esta muestra se puede observar la formación de fases cristalinas a medida que se aumentaba la temperatura de calcinación. En las figuras 2.25 a 2.29 se observan los difractogramas obtenidos.

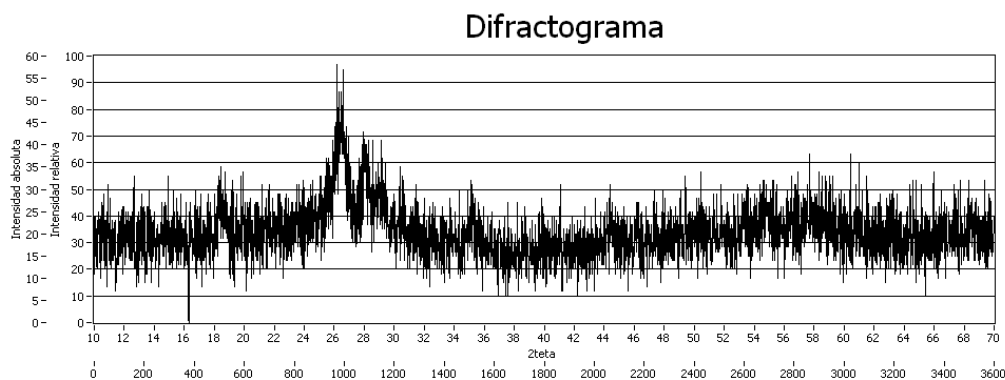


Figura 2.25 Muestra 6 a T=150°C

Difractograma

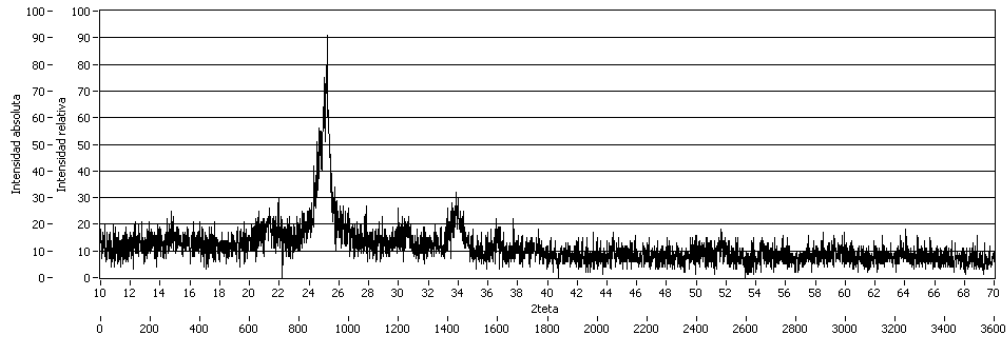


Figura 2.26 Muestra 6 a T=400°C

Difractograma

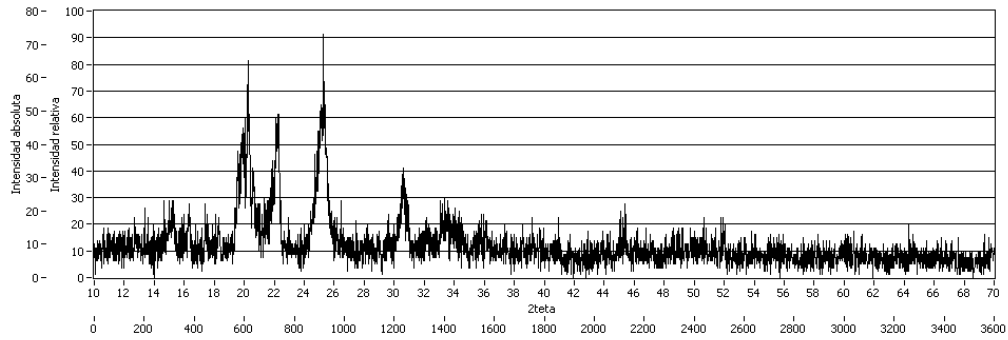


Figura 2.27 Muestra 6 a T=600°C

Difractograma

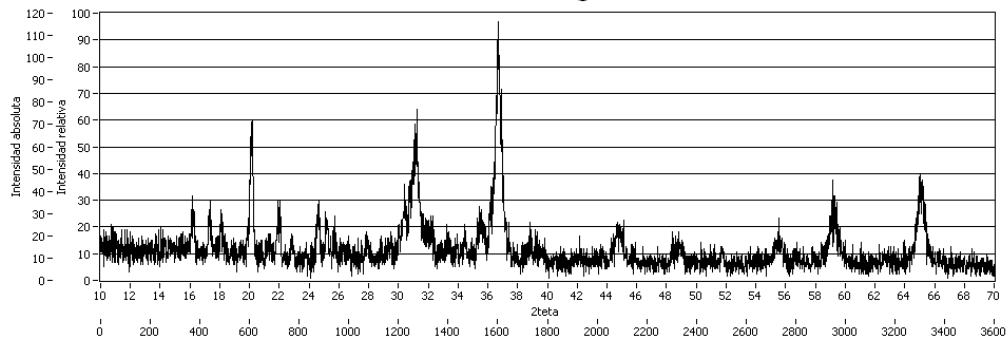


Figura 2.28 Muestra 6 a T=800°C

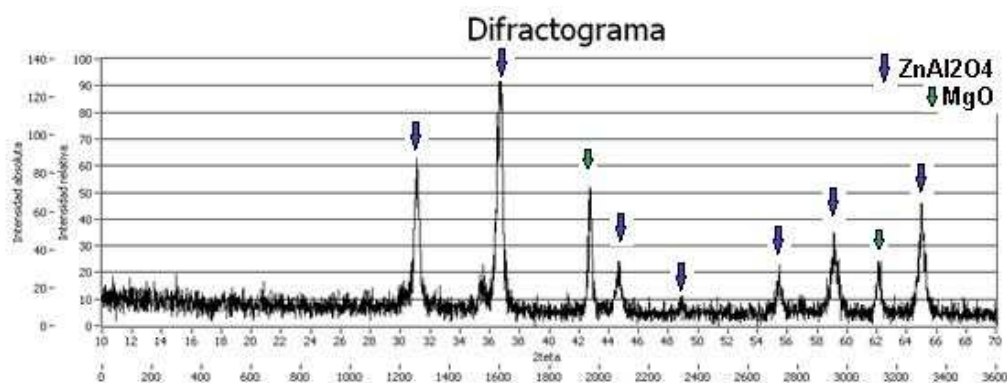


Figura 2.29 Muestra 6 a T=900°C

Tabla 2.11 Análisis cualitativo para la muestra 6

Compuesto [# PDF]	Temperaturas a las que se observa [°C]
ZnAl ₂ O ₄ [01-070-8181]	900 a 1000
MgO [01-089-7746]	900 a 1000

En la muestra 6 se observa la formación de ZnAl₂O₄ y MgO a medida que aumenta la temperatura de calcinación.

Para esta muestra también se realizó una caracterización adicional para confirmar resultados, mediante un análisis elemental a través de la técnica LIBS, se obtuvo el espectro presentado en la figura 2.20 y en la tabla 2.12 se resumen los resultados obtenidos.

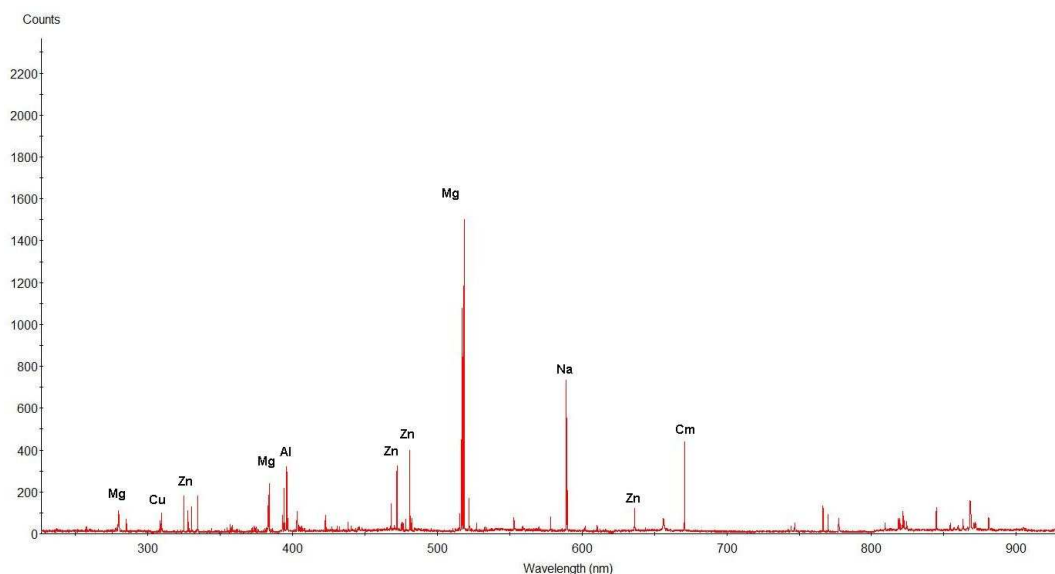


Figura 2.30 Espectro obtenido mediante LIBS de la muestra 6 calcinada a 900°C

Tabla 2.12 Elementos de la muestra 6 detectados mediante LIBS

Elemento	Longitud de onda [nm]
Zn	334.59
Zn	422.77
Zn	481.05
Mg	285.21
Mg	516.73
Mg	517.26
Cu	324.75
Al	494.40
Cm	670.68
Na	589.59

En este análisis se confirma la presencia de zinc y magnesio, elementos detectados mediante difracción de rayos X.

2.3.2.3 Observaciones acerca de las muestras de la piscina 2

El SiO₂ se encuentra presente en la muestra 2, pero no en la muestra 6, lo cual podría deberse a la sedimentación del dióxido de silicio al fondo de la piscina.

En la muestra 2 se forma la hematita a temperaturas mayores que 600°C.

En la muestra 6 se detectó la formación de gahnita (ZnAl₂O₄) y periclasa (MgO) a 900°C.

2.3.3 RELAVES FRESCOS

Se tomaron 4 muestras de los relaves frescos. Las figuras 2.31 a 2.40 (excepto las figuras 2.35, 2.38 y 2.41) presentan los difractogramas de las muestras de relaves frescos, calcinadas a 150°C y a 900°C, los difractogramas correspondientes a las muestras calcinadas al resto de temperaturas se encuentran en los anexos; en las figuras 2.35, 2.38 y 2.41 se presentan los espectros obtenidos mediante la técnica LIBS. En cada difractograma se han marcado los picos de las fases observadas de acuerdo con la comparación con los patrones de difracción. En las tablas adjuntas se resumen dichas fases para cada caso y los intervalos de temperaturas a las que se presentan.

2.3.3.1 Muestra 7

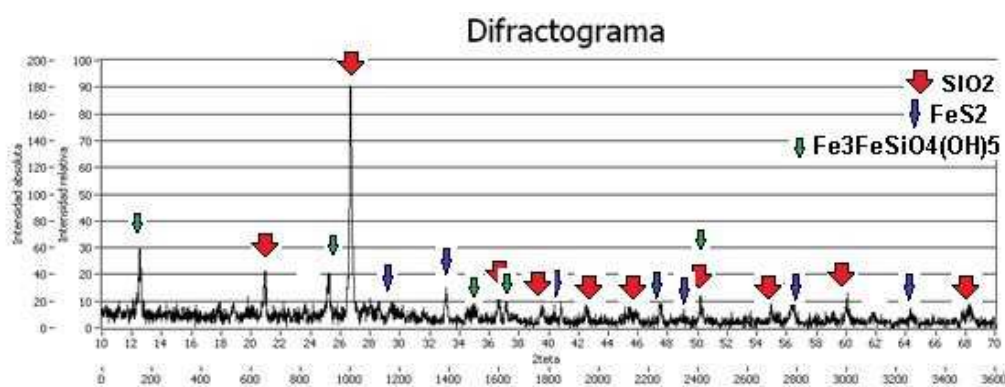


Figura 2.31 Muestra 7 a T=150°C

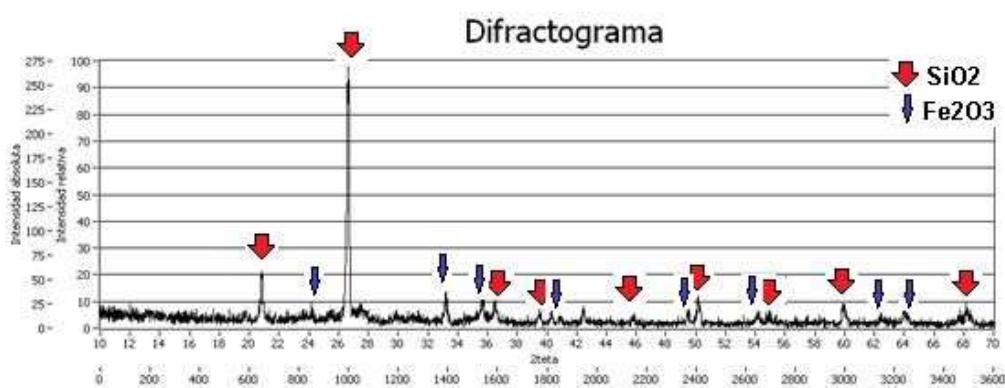


Figura 2.32 Muestra 7 a T=900°C

Tabla 2.13 Análisis cualitativo para la muestra 7

Compuesto [# PDF]	Temperaturas a las que se observa [°C]
SiO ₂ [01-089-8945]	150 a 1000
FeS ₂ [01-089-3057]	150 a 400
Fe ₂ O ₃ [01-072-0469]	600 a 1000
Fe ₃ FeSiO ₄ (OH) ₅ [01-072-1672]	150 a 400

2.3.3.2 Muestra 8

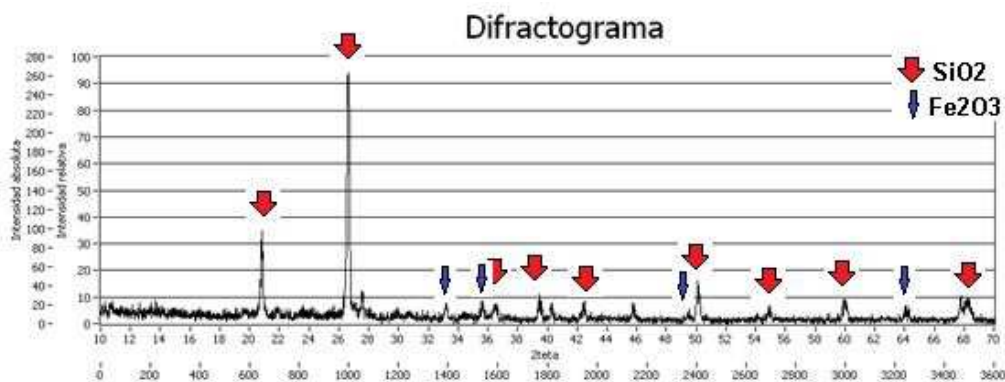
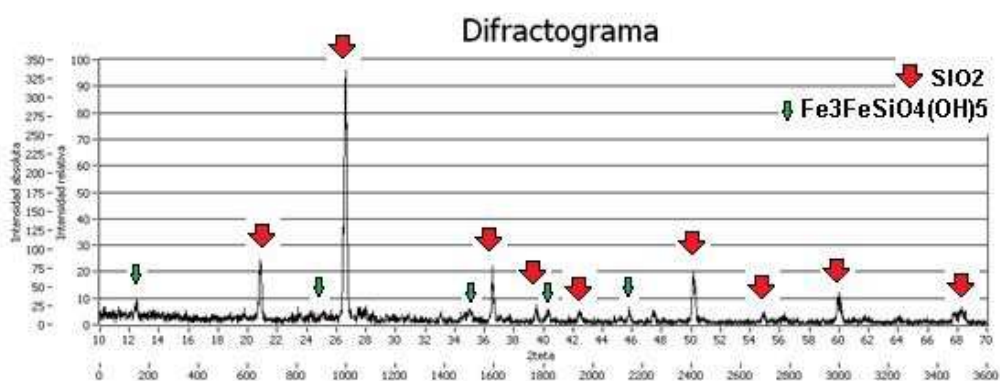


Tabla 2.14 Análisis cualitativo para la muestra 8

Compuesto [# PDF]	Temperaturas a las que se observa [°C]
SiO ₂ [01-089-8945]	150 a 1000
Fe ₃ FeSiO ₄ (OH) ₅ [01-072-1672]	150 a 400
Fe ₂ O ₃ [01-072-0469]	600 a 1000

De igual manera se realizó un minucioso análisis de pequeños picos de difracción y se determinó la posible existencia del siguiente compuesto:

Tabla 2.15 Posible compuesto adicional en la muestra 8

Compuesto [# PDF]	Temperaturas a las que se observa [°C]
ZnS [01-089-2424]	150 a 400

La figura 2.35 presenta el espectro del análisis elemental a través de la técnica LIBS y la tabla 2.16 resume el principal resultado:

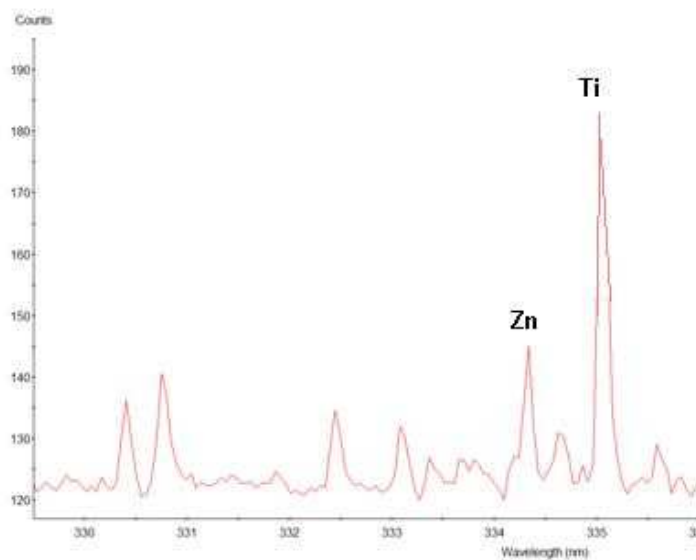


Figura 2.35 Espectro obtenido mediante LIBS de la muestra 8 calcinada a 300°C

Tabla 2.16 Elementos de la muestra 8 detectados mediante LIBS

Elemento	Longitud de onda [nm]
Zn	334.50
Ti	334.90

En este análisis se confirma la presencia de zinc.

2.3.3.3 Muestra 9

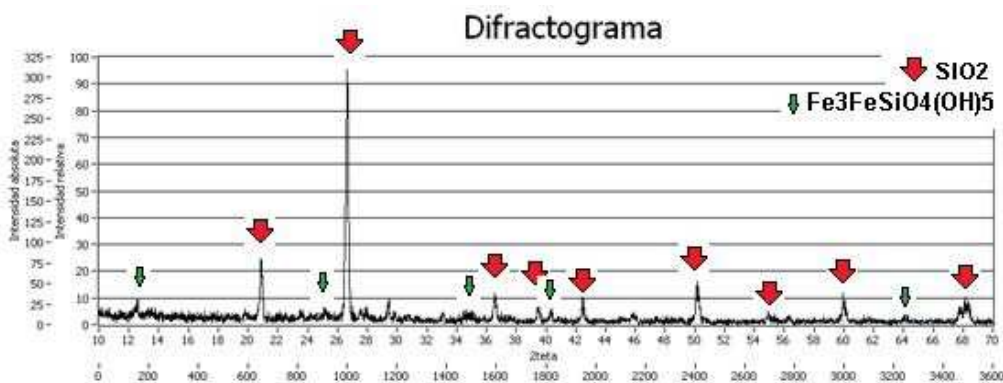


Figura 2.36 Muestra 9 a T=150°C

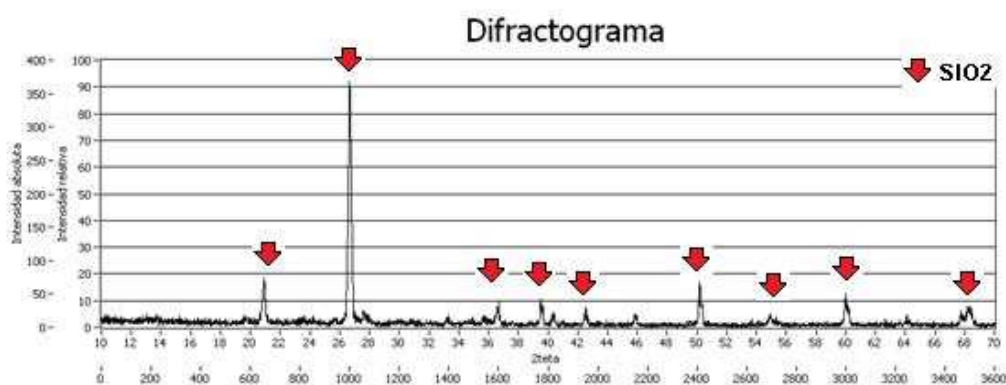


Figura 2.37 Muestra 9 a T=900°C

Tabla 2.17 Análisis cualitativo para la muestra 9

Compuesto [# PDF]	Temperaturas a las que se observa [°C]
SiO ₂ [01-089-8945]	150 a 1000
Fe ₃ FeSiO ₄ (OH) ₅ [01-072-1672]	150 a 400

De igual manera se realizó un minucioso análisis de pequeños picos de difracción y se determinó la posible existencia de la siguiente fase:

Tabla 2.18 Posible compuesto adicional en la muestra 9

Compuesto [# PDF]	Temperaturas a las que se observa [°C]
CuFe ₂ S ₃ [01-081-1371]	600 a 1000

Adicionalmente, se realizó una caracterización adicional para confirmar la presencia de cobre, para lo cual se realizó el análisis elemental a través de la

técnica LIBS. El espectro obtenido se muestra en la figura 2.38 y la tabla 2.19 recoge los principales resultados, se confirma que la muestra contiene cobre.

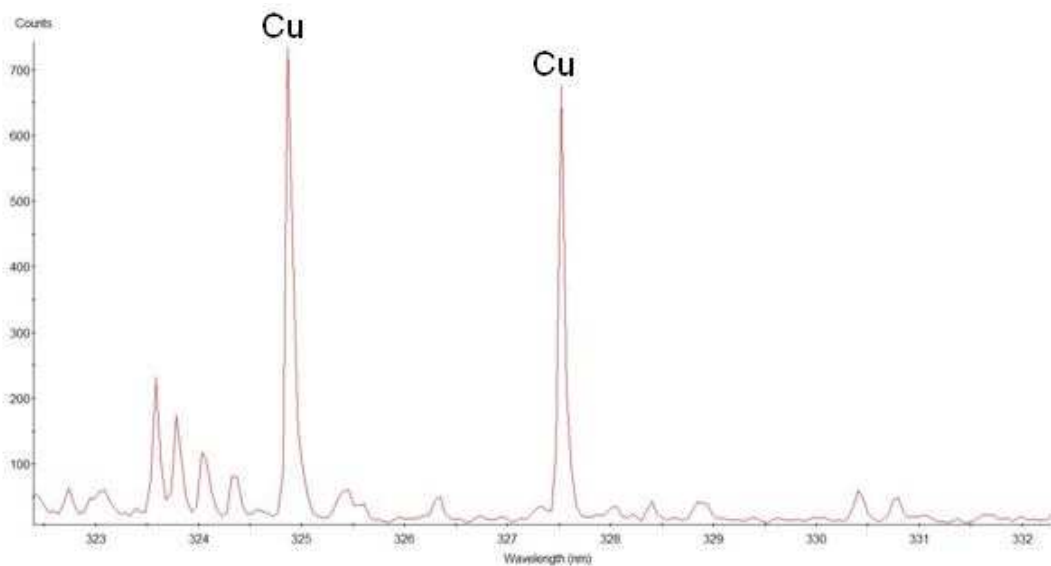


Figura 2.38 Espectro obtenido mediante LIBS de la muestra 9 calcinada a 900°C

Tabla 2.19 Elementos de la muestra 9 detectados mediante LIBS

Elemento	Longitud de onda [nm]
Cu	324.75
Cu	327.39

2.3.3.4 Muestra 10

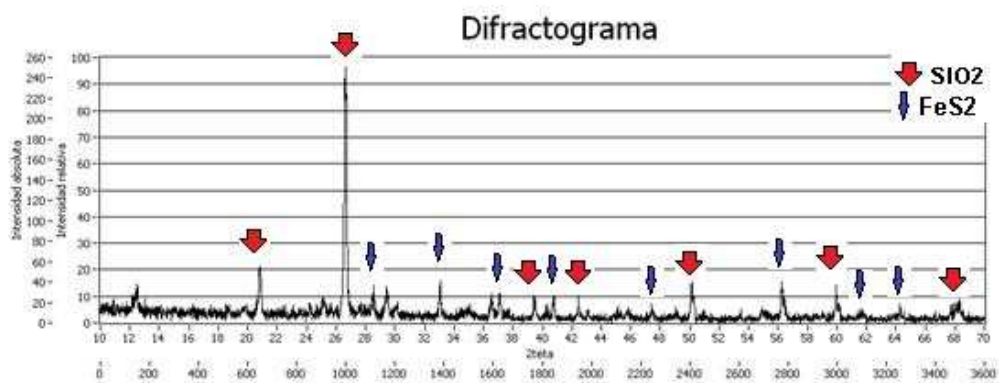


Figura 2.39 Muestra 10 a T=300°C

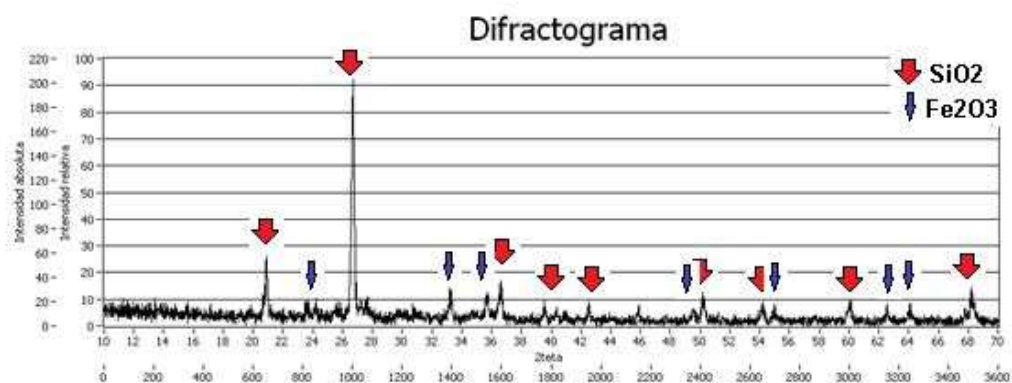


Figura 2.40 Muestra 10 a T=900°C

Tabla 2.20 Análisis cualitativo para la muestra 10

Compuesto [# PDF]	Temperaturas a las que se observa [°C]
SiO ₂ [01-089-8945]	150 a 1000
Fe ₂ O ₃ [01-072-0469]	600 a 1000
FeS ₂ [01-089-3057]	150 a 400

De igual manera se realizó un minucioso análisis de pequeños picos de difracción y se determinó que es posible la existencia del siguiente compuesto:

Tabla 2.21 Posible compuesto adicional en la muestra 10

Compuesto [# PDF]	Temperaturas a las que se observa [°C]
ZnS [01-089-2424]	150 a 400

También se realizó una caracterización adicional para confirmar resultados mediante un análisis elemental a través de la técnica LIBS, se obtuvo el espectro de la figura 2.41. La tabla 2.22 muestra el resultado.

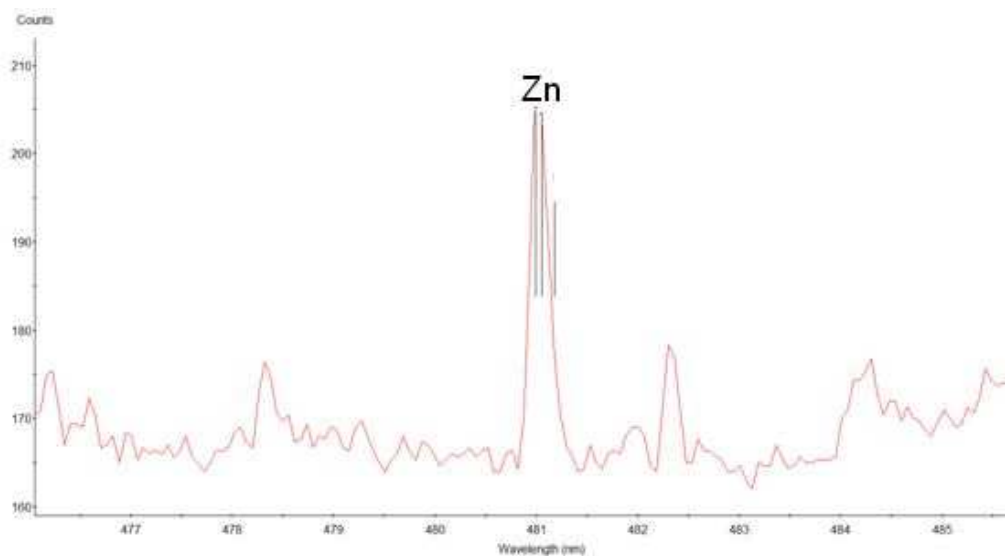


Figura 2.41 Espectro obtenido mediante LIBS de la muestra 10 a 300°C

Tabla 2.22 Elementos detectados mediante LIBS de la muestra 10

Elemento	Longitud de onda [nm]
Zn	481.05

En este análisis se confirma la presencia de zinc.

2.3.3.5 Observaciones acerca de las muestras de los relaves frescos

El alfa cuarzo se encuentra presente en todas las muestras.

La hematita (Fe_2O_3) se presenta en todas las muestras calcinadas a temperaturas mayores que 600°C; salvo la muestra 9.

Existe la presencia de wurtzita (ZnS) en las arenas del ciclón y en los relaves gruesos, lo cual quizá se debe a la utilización de polvo de zinc en el proceso de metalurgia, lo que se describió en la figura 2.4.

En la muestra de relaves finos existe la presencia de cubanita (CuFe_2S_3).

2.3.4 RESUMEN DE RESULTADOS DEL ANÁLISIS CUALITATIVO

A continuación, en la tabla 2.23 se resumen los resultados del análisis cualitativo aplicado a las muestras.

Tabla 2.23 Resumen de resultados del análisis cualitativo.

Origen	Número de muestra	Compuestos presentes	Temperaturas a las que se observan [°C]
Piscina 4	1	SiO ₂	150 a 1000
		Fe ₂ O ₃	600 a 1000
	3	SiO ₂	150 a 1000
		Fe ₂ O ₃	600 a 1000
		Fe ₂ (SO ₄) ₂ (OH) ₅ (H ₂ O)	150
	4	SiO ₂	150 a 1000
		Fe ₂ O ₃	600 a 1000
		FeS ₂	150 a 400
		CuFeO ₂	600 a 1000
	5	SiO ₂	150 a 1000
		Fe ₂ O ₃	600 a 1000
		FeS ₂	150 a 400
		CuFeO ₂	600 a 1000
	Piscina 2	2	SiO ₂
Fe ₂ O ₃			600 a 1000
Fe ₂ (SO ₄) ₂ (OH) ₅ (H ₂ O)			150
6	ZnAl ₂ O ₄	900 a 1000	
	MgO	900 a 1000	
Relaves frescos	7	SiO ₂	150 a 1000
		Fe ₂ O ₃	600 a 1000
		FeS ₂	150 a 400
		Fe ₃ FeSiO ₄ (OH) ₅	150 a 400
	8	SiO ₂	150 a 1000
		Fe ₃ FeSiO ₄ (OH) ₅	150 a 400
		Fe ₂ O ₃	600 a 1000
		ZnS	150 a 400
	9	SiO ₂	150 a 1000
		Fe ₃ FeSiO ₄ (OH) ₅	150 a 400
		CuFe ₂ S ₃	600 a 1000
	10	SiO ₂	150 a 1000
		Fe ₂ O ₃	600 a 1000
		FeS ₂	150 a 400
ZnS		150 a 400	

En el capítulo 4 se realiza el análisis y discusión de los resultados.

3 ESTUDIO CUANTITATIVO DE LOS DIFRACTOGRAMAS OBTENIDOS DE LAS MUESTRAS CALCINADAS.

En el presente capítulo se expone la aplicación del método *Reference Intensity Ratio* (RIR), que consiste en tomar los picos de difracción más intensos para estimar las proporciones de las fases cristalinas presentes en las muestras. Para el análisis se eligieron a las muestras 4, 6, 9 y 10, ya que contienen los compuestos de metales de transición que son de interés.

3.1 MÉTODO “*REFERENCE INTENSITY RATIO*” (RIR).

Según lo establecido en la bibliografía (7), en contraste con el método de fluorescencia de Rayos X, el análisis mediante difracción de Rayos X tiene dos factores que lo favorecen. Primero, los rayos X incidentes y difractados son monocromáticos y de la misma longitud de onda, con lo cual se pueden aprovechar las propiedades de interferencia constructiva. Segundo, el efecto de matriz consiste en que solo se evidencia absorción y no aumento de intensidad.
(21)

Cuando los rayos X inciden sobre una muestra plana de polvo, las intensidades de los rayos difractados están relacionadas con el porcentaje de composición. Esto se resume en la ecuación 3.1 derivada por Klug y Alexander (21):

$$I_i = K_i \frac{X_i / \rho_i}{\mu_t} \quad (\text{Ec: 3.1})$$

donde $\mu_t = \sum \mu_i * X_i$ y cada símbolo representa:

I_i = Intensidad de los rayos X difractados por un plano con índices de Miller (hkl) de un componente i de la muestra.

K_i = Una constante que depende de la geometría del difractómetro y de la naturaleza del componente i.

X_i = Fracción en peso del componente i.

ρ_i = Densidad del componente i.

μ_t = Coeficiente de absorción másico del espécimen total expuesto a los rayos X incidentes.

μ_i = Coeficiente de absorción másico del componente i.

Si en el portamuestras del difractómetro se coloca una muestra que tan solo contiene el componente i y se aplica la ecuación 3.1, se obtiene:

$$I_i^0 = K_i \frac{1/\rho_i}{\mu_i} \quad (\text{Ec: 3.2})$$

donde $X_i = 1$ ya que esta muestra es pura, I_i^0 es la intensidad de los rayos X difractados por un plano seleccionado (hkl) del componente i puro.

A partir de las ecuaciones 3.1 y 3.2 se obtiene:

$$\frac{I_i}{I_i^0} = X_i \frac{\mu_i}{\mu_t} \quad (\text{Ec: 3.3})$$

Los coeficientes μ_i y μ_t en la ecuación 3.3 son los coeficiente másicos del componente i y de la muestra, representan el efecto de absorción. Estos complican el análisis de difracción de rayos X, ya que por este efecto la intensidad ya no depende exclusivamente de la proporción del compuesto presente en la muestra, sino también de la absorción. La mejor manera de superar esta dificultad es levantar todos los factores μ de la ecuación 3.1. Para lograr esto se utiliza un "agente de levantamiento", que puede ser cualquier sustancia cristalina que no se encuentre presente en la muestra original. (7)

Se prepara entonces una segunda muestra, que consiste en la mezcla de la muestra original con el agente de levantamiento. Sean X_f y X_0 las fracciones en peso del agente de levantamiento y de la muestra original respectivamente. Para esta segunda muestra se obtiene:

$$X_f + X_0 = X_f + \sum_{i=1}^n X_i = 1 \quad (\text{Ec: 3.4})$$

Al añadir el agente de levantamiento, éste provoca un cambio en μ_t , a este coeficiente de absorción másico total modificado se lo denomina $\widehat{\mu}_t$. (7)

Se aplica la ecuación 3.3 a la segunda muestra y se tiene para el componente i y para el agente de levantamiento lo siguiente:

$$\left. \begin{aligned} \frac{I_i}{I_i^0} &= X_i \frac{\mu_i}{\widehat{\mu}_t} \\ \frac{I_f}{I_f^0} &= X_f \frac{\mu_f}{\widehat{\mu}_t} \end{aligned} \right\} \quad (\text{Ec: 3.5})$$

Donde I_f e I_f^0 representan las intensidades de los picos más intensos del agente de levantamiento presente en la muestra y en estado puro, respectivamente. A partir de las ecuaciones 3.5 (7) se tiene que:

$$\left(\frac{I_i}{I_f} \right) \left(\frac{I_f^0}{I_i^0} \right) = \left(\frac{X_i}{X_f} \right) \left(\frac{\mu_i}{\mu_f} \right) \quad (\text{Ec: 3.6})$$

A continuación se preparan una tercera y cuarta muestras adicionales que permitan eliminar los coeficientes μ_i y μ_f . En la tercera muestra, se mezcla la sustancia i con corindón en una proporción de peso de 50% para cada uno, en esta muestra el corindón actúa como agente de levantamiento. En la ecuación 3.6 se reemplaza $I_f^0 = I_c^0$, $I_f = I_c$ y $\mu_f = \mu_c$, donde I_c^0 es la intensidad del pico más intenso del corindón puro, I_c la intensidad del corindón en la tercera muestra y μ_c el coeficiente de absorción másico del corindón. Por lo tanto la ecuación 3.6 se convierte en:

$$\left(\frac{I_i}{I_c} \right) \left(\frac{I_c^0}{I_i^0} \right) = \left(\frac{\mu_i}{\mu_c} \right) \quad (\text{Ec: 3.7})$$

Con el propósito de simplificar, se define \hat{k}_i la Razón Referencial de Intensidades RIR:

$$\hat{k}_i = \frac{I_i}{I_c} \quad (\text{Ec: 3.8})$$

entonces la ecuación 3.7 se transforma en:

$$\hat{k}_i \left(\frac{I_c^0}{I_i^0} \right) = \left(\frac{\mu_i}{\mu_c} \right)$$

$$\left(\frac{I_c^0}{I_i^0} \right) = \frac{1}{\hat{k}_i} \left(\frac{\mu_i}{\mu_c} \right) \quad (\text{Ec: 3.9})$$

Se prepara la cuarta muestra similar a la tercera, ahora el componente i es el agente de levantamiento, se aplica la ecuación 3.9 y se obtiene (7):

$$\left(\frac{I_c^0}{I_f^0} \right) = \frac{1}{\hat{k}_f} \left(\frac{\mu_f}{\mu_c} \right) \quad (\text{Ec: 3.10})$$

I_i^0, I_c^0 , y I_f^0 son las intensidades de las líneas más intensas de los patrones de difracción del compuesto i, el corindón y el agente de levantamiento respectivamente. Con el fin de relacionar las intensidades del componente i y del agente de levantamiento, se dividen entre sí las ecuaciones 3.9 y 3.10 y se obtiene:

$$\left(\frac{I_f^0}{I_i^0} \right) = \left(\frac{\hat{k}_f}{\hat{k}_i} \right) \left(\frac{\mu_i}{\mu_f} \right) \quad (\text{Ec: 3.11})$$

Para eliminar los coeficientes μ_i y μ_f se reemplaza $\left(\frac{I_f^0}{I_i^0} \right)$ de la ecuación 3.11 en la ecuación 3.6 y se llega a:

$$\left(\frac{I_i}{I_f} \right) \left(\frac{\hat{k}_f}{\hat{k}_i} \right) = \left(\frac{X_i}{X_f} \right) \quad (\text{Ec: 3.12})$$

por lo tanto:

$$X_i = X_f \left(\frac{\hat{k}_f}{\hat{k}_i} \right) \left(\frac{I_i}{I_f} \right) \quad (\text{Ec: 3.13})$$

La ecuación 3.13 es una conclusión muy importante y tiene varias ventajas. Primero, esta nos da una relación entre la intensidad y la concentración de las fases cristalinas presentes en la muestra. Segundo, se encuentra libre de efectos de matriz, todos los coeficientes másicos de absorción μ_i fueron levantados. Tercero, es una deducción exacta, ninguna suposición ni aproximación fue realizada para llegar a la conclusión. La ecuación 3.13 puede ser utilizada para los análisis cuantitativos de muestras con varios componentes. (7)

Se puede usar cualquier compuesto, que no sea un componente de la muestra original, como agente de levantamiento. Debido a que el corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ha sido escogido para definir las intensidades de referencia por la ICDD debido a su pureza, estabilidad y disponibilidad, es conveniente escoger el mismo corindón como agente de levantamiento. Por lo tanto, en la ecuación 3.13 podemos reemplazar $\hat{k}_f = \hat{k}_c = \frac{I_c}{I_c} = 1$ y $X_f = X_c$, donde los subíndices f y c representan al agente de levantamiento y el corindón respectivamente; se obtiene:

$$X_i = \left(\frac{X_c}{\hat{k}_i} \right) \left(\frac{I_i}{I_c} \right) \quad (\text{Ec: 3.14})$$

Esta es la ecuación que hace posible el análisis cuantitativo de sustancias cristalinas. Sin embargo, se puede simplificar aún más como se verá a continuación.

Como ninguna restricción es impuesta a la proporción X_c en la ecuación 3.14, se puede preparar una muestra que contenga 50% de la muestra original y 50% de corindón. En la ecuación 3.14 se sustituye $\hat{k}_i = 1/I_c$ y ésta se reduce a la siguiente relación:

$$X_i = \left(\frac{0.5}{I/I_c}\right) \left(\frac{I_i}{I_c}\right) \quad (\text{Ec: 3.15})$$

donde I/I_c es un dato del compuesto i que se encuentra en las tarjetas PDF de la base de datos PDF-2, cuyo valor corresponde a la razón de intensidades de los picos más intensos de una mezcla binaria del componente i y el corindón mezclados en una proporción de 50%-50%. Por otro lado el valor de $\left(\frac{I_i}{I_c}\right)$ de la ecuación 3.15 resulta de la división entre las intensidades del pico más intenso del componente i (I_i) y el corindón (I_c) que están contenidos en la mezcla de la muestra original con el corindón.

En la figura 3.1 se presenta la tarjeta PDF del alfa cuarzo que contiene el dato I/I_c .

The image shows a software interface for a PDF card. At the top, there are four tabs: 'PDF' (highlighted in orange), 'Experimental', 'Physical', and 'Crystal'. Below the tabs, the text 'Author's Reported Data' is displayed in blue. Underneath, there are three input fields: 'Radiation: CuKα1', 'd-Spacing: Calculated', and 'I/Ic: 4.48'.

Figura 3.1 Dato “ I/I_c ” contenido en la tarjeta PDF del alfa cuarzo

La muestra utilizada para realizar el análisis cualitativo tiene una composición de 50% de muestra original y 50% de corindón, por lo tanto con el propósito de normalizar los resultados de la muestra original al 100%, se multiplica la ecuación 3.15 se multiplica por 2 y se obtiene:

$$X_i = \left(\frac{1}{I/I_c}\right) \left(\frac{I_i}{I_c}\right) \quad (\text{Ec: 3.16})$$

Finalmente, para determinar la cantidad de material amorfo, se calcula la diferencia entre el 100% y la suma de las proporciones de las sustancias cristalinas presentes en la muestra: (7)

$$X_{amorfo} = 1 - \sum_{i=1}^n X_i \quad (\text{Ec: 3.17})$$

Según Chung (7), el error relativo de este método es de hasta un 2%, ya sea para muestras con componentes cristalinos, mezclas con material amorfo o sustancias que se encuentran en pequeñas proporciones dentro de la muestra.

3.1.1 METODOLOGÍA DEL ANÁLISIS CUANTITATIVO

Por lo expuesto, para determinar las proporciones de fases cristalinas presentes en una muestra, los pasos a seguir se resumen de la siguiente manera:

- 1) Obtención del difractograma de la mezcla de la muestra original y corindón en una proporción 50%-50% de peso.
- 2) Determinar el valor de los picos de mayor intensidad de cada compuesto i y del corindón.
- 3) Consultar en la base de datos el valor de I/I_c para cada compuesto i presente en la muestra.
- 4) Para cada compuesto i aplicar la ecuación 3.16:

$$X_i = \frac{1}{(I_i/I_c)_{base\ de\ datos}} \frac{I_i}{I_c}$$

donde $(I_i/I_c)_{base\ de\ datos}$ es el dato del compuesto i que se encuentra en las tarjetas PDF. Por otro lado, I_i y I_c son las intensidades de los picos más altos del compuesto i y del corindón respectivamente, ambos presentes en la muestra.

- 5) Se determina el porcentaje de material amorfo mediante la ecuación 3.17:

$$X_{amorfo} = 1 - \sum_{i=1}^n X_i$$

3.1.2 SOLAPAMIENTO DE PICOS

El método RIR considera sólo los picos más intensos de cada compuesto. Generalmente, estos picos se encuentran en diferentes posiciones 2θ ; sin embargo, en caso de solapamiento de dichos picos se procederá como se detalla más adelante. En la figura 3.2 se muestra un difractograma donde se presentan picos solapados.

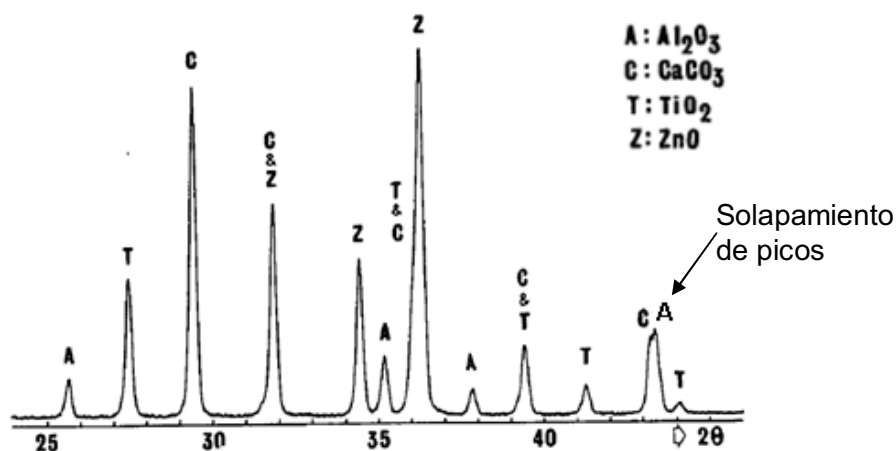


Figura 3.2 Difractograma que presenta solapamiento del pico de difracción más intenso del corindón (A) con un pico del carbonato de calcio (C) en la posición $2\theta=43.5^\circ$, entre otros (7)

Para realizar el análisis cuantitativo, primero se obtiene el difractograma de la muestra, se identifica cada compuesto y se dispone de los patrones de difracción de las tarjetas PDF de la base de datos. Del difractograma obtenido, se identifica y se mide la intensidad del segundo pico más intenso del compuesto (), se espera que este pico no esté solapado. De las tarjetas PDF se pueden conocer las intensidades del primero y segundo pico más intensos de la sustancia (, respectivamente), luego se calcula la intensidad del primer pico más intenso mediante la siguiente fórmula:

(Ec: 3.18)

En caso de que el segundo pico también se encuentre solapado, se considerará para el cálculo el tercer pico más intenso y así sucesivamente en caso de solapamiento de picos subsiguientes. Para estos casos de solapamiento de picos se ha reportado (7) que el análisis cuantitativo tiene un 4.5% de error relativo.

3.2 ESTUDIO CUANTITATIVO DE LAS MUESTRAS

Se escogen las muestras 4, 6, 9 y 10 que son representativas de las piscinas 2, 4 y de los relaves frescos, que contienen compuestos con metales de transición. Para cada una de estas muestras se eligieron los difractogramas correspondientes a las temperaturas de 300°C y 900°C, ya que estos presentan fases cristalinas con picos bien definidos.

Para los cálculos se utilizaron los valores de intensidad registrados en el archivo de datos correspondiente a cada difractograma. No se observó el solapamiento del pico más intenso de ninguna fase, por tanto para los cálculos se utilizó la intensidad del pico más intenso de cada compuesto.

En las figuras 2.3 a 2.8 se presentan los difractogramas de las muestras 4, 6, 9 y 10 mezcladas con corindón y se indican los picos más intensos de cada sustancia que se utilizan para el análisis cuantitativo. En las tablas adjuntas se presentan los resultados de cada muestra.

3.2.1 Muestra 4

3.2.1.1 Muestra 4 a 300°C

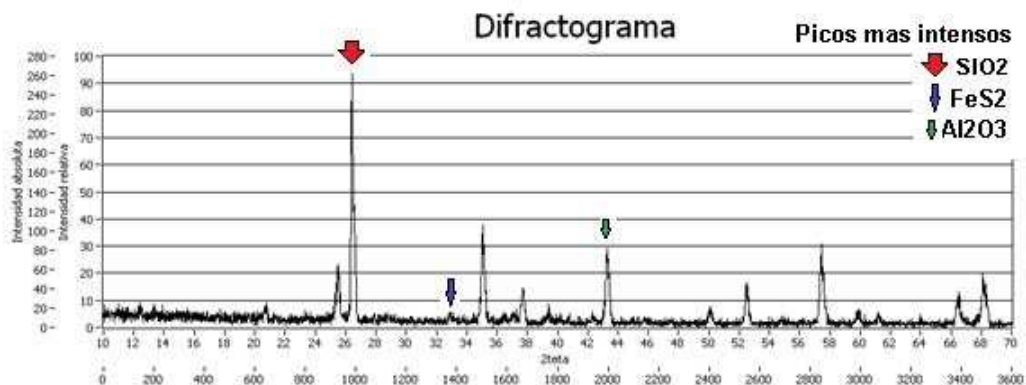


Figura 3.3 Muestra 4 a T=300°C con 50% de corindón

Tabla 3.1 Resultados para la muestra 4 tratada a 300°C

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeS ₂	Amorfo	
2teta	43,38	26,53	33.12		
Intensidad	82	262	16		
RIR	1,00	4,48	2,47		
Proporción	0,50	0,36	0,04		Total
Composición		71%	8%	21%	100%

3.2.1.2 Muestra 4 a 900°C

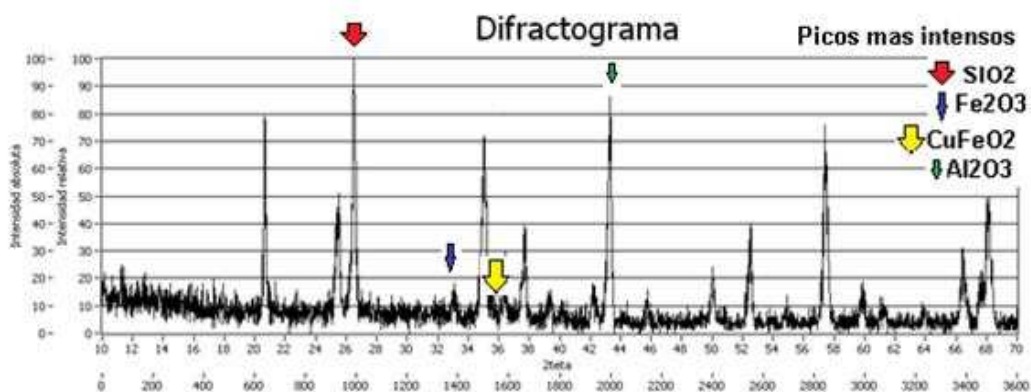


Figura 3.4 Muestra 4 a T=900°C con 50% de corindón

Tabla 3.2 Resultados para la muestra 4 tratada a 900°C

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CuFeO ₂	Amorfo	
2teta	43,38	26,53	33,1	35,78		
Intensidad	86	100	18	13		
RIR	1	4,48	3,24	5,18		
Proporción	0,5	0,13	0,03	0,01		Total
Composición		26%	6%	3%	65%	100%

3.2.2 Muestra 9

3.2.2.1 Muestra 9 a 300°C

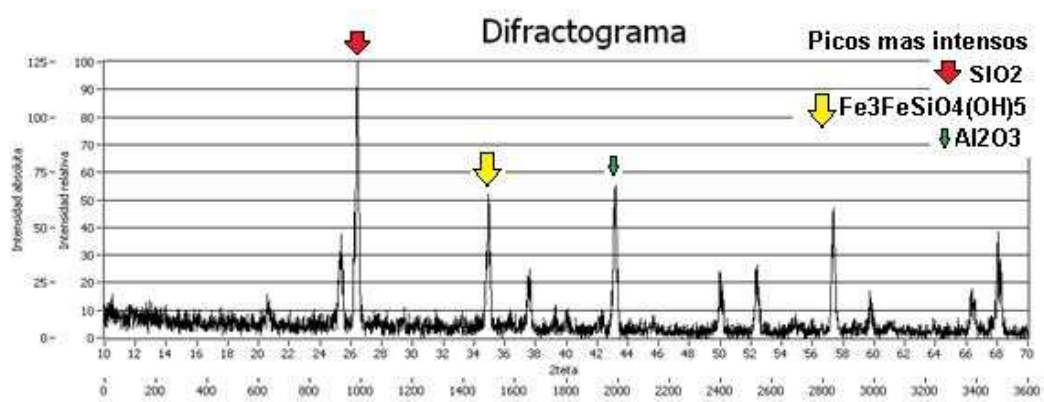


Figura 3.5 Muestra 9 a T=300°C con 50% de corindón

Tabla 3.3 Resultados para la muestra 9 tratada a 300°C

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₃ FeSiO ₄ (OH) ₅	Amorfo	
2teta	43,38	26,53	35,1		
Intensidad	69	125	65		
RIR	1	4,48	2,48		
Proporción	0,5	0,20	0,19		Total
Composición		40%	38%	22%	100%

3.2.2.2 Muestra 9 a 900°C

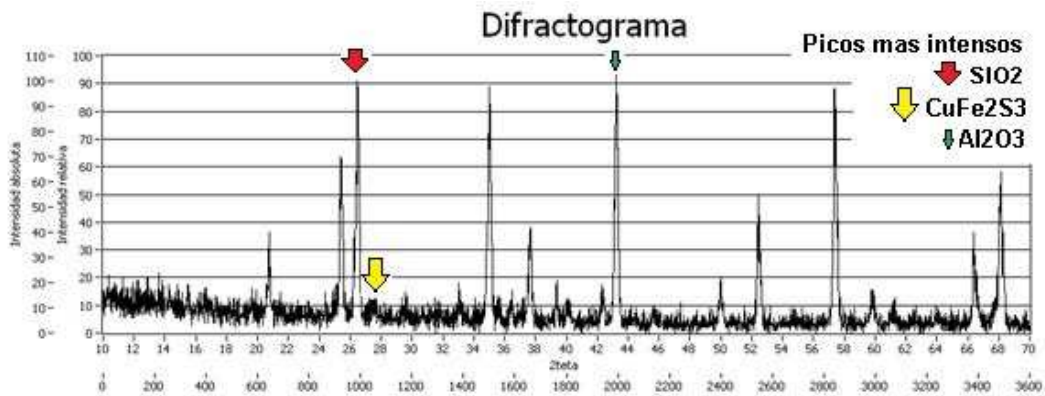


Figura 3.6 Muestra 9 a T=900°C con 50% de corindón

Tabla 3.4 Resultados para la muestra 9 tratada a 900°C

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CuFe ₂ S ₃	Amorfo	
2teta	43,38	26,53	27,72		
Intensidad	104	100	14		
RIR	1	4,48	2,14		
Proporción	0,5	0,11	0,03		Total
Composición		21%	6%	73%	100%

3.2.3 Muestra 6

3.2.3.1 Muestra 6 a 900°C

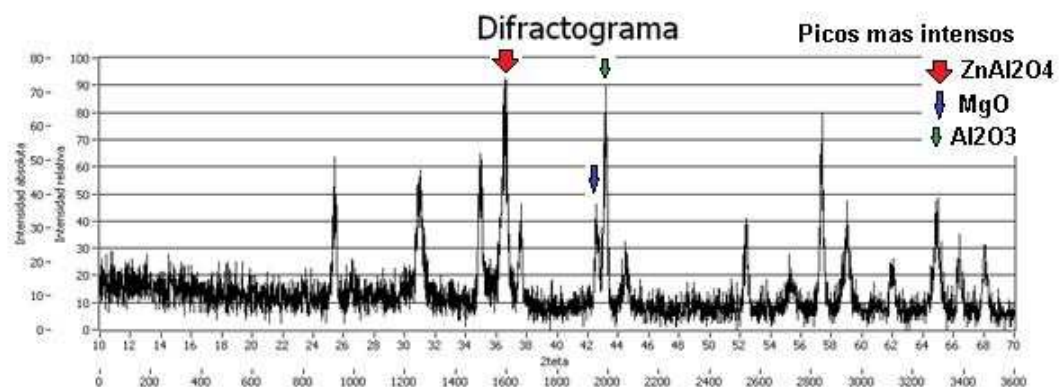


Figura 3.7 Muestra 6 a T=900°C con 50% de corindón

Tabla 3.5 Resultados para la muestra 6 tratada a 900°C

	Al_2O_3	ZnAl_2O_4	MgO	Amorfo	
2teta	43,38	36,81	42,82		
Intensidad	72	74	36		
RIR	1	3,49	3,21		
Proporción	0,5	0,15	0,08		Total
Composición		29%	16%	55%	100%

3.2.4 Muestra 10

3.2.4.1 Muestra 10 a 300°C

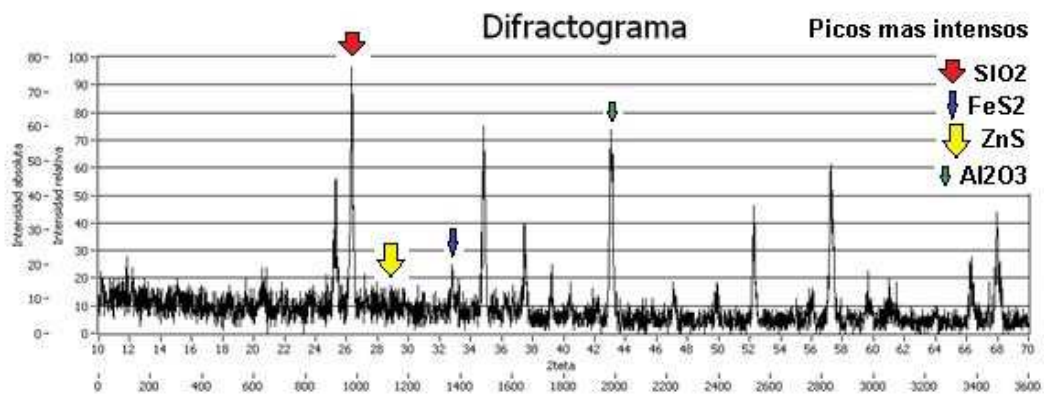


Figura 3.8 Muestra 10 a T=300°C con 50% de corindón

Tabla 3.6 Resultados para la muestra 10 tratada a 300°C

	Al_2O_3	SiO_2	FeS_2	ZnS	Amorfo	
2teta	43,38	26,53	33,12	28,49		
Intensidad	59	77	12	13		
RIR	1	4,48	2,47	2,36		
Proporción	0,5	0,15	0,04	0,05		Total
Composición		29%	8%	9%	54%	100%

3.3 RESUMEN DE RESULTADOS DEL ANÁLISIS CUANTITATIVO

Tabla 3.7 Resumen de resultados del análisis cuantitativo.

Origen	Número de muestra	Temperatura	Compuestos presentes	Composición
Piscina 4	4	300°C	SiO ₂	71%
			FeS ₂	8%
			Amorfo	21%
	4	900°C	SiO ₂	26%
			Fe ₂ O ₃	6%
			CuFeO ₂	3%
			Amorfo	65%
Piscina 2	6	900°C	ZnAl ₂ O ₄	29%
			MgO	16%
			Amorfo	55%
Relaves frescos	9	300°C	SiO ₂	40%
			Fe ₃ FeSiO ₄ (OH) ₅	38%
			Amorfo	22%
	9	900°C	SiO ₂	21%
			CuFe ₂ S ₃	6%
			Amorfo	73%
	10	300°C	SiO ₂	29%
			FeS ₂	8%
			ZnS	9%
			Amorfo	54%

En la muestra 4 calcinada a 300°C se detectó un 8% de FeS₂, en la muestra 4 calcinada a 900°C se detectó un 6% de hematita (Fe₂O₃), en la muestra 9 calcinada a 300°C se observa la mayor cantidad de la sal de hierro Fe₃FeSiO₄(OH)₅ en un 38%, en la muestra 9 calcinada a 900°C se detectó un 6% de CuFe₂S₃, en la muestra 6 a 900°C se identifica la fase cristalina de ZnAl₂O₄ en un proporción del 29% sin la presencia de SiO₂. En la muestra 10 a 300°C se detectó un 9% de ZnS.

En el capítulo 4 se realiza el análisis y discusión de los resultados.

4 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realiza el análisis de los resultados obtenidos para cada muestra según la piscina de origen. Se discute los resultados de la piscina 4 y luego de la piscina 2 para determinar si el tiempo de lixiviación causa la formación de diferentes fases cristalinas. Posteriormente se analizan los resultados de los relaves frescos, los cuales no han sido sometidos al proceso de lixiviación. En la sección 4.4 se analiza la formación de hematita obtenida en varias muestras. Para el análisis también se consideran posibles compuestos y reacciones químicas realizadas en el proceso de extracción del oro, esto según reportes del personal técnico que trabaja en la planta SODIREC (3). Finalmente en la sección 4.5 se presenta un esquema en que se resumen los resultados.

4.1 RESULTADOS DE LAS MUESTRAS DE LA PISCINA 4

Los relaves de la piscina 4 han sido expuestos a la intemperie desde 1996. Según reportes (3) entre los compuestos contenidos en las rocas se encuentran cuarzo (SiO_2), wurtzita (ZnS), calcopirita (CuFeS_2), sulfuros; compuestos de hierro, sodio, potasio, cobre, zinc y demás compuestos.

No se detectaron sulfuros en las muestras 1 y 3. Es posible que los sulfuros contenidos en la roca reaccionaron con el oxígeno del aire formando SO_2 gaseoso el cual emergió a la atmósfera, por lixiviación también se formó ácido sulfúrico que salieron por los filtros que se encuentran al fondo de la piscina. (3)

Existe la presencia de cuarzo en todas las muestras de la piscina 4 siendo el compuesto más abundante. Según el análisis cuantitativo se observa la disminución del porcentaje al calcinar las muestras, desde 71% hasta 26%, esto podría ser debido a una reacción del cuarzo con la limonita ($\text{FeO}(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$), o una variación del espacio interplanar d del cristal lo que ocasionaría la reducción de la altura del pico más intenso (23).

En todas las muestras de la piscina 4 calcinadas a temperaturas mayores que 600°C se detectó la presencia de hematita (Fe_2O_3). En la sección 4.4 se realiza el análisis sobre su posible origen.

En las muestras 4 y 5, que son del fondo de la piscina, se detectó 8% de pirita (FeS_2), esto puede ser a que el oxígeno del aire reacciona débilmente con las capas profundas de la piscina dejando restos de FeS_2 , la pirita es un mineral muy frecuente en los yacimientos de oro (3). Al calcinar las muestras 4 y 5 a temperaturas mayores que 600°C se observa la formación de delafosita (CuFeO_2) en un 3%; esto podría ser a que la calcopirita se precipita al fondo durante la lixiviación y al calcinar las muestras éste reaccionan con el oxígeno dando lugar a delafosita. En la muestra 3 se detectó la sal de hierro $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})$.

Existe la presencia de material amorfo en todas las muestras. Los relaves son el desecho de una serie de tratamientos químicos de material que contiene oro, según reportes (3) y (16) en las rocas del yacimiento existen diversos compuestos de aluminio, calcio, sodio, magnesio y zinc que podrían estar presentes en estado amorfo. El aumento de material amorfo desde 21% al 65% se podría deber a reacciones de una parte del cuarzo con compuestos de sodio que formarían productos en estado amorfo, los cuales no fue posible detectarlos.

En resumen, el oxígeno reacciona con las capas que se encuentran más cerca de la superficie liberando azufre. Los tratamientos térmicos permiten formar hematita en todas las muestras y delafosita en las muestras de las capas profundas que contienen cobre.

4.2 RESULTADOS DE LAS MUESTRAS DE LA PISCINA 2

Los relaves de la piscina 2 han sido expuestos a la intemperie desde 1993, las 2 muestras tomadas de la superficie presentan resultados muy diferentes entre sí.

Los resultados en la muestra 2 son similares a los de las muestras 1 y 3. Se detectó cuarzo y sal de hierro, al calcinar la muestra 2 a temperaturas mayores

que 600°C se formó hematita. Los resultados son similares a la muestra de la superficie de la piscina 4, lo que significa que la diferencia de 3 años de exposición a la intemperie no causa diferencia en los resultados obtenidos.

La muestra número 6, según reportes (3), es ajena al proceso de extracción del oro, los relaves tienen una granulometría muy fina, a simple vista (ver tabla 2.1) se ve que el tamaño de las partículas de la muestra 6 es grande. El material pudo haber llegado a través del agua lluvia o el tránsito de maquinaria de la planta (ver figura 2.1 literal a), además este material según el análisis LIBS realizado no contiene hierro.

Se realizó el análisis cualitativo de la muestra 6 y se detectó gahnita ($ZnAl_2O_4$) y periclase (MgO). Una hipótesis sobre el posible origen de la muestra 6 es que podría haber provenido de la andesita, ya que en la zona de la planta SODIREC este material es abundante (3). La andesita contiene compuestos de zinc, aluminio, magnesio y calcio. Por otro lado la muestra 6 al ser secada a 150°C no se detectaron fases cristalinas, por lo que cualquier compuesto presente a dicha temperatura se encuentra en estado amorfo lo cual dificulta identificar las reacciones que producen las fases cristalinas identificadas. El aumento del tiempo de calcinación favorece la formación de fases cristalinas, una hipótesis sobre el origen de la gahnita es una reacción entre ZnO y Al_2O_3 posiblemente contenidos en la muestra en estado amorfo. La periclase se pudo haber formado de una reacción del magnesio con el oxígeno del aire.

En resumen, la muestra 2 presenta resultados similares a las muestras 1 y 3 de la piscina 4. La muestra 6 no corresponde a los relaves, por esta razón presenta resultados diferentes.

4.3 RESULTADOS DE LAS MUESTRAS DE LA PISCINA 5

Los relaves de la piscina 5 al momento de la toma de muestras todavía no habían sido sometidos al proceso de lixiviación.

Las muestras 7 y 8 correspondientes al relave general contienen pirita (FeS_2) y wurtzita (ZnS), estos sulfuros están presentes ya que estas muestras no han sido sometidas a la lixiviación, proceso en el cual se descomponen los sulfuros. Además se detectó la presencia de sal de hierro ($\text{Fe}_3\text{FeSiO}_4(\text{OH})_5$).

En la muestra 9, correspondiente a los relaves finos, se detectó $\text{Fe}_3\text{FeSiO}_4(\text{OH})_5$ el cual puede provenir del relave general. Además se observó la formación de cubanita (CuFe_2S_3) a temperatura mayores que 600°C , según reportes (3) en las rocas existe de calcopirita, por lo tanto la cubanita se pudo haber formado a partir de la transformación de la calcopirita por una reacción con algún sulfuro. Según el análisis cuantitativo, al realizar la calcinación a temperaturas mayores que 600°C se da una disminución de la composición del cuarzo del 40% al 21%, también se observa la desaparición de la sal de hierro que inicialmente está en 38% y el aumento de material amorfo del 22% a 73%, por lo tanto la reducción del cuarzo se puede deber a una reacción con la sal de hierro lo que produciría un compuesto amorfo. No se observa la formación de hematita, lo cual podría ser a que dicho mineral se forma preferentemente a partir del hierro contenido en la pirita contenida en los relaves gruesos.

En la muestra 10, correspondiente a los relaves gruesos, se detecta 9% de wurtzita y 8% de pirita, ambos podrían provenir del relave general. Se observa la formación de hematita, la cual se podría formar a partir de la pirita.

En resumen, en los relaves frescos están presentes sulfuros ya que todavía no han sido sometidos al proceso de lixiviación. En los relaves finos se observa la formación de cubanita cuyo origen sería la calcopirita contenida en las rocas. En los relaves gruesos existe pirita y wurtzita; al ser calcinados se forma hematita a partir de la pirita.

4.4 FORMACIÓN DE HEMATITA

Se detectó la presencia de hematita en las muestras 2, 7, 8, 10 y en todos los especímenes de la piscina 4. Según lo expuesto en el subcapítulo 1.8, la

presencia de hematita se da luego de calcinar óxidos de hierro a temperaturas mayores que 600°C, lo cual se pudo verificar en las muestras mencionadas. Estos resultados están de acuerdo con diagramas de fase publicados (24) como el que se presenta en la figura 4.1. El diagrama muestra que cuando el oxígeno se satura llega a una concentración superior al 30%, formando oxígeno (O₂) y hematita.

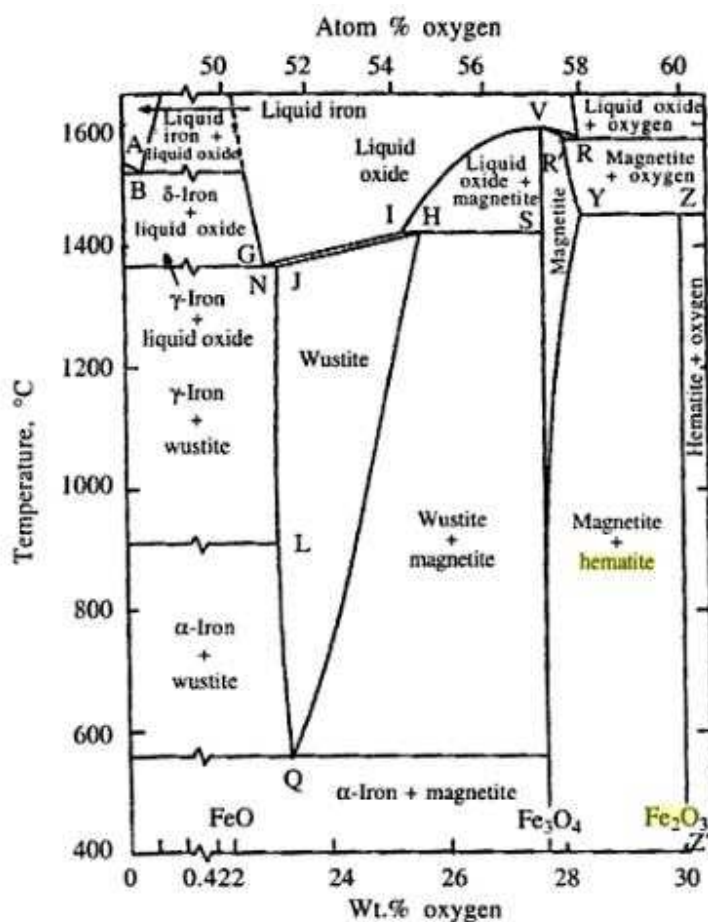


Figura 4.1 Diagrama de fases hierro-oxígeno (24)

En las muestras que presentan hematita, según reportes anteriores (3), están presentes sulfuros de hierro los cuales reaccionan con el oxígeno liberando azufre y hierro, el cual al reaccionar con el oxígeno del aire forma la hematita durante la calcinación.

No se observa hematita en las muestras 6 y 9. La muestra número 6 según reportes (3) es ajena al proceso de extracción del oro. La muestra número 9 corresponde a los relaves finos, se debe considerar que el hidrociclón separa los granos por su tamaño, por lo tanto es posible que la pirita salió dentro de los granos gruesos y no dentro los granos finos.

La hematita presenta propiedades magnéticas; la muestra 4 calcinada a 900° que contiene este compuesto se la expuso a un imán de neodimio para confirmar la presencia de dicho óxido, lo cual se verificó experimentalmente. Según reportes (25) la hematita es un material antiferromagnético para temperaturas debajo de la transición de Morin (transición de fase magnética) a 250 K y es un débil ferromagneto entre la transición de Morin y su temperatura de Néel que es de 948 K, sobre la cual es paramagnética. Las propiedades magnéticas macroscópicas de la hematita pueden diferir de sus propiedades microscópicas; por ejemplo, la transición de Morin disminuye con la reducción del tamaño de partícula, lo cual se ha verificado en nanopartículas (25).

En resumen, la hematita se forma al calcinar las muestras de la piscina 4 y piscina 2, del relave general y de los relaves gruesos que contienen pirita; éstas muestras se las debe calcinar a temperaturas mayores que 600°C.

4.5 UBICACIÓN DE LAS MUESTRAS Y FASES ENCONTRADAS

A continuación se presentan 2 esquemas en que se resumen las fases cristalinas encontradas según la ubicación en que se tomó la muestra. Se presentan los resultados de las muestras calcinadas a temperaturas menores a 400°C en la figura 4.2; y los resultados de las muestras calcinadas a 900°C en la figura 4.3.

<p>Muestras de la capa superficial de la piscina 2 2: superficial SiO_2 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})$ 6: superficial La muestra no es de los relaves</p>	<p>Muestras a diferente profundidad de la Piscina 4 1: superficial SiO_2 3: 20 [cm] SiO_2 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})$ 4: 35 [cm] SiO_2 FeS_2 5: 50 [cm] SiO_2 FeS_2</p>	<p>Relaves frescos 7: relave general SiO_2 FeS_2 $\text{Fe}_3\text{FeSiO}_4(\text{OH})_5$ 8: arenas del ciclón SiO_2 $\text{Fe}_3\text{FeSiO}_4(\text{OH})_5$ ZnS 9: relaves finos SiO_2 $\text{Fe}_3\text{FeSiO}_4(\text{OH})_5$ 10: relaves gruesos SiO_2 FeS_2 ZnS</p>
---	--	--

Figura 4.2 Fases encontradas en las muestras tratadas a temperaturas menores que 400°

<p>Muestras de la capa superficial de la piscina 2 2: superficial SiO_2 Fe_2O_3 6: superficial La muestra no es de los relaves</p>	<p>Muestras a diferente profundidad de la Piscina 4 1: superficial SiO_2 Fe_2O_3 3: 20 [cm] SiO_2 Fe_2O_3 4: 35 [cm] SiO_2 Fe_2O_3 CuFeO_2 5: 50 [cm] SiO_2 Fe_2O_3 CuFeO_2</p>	<p>Relaves frescos 7: relave general SiO_2 Fe_2O_3 8: arenas del ciclón SiO_2 Fe_2O_3 9: relaves finos SiO_2 CuFe_2S_3 10: relaves gruesos SiO_2 Fe_2O_3</p>
---	--	---

Figura 4.3 Fases encontradas en las muestras calcinadas a 900°

5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

- Se ha realizado el análisis cualitativo de desechos sólidos producidos en la extracción de oro a través del método de Hanawalt, para lo cual se utilizó la base de datos PDF-2 versión 2009 de la ICDD. Además se realizó una estimación de la composición cuantitativa de las muestras mediante el método RIR.
- Se realizaron tratamientos térmicos a todas las muestras a temperaturas entre 150°C y 1000°C. Se observaron cambios en las fases cristalinas, sobre todo a temperaturas mayores que 600°C.
- Se detectaron los compuestos cristalinos: Fe_2O_3 , FeS_2 , CuFeO_2 , ZnS , CuFe_2S_3 , que contienen los metales de transición: hierro, cobre y zinc.
- Las proporciones de las sustancias que contienen metales de transición son: 6% de hematita en la muestra 4 calcinada a 600°C, 8% de FeS_2 en la muestra 4 calcinada a 300°C, 3% de CuFeO_2 en la muestra 4 a 900°C, 9% de ZnS en la muestra 10 a 300°C, 6% de CuFe_2S_3 en la muestra 9 a 900°C.
- Se registró la presencia de hematita en todas las muestras, excepto en la muestra 6 de la piscina 2 de 17 años de antigüedad; tampoco en la muestra 9 de relaves finos recién desechados.
- En la muestra 4, correspondiente a la piscina 4 de 14 años de antigüedad tomada a una profundidad de 35 cm, al ser procesada mediante tratamientos térmicos a temperaturas mayores que 600°C se detecta 6% de hematita (Fe_2O_3) cuyo origen sería la pirita (FeS_2).
- Se determinó la presencia de CuFeO_2 al calcinar las muestras correspondientes a las capas profundas de la piscina 4 de 7 años (muestras 4 y 5).
- En las muestras 7, 8 y 9, correspondientes a los relaves frescos, se detectaron silicatos de hierro ($\text{Fe}_3\text{FeSiO}_4(\text{OH})_5$), así como la formación de hematita. Se determinó la formación de CuFe_2S_3 en la muestra calcinada de relaves finos (muestra 9).

- En las muestras 7 y 10 secadas se detectó la presencia de FeS_2 y cuando éstas fueron calcinadas, se detectó la presencia de hematita. Se determinó también la presencia de ZnS en las muestras 8 y 10.
- En la muestra 6 calcinada a temperaturas mayores que 600°C , correspondiente a la piscina 2 de 17 años y tomada de la capa superficial, se detectaron ZnAl_2O_4 y MgO , esta muestra no corresponde a los relaves. En la muestra 2 se detectó $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})$ a 150°C .
- No existe mayor diferencia en los resultados de las muestras de las piscinas 2 y 4, al parecer la diferencia de 3 años de antigüedad no afecta en la formación de compuestos.
- Las muestras de diferentes capas de profundidad presentan resultados diferentes. El oxígeno reacciona con las capas que se encuentran más cerca de la superficie de la piscina. Los sulfuros de hierro y cobre se precipitan al fondo de la piscina.
- Los relaves finos y gruesos presentan resultados diferentes. En los relaves gruesos existen FeS_2 y ZnS ; por otro lado en los relaves finos se hallan sales de hierro.

5.2 RECOMENDACIONES

Se recomienda:

- Realizar estudios para la separación de cuarzo y hematita.
- Generar proyectos que permitan utilizar la hematita con el fin de aprovechar los residuos de la explotación del oro. Esto ayudaría a evitar la contaminación del medio ambiente y aprovechar minerales que se desperdician.
- Estudiar la separación de los compuestos que contienen los metales de transición: hierro, zinc y cobre.

BIBLIOGRAFÍA

1. **Bruce, D.W.**, *Inorganic Materials*, John Wiley & Sons, Chichester, 1992.
2. **De la Torre, E., Díaz, X. y Castro, L.**, *El Procesamiento de Minerales en el Ecuador: Visión de un Metalurgista*, Seminario "La metalurgia del oro en el Ecuador", Quito, 1996.
3. **Chia, C.**, Gerente de producción SODIREC, Comunicación personal, 2010.
4. **García, J.**, *Montaje, Funcionamiento y Calibración de un Difractómetro de Rayos X Marca Norelco Phillips*, Tesis de Grado de Físico, Facultad de Ciencias, Escuela Politécnica Nacional, Quito, 2001.
5. **Osorio, H.**, *Automatización de los Procesos de Adquisición de Datos del Equipo de Difracción de Rayos X del Departamento de Física y Elaboración de un Método de Estimación de la Composición Porcentual en Mezclas de Sustancias Puras a Través del Equipo*, Proyecto de titulación de Físico, Facultad de Ciencias, Escuela Politécnica Nacional, Quito, 2010.
6. **Clearfield, A.**, *Principles and Applications of Powder Diffraction*, Blackwell Publishing Ltd, Chichester, 2008, pág 238.
7. **Chung, F.H.**, Quantitative Interpretation of X-ray Diffraction Patterns, *J. Appl. Cryst.*, Vol. 7, 1974, págs 519-525.
8. **Vitalij, K.**, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, 2º edición, Springer, Iowa, 2009, págs 142-160.
9. **Atkins, P.**, *Physical Chemistry*, 9º edición, Oxford University Press, Oxford, 2010, págs 706-707.
10. **Shmueli, U.**, *Theories and Techniques of Crystal Structure Determination*, Oxford University Press, New York, 2007, págs 143-146.
11. **Kittel, C.**, *Introduction to Solid State Physics*, 7º edición, John Wiley & Sons, New York, 1996, págs 42-44.
12. **Kingery, W.D.**, *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, New York, 1960, págs 269- 278.
13. **Chang, R.**, *Química*, 7º edición, Mc-Graw Hill, New York, 2001, pág 269.
14. **Lesley, E.**, *Solid State Chemistry*, 3º edición, Taylor and Francis Group, New York, 2005, pág 202-274.

15. **Rao, R.**, *New Directions in Solid State Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 1997, pág 29.
16. **Vikentyev, I.**, Mineralogy and Formation Conditions of Portovelo-Zaruma Gold-sulphide Vein Deposit, *Geochemistry, Mineralogy and Petrology Magazine*, Vol. 43, 2005, págs 148-154.
17. **De la Torre, E.**, *Monografía del Área Mineralurgia y Metalurgia Extractiva de Metales en el Ecuador*, Escuela Politécnica Nacional, Quito, 1995, págs 5-13.
18. **Brindley, G.W. y Brown, G.**, *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*, Mineralogical Society, Londres, 1980, págs 362-372.
19. **Kabekkodu, S.**, Base de Datos PDF-2, International Center for Diffraction Data, Newtown Township, 2009.
20. **ICDD.**, *User Manual of SIEVE*, ICDD, 2009.
21. **Alexander, L. y Klug, H.**, Basic Aspects on X-ray Absorption, *Anal. Chem.*, Vol. 20, #10, 1948, págs 886-889.
22. **Varlamov, D.**, Base de Datos en Línea del *Institute of Experimental Mineralogy*, <http://database.iem.ac.ru/>, 2012.
23. **Whal, F.**, Phase Transformations in Silica as Examined by Continuous X-Ray Diffraction, *The American Mineralogist*, Vol. 46, 1961, págs 196-208.
24. **Ghosh, A.**, *Textbook of Materials and Metallurgical Thermodynamics*, Prentice-Hall, New York, 2004, pág 190.
25. **Dang, M.**, Interplay of Surface Conditions, Particle Size, Stoichiometry, Cell Parameters and Magnetism in Synthetic Hematite-like Materials, *Hyperfine interactions Magazine*, Vol. 117, # 1-4, 1998, págs 271-319.

ANEXOS

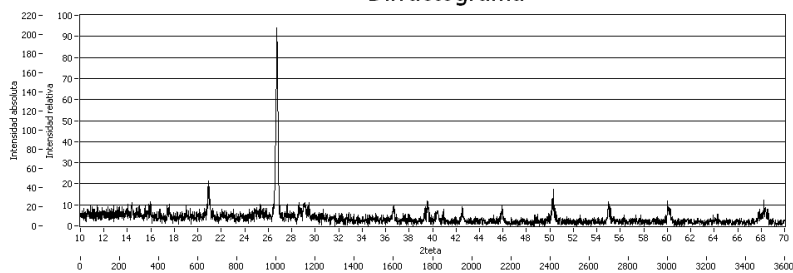
ANEXO A – Difractogramas

Código utilizado para ordenar los difractogramas:

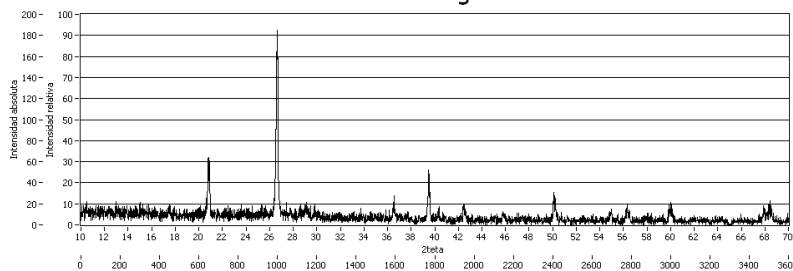
Figura M (número de muestra en número romano) . (temperatura de calcinación)

MUESTRA 1

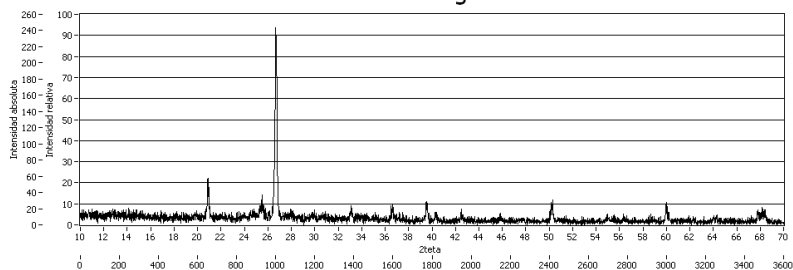
Difractograma

**Figura MI.150**

Difractograma

**Figura MI.300**

Difractograma

**FIGURA MI.400**

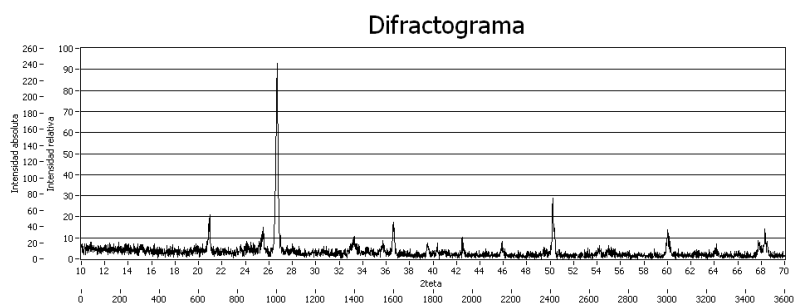


Figura MI.600

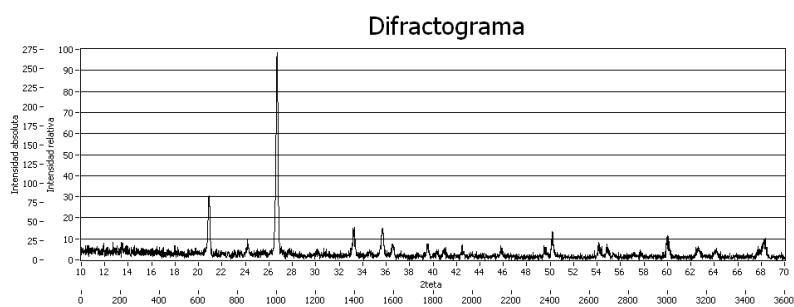


Figura MI.800

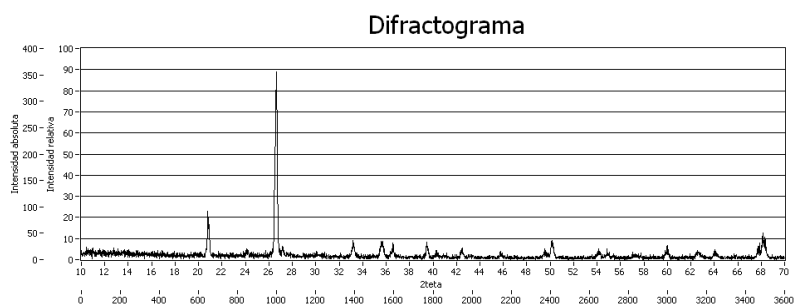


Figura MI.900

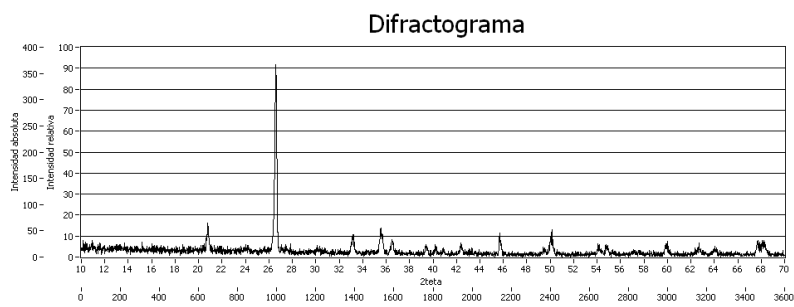
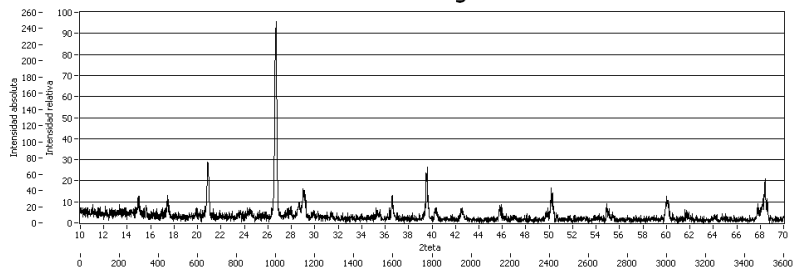
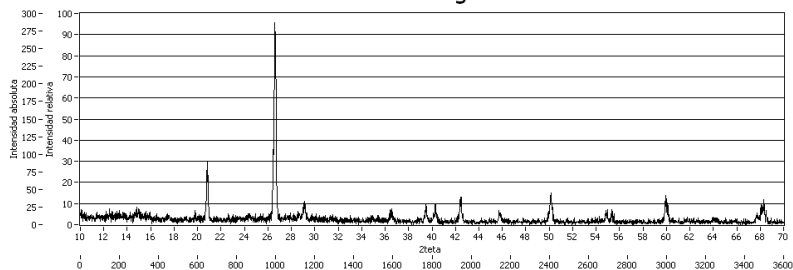
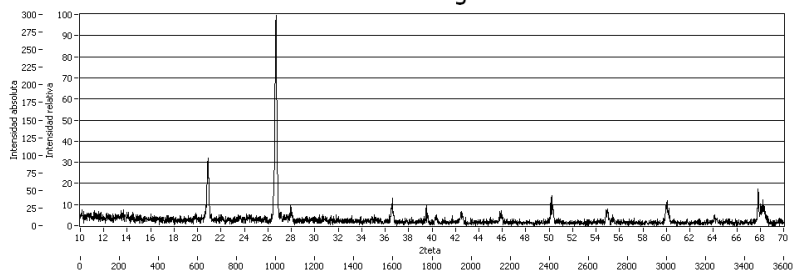
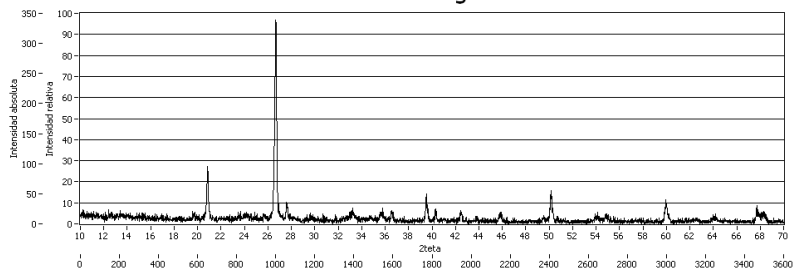


Figura MI.1000

MUESTRA 2**Difractograma****Figura MII.150****Difractograma****Figura MII.300****Difractograma****Figura MII.400****Difractograma****Figura MII.600**

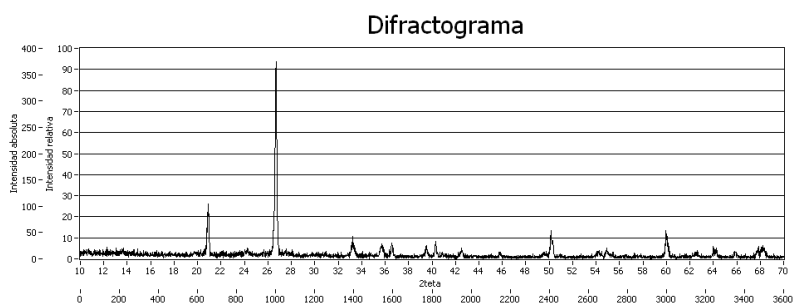


Figura MII.800

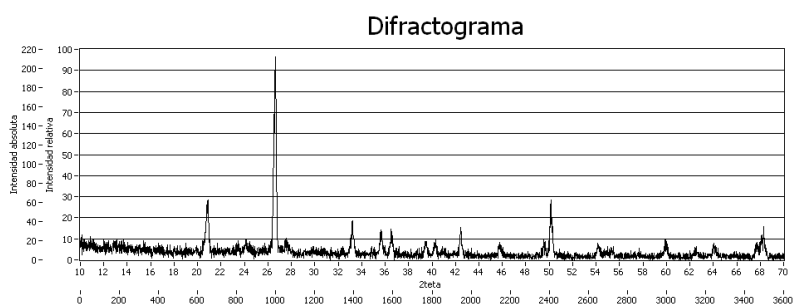


Figura MII.900

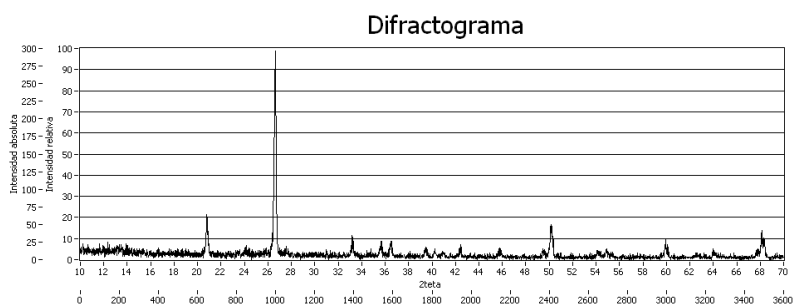
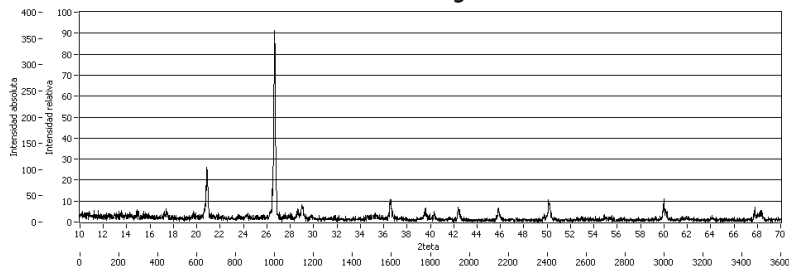


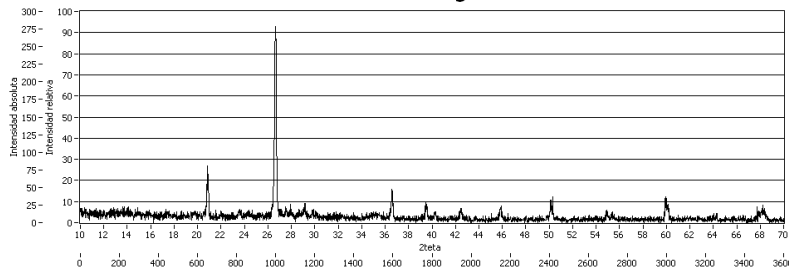
Figura MII.1000

MUESTRA 3

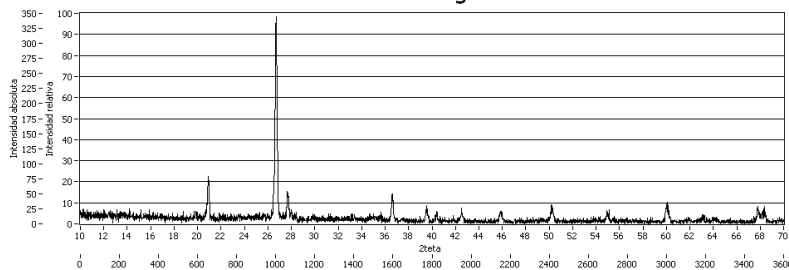
Difractograma

**Figura MIII.150**

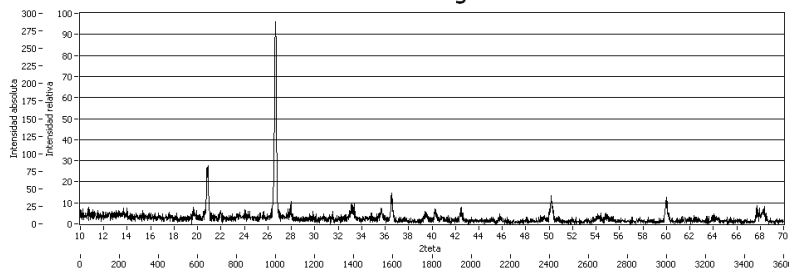
Difractograma

**Figura MIII.300**

Difractograma

**Figura MIII.400**

Difractograma

**Figura MIII.600**

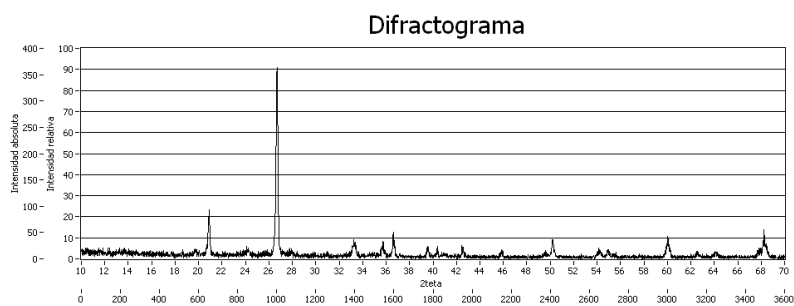


Figura MIII.800

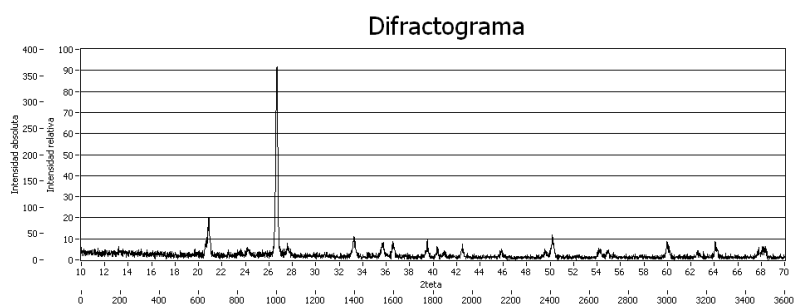


Figura MIII.900

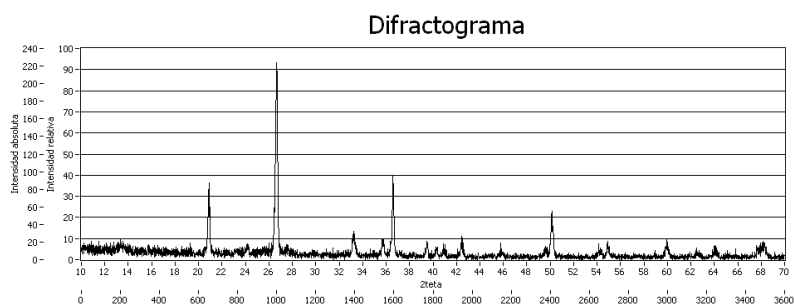
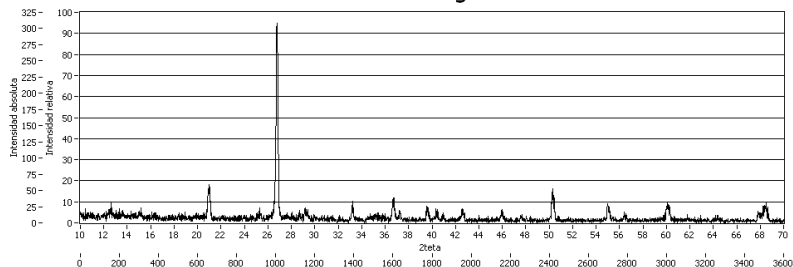


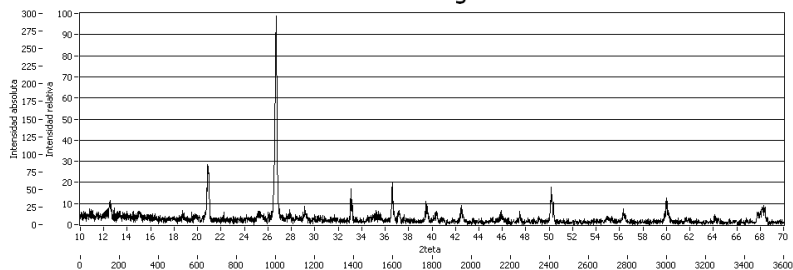
Figura MIII.1000

MUESTRA 4

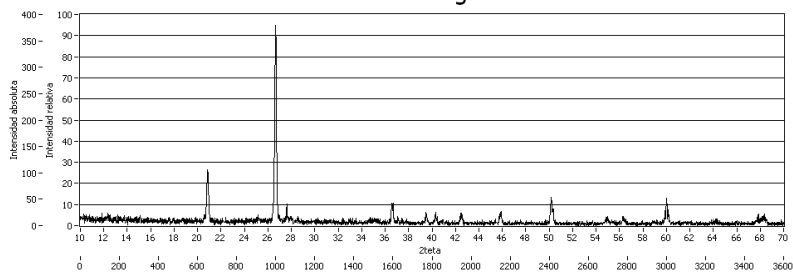
Difractograma

**Figura MIV.150**

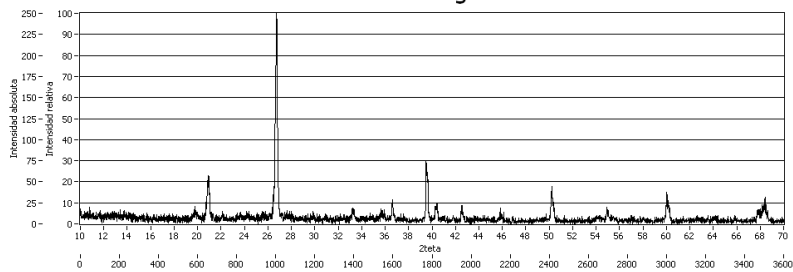
Difractograma

**Figura MIV.300**

Difractograma

**Figura MIV.400**

Difractograma

**Figura MIV.600**

Difractograma

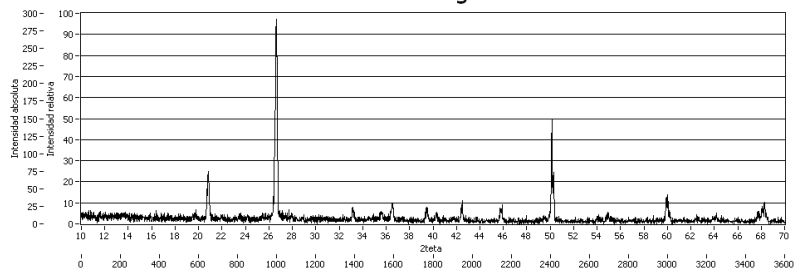


Figura MIV.800

Difractograma

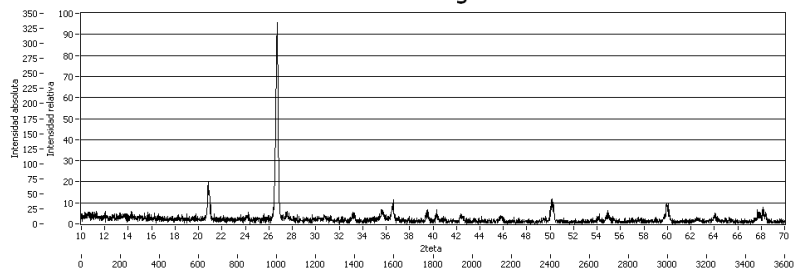


Figura MIV.900

Difractograma

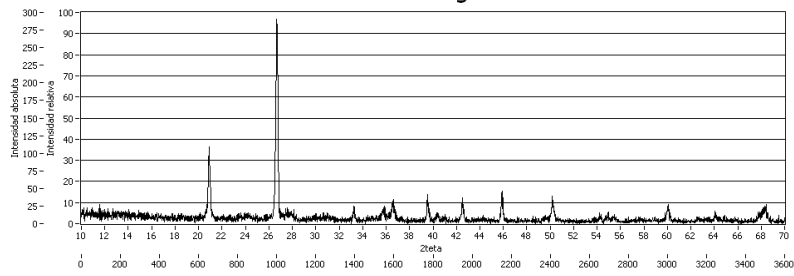
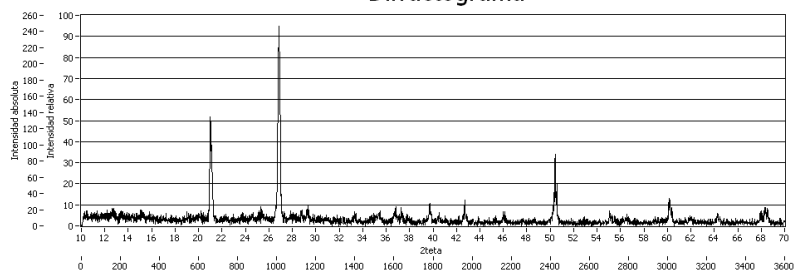
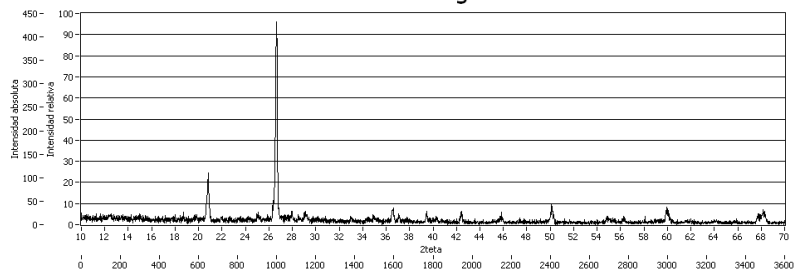
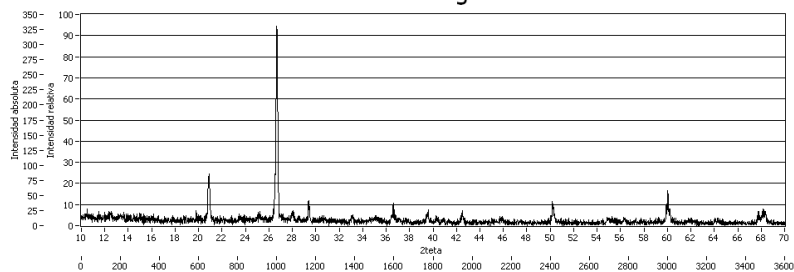
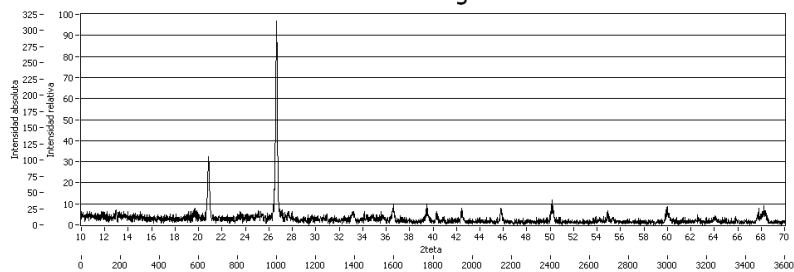


Figura MIV.1000

MUESTRA 5**Difractograma****Figura MV.150****Difractograma****Figura MV.300****Difractograma****Figura MV.400****Difractograma****Figura MV.600**

Difractograma

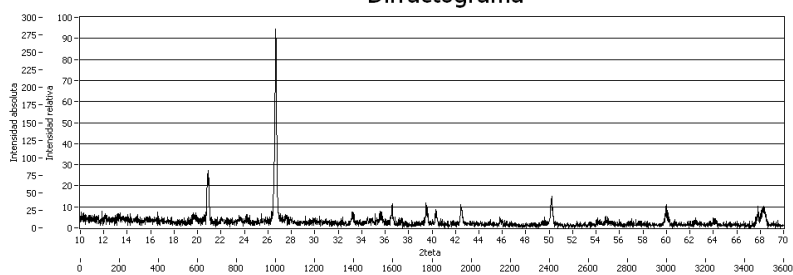


Figura MV.800

Difractograma

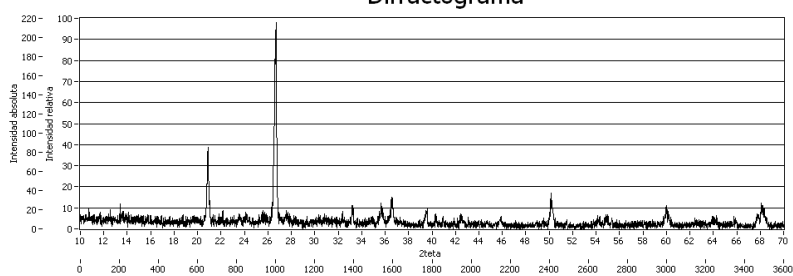


Figura MV.900

Difractograma

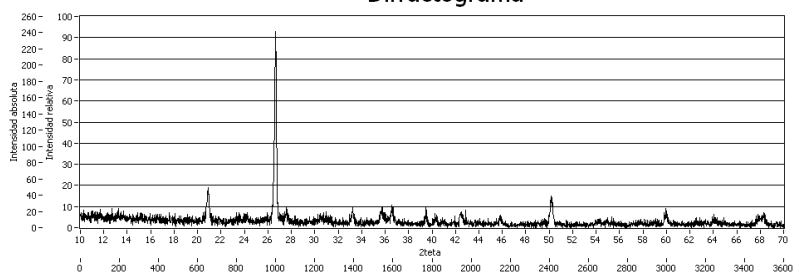
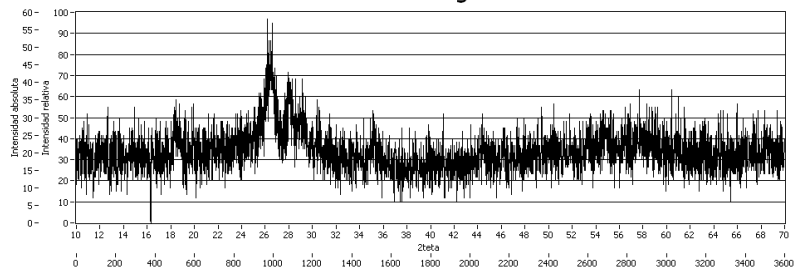
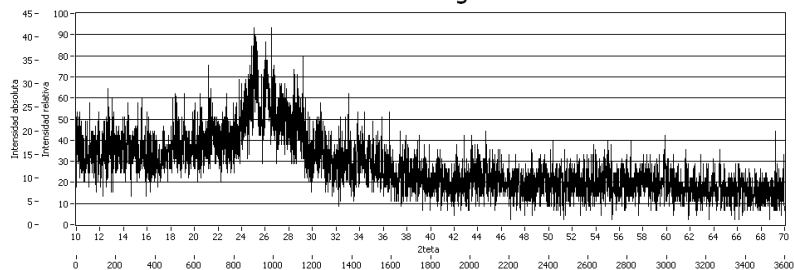
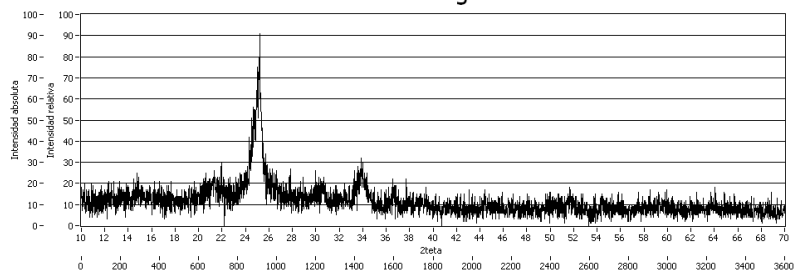
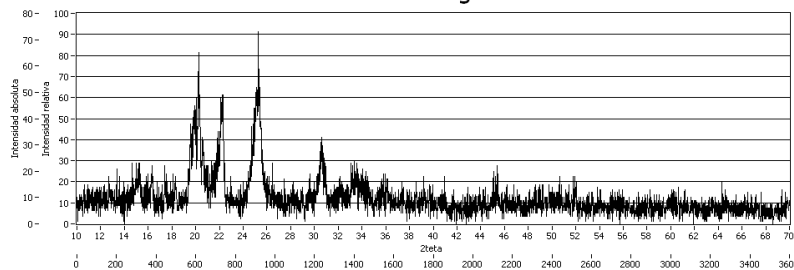


Figura MV.1000

MUESTRA 6**Difractograma****Figura MVI.150****Difractograma****Figura MVI.300****Difractograma****Figura MVI.400****Difractograma****Figura MVI.600**

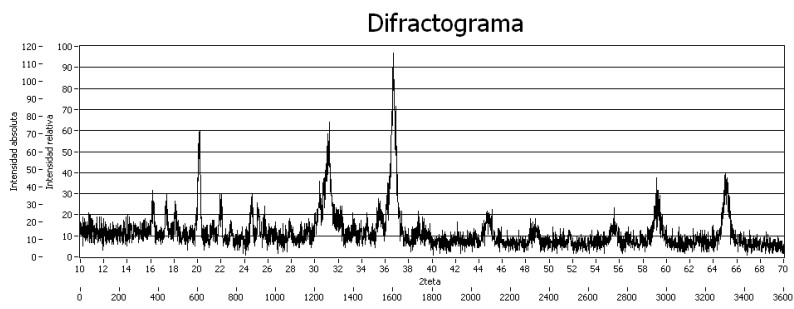


Figura MVI.800

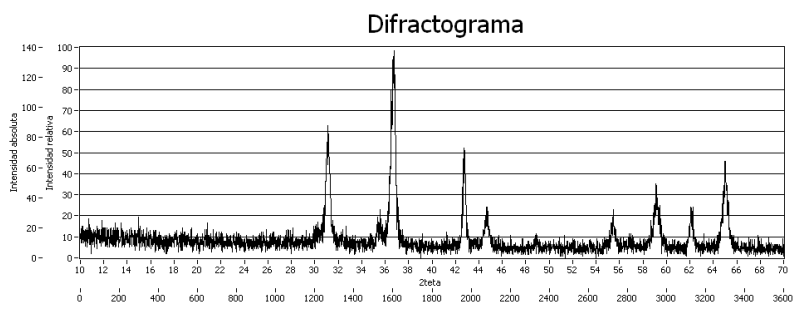


Figura MVI.900

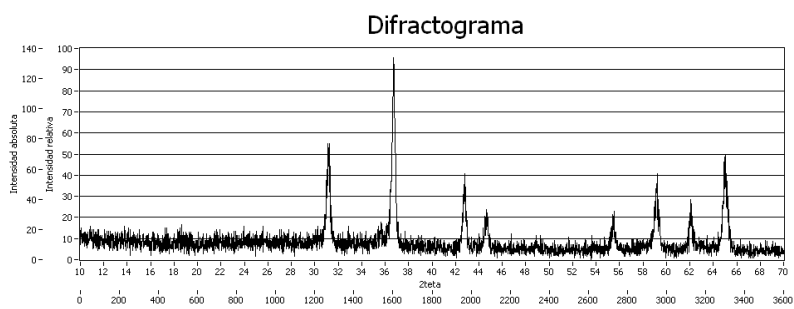
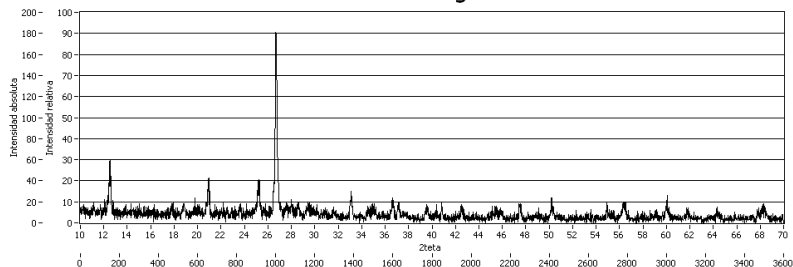


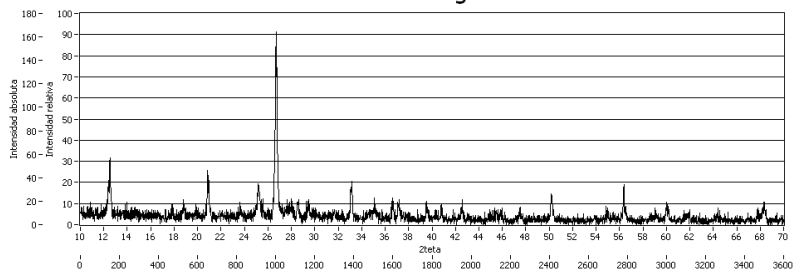
Figura MVI.1000

MUESTRA 7

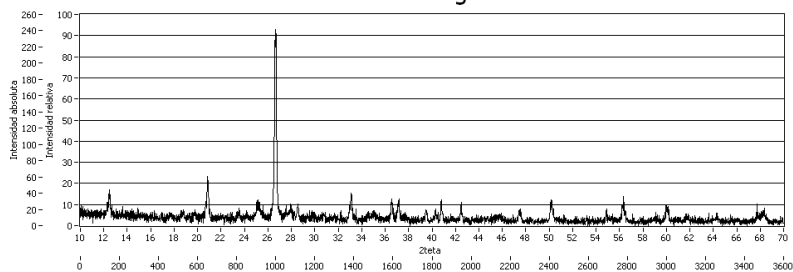
Difractograma

**Figura MVII.150**

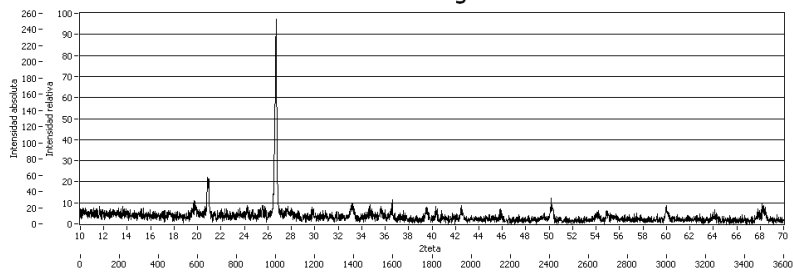
Difractograma

**Figura MVII.300**

Difractograma

**Figura MVII.400**

Difractograma

**Figura MVII.600**

Difractograma

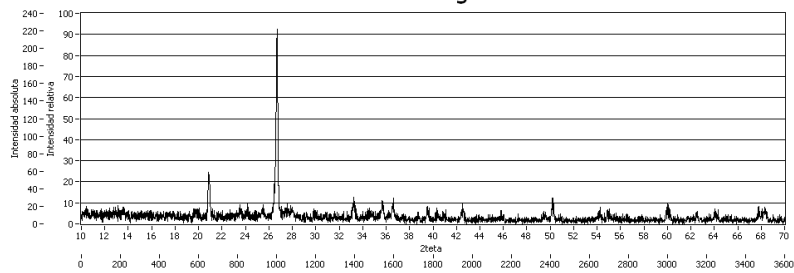


Figura MVII.800

Difractograma

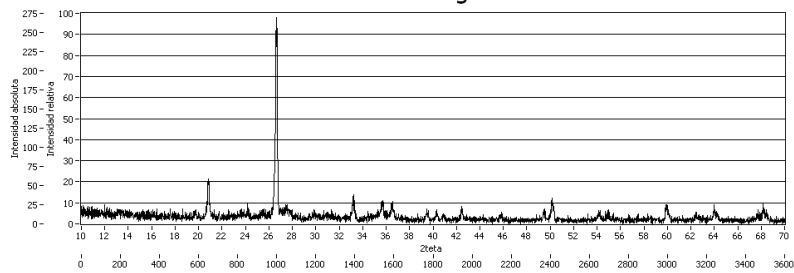


Figura MVII.900

Difractograma

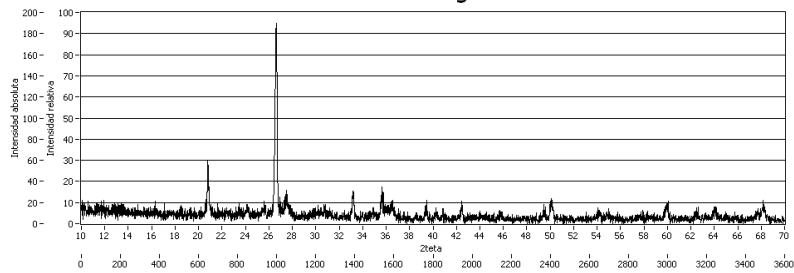
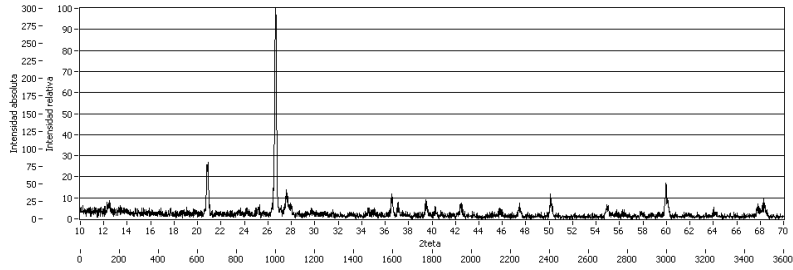


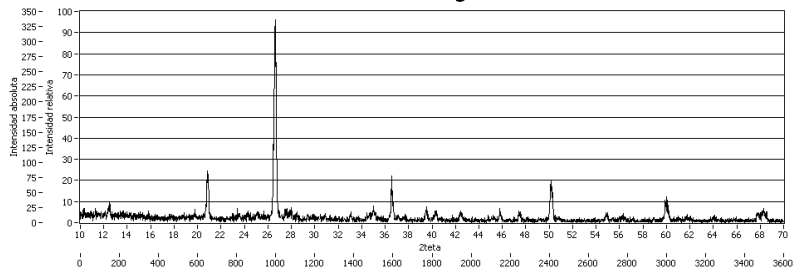
Figura MVII.1000

MUESTRA 8

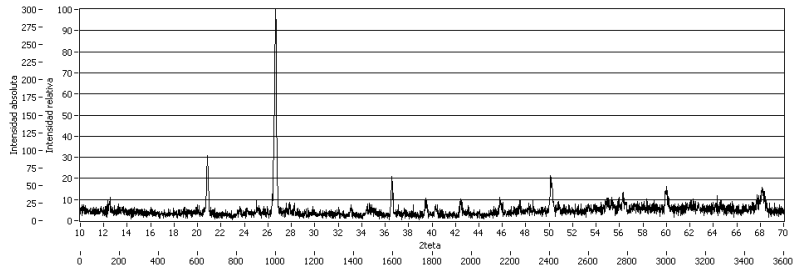
Difractograma

**Figura MVIII.150**

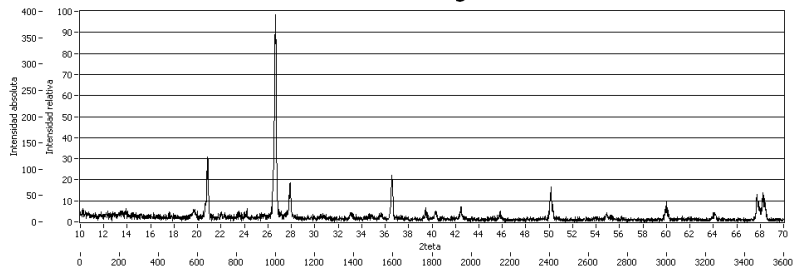
Difractograma

**Figura MVIII.300**

Difractograma

**Figura MVIII.400**

Difractograma

**Figura MVIII.600**

Difractograma

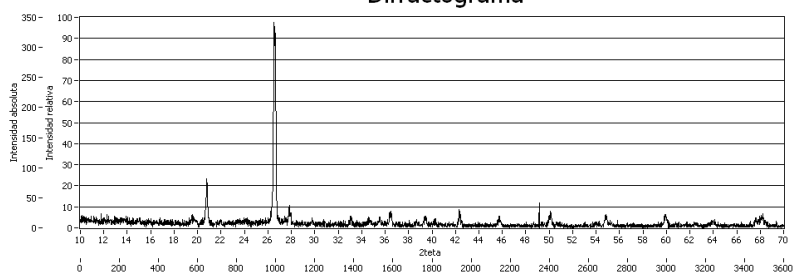


Figura MVIII.800

Difractograma

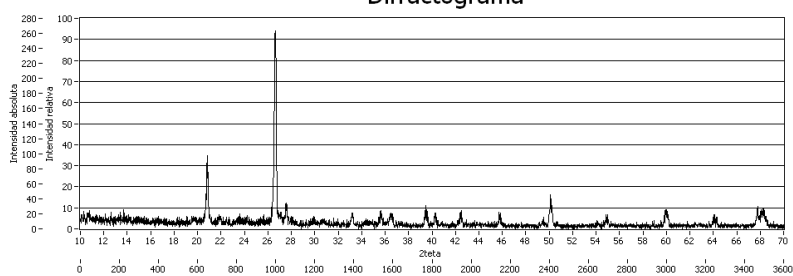


Figura MVIII.900

Difractograma

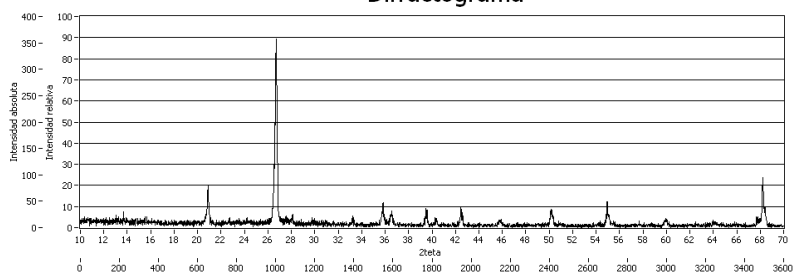
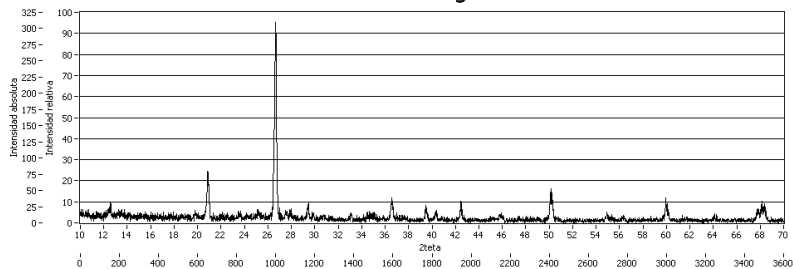


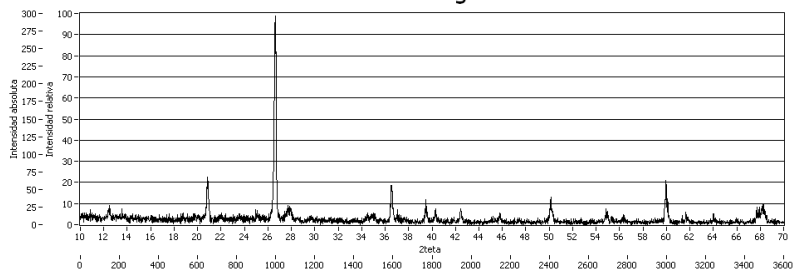
Figura MVIII.1000

MUESTRA 9

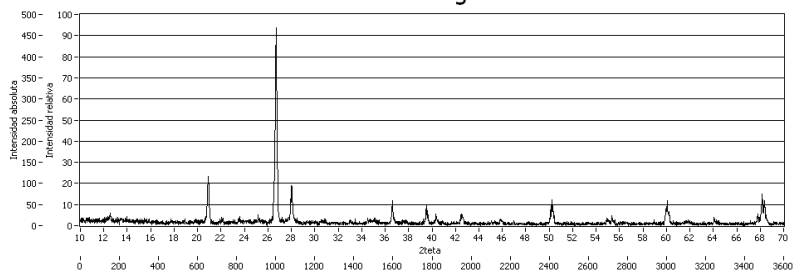
Difractograma

**Figura MIX.150**

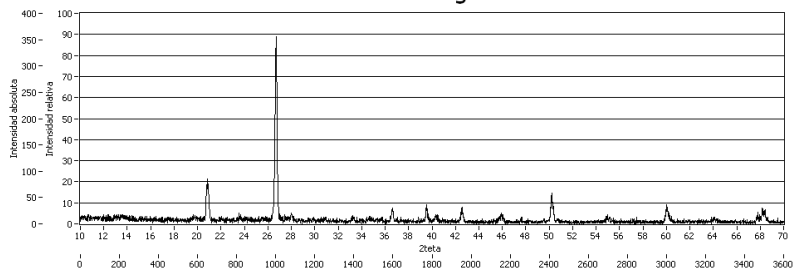
Difractograma

**Figura MIX.300**

Difractograma

**Figura MIX.400**

Difractograma

**Figura MIX.600**

Difractograma

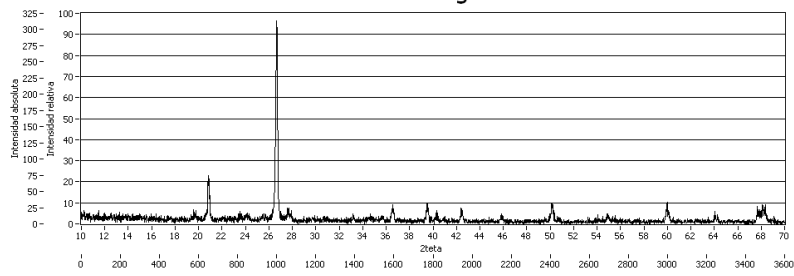


Figura MIX.800

Difractograma

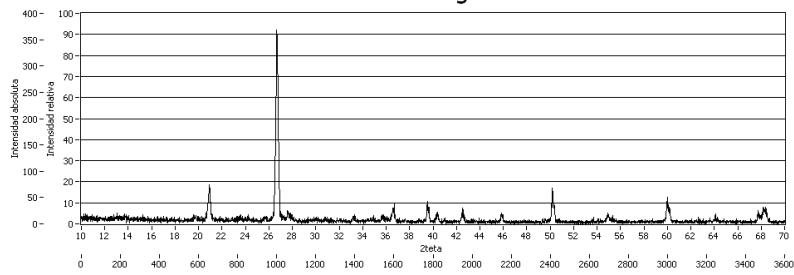


Figura MIX.900

Difractograma

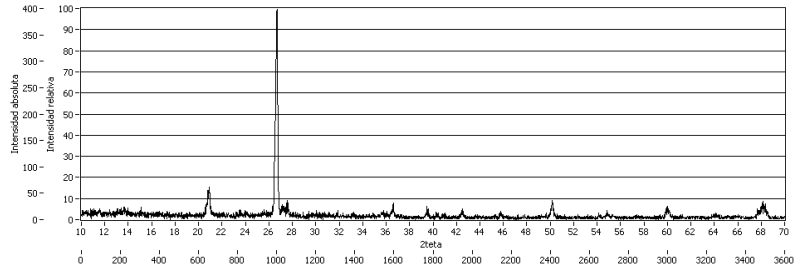
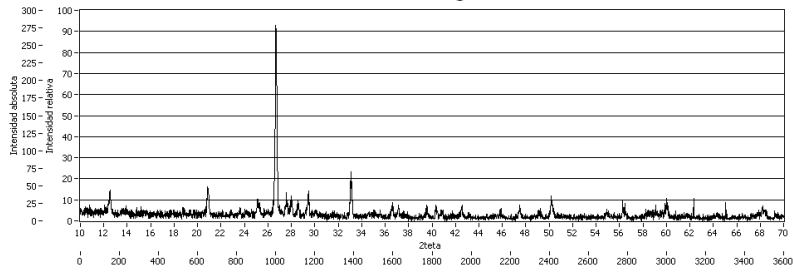


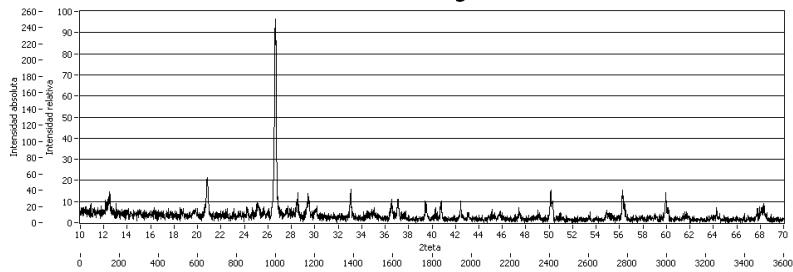
Figura MIX.1000

MUESTRA 10

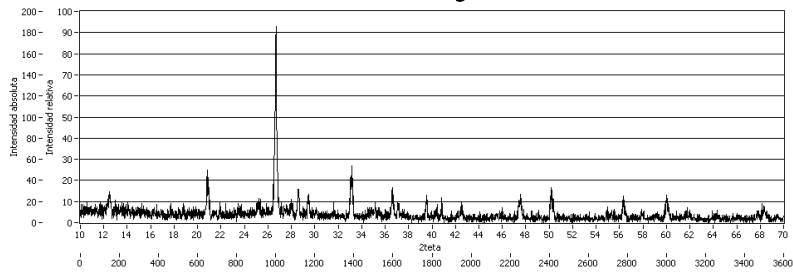
Difractograma

**Figura MX.150**

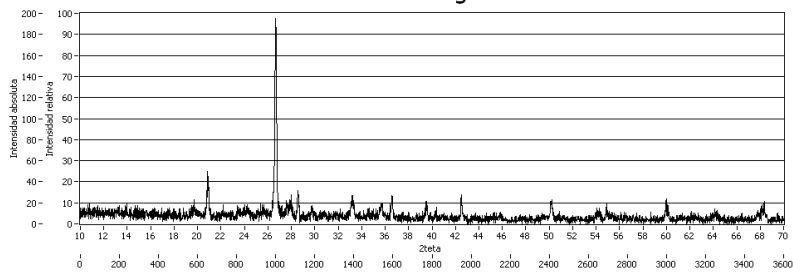
Difractograma

**Figura MX.300**

Difractograma

**Figura MX.400**

Difractograma

**Figura MX.600**

Difractograma

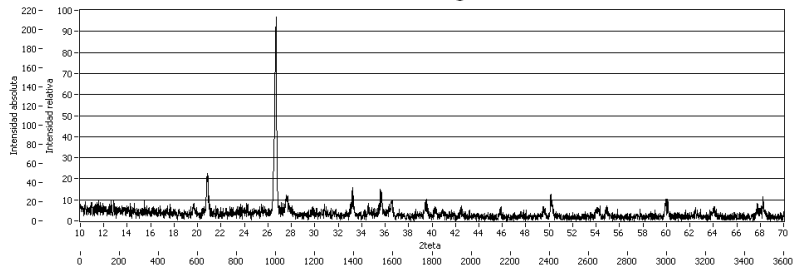


Figura MX.800

Difractograma

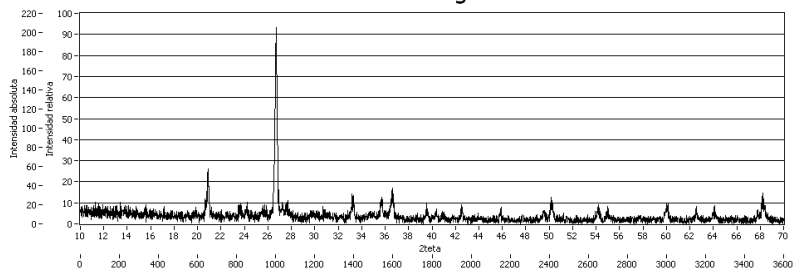


Figura MX.900

Difractograma

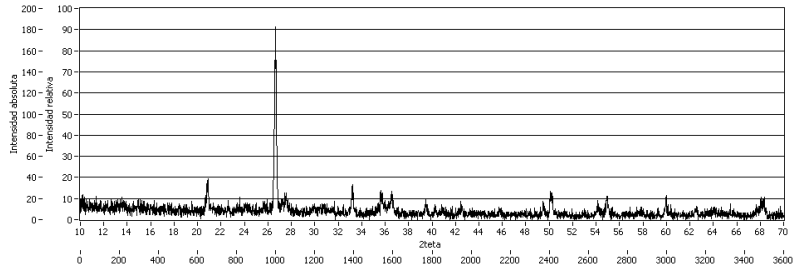
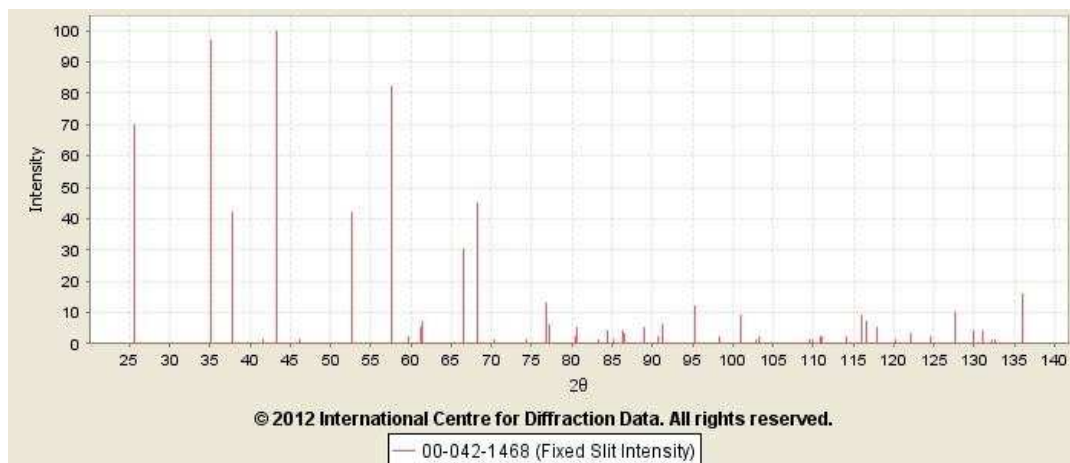
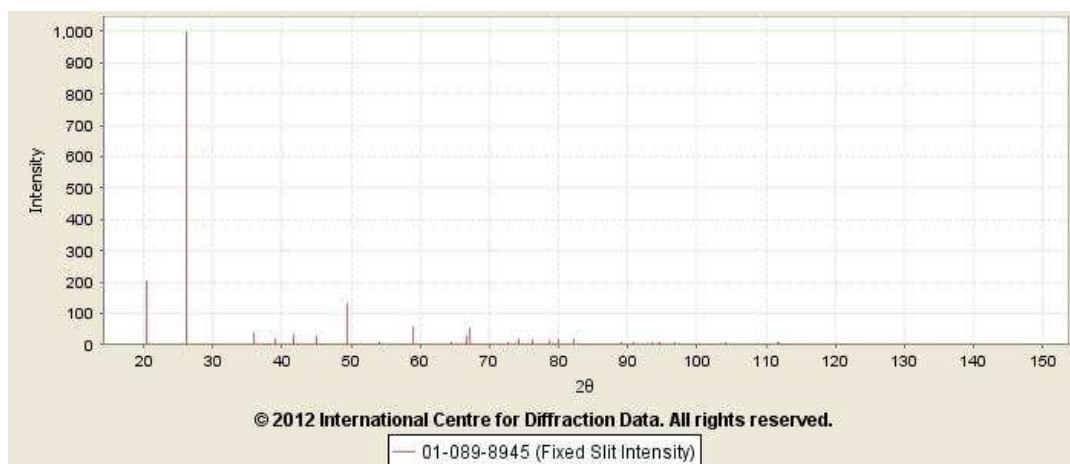
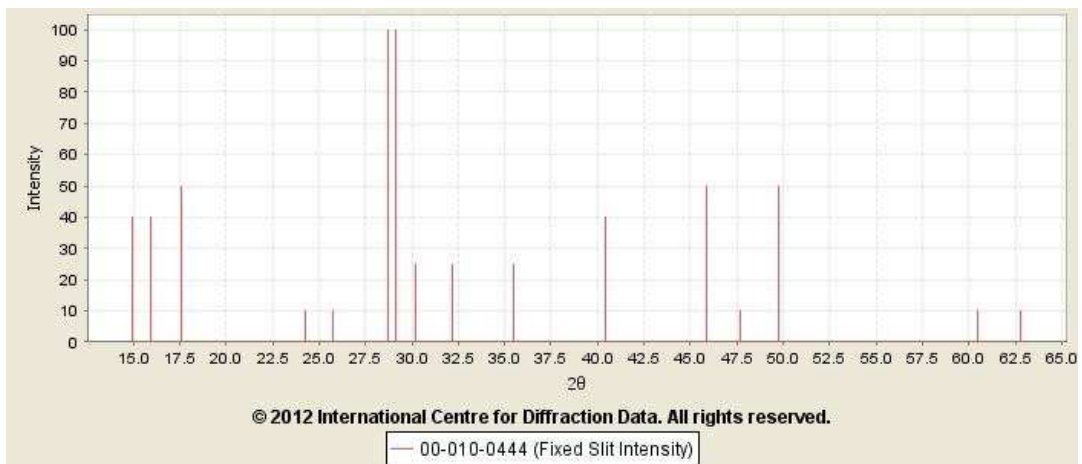
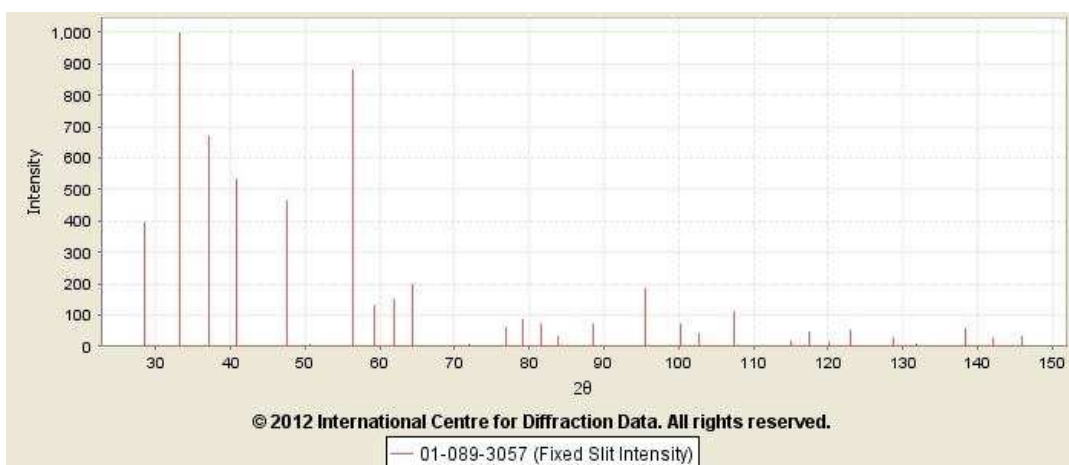
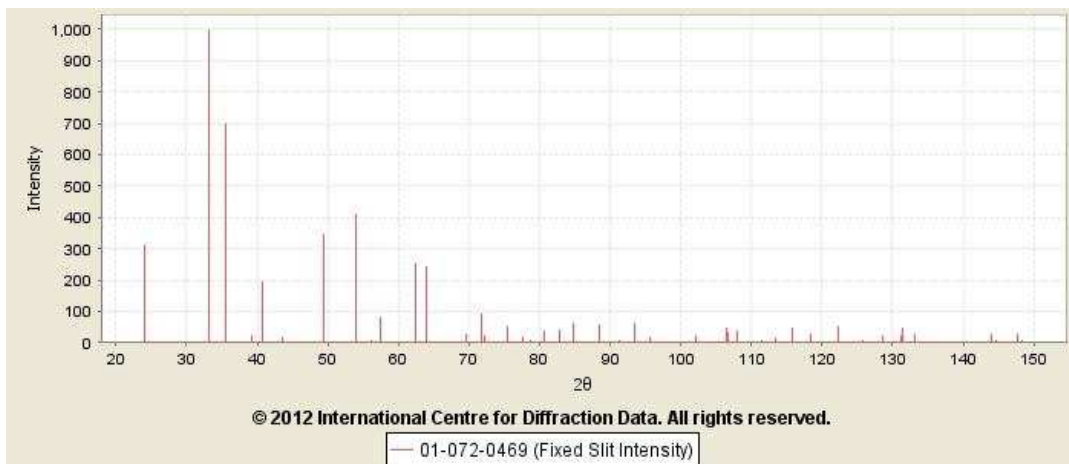
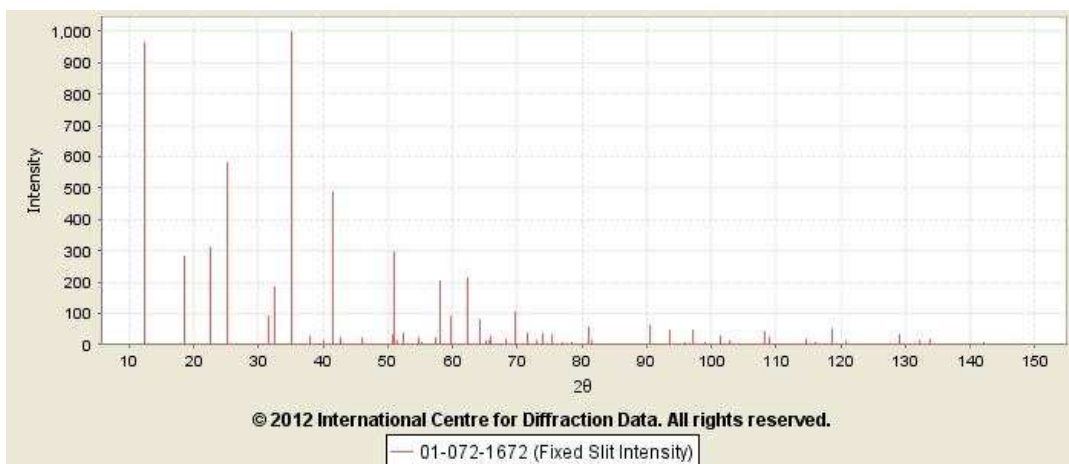
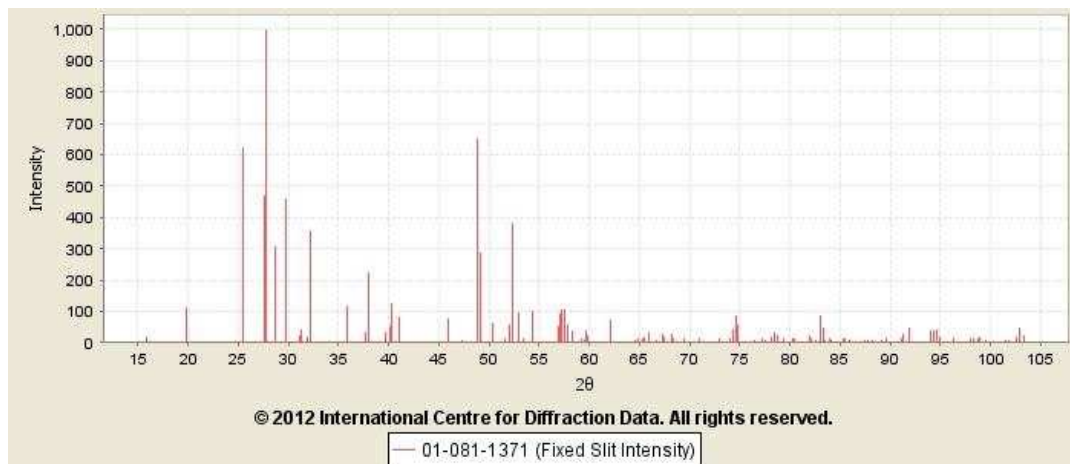
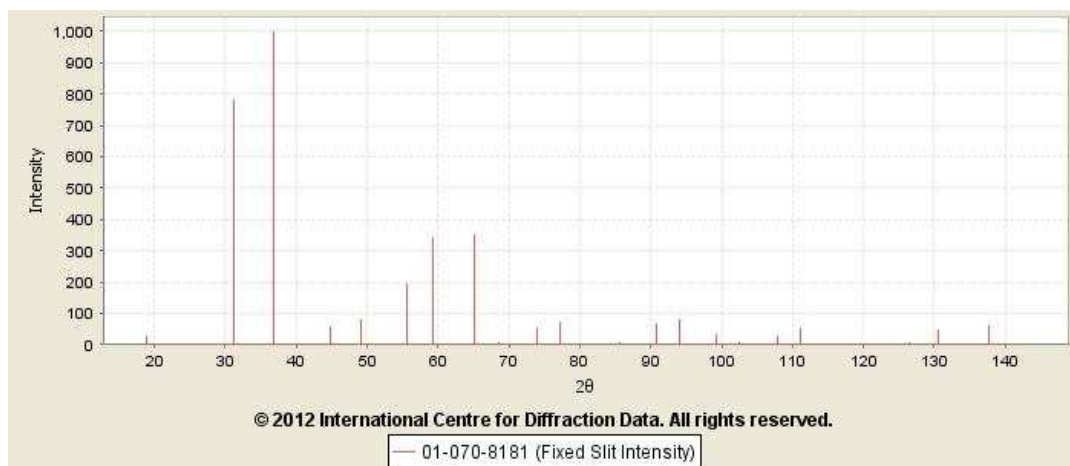


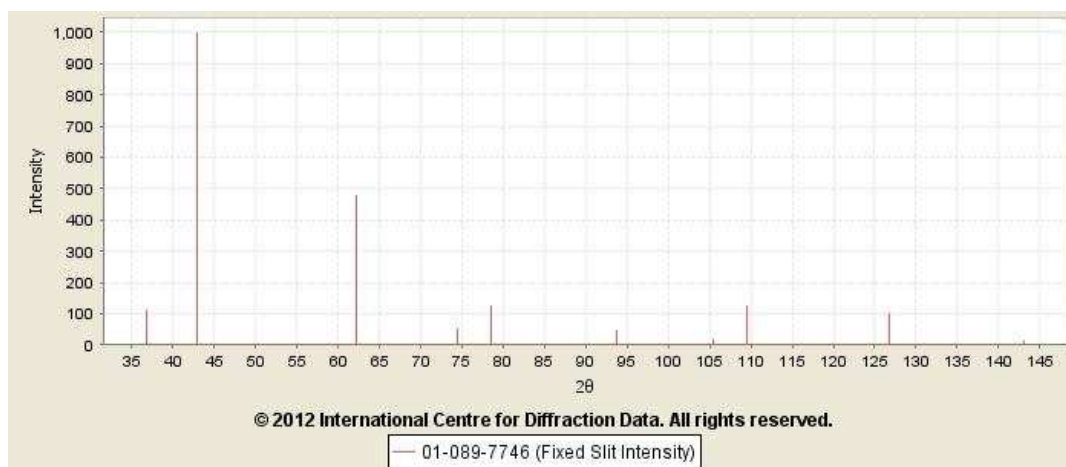
Figura MX.1000

ANEXO B - Patrones de difracciónPatrón de difracción del Al_2O_3 Patrón de difracción del SiO_2

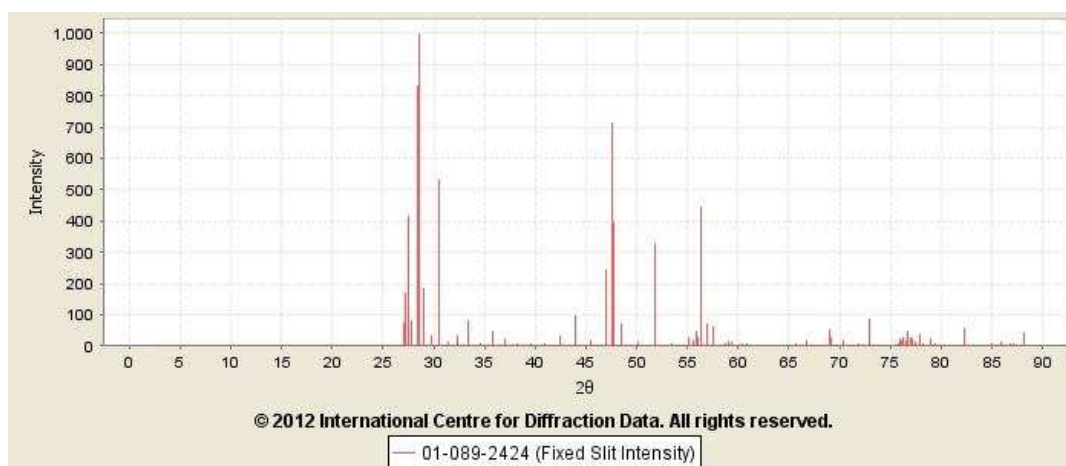
Patrón de difracción del $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})$ Patrón de difracción del FeS_2

Patrón de difracción del Fe_2O_3 Patrón de difracción del $\text{Fe}_3\text{FeSiO}_4(\text{OH})_5$

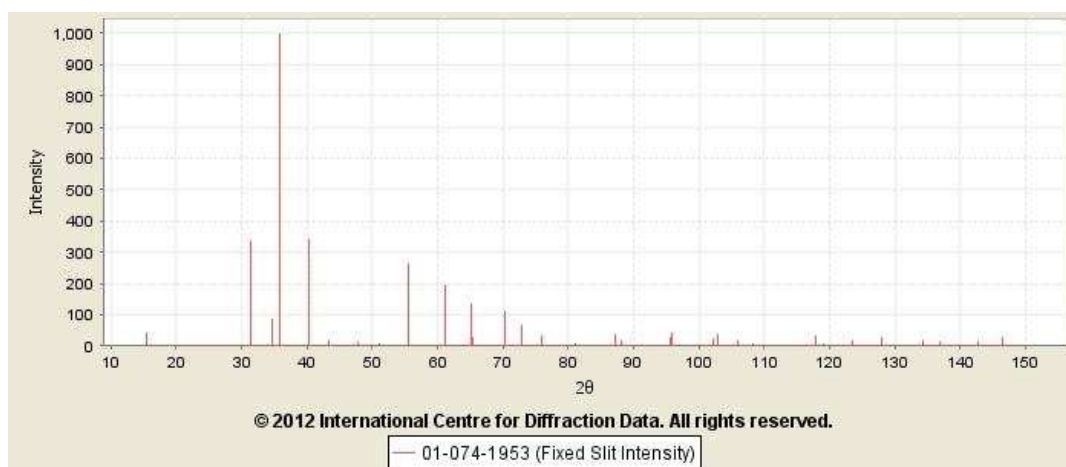
Patrón de difracción del Cu Fe₂ S₃Patrón de difracción del Zn Al₂ O₄



Patrón de difracción del MgO



Patrón de difracción del ZnS

Patrón de difracción del CuFeO₂

ANEXO C - Equipos**Horno de calcinación:**

Marca	Carbolite
Tipo:	CWF 13/5 Programable
No. Serial:	20-601859
Temperatura máxima:	1300 [°C]
Potencia máxima:	2400 [Watts]
Frecuencia:	50-60 [Hz]
Voltaje:	220-240 [Voltios], 1 fase

Horno de secado

Marca	Memmert
Tipo:	U10
No. Serial:	871 059
Temperatura máxima:	220 [°C]
Potencia máxima:	1400 [Watts]
Frecuencia:	60 [Hz]
Voltaje:	220 [Voltios], 1 fase

Balanza Analítica



Modelo	200DS
Capacidad	200g/31g
Legibilidad	0.1mg/0.01mg
Requerimientos eléctricos	115/230V AC
Tiempo de respuesta	Variable
Controles	Teclado de caucho de Silicon, 5 teclas mas Zero(peso)
Pantalla, mensaje	Fluorescente de alto vacío 0.25", 14 segmentos, 10 caracteres
Pantalla, numérico	Fluorescente de alto vacío 0.5", 7 caracteres de segmentos
Diámetro de plato	3 ¼" (8.25 cm)
RS-232 Interfase Bi-direccional, 5 formatos diferentes	