

Poll-Legrá, Lisandra; Almenares-Reyes, Roger S.; Romero-Ramírez, Yosbel; Alujas-Díaz, Adrián; Leyva-Rodríguez, Carlos A.; Martírena-Hernández, José F.

Evaluación de la actividad puzolánica del material arcilloso del depósito La Delta, Moa, Cuba

Minería y Geología, vol. 32, núm. 1, enero-marzo, 2016, pp. 15-27

Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa 'Dr Antonio Nuñez Jiménez'
Holguín, Cuba

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=223544262002>

Evaluación de la actividad puzolánica del material arcilloso del depósito La Delta Moa, Cuba

Lisandra Poll-Legrá
Roger S. Almenares-Reyes
Yosbel Romero-Ramírez
Adrián Alujas-Díaz
Carlos A. Leyva-Rodríguez
José F. Martirena-Hernández

Resumen

Con fines de uso como sustituto parcial del cemento se estudió la arcilla caolinítica de baja pureza del afloramiento La Delta (Moa, Holguín). Se utilizaron técnicas de espectrometría de absorción atómica, difracción de rayos X, análisis termogravimétrico y espectroscopía de infrarrojo para caracterizar las arcillas. La activación térmica se realizó a 650 °C y 750 °C y los productos de calcinación fueron sometidos a análisis granulométrico y a un analizador de partículas. Se encuentra en la arcilla de La Delta un contenido total de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 superior al 70 % y la presencia de una caolinita con estructura desordenada, que favorece la obtención de un material puzolánico de alta reactividad.

Palabras clave: arcillas caoliníticas; calcinación; yacimiento La Delta; puzolanas; cemento Portland.

Assessment on the puzzolanic activity of clayey materials in La Delta deposit

Abstract

Natural clayey materials from La Delta deposit located in Moa, Holguin was characterized through the techniques of atomic absorption spectrometry, X ray diffraction, thermo-gravimetric analysis and infrared spectroscopy to determine the puzzolanic activity. The clay thermal activation was completed at 650 °C and 750 °C. The calcination products were characterized through the grain size analysis and the specific surface in a particle analyzer. The compression resistance of the activated material was determined in the Portland cement/calcined clay system with a 70/30 ratio. The main chemical components identified were as follow: silicon dioxide; aluminum and iron associated to the mineral phases contained in the clayey material. The material obtained is a puzzolanic material with a high reactivity. This indicates that it has potential for use as a partial replacement for cement taking into account that its resistance is 75 % higher than that of the reference product.

Keywords: kaolinitic clays; calcination; La Delta ore body; pozzolans; Portland cement.

1. INTRODUCCIÓN

Entre la amplia variedad de materiales que pueden ser empleados como adiciones puzolánicas existe creciente interés en el empleo de las arcillas activadas térmicamente: por su vasta disponibilidad al estar ampliamente diseminados por toda la corteza terrestre, la relativa facilidad de tratamiento al ser activadas mediante procesos térmicos que requieren mucho menos energía que la elaboración del clínquer y demostradas propiedades puzolánicas una vez calcinadas bajo condiciones específicas (Murray 2000; Souza & Dal Molin 2005).

Los depósitos arcillosos comúnmente contienen una mezcla de diferentes minerales como caolinita, illita, montmorillonita, paligorskita, entre otros y una gran cantidad de impurezas de minerales no arcillosos, tales como cuarzo, calcita, feldespatos, mica, anatasa, sulfuros, entre otros. Estas impurezas son muy difíciles de eliminar y requiere de un gran consumo de energía (Habert *et al.* 2009), lo que implica que sus aplicaciones en la industria se vean limitadas por su baja pureza (Murray 2000; Souza & Dal Molin 2005).

El empleo de arcillas calcinadas como puzolanas en la industria del cemento ha sido muy estudiado en años recientes, aunque los mayores esfuerzos han estado encaminados al estudio de minerales de alta pureza, donde el contenido de caolinita sea mayor del 70 % (Drits 2003). Las potencialidades del uso de minerales arcillosos con bajo contenido de caolín, activados térmicamente para producir materiales puzolánicos de alta reactividad, han sido investigadas por varios autores (Castillo *et al.* 2010; Martirena *et al.* 2011; Alujas *et al.* 2015).

En Cuba se localizan varios depósitos de arcillas caoliníticas con diferentes grado de pureza. La mayor cantidad de los que contienen caolín se encuentran en el occidente del país, particularmente en la Isla de la Juventud y Pinar del Río; se ubican también depósitos con diferentes grados de interés en Villa Clara, Ciego de Ávila, Sancti Spíritus y más al oriente, Camagüey, Las Tunas, Holguín y Santiago de Cuba. En el resto del territorio nacional, según la Oficina Nacional de Recursos Minerales, aparecen además puntos y manifestaciones de forma diseminada (IGP 2010). De los depósitos ubicados en la provincia de Holguín, los más importantes para el estudio como material puzolánico, tanto por su origen como por su composición, son los del municipio de Moa (Pons & Leyva 1996; Pons *et al.* 1997; Njila *et al.* 2010).

Ante la necesidad de potenciar el desarrollo de investigaciones destinadas a desplegar nuevas fuentes de materiales puzolánicos, que

permitan la producción de aglomerantes en cantidades suficientes y a un costo racional, desde el punto de vista económico, energético y medioambiental, debe centrarse la atención en el estudio y empleo de las fuentes de materiales localmente disponibles, por lo que el objetivo de este artículo es evaluar el carácter puzolánico de la arcilla caolinítica de baja pureza del afloramiento La Delta, para su utilización como sustituto parcial del cemento.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El depósito La Delta (Figura 1) se ubica al sureste de la localidad de Moa, provincia de Holguín, a 6 km de la carretera Moa-Baracoa, cercano a la localidad de La Melba.



Figura 1. Fotografía del corte del depósito.

Para lograr muestras representativas se seleccionaron diez puntos en toda la potencia del yacimiento, desde la base hasta la superficie. En cada punto se tomaron 5 kg, que se mezclaron para obtener una muestra compósito de 50 kg de material. Una vez colectadas se sometieron a un proceso de activación térmica en una mufla de laboratorio Nabertherm, a temperaturas de activación de 650 °C y 750 °C; intervalo donde, según estudios reportados (He, Osbaeck & Makovicky 1995; Habert *et al.* 2009), se manifiesta la descomposición de la fase caolinítica.

De acuerdo con Alujas y otros investigadores (2015) es necesario mantener las muestras en la mufla durante una hora una vez alcanzada la temperatura de calcinación para lograr obtener una mayor proporción de la fase arcillosa activa. Al salir de la mufla se enfriaron hasta la temperatura ambiente, con el objetivo de lograr un mayor desorden estructural (Tironi *et al.* 2013; Alujas *et al.* 2015). El material calcinado posteriormente fue molido en un molino de bolas.

El material arcilloso natural fue caracterizado mediante espectrometría de absorción atómica (EAA) en un espectrómetro modelo Solar 929 tipo UNYCAM para la determinación de la composición química. La identificación de las fases se realizó por difracción de rayos X (DRX), empleando un difractómetro Simens-D5000. Las lecturas se realizaron en el rango de 5° a 80°, a un paso angular de 0,05° y un tiempo por paso de 1,5 s y radiación de Cu. Para la interpretación de los difractogramas se empleó el software X'Pert HighScore Plus versión 3.0.4 del 2011.

En el análisis del comportamiento térmico, mediante análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (ATD), se utilizó un instrumento equipado con termobalanza Shimadzu-TGA50H y calorímetro diferencial Shimadzu-DSC50, con velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta los 1 000 °C en atmósfera de aire y flujo de 20 mL/min. Los análisis por espectroscopía de infrarrojo se realizaron con un espectrómetro Perkin Elmer FTIR. El equipo opera con un láser de He-Ne, en el rango de los 400 a los 4 000 cm^{-1} . Las muestras fueron preparadas según el método de pastillas de KBr al 1 % de concentración.

El grado de cristalinidad de la caolinita en el material arcilloso fue determinado por FTIR, de acuerdo con la metodología evaluada (Kakali *et al.* 2001; Bich, Ambroise & Péra 2009; Chakchouk *et al.* 2009). La información sobre el orden estructural de la caolinita se determinó a partir del índice P_0 basado en FTIR (Bich, Ambroise & Péra 2009; Tironi *et al.* 2014), que se calcula mediante la relación entre la intensidad de las bandas observadas a 3 700 cm^{-1} y 3 620 cm^{-1} . De acuerdo con Ambroise, Martin-Calle y Péra (1992) la caolinita está bien ordenada cuando $P_0 > 1$.

El análisis granulométrico de la arcilla calcinada y el cemento se llevó a cabo en un analizador de tamaño de partículas HORIBA LA-910, con una velocidad de circulación de 6 mL/s, agitación de 6 rps y forma de distribución estándar.

La actividad puzolánica de la arcilla calcinada fue evaluada mediante la determinación de la resistencia a la compresión en sistemas cemento Portland/puzolana, en morteros estándares, a los 7 y 28 días.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización del material arcilloso natural

Los resultados de la composición química del material arcilloso natural, determinados mediante análisis por EAA, se muestran en la Tabla 1. El contenido total de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , superior al 70 %, permite asegurar que los materiales caracterizados cumplen con las

recomendaciones expresadas en la ASTM C 618-08 para materiales puzolánicos. Los altos valores de Al_2O_3 y SiO_2 se asocian a la presencia de fases arcillosas y el alto contenido de hierro reportado indica la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro, lo cual se corrobora en el difractograma de rayos X (Figura 2).

Tabla 1. Composición química y pérdidas por ignición de la arcilla natural

Compuestos	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	PPI
Composición %	43,1	29,11	11,6	0,05	0,53	0,13	0,17	0,14	14,37

En el difractograma de la Figura 2 se ilustran las principales fases minerales identificadas en la materia prima. Para el material arcilloso estudiado se reporta como fase arcillosa la caolinita, que corresponde al grupo 1:1 y como fase no arcillosas o acompañantes cuarzo, gibbsita y goethita. Se observa también presencia de gibbsita que se solapa con otras fases en el difractograma. Las fases correspondientes al grupo estructural 1:1 son la principal fuente de material puzolánico (Fernández, Martirena & Scrivener 2011), porque es la que aporta la mayor cantidad de alúmina reactiva, aunque no se descarta la contribución de la gibbsita.

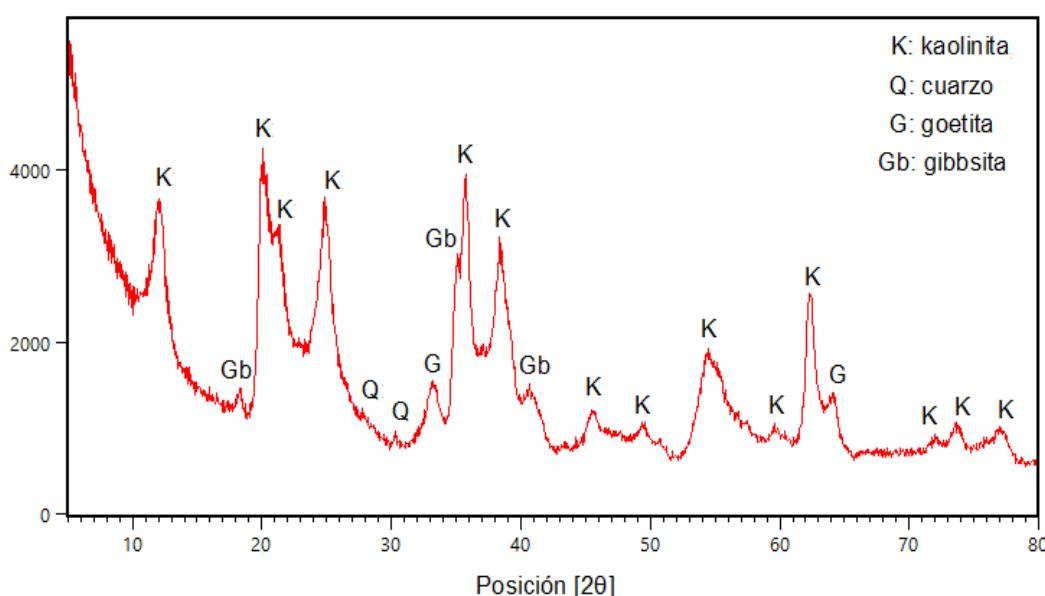


Figura 2. Principales fases minerales identificadas por DRX. K: caolinita, Q: cuarzo, G: goethita, Gb: gibbsita.

La Figura 3 muestra el espectro del material arcilloso de La Delta en estado natural. La posición e intensidad de las bandas a 3624 cm^{-1} y 3690 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones simétricas de los hidroxilos estructurales asociados a la capa octaédrica, indican la presencia de caolinita (Kakali *et al.* 2001; Bich, Ambroise & Péra 2009; Tironi *et al.* 2012) como mineral arcilloso principal. Las bandas a 3518 cm^{-1} y 3446 cm^{-1} están relacionadas

con la presencia de goethita y gibbsita, como fases acompañantes de la caolinita en el material arcilloso (Yusiharni & Gilkes 2010). En las bandas entre los 400 cm^{-1} y los $1\,200\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a las vibraciones de Si-O y Al-O, también se puede verificar la presencia de caolinita (Bich, Ambroise & Péra 2009).

En ambos casos se pueden presentar pequeñas interferencias asociadas a la presencia de minerales no arcillosos que se solapan y contribuyen al desplazamiento y cambio de intensidad de las vibraciones en el espectro (Bich, Ambroise & Péra 2009). El resultado obtenido para P_0 (0,86) indica presencia de una caolinita con estructura desordenada (Bich, Ambroise & Péra 2009; Tironi *et al.* 2014).

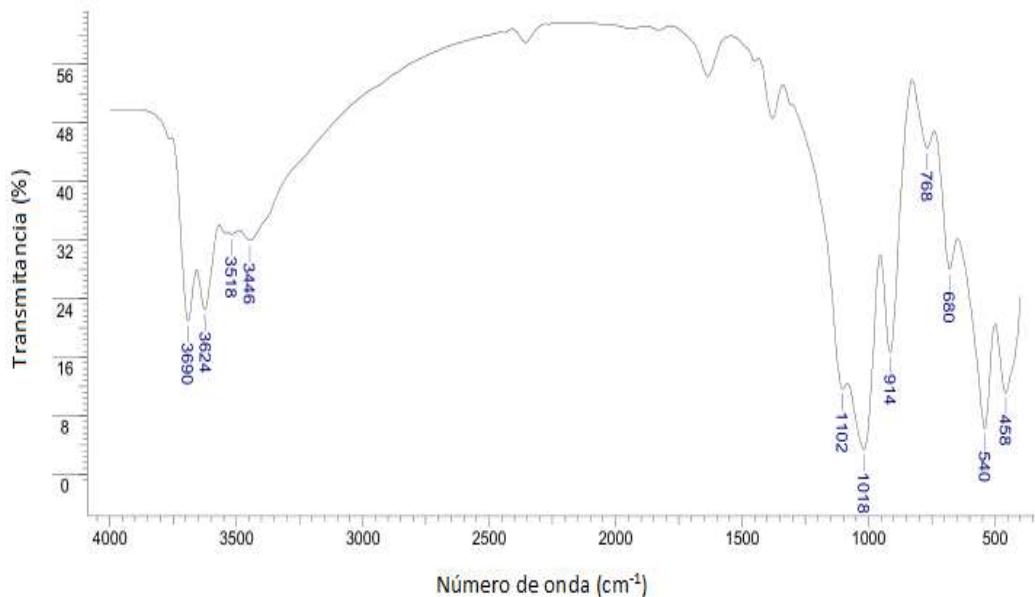


Figura 3. Espectro infrarrojo del material arcilloso natural.

En la Figura 4 se observa que entre $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ existen efectos endotérmicos de pérdida de masa debido a la deshidratación del sistema. Este efecto va seguido de otros menos intensos entre los $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $370\text{ }^{\circ}\text{C}$, asignados a la descomposición de fases de hierro y aluminio (Todor 1976), identificadas por difracción de rayos X.

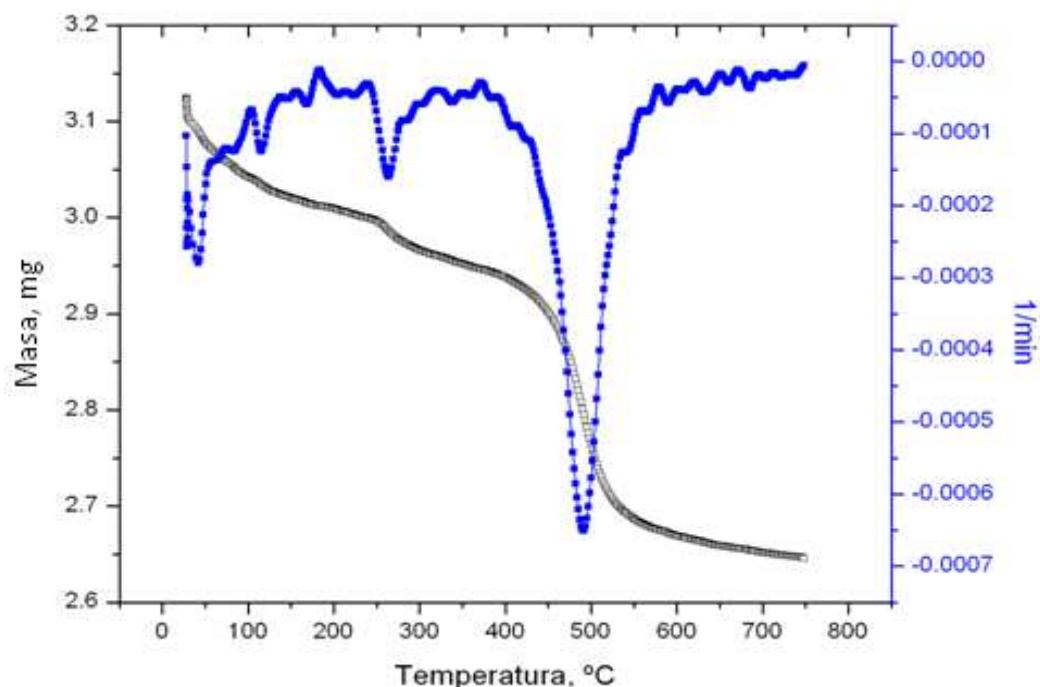


Figura 4. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial del material arcilloso La Delta.

La pérdida de masa en el rango de los 370 °C a los 570 °C, con una temperatura de pico cercana a 485 °C, se debe a la deshidroxilación de las fases del grupo de la caolinita fundamentalmente (Fernández *et al.* 2011), aunque puede aparecer la contribución de la gibbsita (Todor 1976).

3.2. Caracterización granulométrica de la arcilla calcinada

Se puede apreciar en la Figura 5 que la arcilla calcinada a 650 °C presenta tamaño máximo de partículas 678 µm y diámetro medio de 77 µm, mientras que la arcilla calcinada a 750 °C se muestra con una distribución de tamaño de partículas más finas, la cual posee tamaño máximo de 517 µm y diámetro medio de partícula de 55 µm. Sus rangos de tamaños en el 50 % del material cernido son similares para el material calcinado a 650 °C y 750 °C, los cuales oscilan entre 21,86 µm y 21,65 µm. A pesar de algunas diferencias en su distribución de tamaño, a partir del 70 % de material cernido, son muy similares, lo cual indica que no tendrá mayor influencia sobre la diferencia de reactividad de los materiales arcillosos calcinados a las dos temperaturas de ensayo.

En la distribución de tamaño de partículas del cemento se observa un material más fino que las arcillas calcinadas con un 95 % de cernido en el tamiz 90 µm; no obstante, se comporta como el material más grueso hasta los 11 µm, a partir de aquí comienza a superar en finura a la arcilla calcinada a 650 °C y 750 °C.

Los resultados de superficie específica, para el material calcinado a 650 °C y 750 °C, son 10 963 cm²/cm³ y 11 879 cm²/cm³, respectivamente y el área superficial del cemento es menor que la de la arcilla calcinada con un valor de 3 463 cm²/cm³, lo que es característico de estos materiales (Meunier 2005). La contribución de la granulometría y superficie específica de estos materiales pueden contribuir a su reactividad a edades tempranas (Tironi *et al.* 2012), debido a que predomina el efecto *filler* sobre la resistencia mecánica (Cyr, Lawrence & Ringot 2005).

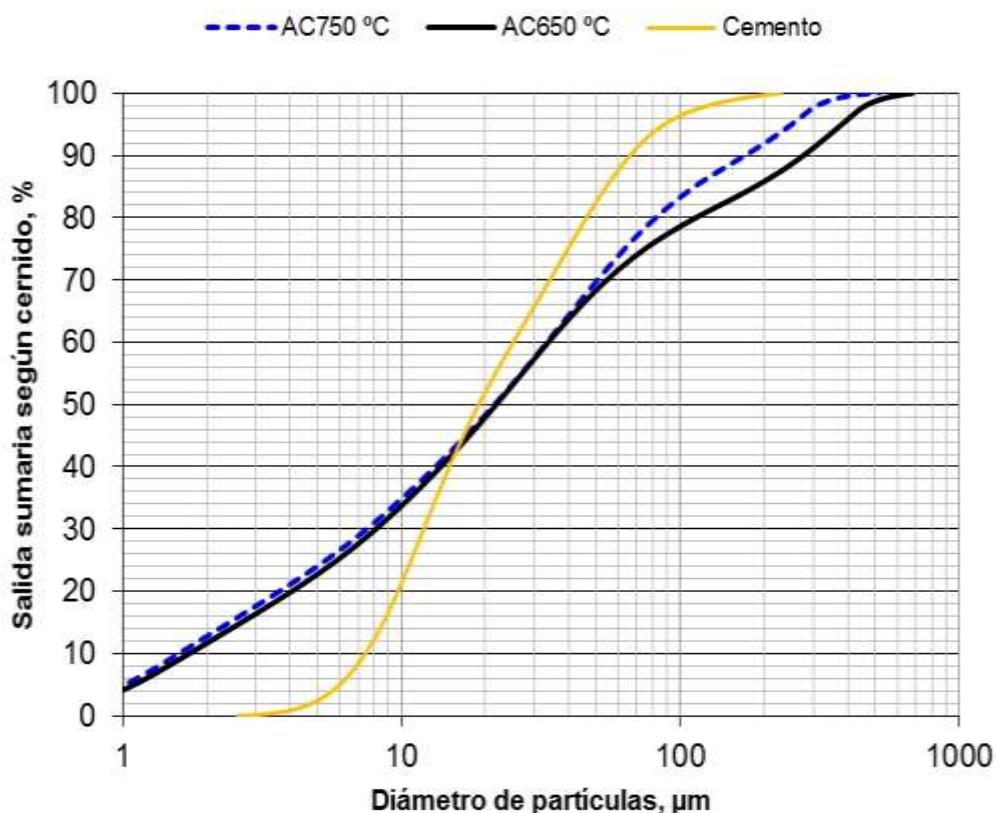


Figura 5. Característica de tamaño de la arcilla calcinada y el cemento.

3.3. Resistencia a la compresión del material calcinado

La evolución de la resistencia a la compresión en morteros con sustituciones de un 30 % de arcillas del sector La Delta, calcinadas a 650 °C y 750 °C es mostrada en la Figura 6. Como valores de referencia se utilizan las resistencias mecánicas de la serie de cemento PP-35.

Entre las series evaluadas, la arcilla calcinada a 750 °C es la que exhibe la mayor reactividad puzolánica, debido al mayor grado de deshidroxilación, que provoca un elevado desorden estructural y como consecuencia se incrementa la actividad puzolánica de las arcillas calcinadas (He, Makovicky & Osback 1994; Shvarzman *et al.* 2003; Bich, Ambroise & Péra 2009).

La contribución a la resistencia mecánica con el incremento de la temperatura de calcinación en arcillas caoliníticas no solo puede estar relacionado a un incremento en el desorden estructural asociado con la deshidroxilación de la caolinita, sino también con los cambios de coordinación alrededor del aluminio, que produce un incremento del contenido de alúmina reactiva en el mineral arcilloso (Fernández, Martirena & Scrivener 2011).

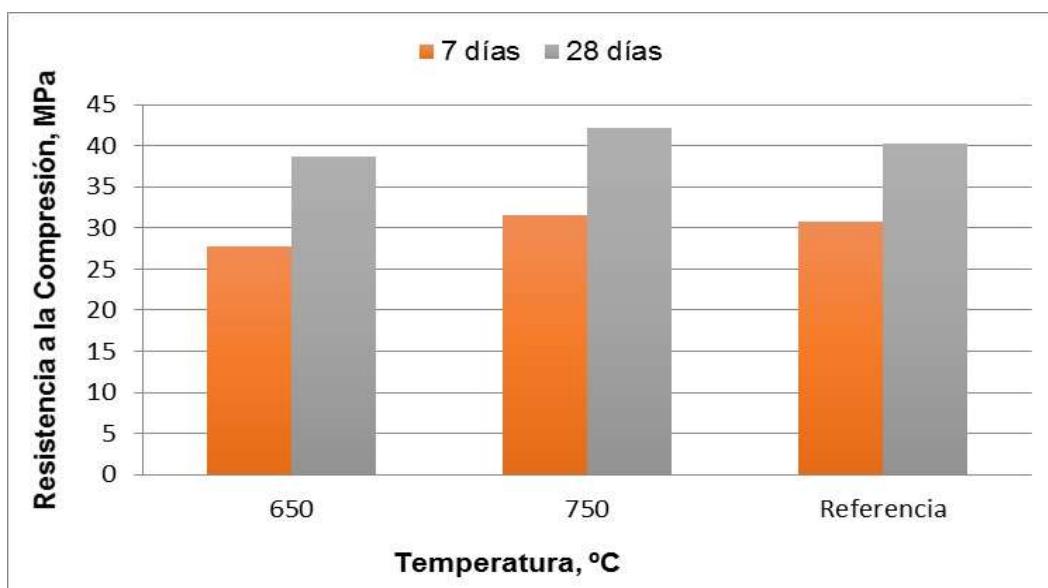


Figura 6. Resistencia a la compresión en morteros con sustitución de 30 % de cemento por arcilla calcinada.

4. CONCLUSIONES

Al determinar la actividad puzolánica del material arcilloso de baja pureza del depósito La Delta se obtiene un material puzolánico de alta reactividad, con potencialidades de utilización como sustituto parcial del cemento, cuyo índice de actividad resistente supera el 75 % de la resistencia del patrón de referencia.

El material arcilloso del depósito La Delta se caracteriza por un contenido total de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , superior al 70 % y la presencia de una caolinita con estructura desordenada, lo que favorece la obtención de un material puzolánico de alta reactividad.

El incremento de la temperatura de calcinación, de 650 °C a 750 °C, contribuye al aumento de la resistencia mecánica, asociado con el grado de desorden estructural de la caolinita.

5. AGRADECIMIENTOS

Al profesor M. Sc. Edelio Danguillecourt Álvarez del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa por su generosa colaboración en los ensayos

mineralógicos y al equipo del Proyecto LC³ del Laboratorio de Materiales de Construcción, EPFL, Lausanne, Suiza, por su ayuda en la interpretación de los resultados de DRX mediante el software X'Pert HighScore Plus.

6. REFERENCIAS

- ALUJAS, A.; FERNÁNDEZ, R.; QUINTANA, R.; SCRIVENER, K. L. & MARTIRENA, F. 2015: Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. *Applied Clay Science* 108: 94–101.
- AMBROISE, J.; MARTIN-CALLE, S. & PÉRA, J. 1992: Pozzolanic behaviour of thermally activated kaolin. In: Proc. 4th Int. Conf. Fly Ash, Silica Fume, Slag and Naturals Pozzolans in Concrete. Vol. 1. ACI, Detroit, USA, p. 731–748.
- BICH, C.; AMBROISE, J. & PÉRA, J. 2009: Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. *Applied Clay Science* 44(3): 194–200.
- CASTILLO, R.; FERNÁNDEZ, R.; ANTONI, M.; SCRIVENER, K.; ALUJAS, A. & MARTIRENA, J. F. 2010: Activación de arcillas de bajo grado a altas temperaturas. *Revista Ingeniería de Construcción* 25(3): 329–352.
- CHAKCHOUK, A.; TRIFI, L.; SAMET, B. & BOUAZIZ, S. 2009: Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity. *Construction and Building Materials* 23(3): 1 365–1 373.
- CYR, M.; LAWRENCE, P. & RINGOT, E. 2005: Mineral admixtures in mortars. Quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration. *Cement and Concrete Research* 35(4): 719–730.
- DRITS, V. A. 2003: Structural and chemical heterogeneity of layer silicates and clay minerals. *Clay Minerals* 38(4): 403–432.
- FERNÁNDEZ, R.; MARTIRENA, F. & SCRIVENER, K. L. 2011: The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cement and Concrete Research* 41(1): 113–122.
- HABERT, G.; CHOUPAY, N.; ESCADEILLAS, G.; GUILLAUME, D. & MONTEL, J. M. 2009: Clay content of argillites: Influence on cement based mortars. *Applied Clay Science* 43(3): 322–330.
- HE, C.; MAKOVICKY, E. & OSBACK, B. 1994: Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin. *Applied Clay Science* 9(3): 165–187.
- HE, C.; OSBAECK, B. & MAKOVICKY, E. 1995: Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects. *Cement and Concrete Research* 25(8): 1 691–1 702.
- IGP. 2010: Arcillas caoliníticas cubanas. Estado Actual. La Habana, Cuba.

- KAKALI, G.; PERRAKI, T.; TSIVILIS, S. & BADOGIANNIS, E. 2001: Thermal treatment of kaolin: The effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Applied Clay Science* 20(1): 73–80.
- MARTIRENA, J.; FERNÁNDEZ, R.; ALUJAS, A.; CASTILLO, R. & SCRIVENER, K. 2011: Production of activated clays for low cost building materials in developing countries. In: 13th International Congress on the Chemistry of Cement. Madrid, España, p. 1–7.
- MEUNIER, A. 2005: *Clays*. 2nd edition. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 467 p.
- MURRAY, H. H. 2000: Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: A general overview. *Applied Clay Science* 17(5): 207–221.
- NJILA, T.; DÍAZ, R.; OROZCO, G. & ROJAS, L. A. 2010: Un acercamiento a las cortezas de meteorización no níquelíferas del noreste de Cuba. *Minería y Geología* 26(2): 14–34.
- PONS, J. & LEYVA, C. 1996: Empleo de las arcillas ferrocaoliníticas–gibbsíticas de la región de Moa en los talleres de fundición. *Minería y Geología* 13(3): 93–97.
- PONS, J.; PÉREZ, O.; RAMÍREZ, B. & RAMÍREZ, M. 1997: Caracterización de las arcillas refractarias de la zona de Cayo Guam y su empleo en la fundición. *Minería y Geología* 14(3): 19–23.
- SHVARZMAN, A.; KOVLER, K.; GRADER, G. S. & SHTER, G. E. 2003: The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. *Cement and Concrete Research* 33(3): 405–416.
- SOUZA, P. S. L. & DAL MOLIN, D. C. C. 2005: Viability of using calcined clays, from industrial by-products, as pozzolans of high reactivity. *Cement and Concrete Research* 35(10): 1 993–1 998.
- TIRONI, A.; TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N. & IRASSAR, E. F. 2012: Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. *Construction and Building Materials* 28(1): 276–281.
- TIRONI, A.; TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N. & IRASSAR, E. F. 2013: Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. *Cement and Concrete Composites* 37: 319–327.
- TIRONI, A.; TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N. & IRASSAR, E. F. 2014: Potential use of Argentine kaolinitic clays as pozzolanic material. *Applied Clay Science* 101: 468–476.
- TODOR, D. 1976: *Thermal Analysis of Minerals*. 1st edition. Abacus press, Tunbridge Wells, Kent, 255 p.
- YUSIHARNI, B. E. & GILKES, R. 2010: Do heated gibbsite, kaolinite and goethite rehydroxylate? In: 21 St Australian Clay Minerals Conference. Brisbane, Australia, p. 131–134.

Lisandra Poll-Legrá, lpoll@ismm.edu.cu
Ingeniera en Metalurgia y Materiales. Profesora Instructora.
Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, Holguín, Cuba.

Roger S. Almenares-Reyes, ralmenares@ismm.edu.cu
Máster en Ciencias. Profesor Asistente.
Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, Holguín, Cuba.

Yosbel Romero-Ramírez, yromeror@ismm.edu.cu
Ingeniero en Metalurgia y Materiales. Profesor Adiestrado.
Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa Holguín, Cuba

Adrián Alujas-Díaz, adrianad@uclv.edu.cu
Doctor en Ciencias Técnicas. Profesor Auxiliar.
Universidad Central “Marta Abreu” Las Villas, Cuba.

Carlos A. Leyva-Rodríguez, cleyva@ismm.edu.cu
Doctor en Ciencias Geológicas. Profesor Titular.
Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa
Moa, Holguín, Cuba.

José F. Martírena-Hernández, f.martirena@enet.cu
Doctor en Ciencias. Profesor Titular.
Universidad Central “Marta Abreu” Las Villas, Cuba.