

Características mineralógicas de los residuos rojos del yacimiento Dumañuecos para el desarrollo de materiales cementicios



Mineralogical characteristics of the red waste from the Dumañuecos deposit for the development of cementitious materials

<https://cu-id.com/2144/v16e16>

✉ Ángel Eduardo Espinosa Borges^{1*}, ✉ Roger Samuel Almenares Reyes², ✉ Carlos Alberto Leyva Rodríguez²,
✉ Luis Alberto Pérez García², ✉ David Secades Habrahan², ✉ Liodilio Reynerio Alarcón Pérez³

RESUMEN: El presente trabajo tiene como objetivo la caracterización mineralógica de los residuos arcillosos rojos del yacimiento Dumañuecos para establecer sus potencialidades en la sustitución del cemento Portland. Las muestras del yacimiento fueron caracterizadas química y mineralógicamente mediante técnicas de Difracción de Rayos X y Espectrometría de Absorción Atómica. Se calcularon los contenidos de caolín equivalente y se determinaron las pérdidas por ignición. Se realizaron análisis de actividad puzolánica mediante el método de solubilidad de aluminio y silicio y la correlación del contenido de caolín equivalente y la resistencia a la compresión. La composición química de los residuos arcillosos rojos del yacimiento Dumañuecos cumple con los criterios establecidos por la norma cubana TS 528: 2013 (NC TS 528:2013 2013), considerándose como adiciones minerales para el cemento de tipo N. Según la composición mineralógica se estableció que los residuos arcillosos rojos del Yacimiento Dumañuecos presentan un elevado contenido en minerales arcillosos del grupo de la caolinita representados por caolinita y nacrita; lo que refleja su gran potencial para ser usadas como puzolanas. Los residuos arcillosos rojos del yacimiento Dumañuecos según la metodología de Almenares Reyes son arcillas de tipo IV, sin embargo la variabilidad durante el proceso de activación está asociada a la presencia de óxidos de Fe y Al, lo que no tiene una incidencia negativa para su uso como puzolanas por lo que se consideran con buenas perspectivas para esta aplicación.

Palabras clave: materiales cementicios suplementarios, puzolanas, residuos arcillosos, arcillas.

ABSTRACT: The objective of this work is the mineralogical characterization of the red clay waste from the Dumañuecos deposit to establish its potential in replacing Portland cement. The deposit samples were characterized chemically and mineralogically using X-ray Diffraction and Atomic Absorption Spectrometry techniques. The equivalent kaolin contents were calculated and the ignition losses were determined. Pozzolanic activity analyzes were carried out using the aluminum and silicon solubility method and the correlation of the equivalent kaolin content and compressive strength. The chemical composition of the red clay waste from the Dumañuecos deposit meets the criteria established by the Cuban standard TS 528: 2013 (NC TS 528:2013 2013), being considered as mineral additions for type N cement. According to the mineralogical composition, it was established that the red clay residues of the Dumañuecos Deposit have a high content of clay minerals of the kaolinite group represented by kaolinite and nacrite; which reflects its great potential to be used as pozzolans. The red clay residues from the Dumañuecos deposit according to the Almenares Reyes methodology are type IV clays, however the variability during the activation process is associated with the presence of Fe and Al oxides, which does not have a negative impact on its use. as pozzolans, so they are considered to have good prospects for this application.

Keywords: supplementary cementitious materials, pozzolans, clay residues, clay.

Recibido: 02/09/2024

Aprobado en su forma original: 27/12/2024

¹Unidad de Desarrollo e Innovación (CEEPROT), Universidad de Las Tunas, Campus “Vladimir I. Lenin”, Ave. Camilo Cienfuegos, Cuba, Las Tunas, Cuba.

²Universidad de Moa, “Dr. Antonio Núñez Jiménez”, Avenida Calixto García Iñiguez #15 entre Av.7 de Diciembre y Calle Reynaldo Laffita Rueda, Rpto Caribe, Moa, Holguín, Cuba. ralmenares@ismm.edu.cu, cleyva@ismm.edu.cu, lapgarcia@ismm.edu.cu, dsecades@ismm.edu.cu.

³Empresa de Aceros Inoxidables ACINOX Las Tunas, Circunvalante Norte, Cuba. liodillo@gmail.com.

*Correo electrónico: angeleduardoespinosaborges@gmail.com

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

Contribución de los autores: Investigación: Ángel Eduardo Espinosa Borges, Roger Samuel Almenares Reyes, Carlos Alberto Leyva Rodríguez, Luis Alberto Pérez García, David Secades Habrahan y Liodilio Reynerio Alarcón Pérez.

Redacción-revisión y edición: Ángel Eduardo Espinosa Borges.

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

INTRODUCCIÓN

El uso de materiales cementantes suplementarios (MCS) ha crecido en las últimas décadas debido a la necesidad de incrementar la producción de aglomerantes y a la preocupación por el impacto ambiental de la producción de clínquer (Söyek Abay y Tanaçan 2023; Jhatial, Nováková y Gjerløw 2023; Abdelaziz et al. 2023). Pasar de cementos ricos en OPC a pobres en OPC es un camino irreversible que la industria del cemento está siguiendo y se compromete a seguir adelante (Flatt et al., 2023).

Ante la escasez de MCS clásicos (escorias y cenizas volantes), el material que puede aumentar radicalmente el nivel de sustitución del clínquer y, por tanto, conducir a importantes reducciones de las emisiones de CO₂ es la arcilla calcinada (Scrivener et al., 2023).

Las arcillas son únicas entre los sustitutos del cemento debido a su disponibilidad mundial (Söyek Abay y Tanaçan 2023) y aparecen frecuentemente como desechos de operaciones mineras (Ben Haha et al. 2023).

En los últimos años ha cobrado un gran interés el estudio de los residuos arcillosos para su uso como materiales cementicios suplementarios (Yanguatin et al., 2019; Papakosta et al., 2020; Maier et al., 2020; Arruda Junior, de Sales Braga y Santos Barata, 2023; Sgarlata et al. 2022), reduciendo la generación de residuos y conservando los materiales naturales (Alujas Diaz et al., 2022).

En Cuba la activación térmica de arcillas como materiales cementicios suplementarios ha revolucionado la industria de los materiales de la construcción, con un plan de gobierno estructurado para empezar producciones industriales (Fernández Pérez, 2019; Redacción Digital, 2019).

La provincia de Las Tunas ha sido líder en el empleo de arcillas calcinadas para satisfacer la elevada demanda de materiales existente en este territorio (Labrador Herrera 2018). Esto ha puesto de relieve la existencia en Dumañuecos de grandes volúmenes de arcillas caoliníticas acumuladas en escombreras con buenas perspectivas para el desarrollo de puzolanas (Espinosa Borges et al., 2019).

Con anterioridad se han estudiado los residuos de caolín del yacimiento Dumañuecos con buenas perspectivas para su empleo como puzolanas (Espinosa Borges et al., 2019), pero sus volúmenes son limitados, sin embargo durante la explotación se generaron residuos arcillosos rojos con mayores volúmenes concentrados en escombreras pero carecen de estudio, por lo que se hace necesario una evaluación de sus potencialidades como base para el desarrollo de materiales cementicios suplementarios

MATERIALES Y MÉTODOS

Características geoquímicas

La muestra se descompuso mediante la fusión con un fundente (bórax, metaborato de litio o mezcla de metaborato de litio con tetraborato de litio 1:1). El fundido se lixivió con ácido clorhídrico al 15 % y gotas de peróxido de hidrógeno al 30 % y se llevó a un volumen final de 250 mL. La medición se realizó en un Espectrómetro Absorción Atómica empleando soluciones de calibración con simulación de las matrices y una correcta dilución de la muestra.

Características mineralógicas

Las mediciones se realizaron mediante Difracción de Rayos X (DRX) con un Difractómetro X'Pert³ Powder de Panalytical utilizando radiación CuK α y rejilla de divergencia de 0,5 °. Las muestras se analizaron entre 5 y 80 ° (2 θ), con paso angular desde 0,008 °, tiempo por paso de 30 segundos, y sin filtro de níquel Ni. Los difractogramas se procesaron con el software X Pert HighScore Plus (2011). Se aplicó la rutina de refinamiento por Rietveld para desarrollar el análisis semicuantitativo de las fases presentes en las muestras.

Metodología de evaluación preliminar de materiales arcillosos

Procedimiento modificado que se presenta en la Figura 1 el cual permite un aprovechamiento de todo el potencial del material para otras aplicaciones.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Características geoquímicas

El análisis de los resultados geoquímicos permitió establecer que en los residuos arcillosos rojos del yacimiento Dumañuecos predomina la SiO₂ en su composición (Tabla 3), esto está estrechamente relacionado con la composición primaria de las rocas madres (Escobar Loret de Mola, 2018; Espinosa-Borges et al., 2022) a partir de las que se formaron estas arcillas. El contenido de Al₂O₃ es alto, explicado por la abundancia de fases arcillosas y la presencia de micas. Sobresale la presencia de elevadas concentraciones de Fe₂O₃, esto puede generar problemas de pigmentación a los productos generados con estas arcillas por las propiedades cromóforas del Fe₂O₃.

Según los criterios límites establecidos estas arcillas cumplen con la relación Al₂O₃/SiO₂ con un 0,3 % y con bajos contenidos en CaO por debajo de 3 %. Los contenidos de Al₂O₃ quedan por debajo del límite establecido. Por los contenidos ₂ los residuos

arcillosos rojos de Dumañuecos (DM) se pueden considerar como aditivos minerales de tipo N o F con más de un 70%.

Según las concentraciones de $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en función del diagrama triangular (Figura 1) para la clasificación química de los *materiales cementicios suplementarios* se constató que los residuos arcillosos rojos de Dumañuecos presentan una composición semejante a las puzolanas naturales, lo que está en consonancia con la norma cubana TS 528: 2013 donde los aditivos minerales tipo N corresponden a puzolanas naturales.

Características mineralógicas

Mediante los análisis de DRX se determinaron las fases minerales presentes en los residuos arcillosos rojos del yacimiento Dumañuecos. Sobresale la presencia de fases minerales del grupo caolinita, con reflejos fuertes entre los 7,11 y 7,19 angstroms, se determinaron picos específicos para caolinita a los 4,13 y 3,58 angstroms y 4,36 y 4,13 para la nacrita (Figura 3).

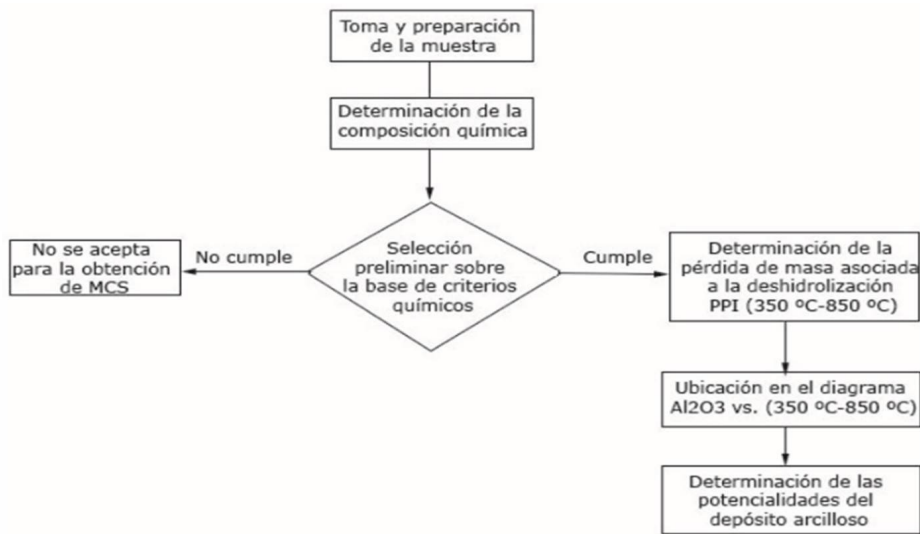


Figura 1. Procedimiento para la evaluación preliminar de las potencialidades de los depósitos arcillosos como fuente de MCS. Fuente: (Almenares Reyes RS *et al.*, 2021)

Tabla 1. Composición química de los residuos arcillosos rojos del yacimiento Dumañuecos

CÓDIGO	Fe_2O_3	MgO	CaO	Al_2O_3	SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$
DM	15,26	1,52	1,0	15,29	49,93	0,3	80,48
Almenares Reyes,2017	-	-	<3,0	>18,0	-	>0,3	-
NC TS528	-	-	-	-	-	-	70

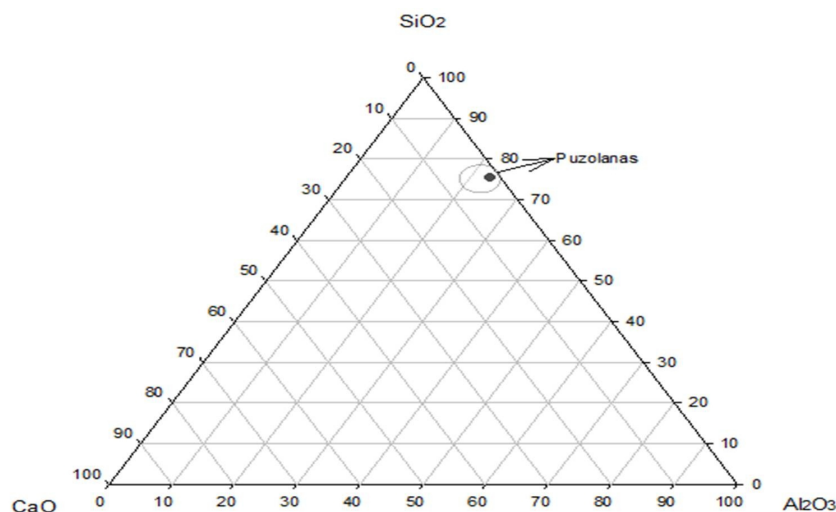


Figura 1. Clasificación química de los residuos arcillosos rojos del yacimiento Dumañuecos en el sistema ternario $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

El análisis semicuantitativo arrojó que estos residuos están constituidos por más de un 60 % de minerales del grupo de la caolinita, lo cual está en correspondencia con los valores de caolín equivalente determinado mediante pérdidas por ignición. También se detecta cuarzo, en contenidos que están en correspondencia con la génesis del depósito. En menor medida se registró la presencia de moscovita, que también se detectan en este tipo de ambiente de formación.

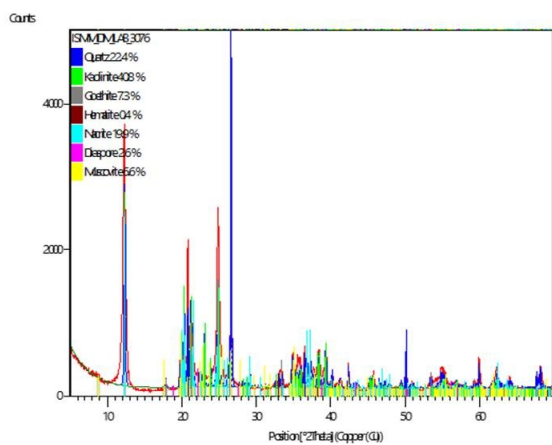
Los óxidos de fierros se encuentran en más de un 7% representados principalmente por goethita que se forma por la oxidación de los minerales de hierro como producto de la meteorización típica en lateritas y en filones como sombreros de hierro y en menor medida hematita de meteorización de rocas con hierro, la presencia de estos es la responsable de la coloración rojiza de este material (Velde 1995). Además, se reportó la presencia de diásporo que es un mineral típico en las alteraciones hidrotermales de tipo ácida subsaturado en sílice (Velde 1995).

Los minerales identificados se agrupan por clases, teniendo en cuenta su efecto potencial en el rendimiento final de las arcillas calcinadas como MCS, se identificó el predominio de minerales arcillosos del grupo de la caolinita en más de un 60 % los que presentan un gran potencial para el desarrollo de puzolanas. Seguidamente aparecen otros silicatos relacionados a los minerales formadores de rocas representados principalmente por el cuarzo minerales formadores de rocas que son estables y que no intervienen primariamente en la reacción puzolánica. Por último, sobresalen los óxidos de Fe y Al en este caso que son térmicamente inestables y han sido los responsables de la coloración rojiza de estas arcillas.

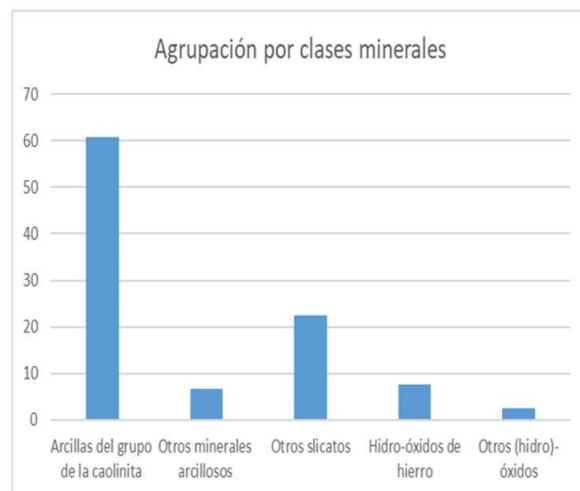
Potencialidades de los depósitos arcillosos como fuente de MCS

Según la clasificación para la evaluación de las potencialidades de los depósitos arcillosos como fuente de materiales cementicios suplementarios desarrollada por Almenares y colaboradores (Almenares-Reyes 2017; Almenares Reyes RS et al. 2021) las arcillas se ubican en el grupo IV de la clasificación, se pronostica que deben presentar un contenido de caolín equivalente variable y es característico la presencia de contenidos apreciables de minerales no arcillosos que se descomponen en el mismo intervalo de temperatura que los minerales del grupo de la caolinita. Esto está en consonancia con los resultados mineralógicos donde se identificó la presencia de óxidos de hierro (goethita y hematita) y aluminio (diásporo); además de mica moscovita que también es un mineral térmicamente activo. Por la alta variabilidad que presentan este tipo de arcillas se recomienda su evaluación de forma independiente (Figura 4).

Siguiendo esta recomendación se sigue la metodología propuesta por los mismos autores que desarrollaron el procedimiento (Almenares-Reyes 2017; Almenares Reyes RS et al. 2021), utilizando el método gráfico. Se extrapola la ubicación de la muestra en el diagrama a partir de una línea paralela al eje de las ordenadas hasta la línea A y la nueva posición en el gráfico ubica la muestra en los límites de la zona II. Sobre la base de estos resultados los residuos rojos arcillosos del yacimiento Dumañuecos pueden considerarse con potencialidades para ser empleado como fuente de SCM. Aunque, se considera necesario realizar una valoración adicional, sobre la base del comportamiento de la reactividad y las prestaciones físico-mecánicas en sistemas mezclados.



A



B

Figura 3. A-Difractograma de los residuos arcillosos rojos del yacimiento Dumañuecos (DM). B-Clasificación por clases teniendo en cuenta su efecto potencial en el rendimiento final como MCS

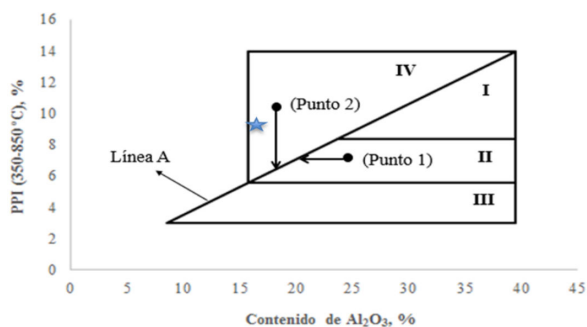


Figura 4. Potencialidades

CONCLUSIONES

1. La composición química de los residuos arcillosos rojos del yacimiento Dumañuecos cumple con los requisitos químicos de la norma cubana TS 528: 2013 (NC TS 528:2013, 2013) por lo que se pueden considerar como aditivos minerales de tipo N o F.
2. Los residuos arcillosos rojos del yacimiento Dumañuecos están constituidos mineralógicamente por un 60,7 % por minerales arcillosos del grupo de la caolinita representados por caolinita y nacrita; lo que les confiere un alto potencial para ser usadas como puzolanas.
3. Los residuos arcillosos rojos del yacimiento Dumañuecos según la metodología de Almenares Reyes se clasifican como arcillas de tipo IV, por lo que pueden presentar variabilidad durante el proceso de activación asociada a la presencia de óxidos de Fe y Al, lo que no tiene una incidencia negativa en su reactividad puzolánicas por lo que se consideran con buenas perspectivas para ser empleado como fuente de materiales cementicios suplementarios.

BIBLIOGRAFÍA

- Abdelaziz, G.E., Shoukry, H, Selim, A.A. & Saif, M.S. 2023. Recent Progress in Limestone-Calcined Clay Cement (LC3): A Review. *Materials Science Forum*, vol. 1089:165-174, DOI 10.4028/p-74p7so.
- Almenares Reyes, R.S. 2017. Potencialidades de arcillas caolínicas cubanas para la obtención de materiales cementicios suplementarios. Santa Clara, Cuba: Universidad Central "Marta Abreu de las Villas".
- Almenares Reyes RS, Martirena Hernández, J.F., Leyva Rodríguez, C.A., Betancourt Rodríguez, S. & Arcial Carratalá, F. 2021. Identificación y evaluación de arcillas caolínicas para la producción de cemento ternario LC3 y adiciones minerales activas LC2. *Anales de la Academia de Ciencias de Cuba*, vol. 11 (No. 3):1-9.
- Alujas Diaz, A., Almenares Reyes, R.S., Hanein, T., Irassar, E.F., Juenger, M., Kanavaris, F., Maier, M., Marsh, A.T.M., Sui, T., Thienel, K.-C., Valentini, L., Wang, B., Zunino, F. & Snellings, R. 2022. Properties and occurrence of clay resources for use as supplementary cementitious materials : a paper of RILEM TC 282-CCL. *Materials and Structures*, vol. 2. ISSN 1871-6873. DOI 10.1617/s11527-022-01972-2. Disponible en: <<https://doi.org/10.1617/s11527-022-01972-2>>, [Consultado: marzo 20, 2024].
- Arruda Junior, E.S., de Sales Braga, N.T. & Santos Barata, M. 2023. Life cycle assessment to produce LC3 cements with kaolinitic waste from the Amazon region, Brazil. *Case Studies in Construction Materials*: 0-15, DOI 10.1016/j.cscm.2022.e01729.
- Ben Haha, M., Termkhajornkit, P., Ouzia, A., Upalapati, S. & Huet, B., 2023. Cement and Concrete Research Low clinker systems - Towards a rational use of SCMs for optimal performance. *Cement and Concrete Research*, vol. 174 (No. March):107312. ISSN: 0008-8846. DOI 10.1016/j.cemconres.2023.107312. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107312>>, [Consultado: marzo 20, 2024].
- Escobar Loret de Mola, E. 2018. "Características comunes de la mineralización aurífera en las provincias de Ciego de Ávila, Camaguey y Las Tunas". *Revista Cubana de Geociencias*, No. 2310-0060: 3-28.
- Espinosa Borges, A.E., Pérez García, L.A., Leyva Rodríguez, C.A., Cruz Ramírez, Y., Cobas Torres, R.Y., Torres la Rosa, M. & Aguirre Guillot, G. 2022. "Análisis petrográfico y minerográfico de las rocas del yacimiento de arcillas caolínicas Dumañuecos". *Minería y Geología*, vol. 38 (No. 1993 8012): 53-69.
- Espinosa Borges, A.E., Pérez García, L.A., Leyva Rodríguez, C.A., Almenares Reyes, R.S. & Alujas Díaz, A. 2019. Evaluación de las arcillas caolínicas de las escombreras del yacimiento Dumañuecos para la producción de cemento de bajo carbono. S.l.: Universidad de Moa Dr. "Antonio Núñez Jiménez."
- Fernández Pérez, J. 2019. Producción de cemento LC3 en Cuba : El camino de la autarquía. *Cubadebate*. 24 mayo 2019. pp. 6.
- Flatt, R.J., Roussel, N., Bessaies Bey, H., Caneda Martínez, L., Palacios, M. & Zunino, F., 2023. Cement and Concrete Research From physics to chemistry of fresh blended cements. *Cement and Concrete Research* [en línea], vol. 172, no. May, pp. 107243. ISSN: 0008-8846, DOI 10.1016/j.cemconres.2023.107243. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107243>>, [Consultado: marzo 20, 2024].

- Jhatal, A.A., Nováková, I. & Gjerlow, E. 2023. A Review on Emerging Cementitious Materials, Reactivity Evaluation and Treatment Methods. *Buildings*, vol. 13, DOI <https://doi.org/10.3390/buildings13020526>.
- Labrador Herrera, L.M. 2018. Utilizan en Las Tunas cemento de bajo carbono. *Granma*. 14 marzo 2018. pp. 3.
- Maier, M., Forster, B., Beuntner, N. & Thienel, K.C. 2020. Potential of a calcined recycling kaolin from silica sand processing as supplementary cementitious material. En: S. Bishnoi (ed.), *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Singapore: Springer, 75-83p.
- Oficina Nacional de Normalización. 2013. NC TS 528. Cemento hidráulico - Puzolanas-Especificaciones. La Habana, Cuba.
- Papakosta, A., Kanavaris, F., Pantelidou, H. & Burr Hersey, T. 2020. Re-purposed Excavated Arisings Loop Transformation of London Clay into construction resources : Supplementary cementitious material and lightweight aggregate REAL Stage 1a : London Clay material characterisation. S.l.
- Redacción Digital, 2019. Cuba abrirá primera fábrica de cemento lc3 del mundo. *Granma* [en línea]. 24 mayo 2019. pp. 4. Disponible en: <http://www.granma.cu/cuba/2019-05-24/cuba-abrirá-primera-fabrica-de-ce-mento-lc3-del-mundo-24-05-2019-10-05-58>], [Consultado: mayo 27, 2019].
- Scrivener, K., Ben Haha, M., Juilland, P. & Levy, C. 2023. Research needs for cementitious building materials with focus on Europe. *RILEM Technical Letters* [en línea], vol. 7: 220-252. Disponible en: <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2022.165>], [Consultado: abril 5, 2024].
- Sgarlata, C., Formia, A., Siligardi, C., Ferrari, F. & Leonelli, C. 2022. Mine clay washing residues as a source for alkali-activated binders. *Materials*, vol. 15 (No.1): 1-14, ISSN: 19961944, DOI [10.3390/ma15010083](https://doi.org/10.3390/ma15010083).
- Söyek Abay, B. & Tanaçan, L. 2023. 2nd International Conference on Innovative Academic A review on Limestone Calcined Clay Cement (LC 3) as an alternative ecological binder. S.l.: s.n.
- Velde, B. 1995. *Origin and mineralogy of clays. Clays and the environment*. S.l.: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. ISBN 978-3-642-08195-8.
- Yanguatin, H., Ramírez, J.H., Tironi, A. & Tobón, J.I. 2019. Effect of thermal treatment on pozzolanic activity of excavated waste clays. *Construction and Building Materials* [en línea], Vol. 211: 814-823, ISSN: 0950-0618. DOI [10.1016/j.conbuildmat.2019.03.300](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.300). Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.300>], [Consultado: abril 5, 2024].