

# Valoración química, física y calorimétrica de un material puzolánico obtenido mediante aluminotermia asistida por arco eléctrico utilizando escoria de cubilote

## Chemical, phasic and calorimetric evaluation of a pozzolanic material obtained by electric arc-assisted aluminothermy using cupola slag

Leidys Laura Pérez-González<sup>1\*</sup>, Rafael Quintana-Puchol<sup>1</sup>, Adrián Alujas-Díaz<sup>1</sup>, Daniellys Alejo-Sánchez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Central Marta Abreu de Las Villas, Cuba.

\*Autor para la correspondencia: [leidyslaurap@uclv.edu.cu](mailto:leidyslaurap@uclv.edu.cu)

### Resumen

La valoración química, física y calorimétrica de un material puzolánico obtenido mediante aluminotermia asistida por arco eléctrico, utilizando escoria de cubilote para brindar criterios sobre su carácter puzolánico fue el propósito de este estudio. La caracterización química de la escoria de cubilote y del material puzolánico sintetizado se realizó por métodos analíticos como gravimetría por volatilización, volumetría por formación de complejos, espectrofotometría UV-VIS, espectrometría absorción atómica y la caracterización física mediante análisis semicuantitativo empleando difracción de rayos X. El carácter puzolánico de la escoria de cubilote y el material puzolánico sintetizado se determinó por ensayos de solubilidad alcalina y calorimetría isotérmica en sistemas de pastas Ca(OH)<sub>2</sub>-Puzolana y cemento Portland-Puzolana. La escoria de cubilote no contiene más del 70 % de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como indica la NC TS 528:2007 para su uso como puzolana, y presenta un 60 % de amorfismo; mientras el material puzolánico sintetizado cumple con lo establecido en la norma y registra un 30 % de amorfismo. Los mayores valores de los contenidos de Si y Al soluble en la escoria de cubilote, con respecto al material puzolánico sintetizado y a la zeolita estudiada, están asociados a que predomina una distribución no periódica de estos elementos químicos en los dominios amorfos. La mayor reactividad puzolánica del material puzolánico sintetizado, con respecto a la

escoria de cubilote, se atribuye a la combinación del carácter amorfo con el incremento de las fases reactivas producto de las modificaciones químicas y físicas mediante aluminotermia en horno de arco eléctrico.

**Palabras clave:** escoria de cubilote; aluminotermia; material pozzolánico sintetizado; carácter pozzolánico.

### **Abstract**

The purpose of this study was to evaluate the chemical, phasic and calorimetric evaluation of a pozzolanic material obtained by electric arc-assisted aluminothermy using cupola slag to provide criteria on its pozzolanic nature. Chemical characterization of cupola slag and synthesized pozzolanic material (MPS) was performed by using analytical methods such as volatilization gravimetry, complex formation volumetry, UV-VIS spectrophotometry, atomic absorption spectrometry, and phase characterization using semi quantitative analysis by XRD. The pozzolanic character of cupola slag and MPS was evaluated by means of alkaline solubility tests and isothermal calorimetry in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Puzolana and Portland Cement (CP)-Pozzolan paste systems. Cupola slag does not contain more than 70% of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  as indicated in NC TS 528: 2007 for its use as pozzolan and has 60 % amorphism, while the MPS complies with the provisions of the standard and presents a 30 % amorphism. The highest values of the Si and Al contents in the cupola slag respect to MPS and the zeolite studied are associated with the predominance of a non-periodic distribution of these chemical elements in the amorphous domains. Higher pozzolanic reactivity of the MPS respect to cupola slag obtained by isothermal  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Pozolana and CP-Pozzolan calorimetry is attributed to a combination of amorphous character with the increasing of reactive phases result from chemical and phase modifications by using aluminothermy in an electric arc furnace.

**Keywords:** cupola slag; aluminothermy; synthesized pozzolanic material; pozzolanic character.

---

## **1. INTRODUCCIÓN**

La búsqueda de nuevas fuentes de materiales mediante la recuperación de los residuales sólidos industriales que puedan ser modificados para convertirse en materiales cementicios suplementarios (MCS) es una estrategia a tener en cuenta con el objetivo de sustituir materias primas, disminuir su impacto medioambiental y garantizar un futuro de producciones cada vez más económicas y limpias.

Los MCS se definen como materiales que contribuyen a las propiedades físico-químicas del hormigón endurecido y se clasifican en aglomerantes hidráulicos y materiales puzolánicos; estos últimos se pueden clasificar, además, en naturales y artificiales como resultado de la actividad industrial. Los aglomerantes hidráulicos se caracterizan por reaccionar directamente con agua formando productos de hidratación que aportan propiedades cementantes. Las puzolanas son materiales silíceos o aluminosilíceos que, por sí mismos, poseen poca o ninguna actividad hidráulica, pero que, finamente molidos y en presencia de agua (Crespo *et al.* 2019), reaccionan químicamente con el hidróxido de calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$  o CH) a temperatura ambiente para formar compuestos con propiedades cementantes (NC TS 528:2007). Las adiciones puzolánicas se utilizan como material cementicio suplementario, siempre que la puzolana sea reactiva. Las características que, actuando de manera combinada, determinan de forma directa la capacidad de reacción puzolánica de un material dado son la presencia de sílice y alúmina (criterio de composición química) y el contenido de fases con un alto grado de desorden estructural (criterio estructural), de forma tal que presenten una elevada superficie específica (criterio morfológico) (Alujas 2010; Arvaniti *et al.* 2014).

En la actualidad, la mayor parte del volumen de los MCS empleados lo constituyen subproductos o residuos del sector industrial, como las cenizas volantes de la quema del carbón en las plantas de generación eléctrica, las escorias de altos hornos de la industria siderúrgica y el humo de sílice de la producción de silicio y ferrosilicio (Vizcaíno 2014; Pastor 2015).

En Cuba, la necesidad de nuevos MSC surge de la escasez relativa de los materiales cementicios suplementarios clásicos (cenizas volantes, escorias de alto horno) o de su localización (puzolanas naturales en regiones muy alejadas de las fábricas de elaboración) que ocasiona un elevado costo en la transportación.

Una vía poco explotada para la obtención de puzolanas la constituye la síntesis autopropagada a alta temperatura (SHS, por sus siglas en inglés), dentro de las cuales se encuentra la aluminotermia. Este proceso fisicoquímico está basado en la posibilidad de reducción de óxidos metálicos (comburente) por metales altamente afines por el oxígeno (combustible), como el aluminio, mezcla que puede generar reacciones altamente exotérmicas ( $>3\ 000\ ^\circ\text{C}$ ) capaces de propagarse a través de la mezcla inicial a cerca de 150 m/s, transformándola en los compuestos deseados, con un mínimo de energía (Duart, Sanz y Verdeja 2004).

En caso de que la termita clásica del sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$  más los componentes químicos incorporados a la misma para la síntesis de la puzolana no cubra la demanda de energía (726,4 kWh por kilogramo de mezcla reactiva) es necesario buscar para la fusión-reacción una fuente de energía externa, como puede ser la proveniente del arco eléctrico (Pérez *et al.* 2019).

El subproducto industrial de mayor volumen generado durante la producción de hierro gris en hornos de cubilote es la denominada escoria de cubilote, las cuales tienen como destino habitual los vertederos de las fundiciones generadoras, ocupando superficie de terreno libre. Esto conlleva a que, con el transcurso del tiempo, el problema se agrave debido al espacio limitado de las fundiciones y el impacto negativo de su exposición prolongada al medio ambiente (Hernández, Durán y Bustos 2014). No solo es un residual sólido contaminante, si no que en ella se ha invertido una energía equivalente al 25 % de toda la energía utilizada en el proceso de obtención de hierro fundido.

La escoria de cubilote no cumple con los requisitos según la norma ASTM C618-03 para ser considerada como puzolana, sin embargo, sus potencialidades en cuanto a disponibilidad y composición química pueden ser aprovechadas con el objetivo de transformarla, mediante un proceso aluminotérmico, en un material con propiedades puzolánicas que pueda ser empleado como MCS. Este incentivo científico contribuiría, en cierta medida, a mitigar la contaminación ambiental.

Sobre la base de lo planteado, el propósito de este trabajo fue realizar, a partir de los resultados químicos, físicos y de calorimetría isotérmica, una valoración del carácter puzolánico del material obtenido mediante aluminotermia asistida por arco eléctrico, utilizando escoria de cubilote.

## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.1. Materias primas**

En este trabajo las materias primas estratégicas empleadas fueron residuos sólidos de procesos industriales, con poco atractivo histórico de reciclaje industrial, como las virutas de aluminio de las operaciones de maquinado de la empresa Antenas de Villa Clara, la cascarilla de laminación de la planta siderúrgica ACINOX Las Tunas, la escoria siderúrgica procedente de la fundición de hierro gris en horno de cubilote de la Unidad Empresarial de Base Fábrica 9 de Abril de Sagua la Grande, Villa Clara y minerales de bajo costo como caliza, procedente del yacimiento El Purio en Villa Clara y arena de sílice del yacimiento de Arimao en Pinar de Río.

## 2.2. Obtención de la mezcla reactiva

La formulación de la mezcla aluminotérmica y la determinación del contenido de cada constituyente en la mezcla reactiva para obtener el material puzolánico a partir de la modificación de la composición química, física y estructural de una escoria de cubilote siguió la estrategia de formulación planteada en Pérez y demás autores (2019) y quedó compuesta por un 27,19 % de escoria de cubilote; 40,15 % de arena de sílice; 22,54 % de cascarilla de laminación; 7,00 % de virutas de aluminio y 3,13 % de caliza.

## 2.3. Obtención del material puzolánico

En la Figura 1 se resume en un diagrama de flujo el procesamiento aluminotérmico para la obtención del material puzolánico (Pérez *et al.* 2019).

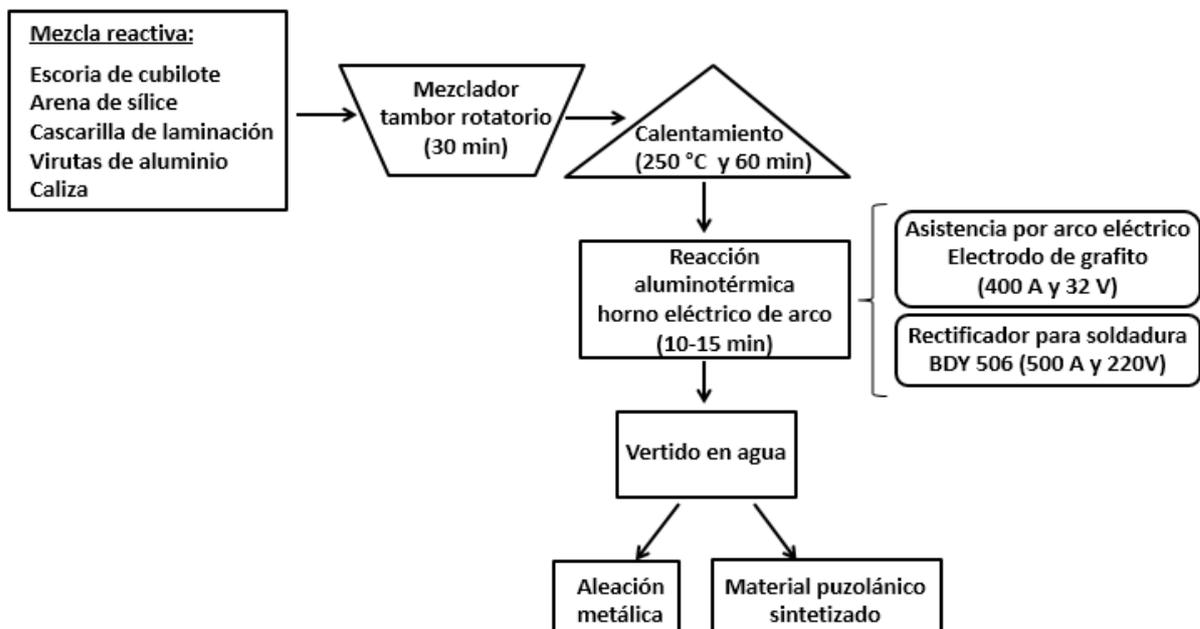


Figura 1. Diagrama de flujo para la obtención de un material puzolánico y una aleación metálica mediante aluminotermia en horno de arco eléctrico.

## 2.4. Técnicas de caracterización

Las herramientas analíticas están enfocadas en obtener información sobre la composición química y física. La conjugación de los datos que brindan estas técnicas analíticas clásicas e instrumentales permite obtener toda la información para diseñar la mezcla reactiva (a partir de caracterizar la escoria de cubilote), valorar el rendimiento de la reacción aluminotérmica y caracterizar el material puzolánico sintetizado (MPS).

### 2.4.1. Determinación de la composición química

Para la caracterización química de la escoria de cubilote se utilizaron los siguientes métodos:

- Gravimétrico por volatilización según el procedimiento descrito en la Norma Cubana ISO 439:2014 para la determinación de SiO<sub>2</sub> en aceros y hierros fundidos (2014).
- Volumétrico para la determinación de CaO y MgO según normas de empresas mecánicas que aplica el laboratorio de la Unidad Empresarial de Base Fábrica 9 de Abril de Sagua la Grande, Villa Clara para el análisis de este tipo de escoria.
- Espectrofotométrico UV-VIS para la determinación de FeO (Castro *et al.* 2013).

La determinación del contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MnO en la escoria de cubilote y la composición química del material puzolánico sintetizado se realizó en la Unidad de Proyectos de Laboratorio en el Centro de Investigación del Níquel en la provincia de Holguín, empleando la técnica de espectrofotometría de absorción atómica (EAA) Modelo SOLAR 929, UNYCAM con atomización de llama de doble canal, equipado con un microprocesador que permite el análisis elemental de Al, Ag, As, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Sn, Si, Ti, Tl, V y Zn en muestras líquidas a niveles de concentración de mg/L.

### 2.4.2. Determinación de la composición física

La determinación de la composición física de la escoria de cubilote y del material puzolánico se realizó por difracción de rayos X (DRX), empleando un difractómetro Panalytical Xpert Pro MPD, con radiación CuK $\alpha$  y una rejilla de divergencia de 0,5°. Las muestras se escanearon entre los 4° y los 70° (2 $\theta$ ), a un paso angular de 0,017° y un tiempo por paso de 80 s.

### 2.4.3. Determinación de la basicidad molar

Para el cálculo del índice de basicidad molar (IB<sub>m</sub>) se utilizó una variante mejorada de la propuesta de Tuliani, Boniszewski y Faton (1969) expresada en la ecuación 1.

$$IB_m = \frac{0,018 CaO + 0,025 MgO + 0,016 Na_2O + 0,011 K_2O + 0,013 CaF_2 + \frac{1}{2}(0,014)(MnO + FeO)}{0,017 SiO_2 + \frac{1}{2}(0,01)(Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2)} \quad (1)$$

Donde: CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaF<sub>2</sub>, MnO, FeO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> representan las concentraciones máscas expresadas en porcentajes de estos compuestos.

En esta fórmula, cuando el índice de basicidad molar (IBm) toma el valor de IBm <1, se considera la escoria ácida; cuando IBm >1 la escoria es básica y para el valor de IBm = 1 la escoria es neutra.

Desde el punto estructuro-químico, la ecuación (1) expresa mejor la cantidad de O<sup>2-</sup> referidos a la relación Si:O en la estructura iónica silícica (Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)<sup>z-</sup>. En el denominador de la ecuación 1, el numeral ½ enuncia el carácter anfótero de los óxidos encerrado entre paréntesis, factor que se expresa también estructuralmente, en el caso del Al<sup>3+</sup>, la disposición dual del ion Al<sup>3+</sup> de manifestarse con distintos números de coordinación (NC) IV y VI en estructuras aluminosilicáticas.

Sin embargo, el carácter ácido del medio (la matriz de la puzolana) favorece, cuando hay alta presencia de alúmina, incrementar la formación estructural (AlO<sub>4</sub>)<sup>5-</sup> en determinadas zonas de las estructuras de las fases aluminosilicáticas, por lo que se considera que una escoria con basicidad alta (IBm>1) es aquella que exhibe una alta disponibilidad de iones O<sup>2-</sup> y también un incremento de puntos de rompimiento ([AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>) de la red aluminosilicática tridimensional; esto último está muy relacionado con la fluidez de la escoria (Puchol 2014) y muy probable con el incremento zonal de la actividad puzolánica de determinadas fases de los MCS.

## **2.5. Evaluación de la reactividad puzolánica**

El método de calorimetría isotérmica en pastas de CP-Puzolana y en pastas Ca(OH)<sub>2</sub>-Puzolana se aplicó para evaluar la reactividad puzolánica del MPS y la técnica de solubilidad alcalina para determinar la cantidad de Si y Al del MPS solubles en una disolución de hidróxido de sodio (NaOH).

### **2.5.1. Calorimetría isotérmica**

Las pastas Ca(OH)<sub>2</sub>-Puzolana se prepararon en una proporción porcentual 70:30, respectivamente, con una relación máscas agua/sólido de 6:5 para asegurar en cada sistema un exceso de agua para la reacción de hidratación y obtener una mejor laborabilidad de las pastas.

Alrededor de 110 g de pasta se mezclaron a 1 600 rpm durante dos minutos empleando un agitador eléctrico con una hélice de cuatro paletas y 15 g de cada mezcla se colocaron en frascos de vidrio, los cuales se cerraron y a continuación se colocaron en el calorímetro. Se ajustaron los niveles de sulfato y álcalis para reproducir el ambiente de la reacción de hidratación de

la mezcla, la solución de poros del cemento y asegurar la formación de los productos de reacción (Tabla 1).

Se empleó un calorímetro TAM AIR 3238 de la firma Thermometric. El agua destilada se utilizó como referencia para cada una de las muestras y lecturas cada 60 s durante seis días se tomaron usando un ordenador conectado al equipo. Las curvas de flujo de calor registradas se normalizaron a la masa de puzolana e integraron para convertirlas en curvas de calor total liberado en el tiempo. Para 110 g de pasta:

Tabla 1. Mezcla experimental, ensayo Protocolo R<sup>3</sup> para ajuste de sulfatos y álcalis

Sólido	Líquido (Disolución en 60 g de H <sub>2</sub> O)
Ca(OH) <sub>2</sub> 37,5 g	KOH 0,3156 g Relación KOH/Puzolana=0,03
Puzolana 12,5 g	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,4731 g Relación K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Puzolana=0,12

Las pastas empleadas para los ensayos CP-Puzolana se prepararon con una relación másica agua/sólido de 2,1/5 para mantener una adecuada reología y evitar el uso de plastificantes. Se empleó el 30 % de sustitución del CP por la escoria de cubilote y el MPS. El agua destilada se usó como referencia para cada una de las muestras y lecturas cada 60 s durante 72 h se tomaron usando un ordenador conectado al equipo.

Para este sistema CP-Puzolana se utilizó con el mismo porcentaje de sustitución un cuarzo de alta cristalinidad y para ambos sistemas de pastas una referencia de un mineral zeolítico proveniente del yacimiento San Andrés. La composición química del mineral zeolítico y del cemento P-35 utilizados (Tabla 2) se reportó por Hervé y Garrido (2012) y por Ribalta, Pérez y Díaz (2018), respectivamente.

Tabla 2. Composición química del cemento P-35 y del mineral zeolítico

Componentes %-m	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	CaO libre	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	PPI
P-35	19,29	4,84	4,80	61,56	1,29	3,25	1,27	0,32	0,62	3,01
Mineral zeolítico	69,50	10,48	1,48	2,59	0,82	...	...	1,61	1,34	10,94

### 2.5.2. Solubilidad alcalina

Se mezclaron 50 mL de una disolución de NaOH a un pH=13 con 0,1 g de la escoria de cubilote y el MPS, y se sometió la disolución a un baño de agua a temperatura (50 °C) y agitación (30 rpm) constantes durante 24 horas.

Posteriormente se tomaron 25 mL de la mezcla y se añadió 2,5 mL de HCl concentrado para disminuir el pH por debajo de 1 y se prosiguió a centrifugar la disolución a 1 500 rpm durante 20 min para separar el sólido remanente en una centrífuga marca Centrifuge 5430, con un rotor de ángulo fijo, hermético a los aerosoles, con un ángulo de 45°, diámetro máximo 11 mm y tapa de aluminio.

La disolución se recogió para determinar la cantidad de Si y Al soluble, utilizando la EAA. Se usó también como referencia el mineral zeolítico proveniente del yacimiento San Andrés, cuya composición química se refleja en la Tabla 2.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Caracterización de la escoria de cubilote

La Tabla 3 muestra los resultados de la determinación de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, CaO, MgO y MnO de la escoria de cubilote. Se reportan la media de los valores obtenidos y la desviación estándar (DE). El resultado adquirido para el índice de basicidad molar indica que la escoria de cubilote es ácida con IBm < 1, con un valor de 0,82; valor posiblemente condicionado por el bajo carácter puzolánico de la escoria de cubilote, debido a la posible existencia preferente de Al con NC (VI) en la estructura aluminosilicática.

Tabla 3. Composición química de la escoria de cubilote (Pérez *et al.* 2019)

Componentes	%-m ± DE	Componentes	%-m ± DE
SiO <sub>2</sub>	39,98 ± 1,40	MgO	12,56 ± 0,39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,80 ± 0,43	MnO	3,56 ± 0,45
FeO	11,47 ± 0,05	Otros	8,56 ± 0,5
CaO	11,07 ± 0,54	Total	100 ± 0,11

La Figura 2 muestra el espectro de DRX de la escoria de cubilote, del cual el análisis de las líneas de difracción revela lo siguiente: fase cristalina predominante Gelenita (Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>); picos correspondientes a la fase Labradorita: un silicato de aluminio, calcio y sodio, de fórmula química (Ca<sub>0,64</sub>Na<sub>0,31</sub>)(Al<sub>1,775</sub>Si<sub>2,275</sub>)O<sub>8</sub>; una relación elevada del contenido de CaO con respecto al MnO debido a la presencia de Wollastonita; un silicato de calcio y manganeso con fórmula química Ca<sub>0,968</sub>Mn<sub>0,032</sub>SiO<sub>3</sub>; la presencia de cuarzo (SiO<sub>2</sub>) en menor concentración; la presencia de amorfismo que constituye aproximadamente un 60 % según el programa de DRX con el patrón de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) como punto de referencia; la presencia de ruido en el difractograma, que limita la identificación de fases con reflexiones menores.

Las fases identificadas están en correspondencia con la composición química determinada en la escoria de cubilote.

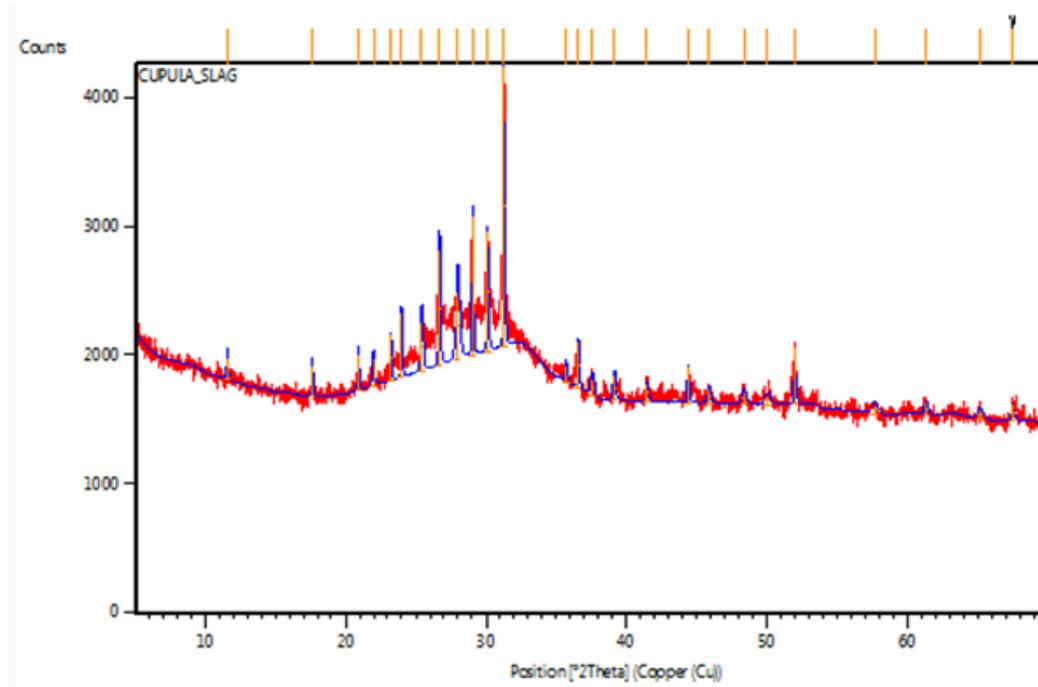


Figura 2. Espectro de DRX de la escoria de cubilote.

### 3.2. Caracterización del material puzolánico sintetizado

La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos en la determinación de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  en el material puzolánico sintetizado.

Tabla 4. Composición química del material puzolánico sintetizado

Componentes	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{MnO}$	Otros	Total
%-m	57,07	23,20	0,98	7,11	1,40	3,40	6,84	100

La Figura 3 muestra el espectro de DRX del MPS. El análisis de las líneas de difracción revela la presencia de cuarzo como fase cristalina predominante. El  $\text{SiO}_2$  encontrado no es el mismo que el que proviene de la arena de sílice empleada en la formulación de la mezcla inicial del proceso aluminotérmico, debido a ciertas características estructurales que se manifiestan a través del semiancho y la intensidad de los reflejos más intensos, que son relativamente mayores y menores, en ese orden.

Se observa también la presencia de Enstatita ( $\text{MgSiO}_3$ ), Labradorita ( $\text{Ca}_{0,68}\text{Na}_{0,30}\text{Al}_{1,66}\text{Si}_{2,34}\text{O}_8$ ), Gelenita ( $\text{Ca}_{1,96}\text{Na}_{0,05}(\text{Mg}_{0,24}\text{Al}_{0,64}\text{Fe}_{0,12})(\text{Si}_{1,39}\text{Al}_{0,61}\text{O}_7)$ ) y carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), este último por postformación a partir de  $\text{CaO}$  libre y  $\text{CO}_2$  de la atmósfera, pues la síntesis se realizó a temperaturas muy superiores a la temperatura de descomposición del carbonato de calcio

(900 °C) proveniente de la caliza adicionada como materia prima del proceso aluminotérmico.

Aparecen otras fases en menor concentración como silicato de hierro II ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) y Moissanita (carburo de silicio,  $\text{SiC}$ ), esta última fase por la interacción del cuarzo con el reactor de grafito. Según el programa de DRX con el patrón de  $\text{TiO}_2$  como punto de referencia, a la parte amorfa le corresponde aproximadamente un 30 %, mientras que la cristalinidad comprende alrededor de un 70 %.

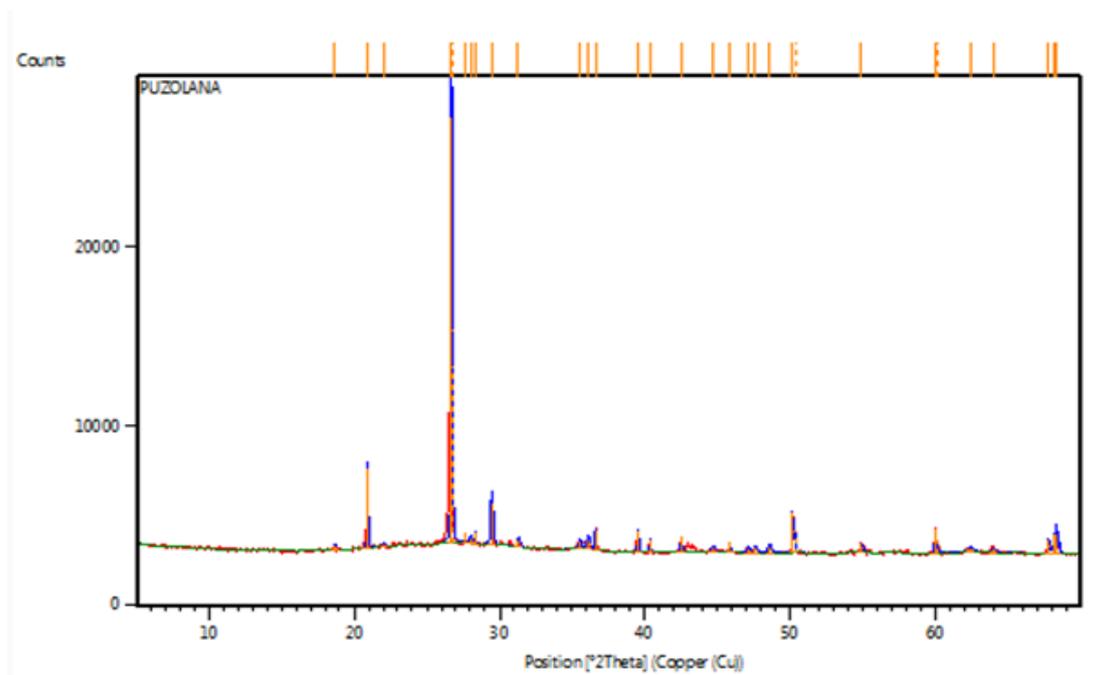


Figura 3. Espectro de DRX del material puzolánico sintetizado.

### 3.3. Potencial de la escoria de cubilote y el material puzolánico sintetizado para su uso como adición activa en el cemento Portland

La escoria de cubilote y el MPS están compuestos fundamentalmente por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$ , constituyendo el 87,88 % y 89,76 % de la composición química de cada uno, respectivamente. El contenido total de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y óxido de hierro expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para la escoria de cubilote no supera el 70 %, mientras el contenido total de estos tres compuestos para el MPS es superior a este valor y cumple con el requisito según la norma (NC TS 528:2007) para el uso de un material como puzolana (Tabla 5).

Tabla 5. Contenido total de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  en la escoria de cubilote y el material puzolánico sintetizado

<b>(<math>\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3</math>) expresado en %-m</b>	
Escoria de cubilote	65,55
MPS	81,36

El objetivo de la fundición de hierro gris en los hornos de cubilote es obtener un metal con gran calidad, sin embargo, la calidad del subproducto (la escoria de cubilote) que sale del horno no es de interés en la producción.

Debido a las indisciplinas tecnológicas durante el proceso de fundición y a las condiciones inadecuadas en donde se realiza el enfriamiento de la escoria de cubilote, esta no se obtiene con un alto grado de orden estructural, presentando núcleos de cristalización en vez de manifestar un alto contenido en fase vítrea como es de esperar en un proceso de enfriamiento rápido con agua. Se obtiene en forma de pedazos gruesos, por lo que no muestra una elevada superficie específica. La presencia de fases cristalinas en su estructura disminuye también su reactividad desde el punto de vista mineralógico.

El MPS posee, según el análisis de DRX, una composición de material amorfo menor que en la escoria de cubilote, el índice de basicidad molar es también menor con respecto a la misma y debido a que la relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,05$  es una unidad menor que la de escoria de cubilote, en este caso, debe existir un predominio de estructuras tetraédricas de aluminio ( $\text{AlO}_4$ ) sobre las octaédricas ( $\text{AlO}_6$ ) en las estructuras aluminosilicáticas presentes, lo cual acentúa el carácter puzolánico.

El material puzolánico sintetizado fue necesario desprenderlo luego de su enfriamiento relativamente lento en el horno. La adhesión de este material a las paredes del crisol se debe a la alta viscosidad del producto puzolánico obtenido por el alto contenido de sílice que presenta (Pérez *et al.* 2019).

El potencial de los óxidos cementantes se incrementa por la síntesis aluminotérmica y la posibilidad de vitrificación del producto por choque térmico con agua de la masa fundida puede lograrse regulando la viscosidad mediante la adición de un fundente como  $\text{CaF}_2$ . Este actúa sobre el enrejado silicático, bloqueando los enlaces Si-O por la sustitución del anión  $\text{O}^{2-}$  por  $\text{F}^-$ , lo que conduce a una mayor fluidez (Crespo *et al.* 2019).

Si se ubica en el diagrama ternario  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  la composición química obtenida del material puzolánico sintetizado se observa que esta se encuentra próxima a la región donde se sitúan las puzolanas y sobre el límite de la

región donde se localizan las cenizas volantes, con respecto a la composición química de la escoria de cubilote que se encuentra fuera de la zona donde se ubican las puzolanas, por lo que se evalúa el carácter puzolánico del MPS.

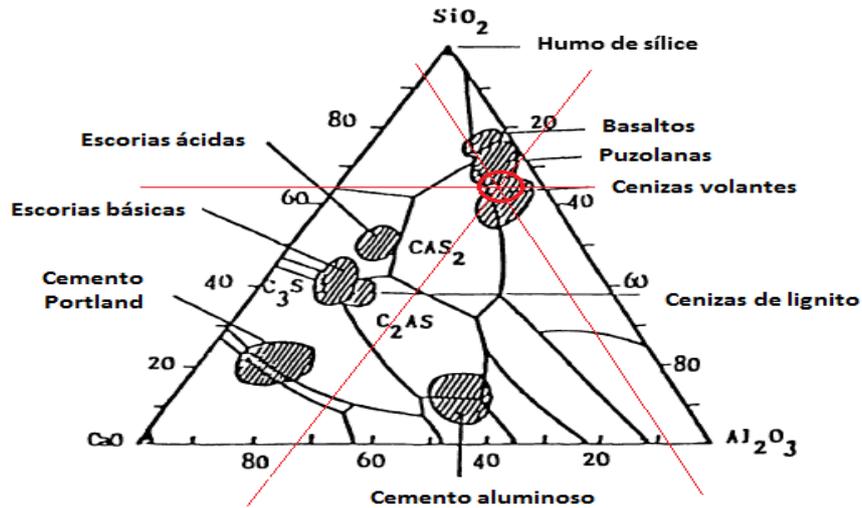


Figura 4. Diagrama ternario  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  según la composición química del material puzolánico sintetizado.

### 3.4. Evaluación de la reactividad puzolánica

#### 3.4.1. Resultados de la solubilidad alcalina

La cantidad (mg/L) de silicio y aluminio disueltos en la solución de NaOH durante un período de 24 horas para la escoria de cubilote, el MPS y el mineral zeolítico proveniente del yacimiento San Andrés se exhibe en la Figura 5. De esta manera, se puede evaluar cuánto se afecta el MPS frente a una disolución alcalina.

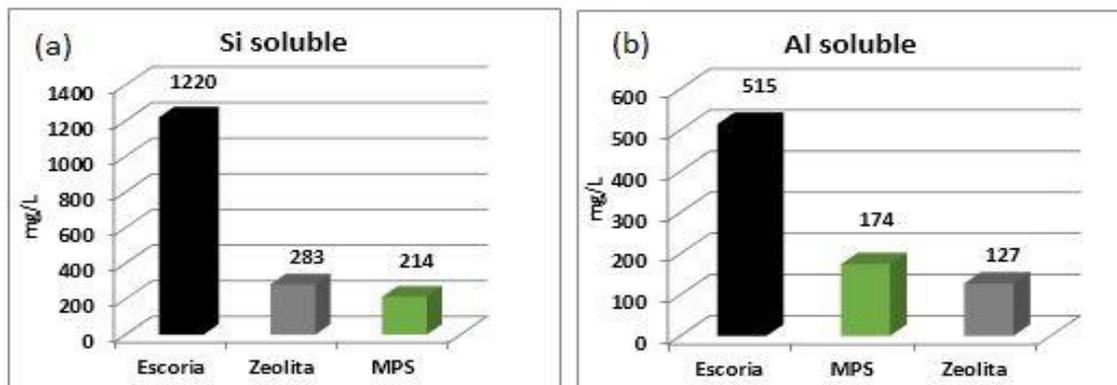


Figura 5. Contenido de Si soluble (a) y Al soluble (b).

Como se observa en ambos casos, el orden de solubilidad varía de acuerdo con el elemento evaluado, pero se evidencia a la escoria de cubilote como la de mayor contenido de Si y Al soluble. El estado vítreo o amorfo, las dislocaciones, huecos e insaturaciones favorecen la ruptura de la red de los aluminosilicatos por el ataque de los  $\text{OH}^-$  provenientes de la disolución alcalina y la liberación de Si y Al. Este resultado, tanto para Si y Al soluble, se debe a que la escoria de cubilote presenta en toda su estructura sectores con un mayor contenido de desordenamiento periódico, pero de dimensiones mayores, donde están presentes los átomos de los elementos químicos Si y Al, con respecto al MPS y la zeolita.

La zeolita estudiada posee mayores valores de Si soluble que el MPS, esto puede estar asociado al mayor contenido de sílice reactiva y a las características de su estructura compuesta por canales de grandes dimensiones y elevada presencia de micro poros que permiten la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que lo rodea.

Su alta superficie específica interna facilita un mayor ataque químico y la ruptura de las redes silícicas en unidades estructurales secundarias específicas en forma de anillos de 4 a 8 o más tetraedros de ( $\text{SiO}_4$ ) entrelazados. Para el caso del aluminio soluble, el mayor valor obtenido para el MPS, con respecto a la zeolita, puede deberse a la contribución de la fracción amorfa y del mayor contenido de alúmina reactiva (Tablas 2 y 4).

### **3.4.2. Resultados de la calorimetría isotérmica**

#### *Sistemas $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Puzolana*

Para una mejor comprensión de la interacción entre el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y los materiales puzolánicos se analizan a continuación los resultados de los ensayos calorimétricos realizados a la escoria de cubilote, el MPS y la zeolita en el sistema de pastas  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Puzolana.

Las curvas de calor total acumulado normalizado a la masa de puzolana, para un período de 120 h, se muestran en la Figura 6. El comportamiento de las curvas de calor total acumulado para los sistemas con escoria de cubilote y el MPS se puede diferenciar fácilmente desde el comienzo de la reacción. Como puede observarse, la escoria de cubilote es la que menor aporte presenta al calor total de hidratación, mientras que el sistema con adición de zeolita exhibe un comportamiento similar al sistema con adición del MPS hasta las nueve horas de ensayo, momento a partir del cual comienza a ser marcada la diferencia en los valores de calor total acumulado.

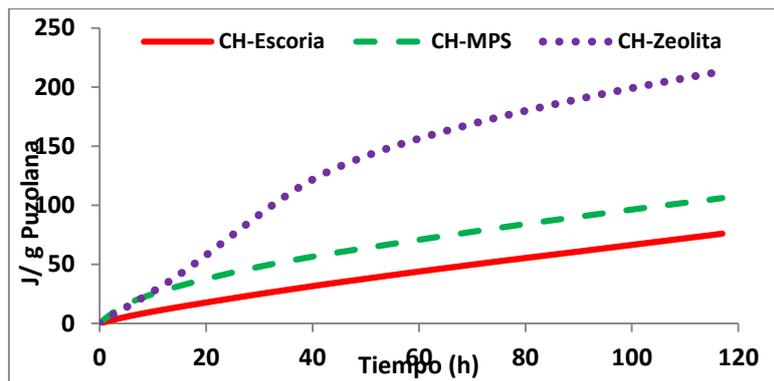


Figura 6. Curvas de calor acumulado normalizado a la masa de puzolana para sistemas  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Puzolana.

La marcada diferencia en la reactividad de la zeolita, evidenciada en los elevados valores de calor total acumulado alcanzados por las pastas que incorporan este material con respecto a las pastas con adición del MPS y a las pastas con adición de escoria de cubilote, podría estar provocada por su alta superficie específica interna. Las zeolitas son sustancias termodinámicamente estables y contienen grandes cantidades de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reactivos, lo cual les confiere carácter puzolánico sin necesidad de ser activadas.

La escoria de cubilote y el MPS poseen semejanzas en su estructura (estructura compacta y cerrada), y cierto carácter amorfo desde el punto de vista mineralógico, por lo que los mayores valores de calor total acumulado alcanzados para las pastas con adición del MPS, con respecto a las pastas con incorporación de escoria de cubilote están relacionados con un mayor grado de reacción puzolánica, asociado a un mayor contenido de material reactivo. La escoria de cubilote tiene un mayor grado de amorfismo (desorden estructural) con respecto al MPS, pero el contenido de material reactivo de acuerdo a su composición química es menor.

Las características de la superficie específica asociada a la estructura de sus componentes, el grado de amorfismo y el carácter multicomponente marcan las diferencias de los materiales comparados e influyen en su mecanismo de reactividad puzolánica.

En el caso de MPS, en la solución predominan macromoléculas fundamentalmente silícicas (en forma de micelas) y el componente de alúmina surge sobre todo de las espinelas. El MPS con una estructura vítrea amorfa agruparía a los cationes  $\text{Mn}^+$  con los aniones  $\text{O}^{2-}$  formando tetraedros  $(\text{MO}_4)^{-}$  u octaedros  $(\text{MO}_6)^{2-}$  no dispuestos entre sí con una regularidad espacial bien definida (Puchol *et al.* 2011). Estos pasarían a formar parte de la estructura de la puzolana como un gel de estructuras tetraédricas del aluminio en la fase líquida con alta reactividad puzolánica.

### Sistemas CP-Puzolana

Las curvas de calor total acumulado normalizado a la masa de cemento en las pastas en estudio, para una relación agua/sólido de 2,1/5, se muestra en la Figura 7. La incorporación del cuarzo (químicamente inerte bajo las condiciones experimentales utilizadas) permite discriminar entre los efectos debidos a factores físicos, como la dilución y la nucleación heterogénea, y los efectos químicos aportados por la reactividad de las puzolanas. La diferencia en los valores de calor total acumulado entre cualquier sistema con incorporación de adiciones puzolánicas y el cuarzo representa la contribución de la reacción puzolánica al calor total.

La mayor contribución al calor total acumulado en las pastas con adición del MPS, con respecto a las pastas con adición de zeolita y la escoria de cubilote, puede estar atribuida a la combinación del carácter amorfo obtenido (30 % de amorfismo) con el incremento de la cantidad de fases reactivas que puedan reaccionar con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , proveniente de la hidratación del cemento luego del proceso aluminotérmico.

Las curvas correspondientes a la adición de la escoria de cubilote y zeolita presentan similares valores de calor total acumulado. Este comportamiento puede atribuirse a que predomina la influencia del carácter amorfo de la escoria de cubilote a pesar de la alta superficie específica interna y la mayor composición química que aporta al sistema la zeolita.

Es importante señalar que en este sistema CP-Puzolana, no solo contribuye al calor total las reacciones de hidratación propias del cemento que forman silicatos de calcio hidratados, sino también las reacciones que originan los productos de hidratación a partir de las fases reactivas de la adición puzolánica.

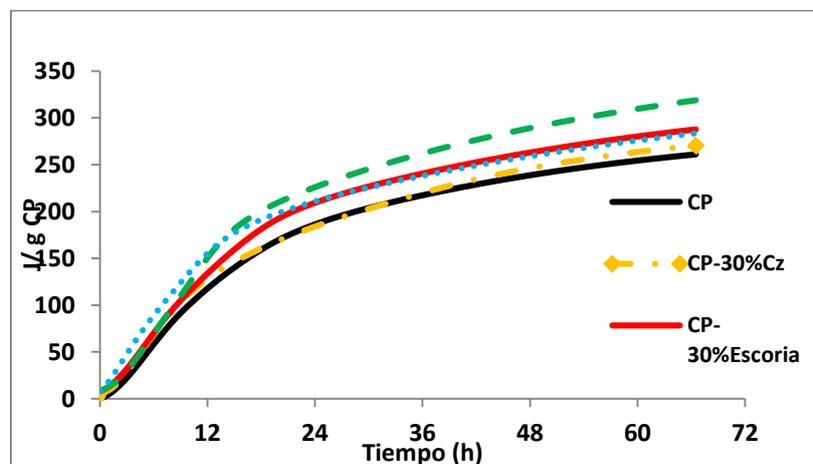


Figura 7. Curvas de calor acumulado para el sistema CP-Puzolana.

#### 4. CONCLUSIONES

- La escoria de cubilote está compuesta por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$ , que representan el 87,88 % de su composición química y registra un IBm menor que 1, con valor de 0,82. El contenido total de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y óxido de hierro, expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , no supera el 70 %, por lo que no cumple con las recomendaciones expresadas en la norma cubana NC TS 528:2007 para su utilización como material puzolánico. Posee un marcado carácter amorfo, significando aproximadamente un 60 %.
- El contenido de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$  en el MPS constituye el 89,76 % de su composición química y presenta un IBm de 0,16. El contenido total de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y óxido de hierro, expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , supera el 70 %, cumpliendo con el requisito según la norma cubana NC TS 528:2007 para el uso de un material como puzolana. El análisis por DRX arrojó que presenta aproximadamente un 70 % de fases cristalinas, mientras el 30 % restante corresponde a una estructura vítrea.
- El MPS ostenta una composición de material amorfo menor, un índice de basicidad molar menor y una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , una unidad menor con respecto a la de escoria de cubilote, por lo que debe existir un predominio de los centros de estructuras tetraédricas del aluminio ( $\text{AlO}_4$ ) que inducen mayor vulnerabilidad en sectores de la estructura aluminosilicática al ataque de los iones hidroxilos, lo cual acentúa el carácter puzolánico.
- Los mayores valores de los contenidos de Si y Al soluble en la escoria de cubilote, con respecto al MPS y a la zeolita estudiada, están asociados a que predomina una distribución no periódica de estos elementos químicos en los dominios amorfos de su estructura.
- La mayor reactividad puzolánica obtenida por calorimetría isotérmica  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Puzolana y CP-Puzolana del MPS, con respecto a la escoria de cubilote, se atribuye a la combinación del carácter amorfo y al mayor contenido de fases reactivas aluminosilicáticas obtenidos luego de la síntesis aluminotérmica en el horno de arco eléctrico.

#### 5. REFERENCIAS

- Alujas, A. 2010: *Obtención de un material puzolánico de alta reactividad a partir de la activación térmica de una fracción arcillosa multicomponente*. Tesis doctoral. Universidad Central Marta Abreu de Las Villas.

- Arvaniti, E. C.; Juenger, M. C. G.; Bernal, S. A.; Duchesne, J.; Courard, L.; Leroy, S.; Provis, J. L.; Klemm, A. y Belie, N. D. 2014: Determination of particle size, surface area, and shape of supplementary cementitious materials by different techniques. *Materials and Structures*, 48(11): 3687-3701. Consulta: 14/10/2019. Disponible en: <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0431-3>.
- Castro, M. T.; Adams, I. C.; Valdés, M. G.; Cordovés, A. I. P.; Horrutinier, Y. E. y Espinosa, L. M. 2013: *Química Analítica. Equilibrios Homogéneos*. La Habana: Félix Varela.
- Crespo, A. C.; González, L. P.; Puchol, R. Q. y Scotti, A. 2019: Fundente para recargue por soldadura con arco sumergido a partir de ferrocromo-manganeso y escoria de la reducción simultánea de cromita y pirolusita. *Soldagem & Inspeção*, 24: e2424. Consulta: 14/10/2019. Disponible en: <https://doi.org/10.1590/0104-9224/SI24.24>.
- Duart, J.; Sanz, J. y Verdeja, L. 2004: Aceros Aluminotérmicos. Nuevas Aplicaciones. *Revista de metalurgia*, 40(1): 56-64.
- Hernández, R. A. C.; Durán, D. M. F. y Bustos, L. P. 2014: Reemplazo del agregado fino por escoria de horno de cubilote para la fabricación de concreto. *Revista INGE CUC*, 10(1): 83-88.
- Hervé, D. M. y Garrido, M. V. 2012: Comparación de dos muestras de zeolita en la adsorción de humedad y remoción de olores. *INFOMIN*, 4(1): 21-31.
- Norma cubana NC 439. 2014: Hierro y acero. Determinación del contenido total de silicio. Método gravimétrico. La Habana: Oficina Nacional de Normalización.
- Norma cubana NC TS 528. 2007: Cemento Hidráulico-Puzolanas-Especificaciones. La Habana: Oficina Nacional de Normalización.
- Pastor, R. C. 2015: *Efecto de la adición de cal en las propiedades mecánicas y durabilidad de hormigones con altos contenidos en cenizas volantes silíceas*. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.
- Pérez, L. L.; Puchol, R. Q.; Perdomo, L. y Alujas, A. 2019: Potencialidad de la mezcla escoria de cubilote-cascarilla de laminación-viruta de aluminio para obtener un material puzolánico mediante aluminotermia. *Minería y Geología*, 35(4): 464-479.
- Puchol, R. Q. 2014: *Conceptualizaciones científico-técnicas sobre el diseño, obtención y desarrollo de fundentes para soldadura automática por arco eléctrico a partir de minerales y residuales sólidos industriales*. Tesis doctoral. Universidad Central Marta Abreu de Las Villas.
- Puchol, R. Q.; Pérez, C. R. G.; Crespo, A. C. y González, L. P. 2011: Evaluation of the SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO System for agglomerate Fluxes across the

optic Basicity and structural-chemical Criteria. *Soldagem & Inspeção*, 16(2): 137-145.

Ribalta, J. A.; Pérez, L. L. y Díaz, A. A. 2018: Influence of the Kind of Mineral Addition and the Seawater on the Hydration of a Portland Cement. In: Martirena, F. F. A. y Scrivener, K. (ed.) *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Vol. 16. Dordrecht: Springer.

Tuliani, S. S.; Boniszewski, T. y Faton, N. F. 1969: Notch toughness of commercial submerged-arc weld metal. *Welding and Metal Fabrication*, 37(8): 327-339.

Vizcaíno, L. M. 2014: *Cemento de bajo carbono a partir del sistema cementicio ternario clínquer-arcilla calcinada-caliza*. Tesis doctoral. Universidad Central Marta Abreu de Las Villas.

## **Información adicional**

### **Conflicto de intereses**

Los autores no tienen conflictos de intereses que declarar

### **Contribución de los autores**

LLPG: Búsqueda de información, experimentación, redacción del manuscrito, análisis de resultados, aprobación de la versión final. RQP: Concepción, diseño y planificación del trabajo al que se refiere el manuscrito, análisis de resultados, aprobación de la versión final. AAD: Análisis de resultados, aprobación de la versión final. DAS: Redacción del manuscrito, aprobación de la versión final.

### **ORCID**

LLPG, <https://orcid.org/0000-0002-4490-746X>

RQP, <https://orcid.org/0000-0002-8861-0270>

AAD, <https://orcid.org/0000-0001-7012-9414>

DAS, <https://orcid.org/0000-0001-7506-0145>

Recibido: 03/01/2020

Aceptado: 25/03/2020