

LIXIVIACIÓN DE ÁLCALIS PRESENTES EN ROCAS CON ALTO CONTENIDO DE ILLITA

Roxana Lemma¹, Viviana Colasurdo², Silvina Marfil³, Viviana F. Rahhal¹

¹ Facultad de Ingeniería, CIFICEN (UNCPBA-CONICET-CICPBA), Olavarría, Bs. As.,
vrahhal@fio.unicen.edu.ar

² Instituto Multidisciplinario sobre Ecosistemas y Desarrollo Sustentable (CIC-UNCPBA) Tandil-FIO

³ Dpto. de Geología, Universidad Nacional del Sur, CGAMA-CIC, Bahía Blanca, Bs. As.

RESUMEN

El tratamiento térmico de arcillas para su incorporación como material cementíceo suplementario (SCM) a los cementos es una alternativa cada vez más difundida a nivel mundial y nacional. En la zona de Olavarría, al extraer las materias primas para la elaboración del cemento, aparecen mantos de arcillas ricas en illita que, tratadas térmicamente, pueden ser usadas como SCM. La illita contiene álcali, que puede interactuar durante la hidratación del cemento. En este trabajo se evaluó la lixiviación de álcalis de una roca con alto contenido de illita a distintas temperaturas de cocción (natural, 300, 600 y 900 °C) y en diferentes medios acuosos (en agua y en solución alcalina). Los resultados muestran, que la lixiviación de álcalis depende principalmente del medio en el que se encuentre, siendo mayor en medio alcalino que en agua pura; y, es altamente dependiente de la temperatura de cocción de la arcilla.

Palabras claves: álcalis, lixiviación, arcillas, illita, cocción.

INTRODUCCIÓN

La cocción de arcillas para su incorporación como material cementíceo suplementario (SCM) a los cementos es una alternativa cada vez más difundida a nivel mundial y nacional. Las ventajas en su uso van desde la reducción de las emisiones de CO₂ al ambiente [1] y del consumo de energía, hasta incrementar la producción de cemento sin tener que fabricar más clinker, manteniendo su performance [2]. Esto hace que la incorporación de adiciones sea una buena solución desde el punto de vista ecológico y económico; como así también tecnológico, dado que el uso de las adiciones minerales es indiscutido en una gran cantidad de obras civiles.

En la zona de Olavarría se encuentra la formación Cerro Negro compuesta en parte por rocas con altos contenidos de minerales arcillosos, en particular illita [3, 4], junto a otros componentes minoritarios. Las empresas cementeras extraen la caliza presente en mantos inferiores a dichas arcillas, por lo que deben extraer a estas últimas generando un pasivo ambiental.

Hay estudios que muestran el buen comportamiento resistente y durable de estas arcillas calcinadas como SCM [5, 6], e incluso ha comenzado a utilizarse esta solución a escala industrial.

Pero como es sabido, la illita posee potasio en su composición [7], además, en la naturaleza suele estar acompañada por minerales que contienen sodio, por lo que es importante analizar cómo es el comportamiento de dichos álcalis, para poder entender así su comportamiento en la hidratación de las mezclas cementíceas, debido a su potencial participación en algún tipo de reacción deletérea o no.

Es por eso que, en este trabajo, se estudió el comportamiento de la lixiviación de álcalis de una roca de la zona de Olavarría con alto contenido de illita, tratada a distintas temperaturas de cocción, en diferentes medios acuosos y a distintas edades.

MATERIAL Y METODOLOGÍA

Características del material

Se estudió una roca con alto contenido de illita, denominada HET. En la tabla 1 se puede observar la composición química, obtenida por fluorescencia de rayos X, la composición mineralógica, obtenida por difracción de rayos X (DRX), la densidad y la superficie específica Blaine. Los difractogramas fueron obtenidos con un difractómetro Philips X'Pert PW 3710 con radiación $\text{CuK}\alpha$ y monocromador de grafito, operado a 40 kV y 20 mA.

Tabla 1: Composición química, mineralógica y características físicas del material.

Composición Química (%)										
Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	PPC
HET	61,5	16,7	7,3	0,3	2,3	-	1,4	3,7	0,8	5,2
Características físicas				Componentes Mineralógicos						
Densidad	SE Blaine (m ² /kg)			Illita Cuarzo Cloritas Feldespatos						
2,72	540									

Metodología

Para evaluar la lixiviación de álcalis se utilizaron ocho sistemas, basados en diferentes temperaturas de cocción y medios acuosos. Las temperaturas analizadas fueron: estado natural, 300 °C, 600 °C y 900 °C. Y los diferentes medios acuosos fueron: uno neutro, compuesto por agua destilada; y uno alcalino, el cual pretende simular el pH del hormigón, para lo cual se utilizó una solución saturada de cal. Las edades de ensayo fueron a 1 y 6 horas y 1, 2, 3, 7, 10, 14, 17, 21, 28, 35, 40, 60 y 90 días. En la tabla 2 se pueden observar los 8 sistemas analizados.

Tabla 2: Sistemas de estudio.

Sistema	Denominación	Material	Medio acuoso
1	HET MN	HET natural	Neutro
2	HET MA	HET natural	Alcalino
3	HET 300 MN	HET a 300°C	Neutro
4	HET 300 MA	HET a 300°C	Alcalino
5	HET 600 MN	HET a 600°C	Neutro
6	HET 600 MA	HET a 600°C	Alcalino
7	HET 900 MN	HET a 900°C	Neutro
8	HET 900 MA	HET a 900°C	Alcalino

Los sistemas se mantuvieron en estufa a 40 °C hasta la edad de ensayo. Luego se determinó la concentración de sodio y potasio del agua de contacto por medio de un fotómetro de llama Zeltec ZF240 y la concentración de calcio del agua de contacto por titulación con ácido etilendiaminotetraacético. Adicionalmente, se determinaron parámetros físicos, que influyen en el comportamiento de un material arcilloso, como la densidad, medida a través del volumenómetro de Le Chatelier, y los límites de Atterberg determinados de acuerdo a lo establecido las normas IRAM 10501 [8], a las distintas temperaturas de cocción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tratamiento térmico y caracterización

En la Figura 1 se observa el diagrama de rayos X de la muestra HET en estado natural con la identificación de los compuestos presentes.

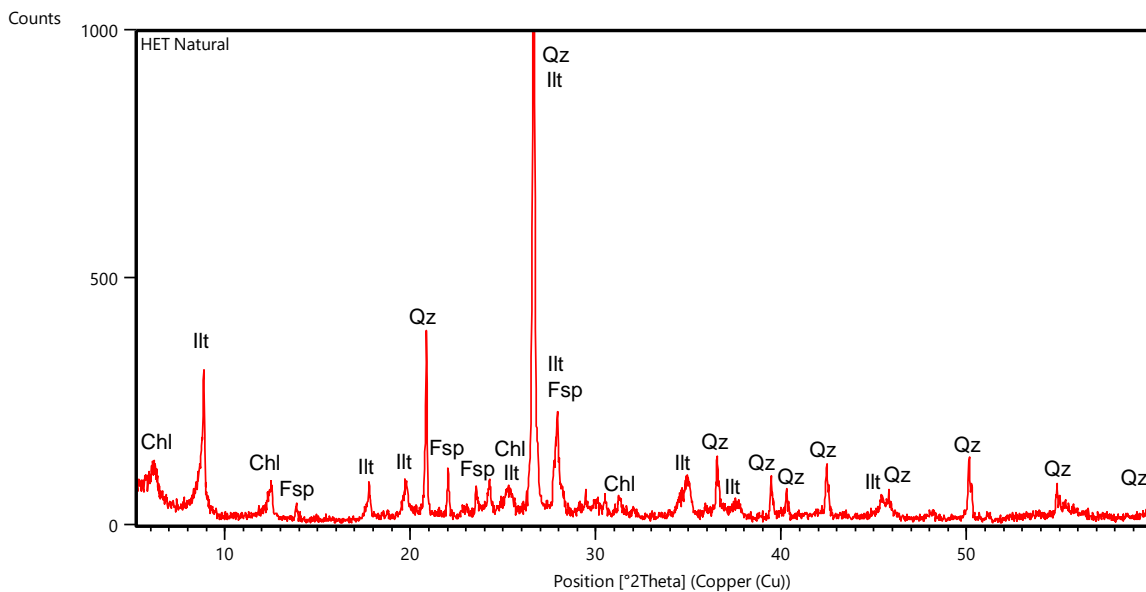


Figura 1: DRX de HET en estado natural.
Chl = Clorita, Illt = Illita, Fsp = Feldespato, Qz = Cuarzo [9].

En la Figura 2 se observan los difractogramas de la muestra HET cocida cada 100 °C desde su estado natural hasta los 1000 °C mostrando cómo varía la estructura y los compuestos presentes, con la temperatura de cocción.

Se puede observar que, las reflexiones correspondientes a cuarzo y feldespatos se mantienen presentes a lo largo de todo el proceso de cocción. Por otra parte, la intensidad de los picos de illita comienza a decrecer a partir de los 600 °C para desaparecer entre los 900 °C y 1000 °C. La clorita, presenta un descenso en la intensidad de sus picos a partir de los 200 °C y entre los 600 °C y 700 °C desaparecen completamente. A partir de los 800 °C comienzan a aparecer picos de hematita, los cuales continúan creciendo con el aumento de la temperatura de cocción. Y, a los 1000 °C se observa la formación de mullita. Por último, se puede apreciar un aumento del background del diagrama entre 20° y 35° de 2θ lo que refleja la presencia de material amorfo [10].

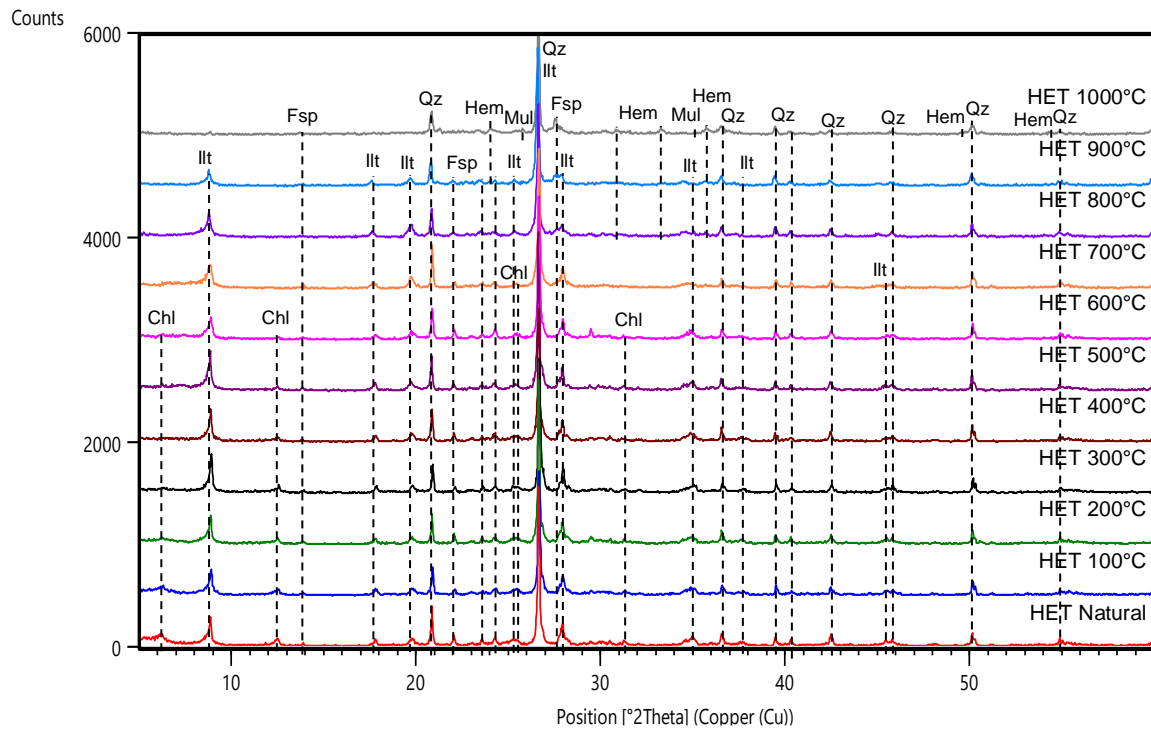


Figura 2: Evolución de los diagramas de rayos X con la temperatura de cocción. Chl = Clorita, Illt = Illita, Fsp = Feldespato, Qz = Cuarzo, Hem = Hematita, Mul = Mullita [9].

En la Figura 3 se observa la variación de la tonalidad de la muestra a medida que se incrementa la temperatura de cocción, lo que se debe a la oxidación del hierro que pasa de Fe^{+2} a Fe^{+3} al formarse hematita.

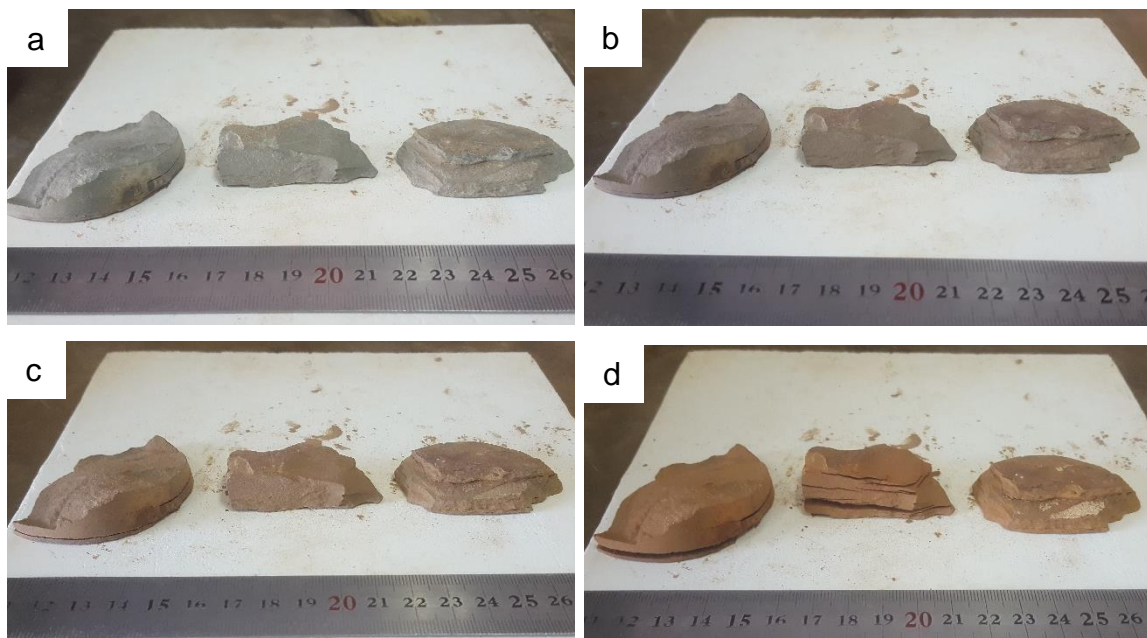


Figura 3: Imágenes de rocas en estado natural (a), cocida a 300 °C (b), 600 °C (c) y 900 °C (d).

En la Figura 4 se presenta la evolución de la densidad junto con las determinaciones de los límites de Atterberg a medida que aumenta la temperatura de cocción. En ella se

observa que a medida que aumenta la temperatura de cocción, la densidad aumenta hasta llegar a un máximo alrededor de 600 °C, para luego disminuir. Este aumento de la densidad, puede estar asociado a un cambio estructural que sufre el cuarzo a 573 °C a 1 atmósfera de presión, de cuarzo- α a cuarzo- β .

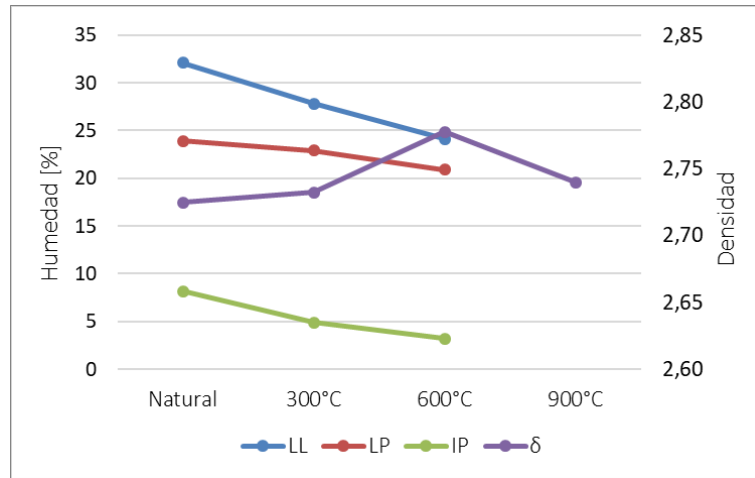


Figura 4: Densidad y límites de Atterberg.

Por otra parte, los límites de Atterberg muestran una leve disminución del IP hasta los 600 °C, para luego a 900 °C, perder completamente la plasticidad, volviéndose el material no plástico, y por ende no pudiendo determinarse los valores de los límites de consistencia. La plasticidad de una arcilla está relacionada con la capacidad de incorporar agua en su masa. El hecho de que la plasticidad disminuya con la temperatura de tratamiento, está asociada a la reducción de los espacios interplanares, lo que de hecho estuvo acompañado de un aumento de la densidad. Sin embargo, el colapso de la estructura que se produce luego de los 900 °C, hecho que quedó demostrado por la ausencia de illita a 1000 °C en el difractograma, hace que la densidad disminuya rápidamente, generando un desorden en la estructura, observado por el aumento del background del diagrama entre 20° y 35° de 2 θ provocando posiblemente una alteración en la lixiviación de álcalis.

Lixiviación de álcalis

Los resultados de las mediciones de las [Na⁺] y [K⁺] a medida que aumenta la edad de las muestras se observan en las Figuras 5 y 6, respectivamente.

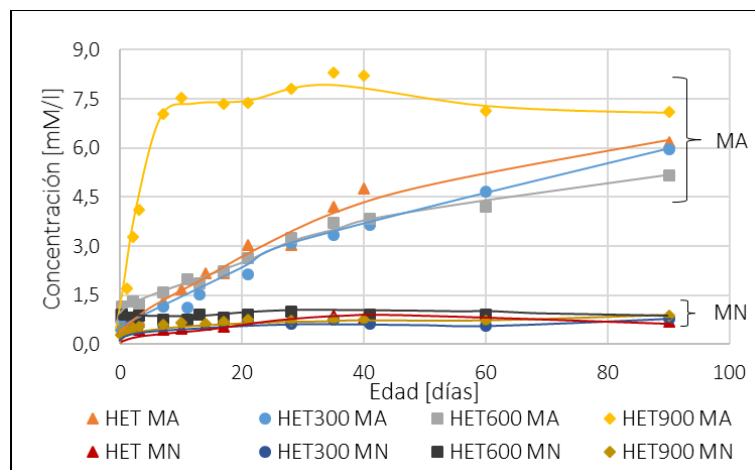


Figura 5: Concentraciones de sodio en medio neutro y alcalino.

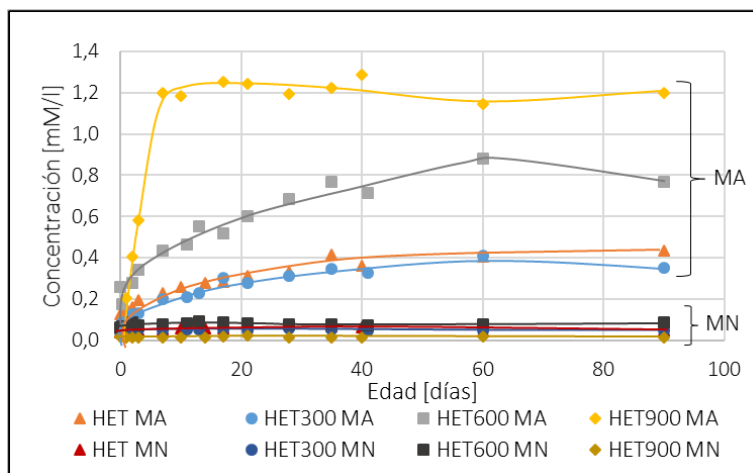


Figura 6: Concentraciones de potasio en medio neutro y alcalino.

En ellas se observa que, las muestras en medio neutro tienen una mínima variación a lo largo de todas las edades y para todas las temperaturas de cocción, a su vez las magnitudes de las concentraciones son muy pequeñas en comparación con las del medio alcalino. Por otro lado, en medio alcalino, la evolución de la concentración de sodio tiene un comportamiento similar para las muestras HET MA, HET300 MA y HET600 MA. Lo mismo sucede para la evolución de la concentración de potasio para la muestra HET MA y HET300 MA. La muestra HET900 MA, para sodio y potasio, tiene un incremento de la evolución de la concentración mucho más importante. La muestra HET600 MA, para potasio, tiene un comportamiento intermedio entre la muestra HET MA y la HET900 MA.

La muestra cocida a 900 °C, en medio alcalino, a diferencia de la muestra sin cocinar, alcanza la saturación de Na^+ y K^+ dentro de las edades analizadas, produciéndose la misma a los diez y siete días, para Na^+ y K^+ , respectivamente. Esto muestra que la liberación de álcalis se encuentra influenciada en gran medida por el medio en el que se encuentre la muestra, independientemente de la temperatura de cocción, sin embargo, el aumento de temperatura en medio alcalino, provoca un aumento de la lixiviación, que puede estar asociado a la paulatina destrucción de la estructura de la arcilla por acción de la temperatura.

Consumo de calcio

Los resultados de las mediciones de $[\text{Ca}^{2+}]$ a medida que aumenta la edad se muestran en la Figura 7. Se puede apreciar, como es esperable, que las muestras en medio neutro tienen baja concentración de calcio, lo que se corresponde con la muy reducida proporción de calcio presente en su composición química. Además, las muestras en medio alcalino presentan una disminución en la concentración de calcio con la edad, siendo ésta mayor con el aumento de la temperatura de cocción. Esto se corresponde con la reacción puzolánica que se produce entre la arcilla tratada térmicamente y el hidróxido de calcio de la solución [6, 11].

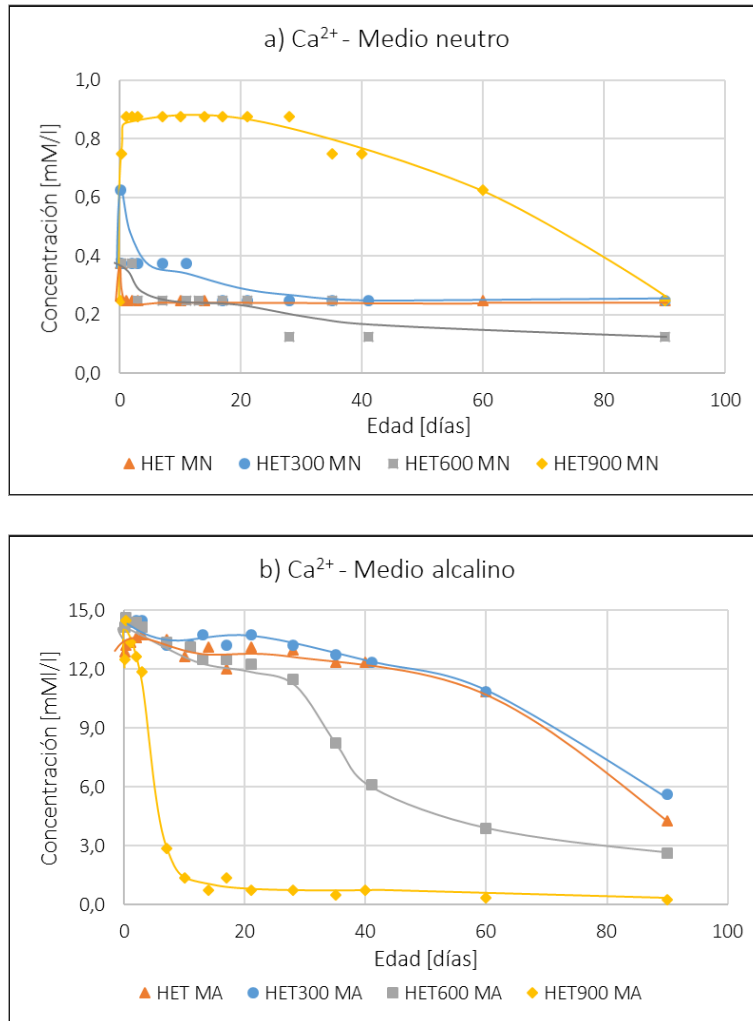


Figura 7: Concentraciones de calcio: a) medio neutro, b) medio alcalino.

En base a los resultados obtenidos, la activación térmica de la arcilla HET se aprecia en el paulatino descenso de los picos de illita que se observa en los difractogramas desde los 600 °C a 900 °C. Esto a su vez, tiene su acompañamiento con la pérdida de plasticidad de la muestra, hasta la condición de no plástica a 900 °C y el aumento de la densidad a 600 °C, si bien en la Figura 4 la caída de la densidad puede atribuirse a la destrucción de la estructura interna del material. Finalmente, en cuanto a la lixiviación de Na^+ y K^+ en medio neutro, la misma fue mínima tal como lo esperado, ya que de no haber sido así, los mantos no hubiesen permanecido estables en la naturaleza (se descuenta el Ca^{2+} pues su contenido es insignificante); pero en presencia de calcio todo cambia, incluso en la muestra sin cocinar. El contenido de Na^+ y K^+ en el agua con cal aumenta con la temperatura de cocción, al igual que la disminución por consumo/fijación/intercambio del Ca^{2+} . Esto último puede interpretarse como una estimulación al consumo/fijación/intercambio del Ca^{2+} producido por los álcalis (Na^+ y K^+) liberados.

CONCLUSIONES

En base a los resultados de los estudios realizados sobre el material y la metodología empleada, se puede concluir que:

- La lixiviación de álcalis de las rocas con alto contenido de illita es dependiente del medio en el que se encuentre, siendo mucho mayor en un medio alcalino y casi nula en un medio neutro.
- La lixiviación de álcalis de las rocas con alto contenido de illita es dependiente de la temperatura de activación, mostrando un comportamiento similar al estado natural cuando la temperatura de cocción es menor a la de activación.
- El consumo de calcio por parte de las rocas con alto contenido de illita aumenta en mayor proporción a medida que aumenta la temperatura de cocción; diferenciándose el comportamiento en el consumo después de la activación.
- La variación en los componentes, observada en los diagramas de rayos X, el índice de plasticidad, la densidad y el color de la muestra, a medida que se incrementa la temperatura de cocción se condice con la liberación de álcalis y consumo de calcio.

REFERENCIAS

- [1] ACI Committee 232, "Report on the use of raw or processed natural pozzolans in concrete", (2012).
- [2] Scrivener KL, John VM, Gartner EM, "Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry", *Cem. Concr. Res.*, 114, (2018) 2-26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>.
- [3] Zalba PE, Morosi M, Conconi MS, Segovia L, "Arcillas de Tandilia. Geología, mineralogía y propiedades tecnológicas", CIC, Editorial Universitaria de La Plata, (2010).
- [4] Arrouy MJ, Poiré DG, Peral LEG, Canalicchio JM, "Sedimentología y estratigrafía del grupo la providencia: Cubierta superior neoproterozoica, Sistema de Tandilia", Argentina, *Lat. Am. J. Sedimentol. Basin Anal.*, 22, (2015), 171-189.
- [5] Lemma R, Castellano CC, Bonavetti VL, Trezza MA, Rahhal VF, Irassar EF, "Thermal transformation of illitic-chlorite clay and its pozzolanic activity", *Calcined Clays Sustain. Concr.*, RILEM Bookseries, (2018), 266-272. https://doi.org/10.1007/978-94-024-1207-9_43.
- [6] Lemma R, Irassar EF, Rahhal VF, "Calcined illitic clays as portland cement replacements", Springer Netherlands, Dordrecht, (2015). <https://doi.org/10.1007/978-94-017-9939-3>.
- [7] Bailey SW, "Reviews in mineralogy", *Micas*, Vol. 13, Chapter 12, Illite, Mineralogical Society of America, (1984).
- [8] IRAM 10501, "Geotecnia. Método de determinación del límite líquido y del límite plástico de una muestra de suelo. Índice de fluidez e índice de plasticidad", (2007).
- [9] Whitney DL, Evans BW, "Abbreviations for names of rock-forming minerals", *Am. Mineral.*, 95 (2010), 185-187. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3371>.
- [10] He C, Makovicky E, Øsbæck B, "Thermal stability and pozzolanic activity of calcined illite", *Appl. Clay Sci.*, 9, (1995), 337-354. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(94\)00033-M](https://doi.org/10.1016/0169-1317(94)00033-M).
- [11] Lemma R, Rahhal V, "Estudio de illitas naturales como potenciales puzolanas", VI Congr. Int. y 20º Reunión Técnica, Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón, (2014), 55-62.