

Caracterización de escoria de cobre secundaria y evaluación de su actividad puzolánica

Characterization of secondary copper slag and evaluation of its pozzolanic activity reaction

Yessica Díaz-Rosero¹
Luis González-Salcedo²
Jherson Díaz-Rosero³

¹ Universidad Nacional de Colombia Sede Palmira (Colombia). Correo electrónico: ydiazr@unal.edu.co
orcid: <https://orcid.org/0000-0002-7225-8604>

² Universidad Nacional de Colombia Sede Palmira (Colombia). Correo electrónico: logonzalezsa@unal.edu.co
orcid: <https://orcid.org/0000-0003-2460-6106>

³ Universidad del Valle (Colombia). Correo electrónico: jhersondiaz@hotmail.com
orcid: <https://orcid.org/0000-0002-2885-9365>

Recibido: 07-04-2020 Aceptado: 17-09-2020

Cómo citar: Díaz-Rosero, Yessica; González-Salcedo, Luis; Díaz-Rosero, Jherson (2020). Caracterización de escoria de cobre secundaria y evaluación de su actividad puzolánica. *Informador Técnico*, 84(2), 192 - 201.
<https://doi.org/10.23850/22565035.2696>

Resumen

El presente estudio se centró en la caracterización de una escoria de cobre secundaria (ECS) generada por una empresa ubicada en la región del Valle del Cauca, Colombia, para su posible uso como adición en el proceso de producción de cemento. Se realizó un análisis de distribución de tamaño de partícula (DTP), caracterización química (FRX), caracterización mineralógica (DRX) y, finalmente, se evaluó la actividad puzolánica de la escoria de cobre secundaria fina (ECF) utilizando el método establecido en la norma ASTM C 311, por medio del índice de actividad por resistencia (IAR). Se encontró que la ECF cumple con las condiciones químicas para clasificarse como puzolana y con las condiciones de resistencia, de acuerdo a las normas ASTM C618 y ASTM C311, respectivamente, con un IAR de 67,37 % a 7 días y 78,56 % a 28 días. Se encontró también, que los principales componentes mineralógicos de la ECF son leucita y piroxeno, y que el porcentaje de fase vítrea de la escoria es 45,8 %, con estos resultados se hace posible la utilización de este residuo en procesos de fabricación de materiales cementantes.

Palabras clave: puzolana, residuo industrial, aprovechamiento de residuos, morteros de matriz cementicia, índice de actividad por resistencia.

Abstract

This study focuses on the characterization of a secondary copper slag (ECS) generated by a company located in the Valle del Cauca region, Colombia, for possible use as an addition to the cement production process. A particle size distribution (DTP), chemical characterization (FRX), mineralogical characterization (DRX) analysis is performed, and finally, the pozzolanic activity of fine secondary copper slag (ECF) is evaluated using the method set out in ASTM C 311 using the Resistance Activity Index (IAR). ECF was found to meet the chemical conditions to be classified as pozzolanic and resistance conditions according to ASTM C618 and ASTM C311 standards respectively, with an IAR of 67.37 % to 7 days and 78.56 % to 28 days. It was also found that the main mineralogical components of are leucite and pyroxene, and that the vitreous phase percentage of the slag is 45.8 %, with these results making it possible to use this waste in cementing materials manufacturing processes.

Keywords: pozzolanic, industrial waste, waste management, cementitious matrix mortars, resistance activity index.

1. Introducción

Una de las grandes preocupaciones a nivel mundial es la problemática del crecimiento en la producción de residuos, su tratamiento y disposición final, principalmente, los residuos industriales, a raíz de esto, se vienen generando a través de los años investigaciones que aportan estrategias para el tratamiento o aprovechamiento de diferentes residuos. Uno de los residuos industriales es la escoria de cobre, existen dos tipos: escoria de cobre primaria (EC), producida en la extracción de cobre desde el mineral, y la escoria de cobre secundaria, la cual es generada en el aprovechamiento de la EC y/o de la fundición de chatarra de cobre. Se estima una producción anual mundial de EC de 40 millones de toneladas (International Copper Study Group [ICSG], 2015), siendo los países de mayor relevancia: China, Japón, Chile, Rusia, India, Corea, Polonia, Zambia, Estados Unidos y Alemania. Para el 2011. Según estudios realizados, por cada tonelada de cobre producido se generan 2,2 toneladas de escoria (Nazer; Pavez; Rojas; Aguilar, 2010). Los altos valores generados crean la necesidad de realizar un aprovechamiento o valorización a nivel mundial.

Las escorias de cobre primarias se componen, principalmente, en un 30 % a 40 % por óxidos de cobre (CuO , Cu_2O), que se producen por la oxidación durante el proceso piro-metalúrgico; seguido de óxidos de silicio (SiO_2) que están en un 35 % y óxidos de aluminio (Al_2O_3) que pueden llegar hasta 10 %, al igual que los óxidos de calcio (CaO). También se caracteriza por su alto contenido de hierro, donde los principales componentes son la fayalita y la magnetita, además de encontrar óxidos de calcio, aluminio (CaAl_2O_4), silicato de zinc (Zn_2SiO_4) y óxidos de cobre hierro (CuFe_2O_4) (Carrasco, 2017). Por otra parte, las escorias de cobre secundarias contienen, principalmente, FeO y SiO_2 y en menor cantidad componentes, como óxidos de calcio y óxidos de cobre (Wang *et al.*, 2015).

Mineralógicamente, estas escorias (ECS) están constituidas tanto por fases vítreas como cristalinas y se producen a partir de los 1600 °C, al ser líquidas, su estructura amorfa-cristalina dependerá de la velocidad de enfriamiento. Si es rápido, la estructura queda colapsada y es mayoritariamente amorfa y sus propiedades serán las de un material altamente reactivo. En cambio, si el enfriamiento es lento, se tiene menor cantidad de estructura amorfa o vítrea, predominando estructuras cristalinas que impiden la formación de nuevos enlaces (Oyarzún, 2013).

El aprovechamiento de la escoria de cobre en materiales de construcción se ha venido estudiando desde el siglo XX, principalmente de las EC. Tixier, Devaguptapu y Mobasher (1997) estudiaron la viabilidad de esta como cementante sustituto (adición), encontrando que aporta resistencia a la compresión y a la densidad. Estudios más recientes se han enfocado en la utilización de EC como un material que reemplace en forma parcial al cemento Portland (adición). Los resultados que se han informado ratifican que algunas escorias de cobre tienen propiedades cementicias y pueden considerarse materiales cementantes alternativos (Rojas, 2004; Behnood; Meyer; Behnood, 2008; Sharma; Khan, 2017). Dado que en el proceso de fabricación de cemento se introduce como sustituto parcial en el proceso de molienda que incorpora minerales, como sílice y hematita, cuenta con beneficios, como alta resistencia, disminución del consumo de agua, del poder calorífico y, por ende, disminución en los costos de producción, lo que permite contribuir con procesos más sostenibles con el ambiente (Orizola, 2006).

Por otro lado, se ha estudiado la EC como material cementante alternativo en concretos de ultra alta resistencia (UHSC), encontrando que se puede sustituir un 5 % en el material cementante aportando a las reacciones de endurecimiento (Edwin; Gruyaert; De Belie, 2017). Otro estudio demuestra la viabilidad como material cementante reemplazando hasta un 30 % (Mirhosseini; Fadaee; Tabatabaei; Fadaee, 2017). En un estudio más reciente se encontró que la activación alcalina de escoria de cobre junto al metacaolín y ceniza volante se obtienen resultados favorables respecto a la resistencia a compresión (Singh; Singh, 2019).

De este modo, se evidencia que existen pocas investigaciones acerca de la escoria de cobre secundaria, de ahí la motivación para el desarrollo del presente estudio, en el cual se pretende caracterizar física, química y mineralógicamente la escoria de cobre secundaria fina (ECF) resultante de la fundición de chatarra de cobre de una empresa del Valle del Cauca (Colombia), y analizar su posible uso como adición en la molienda de cemento (como puzolana), evaluando el índice de actividad por resistencia (IAR), y los requerimientos químicos y físicos para clasificarla como puzolana con base en las normas técnicas americanas ASTM C311 y ASTM C618.

2. Metodología

En la presente investigación se tomó como población una muestra de escoria de cobre secundaria (ECS) producida por BRONALCO LTDA, empresa de fundición de metales no ferrosos ubicada en la región del Valle del Cauca (Colombia), efectuando un muestreo no probabilístico intencional. Para el material de comparación se utilizó un cemento tipo HE, de acuerdo a la norma ASTM C1157. En la Figura 1 se presenta la fotografía de la escoria de cobre secundaria (ECS) y en la Figura 2, el esquema del procedimiento metodológico implementado.



Figura 1. Fotografía de escoria de cobre secundaria
Fuente: elaboración propia.

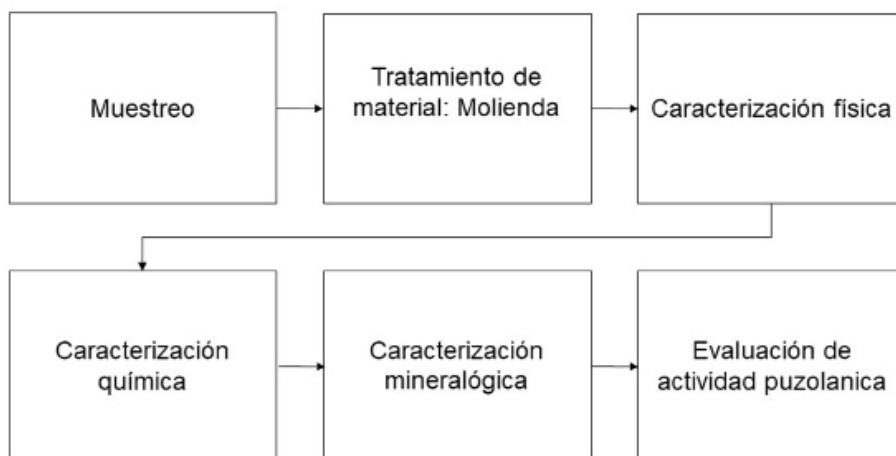


Figura 2. Esquema de la metodología desarrollada
Fuente: elaboración propia.

2.1. Molienda

El proceso de disminución de tamaño de partícula se realizó por medio de una molienda, en un molino de bolas, durante un tiempo de 2 horas. La fracción utilizada en los estudios químicos y mineralógicos se tomó de la muestra única general por el método de cuarteo. Después de este proceso, se obtuvo la escoria molida, la cual se denominó “escoria de cobre secundaria fina (ECF)”.

2.2. Caracterización física

Las caracterizaciones físicas realizadas a la escoria de cobre secundaria (ECF) y del cemento tipo HE, fueron la distribución de tamaño de partícula (DTP) tomadas por un equipo mastersizer 2000, y la densidad, a través de un picnómetro de Gay-Lussac para sólidos. Este proceso se realizó por vía líquido utilizando kerosene como disolvente.

2.3. Caracterización química

Para encontrar la composición química ECF y del cemento tipo HE, se realizó la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX), utilizando un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X secuencial por longitud de onda dispersiva (WDXRF) marca PANalytical modelo AXIOS mAX, software SuperQ versión 5.0L – Estándares de la base de datos OMNIAN, para análisis semicuantitativo y la detección de elementos desde el Sodio (Na) hasta el Uranio (U).

2.4. Caracterización mineralógica

La caracterización mineralógica de los materiales en estudio se llevó a cabo en un difractómetro de rayos X, utilizando un software PANalytical X’Pert Pro para determinar las fases cristalinas, la fase amorfa de la ECF se calculó con el método DOC (degree of crystallinity) (Kern; Madsen; Scarlett, 2012).

2.5. Evaluación de actividad puzolánica

Para la evaluación de la ECF como puzolana, se realizó un análisis a partir del método establecido en la norma ASTM C311, por medio del índice de actividad por resistencia (IAR), donde se sustituye el 20 % en peso del cemento por el residuo en estudio y la ASTM C618, donde se establecen requerimientos químicos y físicos para clasificar la ECF como puzolana. Para realizar las mezclas de mortero, se utilizó agregado fino natural de la región.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización

En la Figura 3 (izquierda) se observa la distribución de tamaño de partícula de la ECF y el cemento HE, DTP de la ECF, muestra que se tiene una gran fracción de las partículas con tamaño mayor al del cemento. Se puede observar en la gráfica derecha la curva del % pasante evidenciando que el D50 del cemento es de 7 μ m mientras que el de la ECF es de 13 μ m.

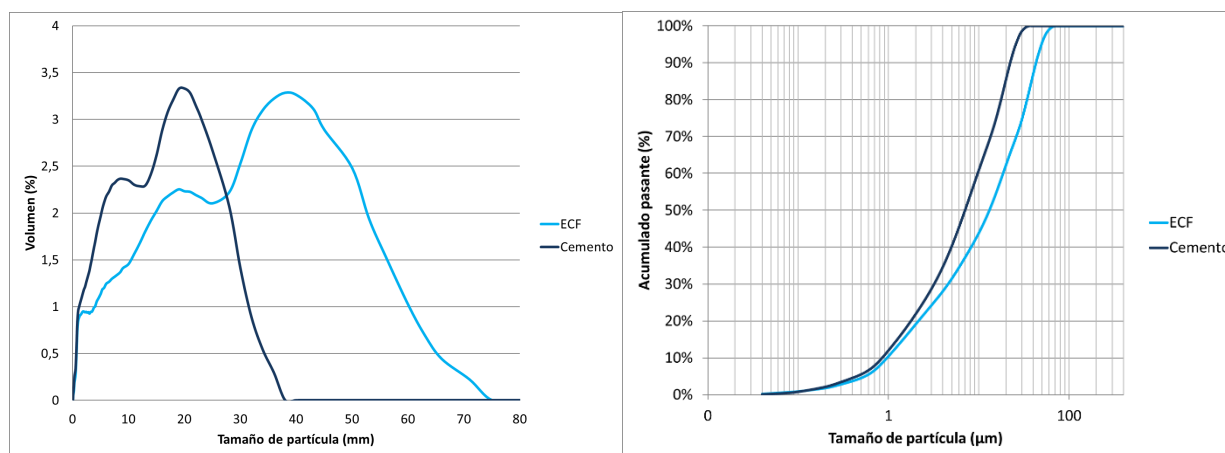


Figura 3. Distribución de tamaño de partícula (DTP) de la ECF del cemento (izquierda). Porcentaje (%) acumulado pasante ECF y cemento (derecha)
Fuente: elaboración propia.

En la Tabla 1 se presenta la composición química del cemento y de la ECF, donde se observa que la escoria estudiada está compuesta, principalmente, por óxidos de SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - CuO - Fe_2O_3 . Lo anterior concuerda con un estudio realizado a una escoria de cobre secundaria en donde los componentes mayoritarios fueron SiO_2 - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - CuO a excepción de CaO (Francois; Gazeli; Couris; Angelopoulos; Blanpain; Malfliet, 2020). En comparación con las escorias primarias, estas se encuentran compuestas, mayoritariamente, por sílice (Rozendaal; Horn, 2013; Potysz; Kierczak; Pietranik; Kadziolka, 2018). En algunos casos, presentan mayoritariamente contenidos de hierro (Gorai; Premchand, 2003), también se puede dar el caso de composiciones cercanas (Yan *et al.*, 2019), esto puede variar de acuerdo al proceso de obtención, temperatura de enfriamiento y procedencias geológicas del material fundido. Las densidades calculadas para el cemento y para la ECF muestran valores similares entre sí. Según la norma ASTM C618, la ECF se puede clasificar como una puzolana “Clase N”, debido a que los óxidos de silicio, aluminio y hierro suman alrededor del 70 % de todo el material.

Tabla 1.
Composición química y características físicas del cemento y la ECF

Composición química (% en peso)		
Compuesto	Cemento	ECF
SiO_2	36,52	54,161
Al_2O_3	3,74	10,816
Fe_2O_3	3,050	4,860
MgO	1,380	0,753
CaO	46,31	10,654
Na_2O	0,238	2,707
K_2O	0,191	0,369
P_2O_5	0,133	0,209
SO_3	2,380	0,664
CuO		3,926
Cr_2O_3	0,013	
ZnO		9,104
PbO		1,093
SrO	0,147	
otros	0,372	0,684
LOI	5,520	1,810

Propiedades físicas

Densidad (g/cm ³)	3,116	3,051
Partículas <45 µm	100 %	91,8 %

Fuente: elaboración propia.

Mineralógicamente se diferencian en las fases presentadas en las Figuras 3 y 4, se observa que el cemento estudiado muestra compuestos principales, como silicatos tricálcicos, silicatos bicálcicos, calcita, y yeso. La escoria analizada está compuesta, principalmente, por minerales, como leucita (aluminio silicato potásico) y piroxeno (silicato-ferro magnésico). Se encontró que la ECF tiene un porcentaje de fase amorfa de 45,8 %, lo que indica que posee un importante porcentaje reactivo, siendo un material con un potencial considerable para usarse como adición en la fabricación de cemento.

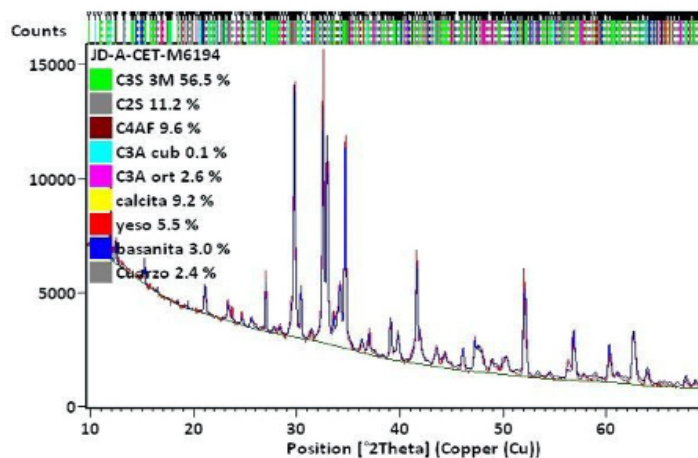


Figura 3. DRX del cemento
Fuente: elaboración propia.

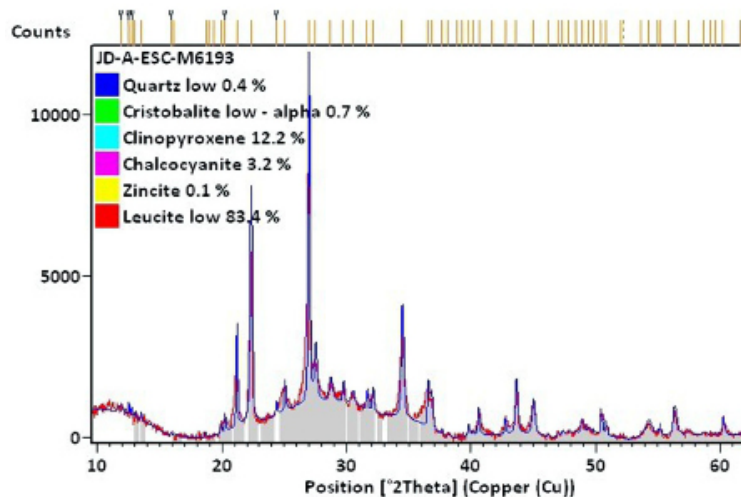


Figura 4. DRX de la escoria de cobre secundaria fina (ECF)
Fuente: elaboración propia.

3.2. Evaluación de actividad puzolánica

En la Figura 5, se presenta el índice de actividad por resistencia (IAR) y la resistencia de los morteros ensayados a 7 y 28 días de curado, de acuerdo con la norma ASTM C311, donde se observa que los morteros con ECF ensayados a los 7 días de curado presentan un 67,37 % de resistencia frente al mortero patrón; mientras que, a los 28 días de curado, los morteros ensayados cumplen con el requerimiento mínimo de resistencia del 75 %. La baja reactividad de la ECF a la edad de 7 días se atribuye al contenido de metales pesados en la ECF que retrasa el proceso de hidratación en el cemento (Zain; Islam; Radin; Yap, 2004), sin embargo, a los 28 días se obtuvo una reactividad mayor de la ECF, cumpliendo con lo requerido con la norma en mención (IAR ≥ 75 %).

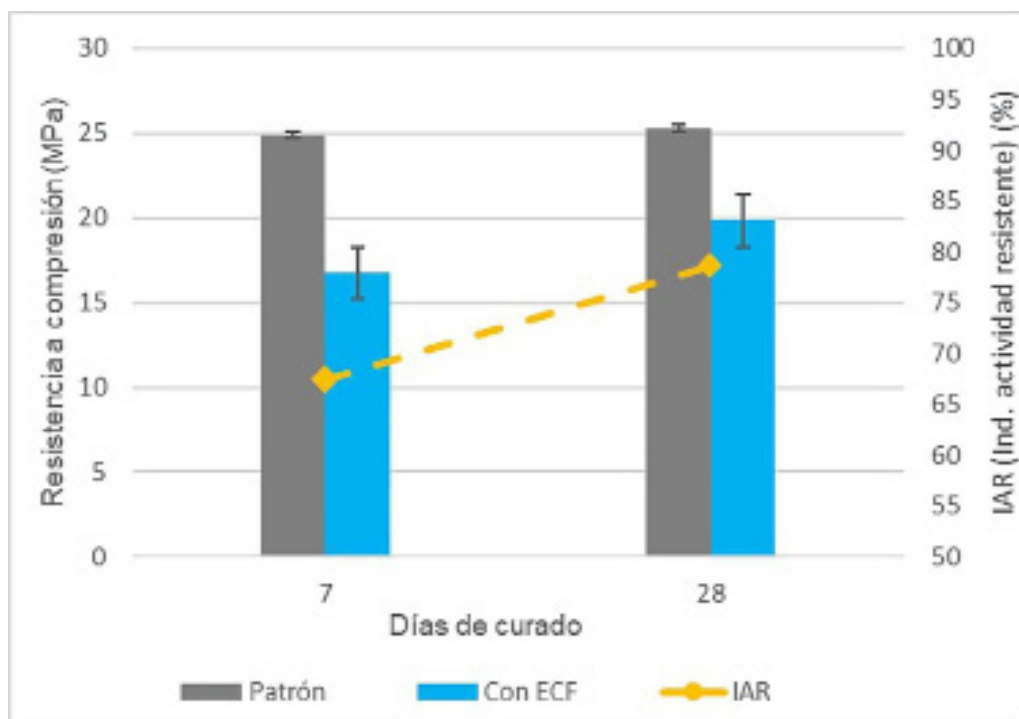


Figura 5. Resistencia a compresión de morteros ensayados, de acuerdo a la norma ASTM C311
Fuente: elaboración propia.

En la Tabla 2 se muestran los comparativos de los requerimientos físicos y químicos de la ECF estudiada. Además, se observa que los requerimientos químicos cumplen como los requisitos máximos de SO_3 (%), contenido de humedad y pérdida por ignición. La suma de los óxidos ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) se encuentra muy cercana al mínimo que pide la norma ASTM C618. Esto indica que la ECF presenta potencial para ser utilizada como adición puzolánica, de acuerdo con su composición química y su comportamiento mecánico conforme a las evaluaciones realizadas por otros autores que estudian esta propiedad en diferentes residuos (Silva; Gordillo; Delvasto, 2017). Por su parte, Edwin, De Schepper, Gruyaert, De Belie (2016) estudiaron escorias de cobre secundarias con procesos de enfriado rápido y lento, encontrando que las escorias con enfriado lento cumplieron con el IAR mientras que las de enfriado rápido no.

Tabla 2.

Propiedades químicas y físicas de la ECF, de acuerdo con la norma ASTM C618

Requerimientos	Puzolana, ASTM C618	ECF
Requerimientos químicos		
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ (%)	Min, 70,0	69,84
Trióxido de azufre, SO ₃ (%)	Max, 4,0	0,66
Contenido de humedad (%)	Max, 3,0	0,0
Pérdida por ignición (%)	Max, 10,0	1,81
Requerimientos físicos		
Índice de actividad de resistencia a los 7 días	Min, 75	67,37
Índice de actividad de resistencia a los 28 días	Min, 75	78,56

Fuente: elaboración propia.

4. Conclusiones

De acuerdo al análisis de los requerimientos físicos y químicos de la ECF como puzolana tipo N, de acuerdo con la norma ASTM C618, esta cumple con la mayoría de los requerimientos, aunque se encuentra muy cercano al límite mínimo sugerido por la norma de composición de óxidos de sílice, alúmina y hierro. La ECF cumplió con el IAR a 28 días, sin embargo, presentó una actividad puzolánica baja a edad temprana. Se concluye que el material es apto para usarse como adición activa en la industria cementera, resaltando que la finura de la ECF se encuentre por encima de la del cemento, y que es posible potencializar el efecto químico de esta al hacer una molienda conjunta a nivel industrial (Clinker- ECF-otros). Además, se recomienda adicionar la ECF en proporciones menores a la evaluada en el IAR, ya que esta medida es solamente para determinar la actividad química.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a Tecnoparque Nodo Cali, SENA Centro de la Construcción Regional Valle y la empresa BRONALCO LTDA por su aporte en el desarrollo de la investigación.

Referencias

- ASTM International (2017). Standard Specification for coal fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete (ASTM C618-17). West Conshohocken, PA.
- ASTM International (2017). Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete (ASTM C311-17). West Conshohocken, PA.
- ASTM International (2008). Historical Standard: Especificación Normalizada de Desempeño para Cemento Hidráulico (ASTM C1157-08). West Conshohocken, PA.
- Carrasco, Pedro (2017). *Propuesta de reciclaje de la escoria de cobre de la fundición ventanas de CODELCO, para mitigar el impacto ambiental* (tesis de pregrado). Universidad Técnica Federico Santa María, Chile.
- Edwin, Romy; Gruyaert, Elke; De Belie Nele (2017). Influence of intensive vacuum mixing and heat treatment on compressive strength and microstructure of reactive powder concrete incorporating secondary

- copper slag as supplementary cementitious material. *Construction and building materials*, 155, 400-412.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.036>
- Feng, Yan; Yang, Qixing; Chen, Qiusong; Kero, Jakob; Andersson, Anton; Ahmed, Hesham; Engstrom, Fredrik; Samuelsson, Caisa (2019). Characterization and evaluation of the pozzolanic activity of granulated copper slag modified with CaO. *Journal of cleaner production*, 232, 1112-1120.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.062>
- Francois, Eliese; Gazeli, Odhisea; Couris, Stelios; Angelopoulos, George; Blanpain, Bart; Malfliet, Annelies (2020). Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of the free Surface of liquid secondary copper slag. *Spectrochimica Acta Part B. Atomic Spectroscopy*, 170, 105921.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105921>
- Gorai, Bipra; Premchand, Jana (2003). Characteristics and utilization of copper slag- a review. *Resources Conservation and Recycling*. 39, 299-313.
[https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(02\)00171-4](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(02)00171-4)
- International Copper Study Group (2015). *The World Copper Factbook 2015*. Lisbon, Portugal: International Copper Study Group.
- Kern, Arnt; Madsen, Ian; Scarlett, Nicola (2012). *Quantifying amorphous phases*. En: Kolb, U.; Shankland, K.; Meshi, L.; Avilov, A.; David, W. (Eds.), *Uniting Electron Crystallography and Powder Diffraction* (pp. 219-232). Erice, Italy: Springer.
- Mirhosseini, Seyed; Fadaee, Mostafa; Tabatabaei, Ramin; Fadaee, Mohammad (2017). Mechanical properties of concrete with Sarcheshmeh mineral complex copper slag as a part of cementitious materials. *Construction and Building Materials*, 134, 44-49.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.024>
- Nazer, Amin; Pavez Osvaldo; Rojas, F; Aguilar C. (2010). Una revisión de los usos de las escorias de cobre. En: *Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales*. Viña del Mar, Chile. (pp. 2-5). 10.13140/2.1.3740.0328
- Orizola, Sebastián. (2006). *Uso de escoria de cobre en cementos* (tesis de pregrado). Universidad de Chile, Santiago de Chile.
- Oyarzún, Iván (2013) *"Influencia de las escorias de cobre en la fabricación de hormigón"* (tesis de pregrado). Universidad Austral de Chile, Valdivia, Chile.
- Potysz, Anna; Kierczak, Jakub; Pietranik, Anna; Kadziolka, Katarzyna (2018). Mineralogical, geochemical, and leaching study of historical Cu-slugs issued from processing of the Zechstein formation (Old Copper Basin, southwestern Poland). *Applied Geochemistry*, 98, 22-35.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.08.027>
- Rojas, F. (2004). *Estudio de prefactibilidad técnica del uso de la escoria de cobre en materiales de construcción* (tesis de pregrado). Universidad de Atacama, Chile.
- Edwin, Romy; De Schepper, Mieke; Gruyaert, Elke; De Belie, Nele (2016). Effect of secondary copper slag as cementitious material in ultra-high performance mortar. *Construction and building materials*, 119, 31-44.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.007>
- Rozendaal, Abraham; Horn, Richard (2013). Textural, mineralogical and chemical characteristics of copper reverb furnace smelter slag of the Okiep Copper District, South Africa. *Minerals Engineering*, 52, 184-190.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.06.020>

- Sharma, Rahul; Khan, Rizwan (2017). Sustainable use of copper slag in self compacting concrete containing supplementary cementitious materials. *Journal of Cleaner Production*, 151, 179–192.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.031>
- Shi, Caijun; Meyer, Christian; Behnood, Ali (2008). Utilization of copper slag in cement and concrete. *Resources, Conservation and Recycling*, 52(10), 1115-1120.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2008.06.008>
- Silva, Yimmy; Gordillo, Marisol; Delvasto, Silvio (2017). Influencia del residuo de mampostería (RM) como material cementicio suplementario en la elaboración de morteros. *Informador Técnico*, 81(1), 44-54.
<https://doi.org/10.23850/22565035.719>
- Singh, Jagmeet; Singh, Surinder (2019). Development of Alkali-activated Cementitious Material using Copper Slag. *Construction and Building Materials*, 211, 73–79.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.233>
- Tixier, Raphaë; Devaguptapu, R; Mobasher, Barzin (1997). *The effect of copper slag on the hydration and mechanical properties of cementitious mixtures*. *Cement and Concrete Research*, 27(10), 1569-1580.
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00166-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00166-X)
- Wang, X; Geysen D; Padilla, Silvia; D'Hoker, N; Van Gerven, T; Blanpain, B (2015). Characterization of copper slag in view of metal recovery, *Miner Process. Ext. Metall.* 124 (2) 83–87.
<https://doi.org/10.1179/1743285515Y.0000000004>
- Zain, Muhammad; Islam, M; Radin, Salihuddin; Yap, S. (2004). Cement-based solidification for the safe disposal of blasted copper slag. *Cement and Concrete Composites*, 26(7), 845-851.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2003.08.002>