

Comportamiento térmico y mineralógico de las dunitas serpentinizadas de la región Moa-Baracoa bajo temperaturas de hasta 1600 °C

Thermal and mineralogical performance of serpentized dunites of Moa-Baracoa region under temperatures up to 1600°C

José Alberto Pons-Herrera^{1*}, María Caridad Ramírez-Pérez¹, Rafael Quintana-Puchol², Andrés Salazar-Moreno¹, Eduardo Montero-Gil³, Arisbel Álvarez-Ortiz³

¹Universidad de Moa, Holguín, Cuba

²Universidad de Las Villas, Cuba

³Empresa Moanickel S.A.- Pedro Sotto Alba, Moa, Cuba

*Autor para la correspondencia: jpons@ismm.edu.cu

Resumen

El propósito del estudio fue determinar el comportamiento térmico y las transformaciones de fases de las dunitas serpentinizadas de la región Moa-Baracoa sometidas a temperaturas entre 1200 °C y 1600°C. Para ello se realizaron análisis térmicos (gravimétrico y diferencial) y análisis de difracción de rayos X. El calentamiento de las dunitas a estas temperaturas produjo una estabilización de las fases forsterita y periclasa, lo cual confiere este material importantes propiedades refractarias, que fundamentan el uso de esta materia prima en los procesos metalúrgicos de fundición.

Palabras clave: dunitas serpentinizadas; transformaciones de fases; antigorita; forsterita; descomposición térmica; fundición.

Abstract

The purpose of this study is to determine the phase transformation and thermal performance of the serpentized dunites of Moa-Baracoa region subjected to temperatures between 1200 °C and 1600 °C. To fulfill this purpose X-ray diffraction analysis and thermal analysis (gravimetric and

differential) were carried out. Heating the dunites at such temperatures produced a stabilization of the forsterite and periclase phases, which gives important refractory properties to this material which support using this raw material in the metallurgical foundry processes.

Keywords: serpentinized dunites; phase transformations; antigorite; forsterite; thermal decomposition; melting.

1. INTRODUCCIÓN

Las dunitas en los complejos ofiolíticos cubanos poseen diferentes grados de serpentización, con predominio de la fase antigorita, donde el olivino primario que acompaña a estas rocas muestra escasas variaciones en el contenido de forsterita (La Rosa Vázquez y otros 2018).

Investigaciones teóricas y experimentales sobre las dunitas serpentizadas de la región oriental de Cuba han revelado sus posibilidades de uso como material refractario en los procesos de fundición (Pons 1999, 2000) y han permitido además conocer el mecanismo cinético de las transformación que experimentan las dunitas serpentizadas durante su calentamiento, en las condiciones de trabajo a que son sometidas durante estos procesos metalúrgicos.

Los primeros análisis térmicos realizados en dunitas serpentizadas de los yacimientos de cromitas de las zonas de Merceditas, Amores y Miraflores, de la región de Moa-Baracoa (Pons-Herrera 1998, 1999, 2000) se desarrollaron como promedio a 1600 °C, temperatura a que sería sometida esta materia prima en los procesos de fundición. Posteriormente mediante la técnica de difracción de rayos X, se determinaron las principales transformaciones de fase que experimenta este material durante su utilización como material refractario, principalmente, como arena de moldeo y relleno para pinturas.

Estudios posteriores (La Rosa-Vázquez 2011) durante pruebas tecnológicas, comprueban la posibilidad de emplear las dunitas serpentizadas y las ultrabasitas asociadas en la elaboración de ladrillos refractarios, sin embargo, no se exponen las transformaciones de fases que tienen lugar durante el calentamiento a altas temperaturas, lo que impide fundamentar las potencialidades de su utilización para ese fin.

Hasta el momento, las variaciones térmicas de las dunitas serpentizadas de la Región de Moa-Baracoa, en el intervalo de temperatura en que se trabaja normalmente en los procesos de fundición de piezas, no han sido

estudiadas, lo cual aportaría importantes informaciones sobre los posibles usos de este material como refractario.

Considerando estos elementos, el objetivo de este trabajo fue determinar el comportamiento térmico y mineralógico de las dunitas serpentizadas de la región Moa-Baracoa bajo temperaturas de 1600 °C, para fundamentar su utilización como material refractario en los procesos metalúrgicos de fundición de piezas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Análisis térmico diferencial

Los análisis térmicos se realizaron en el departamento de caracterización de materiales del Laboratorio de Mineralogía y Análisis de Fases (LAMAF) del Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIIM). Se utilizó un equipo de la firma alemana NETZSCH, modelo STA 449 F3, y los parámetros de operación que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de operación del equipo de análisis térmico

Régimen de calentamiento	Dinámico
Masa de muestras	66,4 mg
Masa del material de referencia	60,20 mg (Al ₂ O ₃)
Tipo de crisoles	Al ₂ O ₃ (tamaño estándar)
Material del horno	SiC (T.amb. 1500 °C)
Gas utilizado en la cámara de calentamiento	Ar
Flujo del gas protector de la termobalanza	20 ml/min (Ar)
Velocidad de calentamiento	10 °C/min
Sensibilidad de la termobalanza	0,001 mg – 35,0 g
Sensibilidad de las curvas	-0,001 - 5000 µV/mg
Tiempo total de medición	1h:37 min
Rango de temperatura de trabajo	27-1000°C

Los datos de las curvas termogravimétricas (TG) y su derivada (DTG) se convirtieron en termogramas continuos con el programa Proteus, en su versión 5.2.1/07.04.2001, obteniéndose por esta misma vía el termograma de la primera velocidad de cambio de masa (dm/dt), con un error de ± 2.00 %.

2.2. Análisis mineralógico por difracción de rayos X

Esta técnica se utilizó con el objetivo de identificar las fases minerales presentes en las dunitas estudiadas sin calentar, y en las calentadas en los intervalos de temperatura en que se observaron las principales transformaciones térmicas sobre las curvas de termogravimetría y análisis térmico diferencial. Para ello se empleó un difractómetro alemán modelo HZG-4, con radiación $K\alpha$ de cobalto, bajo las condiciones de trabajo siguientes:

- Velocidad de exploración: 2 °/min.
- Rendija utilizada (detector): 0,79 mm.
- Constante de tiempo: 2 s.
- Condiciones eléctricas: 30 mA. y 40 kV.
- Se empleó un campo de exploración (2θ) con variación de 6 a 100 grados.

Se utilizaron muestras con tamaño de partículas inferiores a 44 micrones (tamiz No. 325 de la serie ASTM); mientras que para la interpretación de los diferentes difractogramas y el tratamiento de los datos mineralógicos, se emplearon los softwares ANALYSE (Seifert X - Ray Technology, Versión 2.26) y High Score Plus (Panalytical, Versión 3.0B); las fases fueron identificadas empleando la base de datos PDF2 año 2015.

Por la importancia de conocer el comportamiento térmico de estos materiales cuando se someten a temperaturas superiores a los 1500 °C, se utilizó el software Thermodynamic (Quintana Puchol 1999), que permitió determinar el por ciento en peso del sólido, compuesto principalmente por la forsterita como fase principal.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El comportamiento térmico de las dunitas estudiadas resultó bastante uniforme, con pequeñas diferencias en las temperaturas a las cuales se producen los efectos endotérmicos y exotérmicos, así como en las variaciones de masa que experimentan estos materiales durante su calentamiento.

3.1. Principales transformaciones físico-químicas que experimentan las dunitas serpentinizadas durante su calentamiento

Difractogramas obtenidos durante el análisis de muestras sin calentar confirmaron la presencia de la antigorita $[Mg_3Si_2O_5(OH)_4]$ como fase

mineralógica predominante en este material, y en menor proporción, el crisotilo y la lizardita (Pons-Herrera 2000), fases muy semejantes entre sí. Se destaca además, la presencia de la forsterita como fase secundaria, lo que demuestra el variado grado de serpentinización que poseen estas rocas y en especial el mineral de olivino, que forma parte fundamental de las mismas, lo cual confirma los resultados de Pons-Herrera (1999) y Pons-Herrera y otros (2011).

Con los resultados de los análisis termogravimétrico y térmico diferencial que muestran la Figura 1 es posible evaluar el comportamiento térmico de las dunitas serpentinizadas de la región de Moa-Baracoa, lo que unido a los análisis mineralógicos, explican las principales transformaciones físico-químicas que experimentan estos materiales refractarios con el incremento de la temperatura.

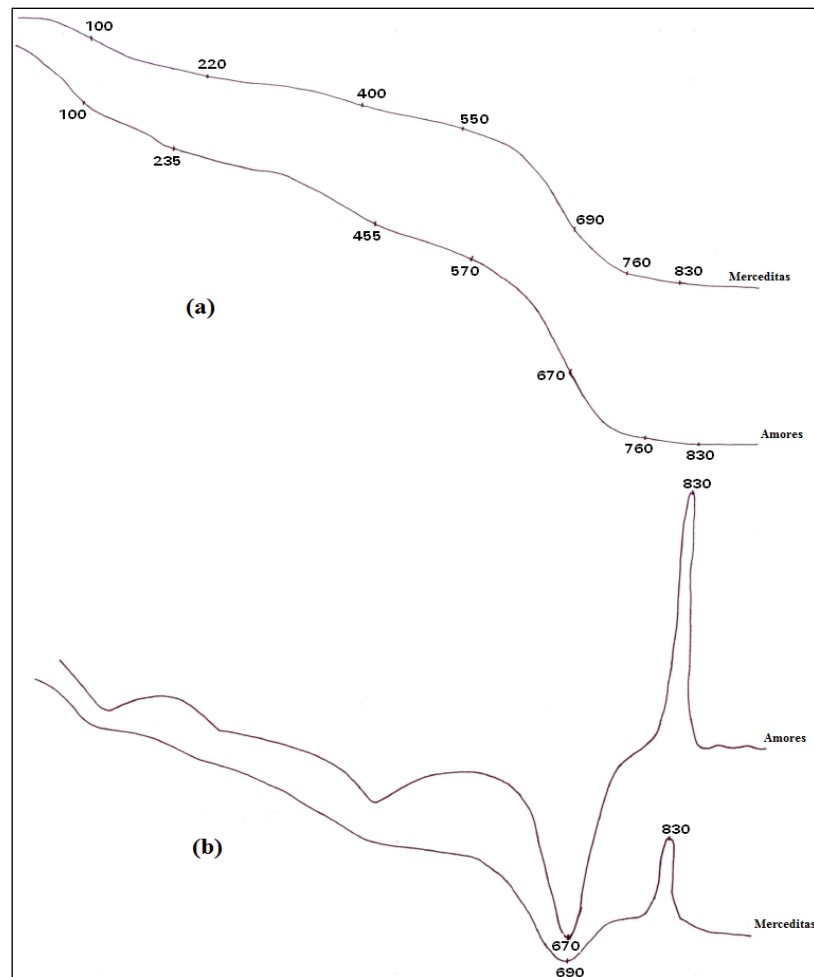


Figura 1. Análisis Termogravimétrico, ATG, (a) y Térmico diferencial, ATD, (b), de las dunitas serpentinizadas de Merceditas y Amores.

En el intervalo de temperaturas entre 150 °C y 235 °C (Figura 1), ocurre primeramente la eliminación de la humedad higroscópica que acompaña a las dunitas, donde se mantiene como fase principal la antigorita ($d = 7,264 \text{ \AA}$), como se observa en la Figura 2.

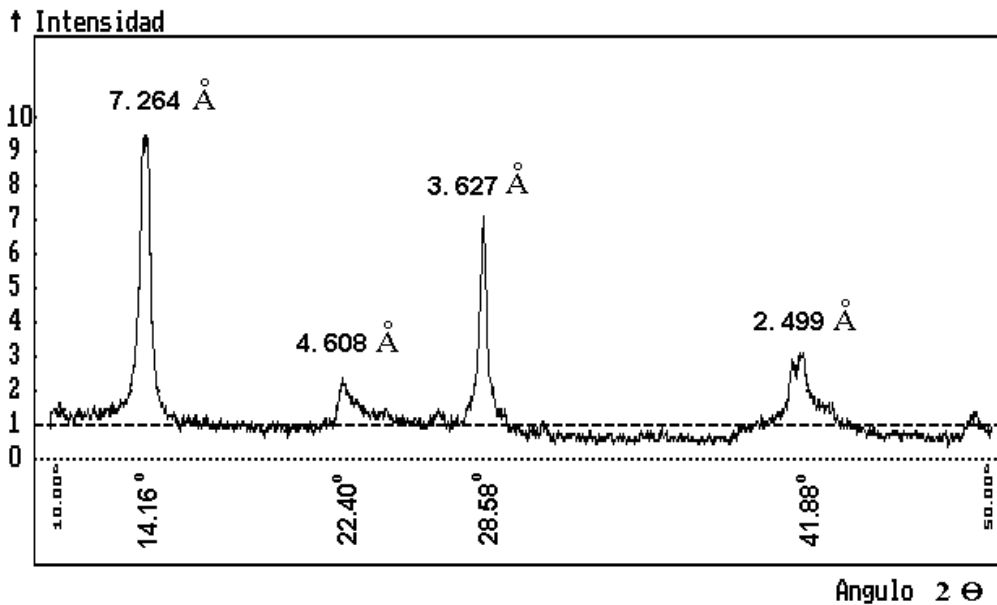


Figura 2. Diffractograma de las dunitas serpentinizadas, calentadas a 235°C.

Entre los 200 – 700 °C (Figura. 3), se verifica un largo proceso de eliminación del agua estructural presente en este material, donde se destaca como fase principal la antigorita ($d = 7,289 \text{ \AA}$) y como fase secundaria la forsterita ($d = 3,896 \text{ \AA}$, $2,77 \text{ \AA}$, $2,513 \text{ \AA}$), cuya presencia está asociada en lo fundamental, a la descomposición térmica del olivino que acompaña normalmente a las dunitas estudiadas.

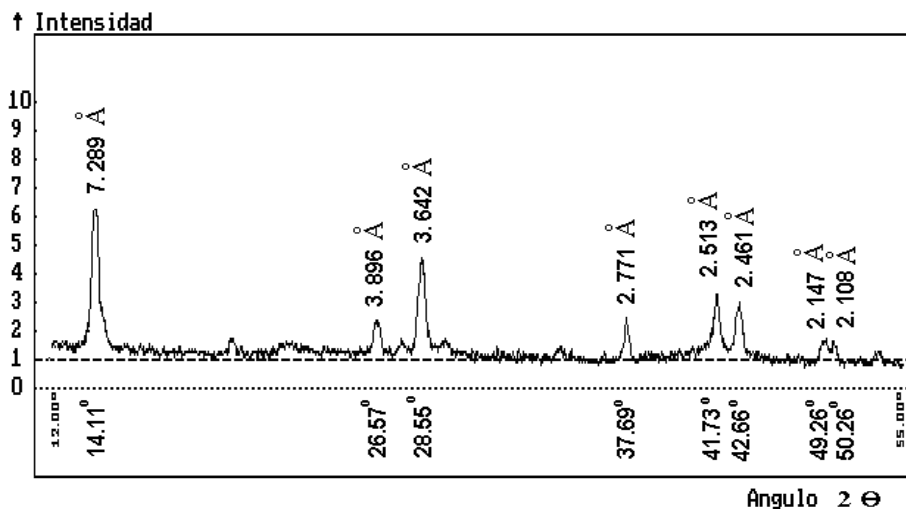
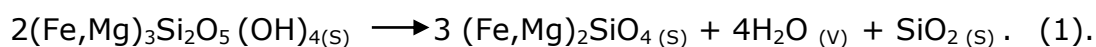


Figura 3. Diffractograma de las dunitas serpentinizadas calentadas a 700 °C

Los estudios de geotermometría señalan, que el final del reequilibrio del olivino presente en las rocas del complejo ofiolítico Moa - Baracoa se produce a temperaturas entre 727 y 804 °C (Proenza 1997). Precisamente en este intervalo se verifica la transformación de los minerales de la antigorita en forsterita, considerado como un proceso reversible del fenómeno de serpentización de los minerales de olivino presente en las dunitas serpentizadas, que reafirman las propiedades refractarias de esta materia prima.

En ninguno de los difractogramas obtenidos se detectó la presencia de fases minerales de hierro, consideradas como una de las principales impurezas que afectan a los materiales refractarios. No obstante, existen elementos que demuestran la presencia de fases asociadas a los minerales de hierro, fundamentalmente fayalita (Fa), muy difícil de identificar por cuanto posee parámetros de difracción similares a la forsterita; los por cientos molares del hierro(II) reflejados en valores de Fa que oscilan entre 5,31- 8,96 %, demuestran la existencia de estas fases en este intervalo de temperatura mencionado, la cual fue confirmada además, a través de los difractogramas obtenidos luego de tratada térmicamente la dunita y sometida a la metodología probada por Pons-Herrera, 2000.

Esencialmente en el intervalo de temperatura entre 700 – 850 °C (Figuras 4 y 5), ocurren dos procesos fundamentales: el desprendimiento de los grupos oxidrilos con un máximo, aproximadamente, entre 670 °C y 700 °C y la reorganización estructural del olivino, que se verifica entre 800 °C y 850 °C, con un pico agudo alrededor de 830 °C. A partir de los 750 °C, la fase principal presente en el material es la forsterita ($d = 3,887 \text{ \AA}^0$, $2,771 \text{ \AA}^0$, $2,514 \text{ \AA}^0$, $2,457 \text{ \AA}^0$, $2,27 \text{ \AA}^0$). Este proceso puede ser explicado mediante la ecuación de reacción química siguiente:



Serpentina

Forsterita

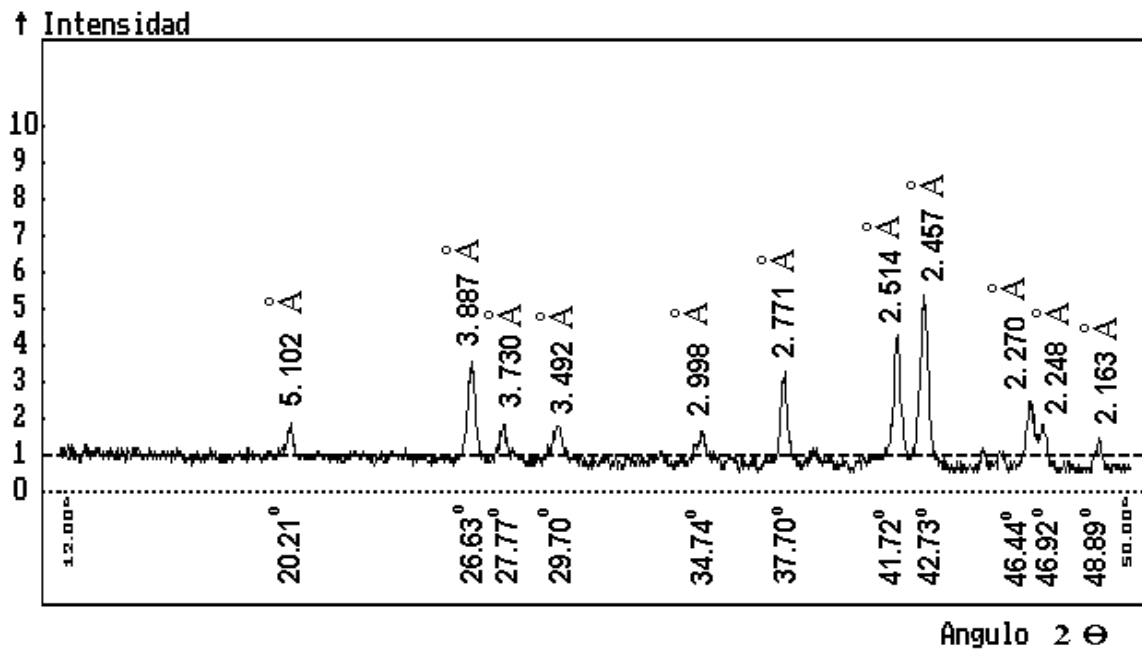


Figura 4. Diffractograma de las dunitas serpentinizadas calentadas hasta 750 °C.

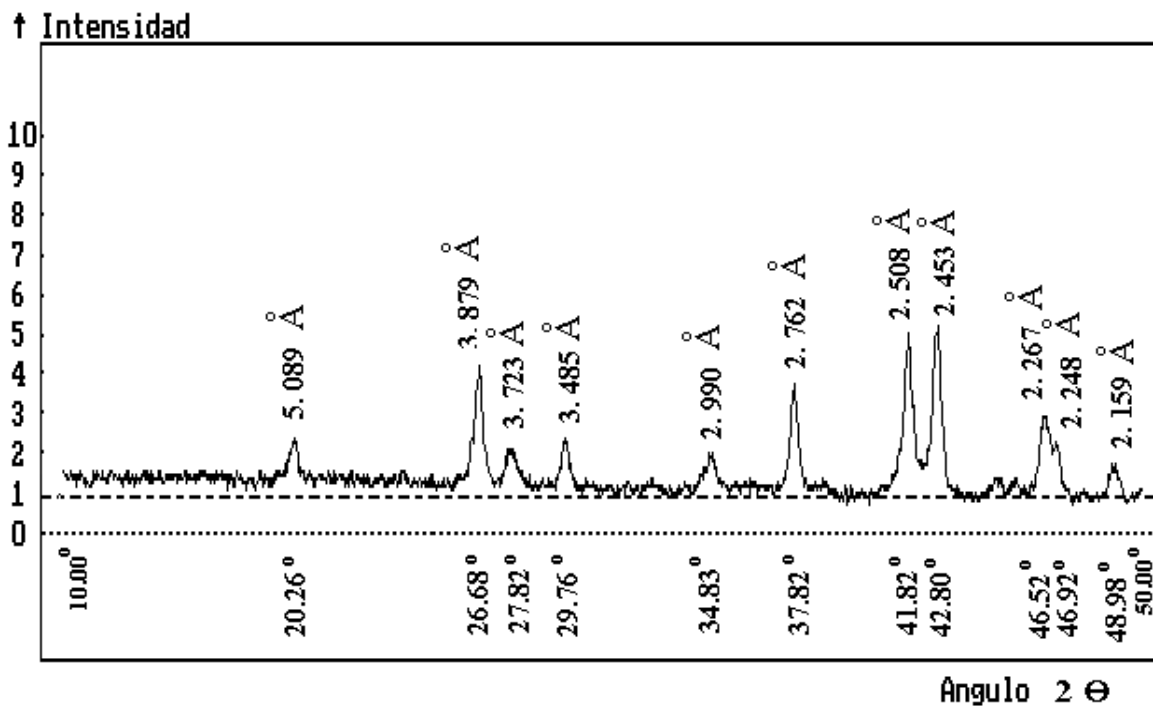


Figura 5. Diffractograma de las dunitas serpentinizadas calentadas hasta 850 °C.

En el intervalo de temperatura comprendido entre 900 °C y 1000 °C (Figura 6), se mantiene estable la forsterita como fase principal.

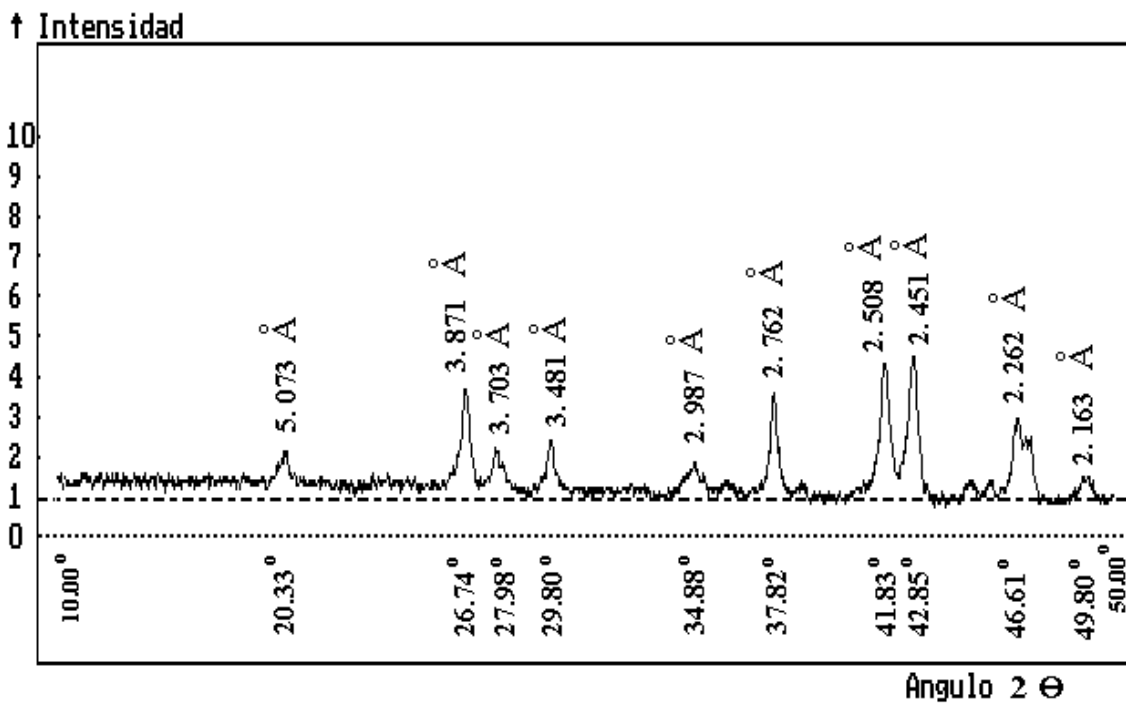


Figura 6. Diffractograma de las dunitas serpentinizadas calentadas hasta 1000 °C.

Como se observa en la Figura 7, a 1200 °C se verifica, según los análisis de difracción de rayos X, la presencia de la periclasa (MgO) como fase secundaria ($d = 2,10 \text{ \AA}$), independiente de la estructura del olivino y que acompaña a la forsterita como fase principal, elementos que evidencian las propiedades de este material y sus posibilidades de uso como refractario.

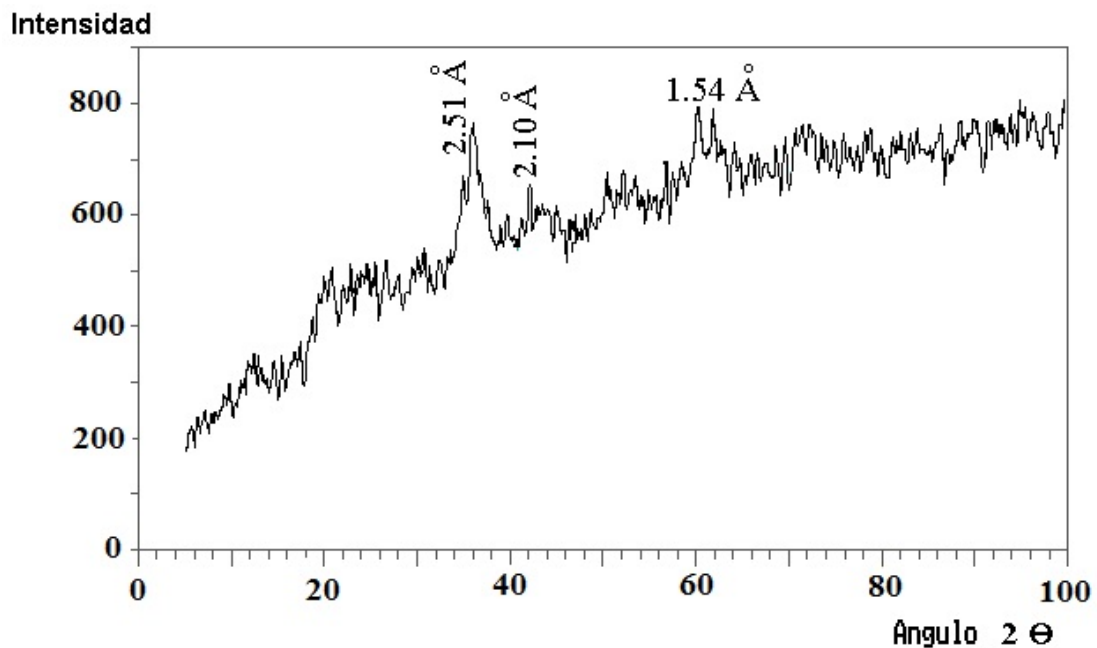
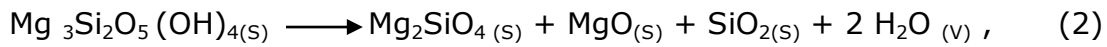


Figura 7. Diffractograma de las dunitas serpentinizadas calentadas hasta 1200 °C.

A partir de 1200 °C tiene lugar la reacción 2, cuya ecuación de Gibbs - Helmholtz se expresa como: $\Delta G = 12797 - 11,13 T$.



En este caso, en el rango de temperatura 1200 °C – 1600 °C en el cual se producen las principales aleaciones obtenidas durante el desarrollo del proceso de fundición, se mantiene la espontaneidad de la reacción anterior, la cual se ve favorecida por la estabilidad de las fases forsterita y periclasa. Ello le confiere elevada refractariedad a los productos obtenidos en estudios previos (Pons 2000). Los estudios realizados empleando diferentes muestras de olivino sintético y natural (Helgeson et al. 1990), presentan elementos comunes con respecto al comportamiento térmico de las dunitas serpentinizadas de la región de Moa.

La Tabla 2 muestra el comportamiento de las dunitas serpentinizadas en el intervalo de temperatura entre 1500 °C - 1900 °C, que permitieron comprobar la estabilidad de la fase forsterita, la cual confiere a este material una alta refractariedad, coincidente con los trabajos de Pena, de Aza, Contreras y otros (2010); resultado confirmado en la Figura 8, que muestra el difractograma luego del calentamiento de las dunitas hasta 1600 °C.

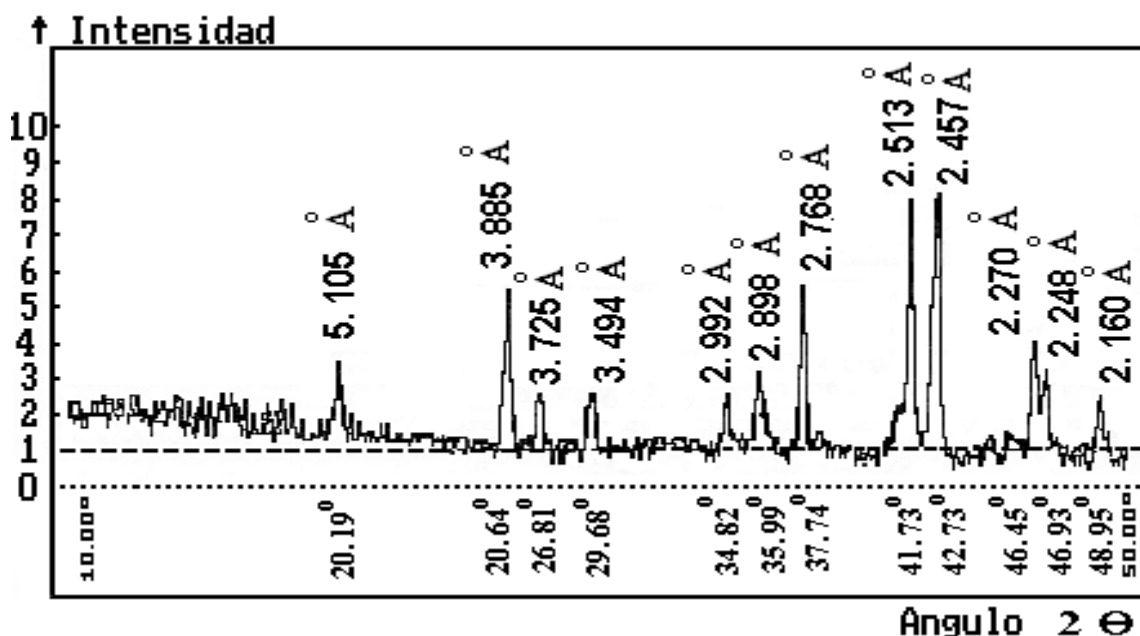


Figura 8. Difractograma de las dunitas serpentinizadas calentadas hasta 1600 °C.

A los 1500 °C más del 86 % del material se encuentra en estado sólido, como se observa en la tabla 2a, sobresaliendo los contenidos de MgO, los cuales se van incrementando con el aumento de la temperatura

(tabla 2), lo contrario ocurre con el FeO, que de entre 13 - 16 % se reduce hasta, aproximadamente, 6 % a los 1900 °C, aspecto importante en los materiales refractarios, ya que constituyen impurezas nocivas.

Más del 73 % del material se encuentra en estado sólido a los 1700 °C, confirmándose sus propiedades refractarias y las posibilidades de utilización en los procesos de fundición, donde las temperaturas de trabajo, por lo general no sobrepasan los 1700 °C, mientras que, a 1900 °C, prácticamente todo el material se transforma en estado líquido, predominado en su composición los óxidos de magnesio y silicio. Estos resultados confirman los valores de refractariedad para las dunitas de la región de Moa-Baracoa, estimados según la composición química y mineralógica en, aproximadamente, 1790 °C.

Tabla 2. Composición química (sólidos y líquidos) de las dunitas serpentinizadas de Merceditas y Amores tratadas en el rango de temperatura entre 1500 °C y 1900 °C

Compuestos	Merceditas			Amores		
	Cantidad de líquido (% en peso)			Cantidad de líquido (% en peso)		
	1500 °C	1700 °C	1900 °C	1500 °C	1700 °C	1900 °C
MgO	3,82	43,083	46,83	28,114	41,854	53,212
FeO	13,51	8,203	6,05	16,755	9,815	5,303
MnO	0,24	0,150	0,11	0,703	0,369	0,970
SiO ₂	51,19	47,84	46,484	49,971	45,929	40,907
NiO	1,03	0,64	0,473	2,038	1,349	0,406
Fe ₂ O ₃	0,16	0,726*E-1	0,470	2,327	0,637	0,627*E-1
CrO	0,15*E-1	0,133*E-1	0,112*E-1	0,145*E-1	0,185*E-1	0,891*E-2
Cr ₂ O ₃	0,16*E-1	0,516*E-2	0,221*E-2	0,781*E-1	0,288*E-1	0,304*E-2

Compuestos	Merceditas			Amores		
	Cantidad de sólido (g)			Cantidad de sólido (g)		
	1500 °C	1700 °C	1900 °C	1500 °C	1700 °C	1900 °C
Mg ₂ SiO ₄ forsterita	87,743	74,171	---	86,071	73,643	---
Ni	0,212*E-1	0,13*E-1	0,109*E-1	0,1171	0,59*E-1	0,192*E-1
Total	87,76	74,18	0,109*E-1	86,19	73,70	0,192*E-1

Como resultado del calentamiento de los productos refractarios obtenidos a partir de las dunitas serpentinizadas de la región de Moa-Baracoa, en el

rango de temperatura 1200 °C y 1600 °C, se produce la estabilización de las fases forsterita y periclasa, que le confieren a este material importantes propiedades refractarias. Se destaca, además, que la presencia de la fayalita dentro de la estructura del olivino, con contenidos que oscilan entre, 5,3 % y 8,9 %, no limita su utilización durante los procesos de fundición.

4. CONCLUSIONES

- La fase antigorita predomina en las dunitas serpentinizadas de la región de Moa-Baracoa, la cual se transforman en la fase forsterita a partir de los 700 °C; mientras que a partir de 1200 °C se forman como fase secundaria el MgO y SiO₂, que favorecen las propiedades refractarias del material, verificándose la ocurrencia de la ecuación de reacción química (2):



- Como consecuencia del calentamiento de los productos refractarios obtenidos a partir de las dunitas estudiadas, en el rango de temperatura entre 1200 °C y 1600 °C se produce la estabilización de las fases forsterita y periclasa, confiriéndole a este material, importantes propiedades refractarias, que fundamentan el uso de esta materia prima en los procesos metalúrgicos de fundición.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo brindado por la Empresa Moanickel S.A.- Pedro Sotto Alba y el grupo empresarial Cubaníquel de Moa, por el acceso a las áreas objetos de estudio, la toma, selección y preparación de las muestras de investigación.

6. REFERENCIAS

- Helgeson, H.C. & Delany J.M. 1990: Summary and critique of the thermodynamic properties of rock – forming minerals. *American Journal Science*. 278: 1-22.
- La Rosa-Vázquez, R; González Pontón, R; Leyva Rodríguez, C. 2018. Perspectivas de utilización como refractarios de las ultrabasitas asociadas a la mineralización cromífera de la provincia Camagüey. Minería y minerales metálicos, IV Congreso Internacional de Minería y Metalurgia, Minemetal, Varadero, Cuba.
- La Rosa-Vázquez, R. 2011. Utilización de las dunitas asociadas a la mineralización cromífera de la región de Camagüey para la elaboración

- de ladrillos refractarios. IX Congreso Cubano de Geología (GEOLOGIA´2011). La Habana.
- Pena, P; De Aza, A; Contreras, L y otros. 2010: Mecanismo de corrosión a refractarios de MgO-C y MgO-C-Al en horno eléctrico. Bol. Soc. Esp. Cerámica. V. 49 (3):157-176, Madrid, España.
- Pons-Herrera, J.; Ramirez, M. & Leyva, C. 2011: Fundamentos científicos para la utilización de las dunitas serpentinizadas de la región de Moa. En: IV Convención cubana de Ciencias de la Tierra. Poster. La Habana. Cuba, 4-8 abril.
- Pons-Herrera, J. 2000: Obtención de productos refractarios para la fundición a partir de las dunitas serpentinizadas de la región de Moa, zonas Merceditas y Amores. Rafael Quintana Puchol (Tutor). Tesis doctoral. Instituto Superior Minero Metalúrgico. 100 p.
- Pons-Herrera, H.J.; Leyva, C.; Rodríguez, G & Ramírez, M. 2000: Características físico – químicas de las dunitas serpentinizadas de la región de Moa – Baracoa (Zonas Amores y Miraflores). *Minería y Geología*. Moa. XVII (3-4): 95-99.
- Pons-Herrera, J. 1999: Caracterización de las dunitas serpentinizadas de la región de Moa, zonas Merceditas y Amores. Tesis de Maestría. Instituto Superior Minero Metalúrgico. 80 p.
- Pons-Herrera, H.J.; Leyva, C. & Fiol A. 1998: Características generales de las dunitas de la zona Merceditas, Moa, provincia de Holguín. *Minería y Geología*. Moa. 15 (2).
- Proenza, J. 1997: Mineralizaciones de cromita en la faja ofiolítica Mayarí - Baracoa (Cuba). Ejemplo del yacimiento Merceditas. Tesis doctoral. Universidad de Barcelona. 120 p.
- Quintana Puchol, R. 1999. Estudio termodinámico de las dunitas serpentinizadas de la región de Moa, zonas Merceditas y Amores. Informe Técnico. Universidad McGill, Montreal, Canadá.

Recibido: 08/01/2018

Aceptado: 08/01/2019