

PROPIEDADES FÍSICAS, MECÁNICAS Y QUÍMICAS DE ALGUNAS ZEOLITAS NATURALES PROCEDENTES DE MÉXICO, CUBA Y ESPAÑA

Jorge Luis Costafreda Mustelier⁽¹⁾, Juan José Díaz Domínguez⁽²⁾ y Benjamín Calvo Pérez⁽¹⁾

(1) Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas. Departamento de Ingeniería Geológica. Ríos Rosas, 21. 28003. Madrid. (costafreda@yahoo.es), (benjamin.calvo.perez@gmail.com).

(2) Laboratorio Oficial para Ensayos de Materiales de Construcción. C/ Alenza, 1. 28003. Madrid. (jdiaz@loemco.com).

RESUMEN

El presente trabajo presenta los resultados del estudio del comportamiento físico, mecánico y químico de algunas variedades de zeolitas naturales muestreadas en diferentes afloramientos del mundo, en particular de México, Cuba y España, y la incidencia de este comportamiento en ciertas aplicaciones eminentemente prácticas. Los resultados indican que cada variedad de zeolita natural aporta respuestas diferentes frente a los ensayos, posiblemente influenciado por la sutil variabilidad de su composición química.

ABSTRACT

This paper shows the results of the study of physical, mechanic and chemical behaviour of some natural zeolite types sampled in different outcrop of the world, mainly from Mexico, Cuba and Spain, as well as their incidence in certain practical applications. Results emphasize that every natural zeolite variety gives different answers in the assays, probably influenced by the subtle variability of their chemical composition.

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas naturales comprenden una amplia familia de tectosilicatos, con rasgos mineralógicos, estructurales y químicos similares. Poseen propiedades que los convierten en minerales únicos, entre las cuales cabe destacar su capacidad para intercambiar iones.

Es evidente que el conjunto de propiedades conocidas actualmente aportan una serie de ventajas competitivas que potencian su explotación, como su facilidad de extracción, los bajos precios del todo-uno, la baja contaminación medioambiental, la insignificante complejidad del proceso industrial, la fácil localización de los yacimientos, su versatilidad y utilidad casi universales, entre otros.

No obstante, estas propiedades no son constantes ni gozan de una marcada regularidad, antes bien pueden manifestarse en un alto o bajo grado, dependiendo del tipo de zeolita. Hoy día, los investigadores han definido con mucha precisión qué usos industriales pueden ponderarse con clases determinadas de zeolitas naturales.

La finalidad de este estudio se fundamenta en la caracterización de tres variedades zeolíticas mediante su comportamiento frente a diversos métodos de ensayo estandarizados, así como en la obtención de conclusiones relevantes acerca de la influencia de su naturaleza en los resultados esperados. Estas zeolitas naturales han sido muestreadas en los yacimientos de Escalerillas (Clinoptilolita-heulandita), en San Luis Potosí (México); San Andrés (mordenita-clinoptilolita), en Holguín (Cuba) y San José-Los Escullos (mordenita-esmectita), en Cabo de Gata (España) entre

2008 y 2010 (Costafreda, J.L., 2008), (Novo, R., Martínez, J.A., 2009) y (Costafreda, J.L. y Calvo, B., 2010).

MATERIALES Y MÉTODOS

Se obtuvieron tres muestras representativas de cada variedad de zeolita, a las que se les atribuyeron las siguientes denominaciones: ZEO-MÉXICO, ZEO-CUBA y ZEO-ESPAÑA. Las muestras fueron sometidas a reducción y acondicionamiento geométrico para la determinación de lo siguiente:

- Caracterización desde el punto de vista geométrico, físico y químico.
- Evaluación de su potencial aplicación como adición del cemento.

Asimismo, para la determinación de la posible contribución de las zeolitas en la producción de cemento, se ha empleado un cemento tipo I (pórtland de alta resistencia inicial), en calidad de referente para monitorizar y calibrar los resultados obtenidos, bajo la denominación en el presente trabajo CEMREF.

Caracterización desde el punto de vista geométrico, físico y químico.

Caracterización geométrica

Las muestras de roca tomadas en origen fueron sometidas a reducción geométrica hasta la obtención de zahorras con un tamaño máximo de 10 mm, al objeto de determinar la granulometría de sus partículas y contenido en finos mediante la ejecución del método de ensayo referenciado en la norma española UNE-EN 933-1:1998 y UNE-EN 933-1:1998/A1:2006.

Caracterización física

Una de las ventajas competitivas destacables de las zeolitas es su baja densidad. Por ello, en la presente investigación se ha incluido la implementación del método de ensayo referenciado en la norma UNE-EN 1097-6:2001 y UNE-EN 1097-6:2001/A1:2006, para la determinación de los siguientes parámetros:

- Densidad real de las partículas, es decir, sin tener en cuenta su porosidad.
- Densidad aparente de las partículas. Este parámetro difiere del anterior en la determinación del volumen ocupado por la partícula, basada en la consideración de la porosidad interna de las partículas.
- Absorción de agua.

El presente método se ha implementado sobre la fracción granulométrica superior a 4 mm.

Caracterización química

Para comprobar la eficacia de las zeolitas empleadas se determinó la relación $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ para evaluar su idoneidad en los cementos, morteros y hormigones. Además de la sílice total y la reactiva se calculó el contenido en óxido de hierro, el óxido de calcio reactivo y los residuos insolubles.

En este ensayo se emplearon las normas UNE-EN 196-2: 2006; UNE 80225: 1993 EX y UNE EN 451-1: 2006.

Se determinó la composición química de los compuestos de óxidos en % de masa de las zeolitas investigadas, mediante la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX).

Evaluación de su potencial aplicación como adición del cemento.

Determinación del tiempo de fraguado y estabilidad de volumen

El fraguado es un proceso a través del cual el cemento experimenta cierto endurecimiento y trazas de resistencias iniciales en el tiempo. Existe un tiempo de fraguado inicial (1-4 horas) y otro final (3-7 horas) (O'Nelly, R. y Hill, R. 2001).

En la presente investigación se empleó la norma española UNE EN 196-3:1996. Los equipos utilizados fueron: balanzas de precisión, probeta graduada y máquina amasadora. Para la determinación del tiempo de fraguado se utilizó el aparato de *Vicat*.

Se mezclaron 500 gramos de cemento pórtland y zeolita natural en agua destilada, y se amasaron durante un tiempo no menor de 5 segundos ni mayor de 10 segundos, este tiempo final fue anotado como tiempo cero, lo cual sirvió de referencia para las medidas posteriores. Las velocidades de amasado empleadas fueron: tiempo 1: 90 segundos (velocidad lenta); tiempo 2: parada (15 segundos); tiempo 3: 90 segundos (velocidad lenta). La temperatura de la cámara húmeda fue de 19,1°C y la humedad relativa del 64% (UNE EN 196-3:1996).

La estabilidad de volumen se determinó con el empleo del molde *Le Chatelier*, con temperaturas y humedad similar a las descritas en el párrafo anterior.

Determinación de las resistencias mecánicas

Para la elaboración de los morteros fabricados a partir de las mezclas de cemento pórtland con zeolitas naturales, se preparó la siguiente proporción: cemento pórtland (75% = 375 gramos) y zeolita natural (25% = 125 gramos).

De la dosificación mencionada se obtuvo una masa total de 500 gramos de mezcla cemento-zeolita natural, de la cual sólo se emplearon 450 gramos (norma UNE-EN 196-1:2005) para la fabricación y enmoldado de los morteros, en una mezcla final con arena y agua normalizadas.

RESULTADOS

Tabla I.- Determinación de las densidades y capacidad de absorción de las zeolitas empleadas.

MUESTRAS	Fracciones Granulométricas		Densidad real de las partículas	Densidad aparente de las partículas	Absorción de agua WA ₂₄
	Fracción (di/Di) mm	(%)	(Mg.m ⁻³)	(Mg.m ⁻³)	(%)
ZEO-MÉXICO	4-10	100	2,20	1,27	33,22
ZEO-CUBA	4-10	100	2,31	1,79	12,61
ZEO-ESPAÑA	4-10	100	2,31	1,57	20,36
ARIDO-REF(*)	-		2,62	2,59	0,53
(*) Árido de referencia. NORMA: UNE-EN 1097-6:2001 y UNE-EN 1097-6:2001/A1:2006.					

Tabla II.-Resultados del análisis químico de las muestras de zeolitas naturales empleadas en el presente trabajo.

MUESTRA	SiO ₂ (Total)	CaO (Total)	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂ (Reactiva)	CaO (Reactiva)	Residuo insoluble
ZEO-MÉXICO	67,57	3,08	2,45	12,84	56,94	2,83	3,01
ZEO-CUBA	65,04	2,92	2,25	11,19	63,31	2,80	3,21
ZEO-ESPAÑA	67,89	1,57	1,39	11,60	60,18	1,30	2,31
NORMAS: UNE-EN 196-2: 2006; UNE 80225: 1993 EX y UNE EN 451-1: 2006.							

Tabla III.- Resultados del análisis químico (compuestos de óxidos en % de masa) de las muestras de zeolitas naturales empleadas mediante fluorescencia de rayos X (FRX).

COMPUESTOS DE ÓXIDOS (% DE MASA)							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P.P.C.
ZEO-MÉXICO México (San Luis Potosí)							
67,3	12,14	6,77	6,87	1,25	1,27	0,87	11,51
ZEO-CUBA Cuba (San Andrés)							
65,41	13,15	1,9	4,32	0,36	2,23	0,48	11,68
ZEO-ESPAÑA España (Cabo de Gata)							
67,79	12,11	1,46	1,68	1,31	2,6	3,47	11,20

En la tabla IV se presentan los resultados de los ensayos físicos del tiempo de fraguado y estabilidad de volumen de las muestras de morteros con zeolitas analizadas.

Tabla IV.- Determinación de los tiempos de fraguado y estabilidad de volumen por muestras de zeolitas analizadas.

MUESTRA	Masa de agua (g)	Agua de consistencia normal (%)	Hora inicial (hr)	Fraguado inicial (min)	Hora final (hr)	Fraguado final (min)	Estabilidad Volumen (Le Chatelier) (mm)
ZEO-MÉXICO	195	39,0	13:05	315	14:10	380	0,0
ZEO-CUBA	168	33,5	13:10	315	14:20	385	1,0
ZEO-ESPAÑA	194	39,0	13:35	325	14:45	395	2,0
CEMREF	159	32,0	10:10	95	10:50	135	1,0
Temperatura: 19,1 °C; Humedad relativa: 64 %.					NORMA: UNE-EN 196-3: 2005		

Tabla V.- Resultados de los ensayos de resistencias a flexión y a compresión para diferentes edades.

Nº MUESTRA	EDAD (días)	RESULTADOS FLEXIÓN (Mpa)	RESULTADOS COMPRESIÓN (Mpa)
ZEO-MÉXICO	7	5,4	27,9
	28	8,0	50,4
	90	8,3	59,1
ZEO-CUBA	7	5,4	28,5
	28	8,1	50,9
	90	8,4	62,3



ZEO-ESPAÑA	7	5,6	30,3
	28	7,1	43,7
	90	7,6	55,5
CEMREF	7	7,9	41,6
	28	9,0	55,2
	90	8,2	66,1
NORMA: UNE-EN 196-1: 2005.			

Tabla VI.- Exigencias mecánicas y físicas exigidas para diferentes clases de cementos de acuerdo con sus resistencias iniciales y normales (norma UNE EN 196-1:2005).

Clase de Resistencia	Resistencia a compresión Mpa				Tiempo de principio de fraguado (min)	Expansión (mm)
	Resistencia inicial		Resistencia normal			
	2 días	7 días	28 días			
32,5 N	-	≥16,0	≥32,5	≤52,5	≥75	≤10
32,5 R	≥10,0	-				
42,5 N	≥10,0	-	≥42,5	≤62,5	≥60	
42,5 R	≥20,0	-				
52,5 N	≥20,0	-	≥52,5	-	≥45	
52,5 R	≥30,0	-				
NORMAS: UNE EN 196-1:2005 y UNE-EN 196-3: 2005.						

Tabla VII.- Relación de índices de actividad resistente por muestras a la edad de 28 días en relación al 75% del valor de resistencia mecánica del cemento de referencia para la misma edad.

Muestra	Rc 28 días Mpa	IAR (%)
ZEO-MÉXICO	50,4	91,3
ZEO-CUBA	50,9	92,2
ZEO- ESPAÑA	43,7	79,1
CEMREF	55,2	-
NORMAS: UNE-EN 196-1: 2005; UNE 80303-1:2001 y UNE 80303-2:2001.		

DISCUSIÓN

Caracterización desde el punto de vista geométrico, físico y químico.

Caracterización geométrica

Las zeolitas sometidas a estudio muestran una distribución granulométrica regular, con un contenido en finos en torno al 3 - 4 %. No obstante, es de destacar el diferente comportamiento experimentado durante la conminución de la zeolita procedente de México, caracterizada por una distribución netamente más homogénea que el resto.

Caracterización física

Es de destacar la sensible menor densidad real de las zeolitas respecto de los áridos naturales granulares, en torno a $0,3 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Asimismo, vuelve a destacar la zeolita de México por su menor densidad respecto a las de Cuba y España (ver figura 1).

En lo referente a la densidad aparente, se hace patente la gran porosidad de este material con respecto a los áridos naturales empleados comúnmente en el sector de la construcción, reduciéndose en torno a $1 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ dicho parámetro.

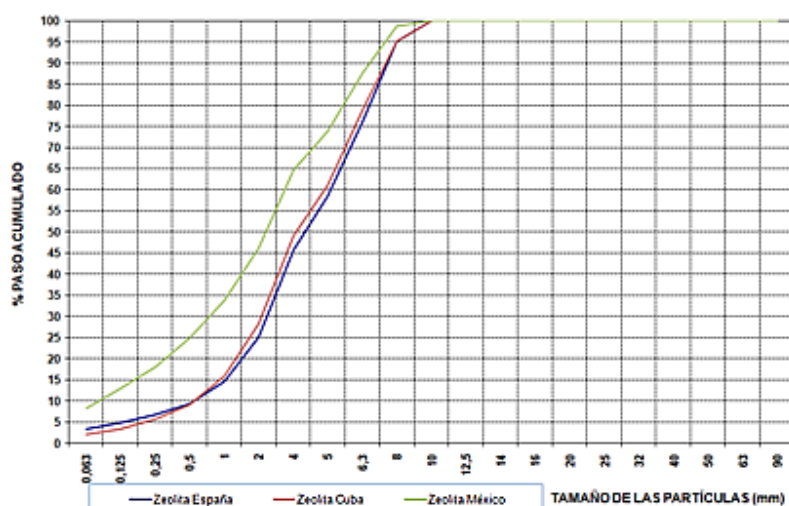


Figura 1.- Distribución granulométrica de las zeolitas seleccionadas.

Consecuentemente con los anteriores parámetros, la capacidad de absorción de agua de las zeolitas es sustancialmente superior, destacando de nuevo el producto procedente de México, con capacidad para la absorción de hasta un tercio de su masa.

Caracterización química

Las zeolitas estudiadas superan el valor mínimo admitido (70%) (norma ASTM C 618-89). Asimismo, los contenidos en Al_2O_3 se encuentran dentro del rango normalizado (11,6-14,7%); esta propiedad química unida a la alta reactividad puzolánica de la zeolita es capaz de aportar al cemento mejor resistencia ante el ataque de los sulfatos (ver tabla II).

El contenido en Al_2O_3 , detectado en las muestras de zeolitas estudiadas, podría interferir en la reacción del C_3A del clínker con el agua y resto de compuestos afines en la pasta, evitando la formación de etringita; sin embargo, favorecería la hidratación total de silicatos de lenta reactividad hidráulica, como los bicálculos. Este hecho, unido a la acción inhibidora de la zeolita frente a la portlandita, favorecería la formación de tobermorita (Costafreda, J.L., 2008).

El contenido en SiO_2 reactivo fluctúa entre 56,94-63,31% (ver tabla II), y supera el límite fijado en por la norma (25%). El CaO reactivo aparece en cantidades prácticamente insignificantes, que no afectarían la calidad de los cementos puzolánicos.

El mayor contenido en SiO_2 de la zeolita de España infiere un menor valor de la pérdida por calcinación (ver tabla III) respecto a las restantes zeolitas. Es posible que este hecho esté relacionado

con la estabilidad de su estructura cristalina; sin embargo, hay que tener en cuenta que las cantidades de esmectita, en paragénesis con mordenita, podría influir en la PPC.

Vale destacar la visible diferencia entre los valores de los compuestos de Na_2O de las zeolitas de Cuba y de México respecto a la de Cuba (ver tabla III); esta última revela un carácter sódico, con muy poco CaO , indicando su naturaleza hidrotermal (Costafreda, J.L., 2008).

Evaluación de su potencial aplicación como adición del cemento.

Tiempo de fraguado y estabilidad de volumen

Los valores de los tiempos iniciales y finales de fraguado para las muestras con zeolitas naturales oscilan en el rango de 315 y 325 minutos, mientras que los valores finales varían entre los 380 y 395 minutos, siendo los mayores tiempos de fraguado (inicial y final) para las zeolitas españolas, mientras que las variedades cubanas y mexicanas poseen un comportamiento muy similar.

La causa de esta diferencia puede buscarse en la composición compleja de las zeolitas españolas, que contienen cerca del 19% de esmectita (Costafreda, J.L., 2008). La presencia de arcillas expandibles (montmorillonita) incide también en la estabilidad de volumen (ver tabla I). Una muestra será expansiva cuando sea capaz de separar ambos extremos de las agujas hasta una distancia aproximada de $17,5 \pm 2,5$ mm (norma: UNE-EN 196-3: 2005).

No obstante, la norma UNE-EN 197-1: 2000 considera válidos los resultados que se encuentran por debajo de 10 (≤ 10 mm) o que sean igual a este número (ver tabla V).

Los resultados obtenidos para el cemento de referencia permiten deducir un comportamiento normal.

Resistencias mecánicas

Los valores de las resistencias mecánicas destacan un incremento normal para las tres muestras estudiadas. Es evidente un desfase significativo a los 7 días en la muestra que contiene zeolita española respecto a la mexicana y la cubana, situación que cambia dramáticamente a partir de los 28 y 90 días (ver tablas V y VI).

La reactividad puzolánica de las zeolitas mexicana y cubana constata una mayor eficiencia de la reacción hidráulica en esos períodos, y es testimonio de la influencia producida por composiciones químicas diferentes (ver figura 2).

El ensayo realizado a la probeta de referencia (CEMREF) arroja valores de resistencias superiores a los de las muestras restantes, y representa una situación normal en este tipo de estudio; sin embargo, la diferencia de resistencia observada en las tres muestras, respecto a la referente, no es exagerada, teniendo en cuenta la lenta reactividad inicial de las puzolanas.

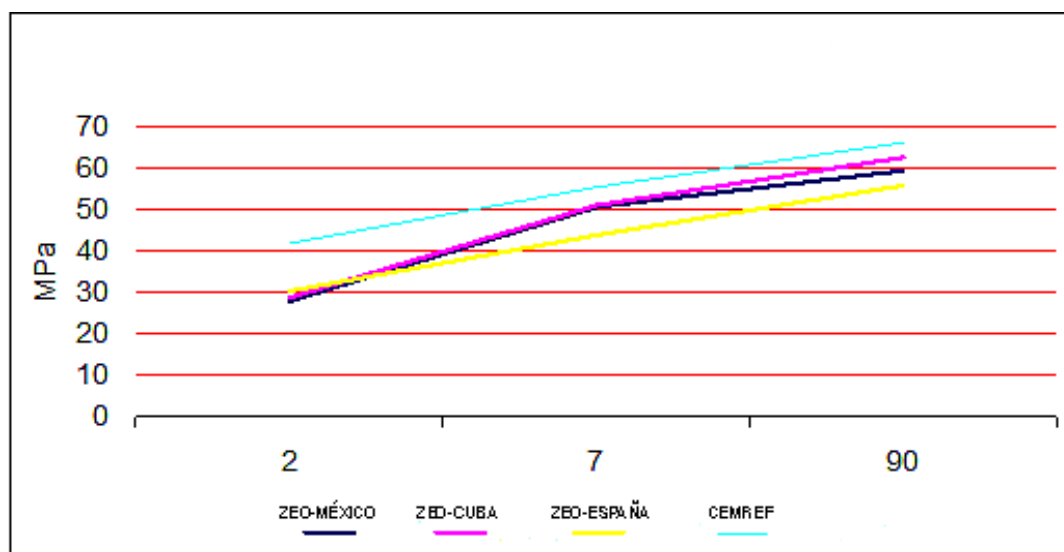


Figura 2.- Evolución de las resistencias mecánicas en el tiempo.

Los índices de actividad resistentes (IAR) aportados por las muestras estudiadas, en relación al 75% del valor de resistencia mecánica a compresión del cemento de referencia (55,2 Mpa) para la edad de 28 días, son positivos en todos los casos (ver tabla VII). Existe una diferencia importante entre las zeolitas de México y de Cuba con respecto a la de España, pero los resultados entran cómodamente en el rango que fijan las normas UNE-EN 196-1: 2005, UNE 80303-1:2001 y UNE 80303-2:2001.

Tabla VIII.- Evolución del peso de las probetas de morteros a diferentes edades.

MUESTRA	Peso promedio inicial (g)	Peso promedio (7 días) (g)	Peso promedio (90 días) (g)
ZEO-MÉXICO	567,19	572,37	576,33
ZEO-CUBA	573,32	579,27	582,23
ZEO-ESPAÑA	579,86	581,23	585,83
CEMREF	594,19	596,6	597,92
NORMA: UNE-EN 196-1: 2005			

El peso de las probetas analizadas varía dentro de un estrecho margen para el caso de México y Cuba (567,19-572,3 g y 573,32-579,27 g), respectivamente (ver tabla VIII). Las probetas elaboradas con zeolitas de España tienen un peso sensiblemente mayor, que puede ser causado por la presencia de la fase esmectítica hidratada en el momento del pesaje (ver figura 3).

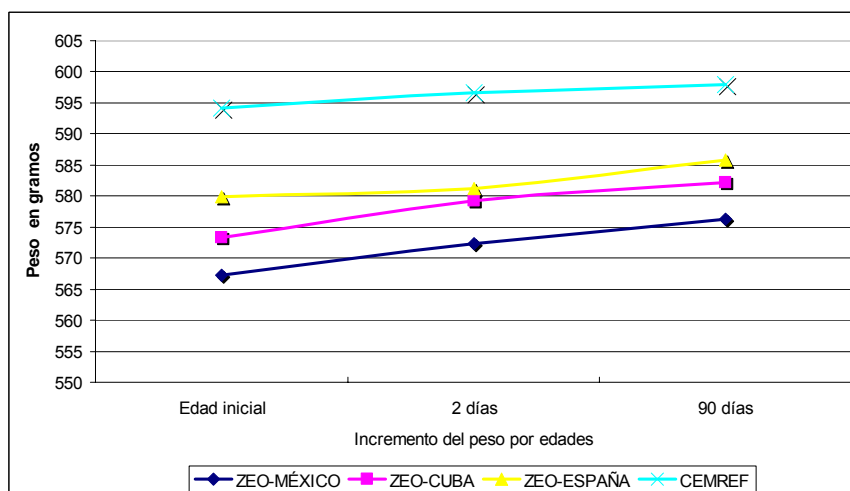


Figura 3.- Incremento del peso por edades.

El peso de la probeta de referencia es superior y produce importantes diferencias respecto a las demás muestras (ver figura 3).

CONCLUSIONES

Es evidente que las propiedades físicas, químicas y mecánicas de las zeolitas naturales varían sensiblemente de un individuo a otro dentro de la propia familia mineralógica. Es un hecho que se refuerza cuando estas zeolitas se encuentran en paragénesis con otros minerales distintos, como ocurre en el sureste de España, donde es frecuente encontrar representantes de los filosilicatos, fundamentalmente montmorillonita, como especie mayoritaria del grupo de las esmectitas que son singenéticas con la mordenita en los yacimientos zeolíticos españoles.

En el caso de las zeolitas de México y de Cuba, puede deducirse su pureza a partir de la gran estabilidad de volumen y del tiempo de fraguado; asimismo, por las resistencias mecánicas elevadas que ofrecen sus probetas ante la compresión.

El presente trabajo pone de relieve que una amplia variedad de zeolitas parece ser idónea en ciertos usos de carácter global, como la fabricación de cementos, morteros y hormigones. No obstante, es posible que en otros campos de aplicación, donde se exigen ciertos parámetros específicos y complejos, sea inviable el uso global de las especies zeolíticas.

Es coherente destacar la importancia de la evolución del peso de las probetas elaboradas con zeolitas en referencia a las fabricadas solamente con cemento pórtland; este hecho puede orientar sobre las ventajas derivadas del empleo de zeolitas naturales en mezclas de morteros y hormigones para obtener estructuras sumamente ligeras y duraderas.

BIBLIOGRAFÍA

- Costafreda, J.L. 2008. Geología, caracterización y aplicaciones de las rocas zeolíticas del complejo volcánico de Cabo de Gata (Almería). Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid: 515 p.
- Costafreda, J.L., Calvo, B. 2009. Valoración de la calidad de algunos áridos a partir de la interpretación de sus propiedades puzolánicas. II Congreso Nacional de Áridos. Valencia. España. ISBN: 978-84-935279-4-5: pp. 135-138.

- Novo, R., Martínez, J.A. 2009. Aprovechamiento integral de recursos minerales: zeolitas de Escalerillas (San Luis Potosí): pp. 63-72.
- O'Nelly, R., R. Hill 2001. Guía para la durabilidad del hormigón. Comité ACI 201.2R: 59 p.
- UNE-EN 196-1: 2005. Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas.
- UNE-EN 196-2: 2006. Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico de cementos. Determinación de la SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , residuo insoluble de HCl y KOH , contenido en sulfatos y CaO reactiva.
- UNE-EN 196-3: 2005. Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen.
- UNE-EN 196-5: 2006. Métodos de ensayo de cementos. Parte 5: Ensayo de puzolanidad para cementos puzolánicos.
- UNE-EN 1916:2003. Absorción de agua.
- UNE EN 13139:2002. Áridos para morteros.
- UNE 80225:1993. Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Determinación del dióxido de silicio (SiO_2) reactivo en los cementos, en las puzolanas y en las cenizas volantes.
- UNE 80303-1: 2001. Cementos con características adicionales. Parte 1: Cementos resistentes a los sulfatos.
- UNE 80303-2: 2001. Cementos con características adicionales. Parte 2: Cementos resistentes al agua de mar.
- UNE 80304: 2006. Cálculo de la composición potencial del clínker pòrtland.