

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES PUZOLÁNICAS DE MATERIALES DE ORIGEN VOLCÁNICO UBICADOS EN LA ZONA SURESTE DE ESPAÑA

Calvo Pérez, B¹., Estévez Fernández, E²., Costafreda Mustelier, J³.

¹Escuela técnica Superior de Ingenieros de Minas, Departamento de Ingeniería Geológica, C/Rios Rosas, 21. 28003, Madrid (benjamín_calvo@yahoo.es), ²Universidad Central de Venezuela, Departamento de Minas, Caracas, (estebanestevez@hotmail.com), ³Escuela técnica Superior de Ingenieros de Minas, Departamento de Ingeniería Geológica, C/Rios Rosas, 21. 28003, Madrid (costafreda@yahoo.es)

Abstract:

This research project aims at determining the pozzolanic properties of materials of volcanic origin located in the southeast of Spain. Studies of the compositional characteristics of the material in question and mechanical and chemical tests of pozzolanicity to nine samples of different litologies taken in the study area have been carried out to determine their pozzolanic performance. The essays of the Keil Index modified, determination of the strength and pozzolanicity test of pozzolanic cement by Spanish rules have been used to carry out this study, which were considered the most adapted to determine the pozzolanic properties of these rocks. The tests demonstrated that some samples have good pozzolanic properties and fulfill the mechanic and chemical pozzolanicity requirements to manufacture type CEM II, CEM IV cements and in some cases their corresponding ones, resistant to the sulphates (SR) and sea water (MR).

Resumen:

Este trabajo de investigación tiene por objeto el determinar las propiedades puzolánicas de materiales de origen volcánico ubicados en la zona sureste de España. Se han realizado estudios de las características composicionales de los materiales en cuestión y ensayos mecánicos y químicos de puzolanicidad a siete muestras de distintas litologías tomadas en la zona de estudio, para determinar su comportamiento puzolánico. Para realizar el estudio se emplearon los ensayos del Índice de Keil modificado, ensayos de resistencia a la compresión y ensayos químicos de puzolanicidad según normas españolas; que se estimó los más adecuados para determinar las propiedades puzolánicas de éstas rocas. Los ensayos realizados demostraron que varias de las muestras estudiadas poseen buenas propiedades puzolánicas y que cumplen con las exigencias mecánicas y químicas de puzolanicidad para la fabricación de cementos tipo CEM II, CEM IV y en algunos casos sus correspondientes resistentes a los sulfatos (SR) y resistentes al agua de mar (MR).

1 Introducción

La industria del cemento es particularmente susceptible a las materias primas, pues de ellas depende el tipo y características del cemento producido y la posibilidad de optimización del proceso de fabricación. La tendencia mundial de esta industria está fuertemente orientada a la intensiva utilización de los aditivos. Las ventajas para el consumidor final se resumen en una mayor diversificación de la oferta en términos de calidad y precio. La diversidad de aplicaciones que tiene el cemento en la actualidad hace que sea necesario elaborar productos

de diferentes características, obedeciendo a las distintas necesidades de resistencia mecánica y química, color, tiempos de fraguado y costes, entre otras. Para lograrlo se requiere utilizar, en su elaboración, sustancias naturales o sintéticas que impriman al cemento las propiedades requeridas. Esta función la cumplen las llamadas adiciones. Dentro de las adiciones están las puzolanas. Los cementos con adición de puzolanas presentan particularidades distintas con respecto al cemento Pórtland tradicional, lo que los hace muy convenientes para diferentes aplicaciones.

La puzolana es un material silíceo o sílico-aluminoso que por sí solo no posee o posee muy pocas propiedades cementantes. Finamente molido y en presencia de agua, el material reacciona químicamente a temperatura ambiente con el hidróxido de calcio Ca(OH)_2 del clínker del cemento Pórtland para formar compuestos con propiedades cementantes (fuerte desarrollo de minerales de silicatos cálcicos y aluminatos cálcicos).

En la realización de esta investigación se cumplieron los siguientes objetivos:

- Caracterización geológica de la zona de estudio.
- Establecimiento de las características mineralógicas, petrológicas y geoquímicas de las rocas que conforman la formación volcánica del sureste de España.
- Muestreo de diferentes litologías representativas.
- Ejecución sistemática de ensayos mecánicos y químicos de puzolanidad a las muestras seleccionadas, con la finalidad de determinar sus propiedades puzolánicas y proponer los tipos de cementos que podrían fabricarse con estos materiales.
- Proponer acciones subsiguientes para asegurar la disponibilidad y explotabilidad de las rocas seleccionadas, con vistas a su posible aprovechamiento en la fabricación de cementos puzolánicos (tipo IV) y cementos con adición de puzolanas (tipo II).

2 Marco geológico

La región volcánica neógena del sureste de España está constituida por rocas calco-alcalinas, calco-alcalinas potásicas, shoshoníticas, ultrapotásicas (lamproíticas) y basaltos alcalinos. Este volcanismo se ha desarrollado en dos períodos, el primero de los cuales fue el más importante, tanto por el volumen de materiales arrojados como por la variedad litológica de los mismos. Las rocas del primer período, que comenzó a mediados del Mioceno y terminó a principios del Plioceno (es decir, entre los -17 y los -6 millones de años), presentan un progresivo enriquecimiento en K_2O y en elementos traza incompatibles (Rb, Ba, Pb, Sr, Zr, ...) y ferromagnesianos (Cu, Co, Ni, V, Cr, ...) hacia el norte, y en esta misma dirección disminuye su edad. Así, en el sector más meridional de la región (Cabo de Gata) aparecen las lavas más antiguas, que son de naturaleza calco-alcalina; al norte de éste predominan rocas más potásicas (es decir, de afinidad calco-alcalina potásica y shoshonítica), coetáneas o más recientes que las anteriores, y en el sector más septentrional se encuentran las rocas ultrapotásicas, una buena parte de las cuales son más jóvenes que las ya citadas. Durante el segundo y último período, que se inició a los -4 millones de años y finalizó a los -2 millones de años, se generó un volcanismo basáltico alcalino, poco intenso y restringido a la zona situada al noroeste de Cartagena.

En la figura 1 se muestra la localización de la región volcánica neógena del sureste de España y la ubicación de las muestras estudiadas.

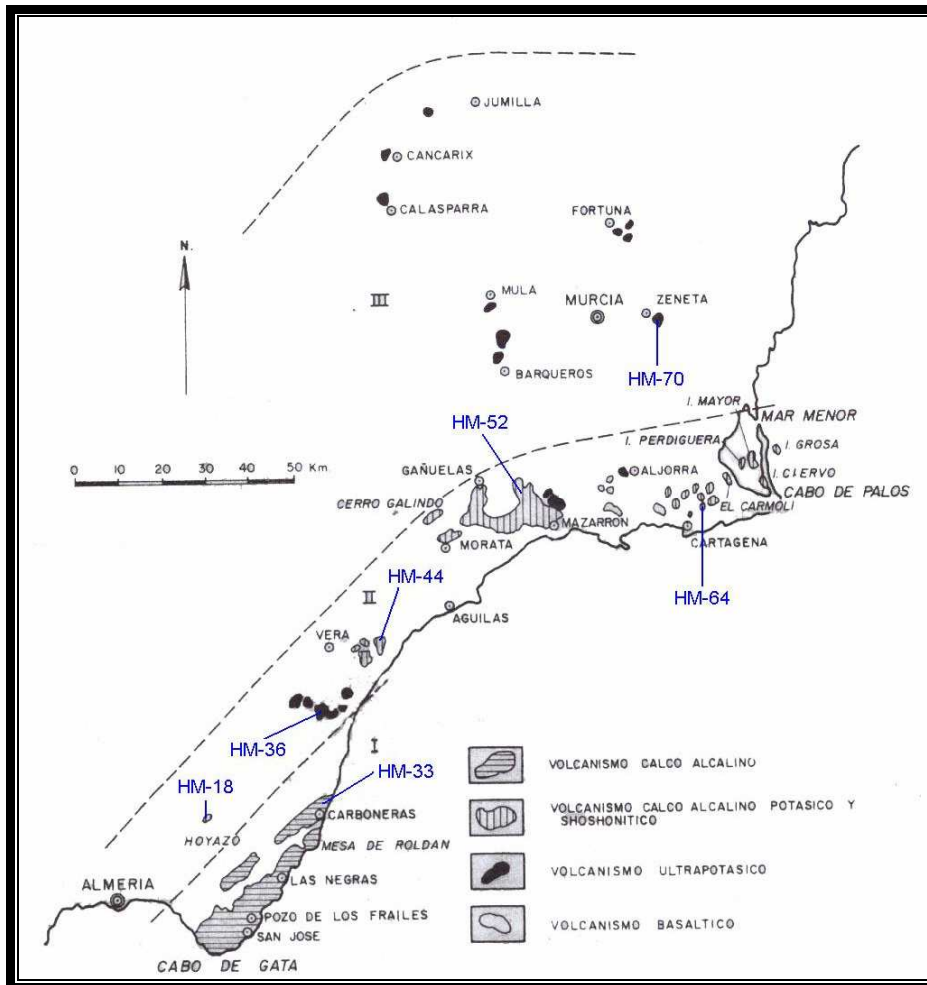


Figura 1: Localización de la región volcánica neógena del sureste de España

3 Índice de Keil modificado

El índice de Keil modificado es un ensayo de determinación de calidad de un material como puzolana, basado en las propiedades hidráulicas de resistencia a la compresión de cemento mezclado con puzolana en una proporción determinada.

Para calcular el índice hidráulico de Keil modificado para un mortero de cemento, se emplea la siguiente fórmula:

$$H_i \text{ mod (\%)} = 100 \cdot (S_b - S_q) / (S_p - S_q)$$

Donde:

S_b = resistencia a la compresión de un mortero de cemento mezclado con puzolana (70% cemento Pórtland, 30% puzolana).

S_q = resistencia a la compresión de un mortero de cemento con cemento mezclado con cuarzo (70% cemento Pórtland, 30% cuarzo (sílice)).

S_p = resistencia a la compresión de un mortero de cemento puro (100% cemento Pórtland).

Tabla 1: Evaluación de calidad de un material como puzolana según el ensayo de Índice de Keil modificado a los 7 días de edad de los morteros

Hi mod (%)	Evaluación aproximada
> 100	Excelente
85 – 100	Muy buena
55 – 85	Buena
40 – 55	Suficiente
15 – 40	Pobre
< 15	Muy pobre

Tabla 2: Evaluación de calidad de un material como puzolana según el ensayo de Índice de Keil modificado a los 28 días de edad de los morteros

Hi mod (%)	Evaluación aproximada
> 80	Muy buena
30 - 80	Buena

4 Resultados

4.1 Resultados de la investigación geológica

Tabla 3: Composición química media de las muestras analizadas

Componentes (%)	Tipo de roca						
	Calco-alcalina	Calco-alcalina potásica y shoshonítica			Ultrapotásica		
	HM-33	HM-18	HM-44	HM-52	HM64	HM-36	HM-70
SiO ₂	58,40	63,67	63,00	63,00	61,30	61,22	56,05
Al ₂ O ₃	17,53	17,12	17,77	17,77	15,80	12,21	11,43
Fe ₂ O ₃	4,79	0,67	0,65	0,65	0,25	2,06	2,23
FeO	1,45	4,18	2,66	2,66	4,33	1,96	3,31
MnO	0,09	0,09	0,05	0,05	0,08	0,04	0,08
MgO	3,66	1,84	2,44	2,44	3,66	4,57	9,27
CaO	8,32	2,47	2,97	2,97	5,23	2,72	4,21
Na ₂ O	2,44	2,21	3,61	3,61	3,80	1,96	2,10
K ₂ O	1,07	3,56	3,85	3,85	2,40	5,71	6,14
TiO ₂	0,43	0,68	0,67	0,67	0,54	1,23	1,35
P ₂ O ₅	0,08	0,21	0,33	0,33	0,20	0,77	0,81
H ₂ O	1,55	2,27	3,20	3,20	2,50	4,88	2,91
CO ₂	-	-	-	-	-	0,21	0,06
Total	99,81	98,97	100,20	100,20	100,09	99,54	99,95

4.2 Resultados de los ensayos mecánicos

La tabla 4 y la figura 2 muestran los resultados de la resistencia a la compresión a la edad de 28 días, según UNE-EN 196-1:1996, de morteros fabricados con las relaciones de 70 % CR, 30 % P; y 75 % CR, 25 % P.

CR= Cemento de referencia (el cemento de referencia utilizado para la realización de estos ensayos fue un cemento tipo I 42,5 R/SR).

P= Puzolana.

Tabla 4: Resistencia a la compresión a los 28 días

Muestra	Tipo de roca	Resistencia a la compresión (N/mm ²)	
		(70 % CR, 30 % P)	(75 % CR, 25 % P)
HM-36	Veritas	42,5	45,1
HM-64	Andesitas y doreftas biotítico piroxénicas con alteración hidrotermal	35,3	39,2
HM-70	Lamprofitas	42,2	47,1
HM-52	Dacitas y riocacitas	38,7	42,1
HM-44	Dacitas y riocacitas	40,2	42,1
HM-18	Dacitas biotíticas con cordierita y almandino	37,4	41,8
HM-33	Andesitas	37,7	42,6

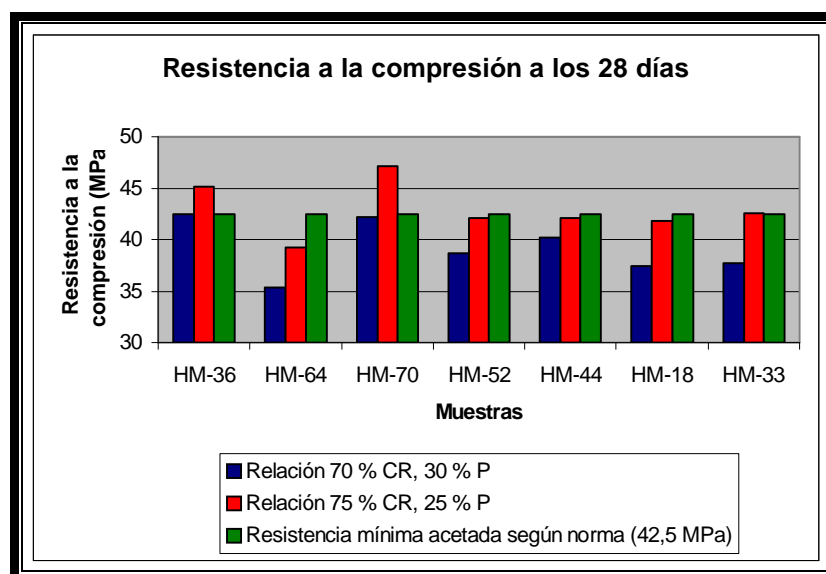


Figura 2: Gráfica de los resultados de resistencia a la compresión

4.3 Cementos resistentes a los sulfatos y al agua de mar

En cuanto a las puzolanas naturales, las especificaciones son las siguientes:

- La relación $\text{SiO}_2/(\text{CaO} + \text{MgO})$, en tantos por ciento en masa, debe ser superior a 3,5.
- La puzolana natural molida a finura Blaine equivalente a la del cemento de referencia y mezclada con este en proporción cemento/puzolana igual a 75/25 en masa, deberá cumplir el ensayo de puzolanicidad a la edad de 7 días (UNE-EN 196-5).
- Esta mezcla 75/25 en masa deberá dar una resistencia a compresión a la edad de 28 días igual o superior al 75 % de la resistencia del cemento de referencia a la misma edad (índice de actividad resistente IAR).

4.3.1 Relación $\text{SiO}_2/(\text{CaO} + \text{MgO})$

Tabla5: Resultados de la relación $\text{SiO}_2/(\text{CaO} + \text{MgO})$

%	HM-33	HM-18	HM-44	HM-52	HM-64	HM-36	HM-70
$\text{SiO}_2/(\text{CaO} + \text{MgO})$	4,87	14,77	11,64	11,64	6,89	8,39	4,15

4.3.2 Ensayos químicos de puzolanicidad

Tabla 6: Ensayo químico de puzolanicidad a 7 días

Muestra	Tipo de roca	Concentración de iones hidroxilo (mmol/l)	Concentración en óxido de calcio (mmol/l)	Valoración
HM-36	Veritas	47,2	10,6	SI
HM-64	Andesitas y doreítas biotítico piroxénicas con alteración hidrotermal	47,0	14,8	NO
HM-70	Lamproítas	48,0	13,4	NO
HM-52	Dacitas y riocacitas	49,2	12,2	NO
HM-44	Dacitas y riocacitas	47,8	13,4	NO
HM-18	Dacitas biotíticas con cordierita y almandino	49,0	13,5	NO
HM-33	Andesitas	48,6	14,6	NO

Tabla 7: Ensayo químico de puzolanicidad a 15 días

Muestra	Tipo de roca	Concentración de iones hidroxilo (mmol/l)	Concentración en óxido de calcio (mmol/l)	Valoración
HM-70	Lamproítas			SI
HM-33	Andesitas			NO

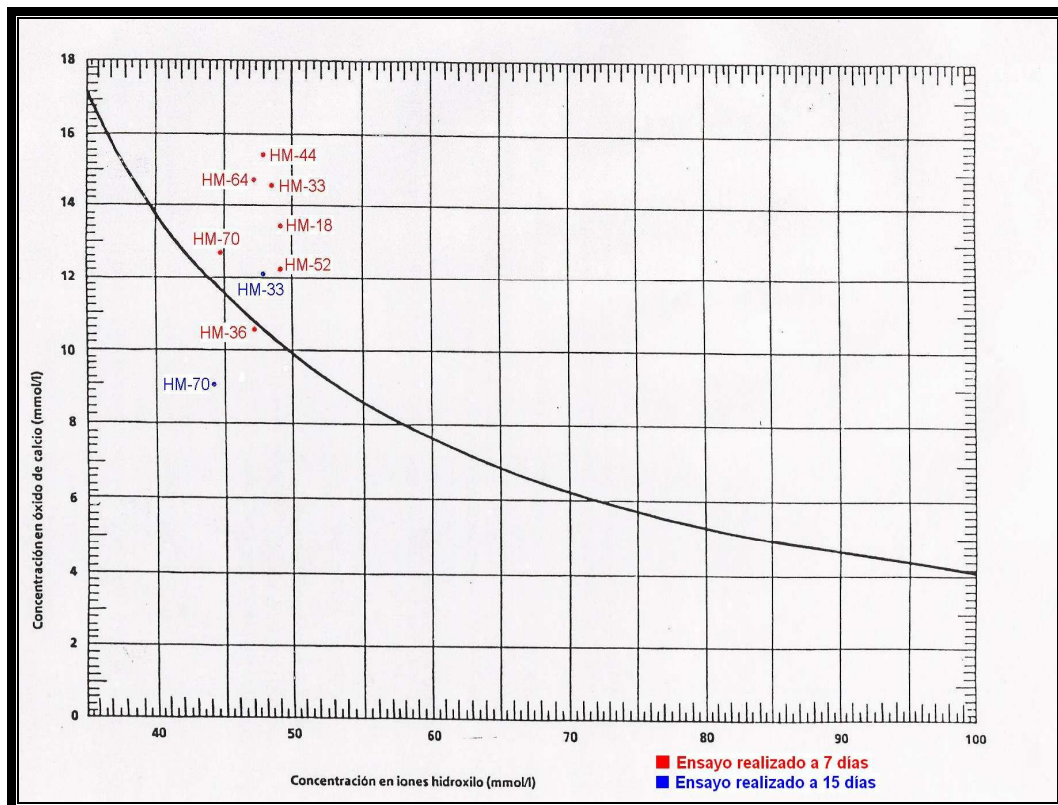


Figura 3: Diagrama para la determinación de la puzolanicidad (resultados)

4.3.3 Índice de actividad resistente

La resistencia a la compresión experimentada por el cemento de referencia fue de 60 N/mm^2 , el cual es el valor comparativo para calcular el índice de actividad resistente (IAR) de los morteros preparados con la mezcla de cemento/puzolana a una proporción de 75/25 en masa.

Tabla 8: Índice de actividad resistente (IAR)

Muestra	Tipo de roca	Resistencia a la compresión a 28 días		Valoración
		N/mm^2	IAR (%)	
HM-36	Veritas	45,1	75,16	Si
HM-64	Andesitas y doreítas biotítico piroxénicas con alteración hidrotermal	39,2	65,33	No
HM-70	Lamproítas	47,1	78,50	Si
HM-52	Dacitas y riocacitas	42,1	70,16	No
HM-44	Dacitas y riocacitas	42,1	70,16	No
HM-18	Dacitas biotíticas con cordierita y almandino	41,8	69,66	No
HM-33	Andesitas	42,6	71,00	No

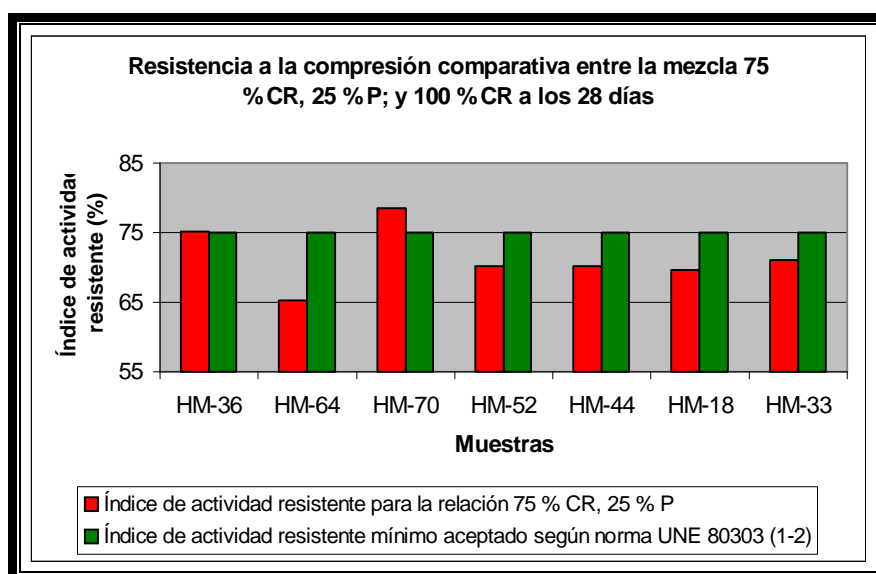


Figura 4: Gráfica comparativa del índice de actividad resistente

4.4 Índice de Keil modificado

La tabla 9 muestra los resultados del cálculo del índice de Keil modificado, tanto para 7 como para 28 días, y la valoración de este ensayo para las muestras estudiadas. La relación cemento de referencia/puzolana para este ensayo es de 70/30 en masa.

Tabla 9: Resultados del ensayo del Índice de Keil modificado

Muestra	Tipo de roca	A 7 días		A 28 días	
		Hi mod (%)	Valoración	Hi mod (%)	Valoración
HM-36	Veritas	2,98	Muy pobre	31,64	Buena
HM-64	Andesitas y doreítas biotítico piroxénicas con alteración hidrotermal	0	Muy pobre	3,51	Pobre
HM-70	Lamproítas	11,19	Muy pobre	30,46	Buena
HM-52	Dacitas y riódacitas	0	Muy pobre	16,79	Pobre
HM-44	Dacitas y riódacitas	0	Muy pobre	22,65	Pobre
HM-18	Dacitas biotíticas con cordierita y almandita	0	Muy pobre	11,71	Pobre
HM-33	Andesitas	0	Muy pobre	12,89	Pobre

5 Análisis de resultados

5.1 Normas españolas

Al haber utilizado como cemento de referencia un cemento tipo I 42,5 R/SR, se deben tomar como valores para el análisis de los resultados de las exigencias mecánicas, los referentes a los cementos comunes con una clase de resistencia de 42, 5 N y 42,5 R; los cuales deben encontrarse entre 42,5 y 52,5 MPa.

Observando los resultados obtenidos de la resistencia a la compresión de los morteros de ensayo con una relación 70 % cemento de referencia y 30 % de puzolana a una edad de 28 días; se pueden determinar que la única muestra que cumple con los requerimientos mecánicos para la fabricación de cementos con adiciones de puzolana (CEM II/B-P) y cementos puzolánicos (CEM IV/A) es la muestra HM-36 (veritas).

Mediante los resultados de resistencia a la compresión a una edad de 28 días, obtenidos para los morteros de muestras mezcladas con cemento en una relación de 75 % cemento de referencia y 25 % de puzolana, se puede determinar que las muestras que cumplen con los requerimientos mecánicos para la fabricación de los cementos tipo CEM II/B-P y CEM IV/A, son las siguientes: muestra HM-36 (verita), muestra HM-70 (lamproíta), muestra HM-33 (andesita).

La muestra que cumplen con los requerimientos mecánicos ($IAR \geq 75 \%$) y químicos (cumplir con el ensayo de puzolanidad a la edad de 7 días, según el método de la norma UNE-EN 196-5), para la fabricación de cementos resistentes a los sulfatos (SR) y al agua de mar (MR), es la siguiente: muestra HM-36, verita, $IAR = 75,16 \%$

Las muestras que cumplen con los requerimientos químicos de puzolanidad para la fabricación de cementos puzolánicos tipo CEM IV/A son las siguientes: muestra HM-36, verita, cumple con el ensayo a 7 días; muestra HM-70, lamproíta, cumple con el ensayo a 15 días.

Las muestras que cumplen con los requerimientos tanto químicos de puzolanidad, como mecánicos para la realización de cementos puzolánicos tipo CEM IV/A son: muestra HM-36, verita; muestra HM-70, lamproíta.

Las tablas 10 y 11 muestran un resumen de los cementos que pueden fabricarse con los diferentes tipos de muestras y los diferentes tipos de relaciones (cemento de referencia/puzolana) empleadas en la realización de este proyecto. Es muy importante acotar que solo se estudiaron las exigencias mecánicas y químicas (puzolánicas), que requieren estos tipos de cementos para ser fabricados según las normas europeas; pero que para en realidad poder ser fabricados deben cumplir con todas las exigencias (químicas, físicas, mecánicas, de durabilidad, etc.) establecidas por la norma española UNE-EN 197-1:2000.

Tabla 10: Tipos de cemento que se pueden fabricar con una relación 70% CR, 30% P

Muestra	Tipos de cemento					
	CEM II/B-P	CEM IV/A	II/B-P 42,5/SR	II/B-P 42,5/MR	IV/A 42,5/SR	IV/A 42,5/MR
HM-36	X	X	X	X	X	X
HM-64	-	-	-	-	-	-
HM-70	-	-	-	-	-	-
HM-52	-	-	-	-	-	-
HM-44	-	-	-	-	-	-
HM-18	-	-	-	-	-	-
HM-33	-	-	-	-	-	-

Tabla 11: Tipos de cemento que se pueden fabricar con una relación 75% CR, 25% P

Muestra	Tipos de cemento					
	CEM II/B-P	CEM IV/A	II/B-P 42,5/SR	II/B-P 42,5/MR	IV/A 42,5/SR	IV/A 42,5/MR
HM-36	X	X	X	X	X	X
HM-64	-	-	-	-	-	-
HM-70	X	X	-	-	-	-
HM-52	-	-	-	-	-	-
HM-44	-	-	-	-	-	-
HM-18	-	-	-	-	-	-
HM-33	X	-	-	-	-	-

5.2 Índice de Keil modificado

En cuanto al ensayo del Índice de Keil modificado los resultados a 7 días de haber preparado los morteros, indicaban que los materiales eran puzolanas de una calidad “pobre” o “muy pobre”; lo cual es comprensible, ya que los cementos puzolánicos o con adiciones de puzolanas suelen tener una resistencia temprana muy baja, debido a que estos poseen un tiempo de endurecimiento considerablemente más lento que el cemento de referencia; pero que sin embargo con el tiempo pueden llegar a generar una mayor resistencia.

Los resultados para el ensayo del Índice de Keil modificado a 28 días de edad, indican que las muestras HM-36 y HM-70, son puzolanas de una calidad “buena” con un $H_i \text{ mod} = 31, 64 \%$ y $H_i \text{ mod} = 30,46 \%$; respectivamente.

6 Conclusiones

Las puzolanas como adiciones al cemento son de capital importancia dentro de la industria del cemento, ya que intervienen en la calidad del producto final, aumentan la eficiencia del proceso de fabricación y reducen los costos de producción.

Todas las muestras estudiadas, veritas, andesitas, dacitas, riodacitas, doreítas y lamproítas, corresponden a materiales puzolánicos, ya que las características de su composición química así lo indican; pero no todas son de buena calidad y sólo algunas de ellas son materiales aptos para la fabricación de cementos puzolánicos o con adiciones de puzolanas.

Según el ensayo del Índice de Keil modificado, las únicas muestras que presentaron resultados positivos fueron la HM-36 (veritas) y la HM-70 (lamproítas); las cuales mostraron una valoración de calidad de puzolana “buena” a los 28 días de edad.

La muestra que demostró poseer la mejores propiedades puzolánicas fue la muestra de veritas, la HM-36, ya que los morteros elaborados con este material tanto en una proporción de cemento de referencia/puzolana 75/25 como con una relación de 70/30, cumplieron los requerimientos mecánicos y químicos puzolánicos, en el caso que así se requiriera; para la fabricación de los siguientes cementos: CEM IIB/P, CEM IV/A, II/B-P 42,5 (N ó R)/SR UNE 80303-1, IV/A 42,5 (N ó R)/SR UNE 80303-1, II/B-P 42,5 (N ó R)/MR UNE 80303-2, IV/A 42,5 (N ó R)/MR UNE 80303-2.

La segunda muestra que demostró poseer muy buenas propiedades puzolánicas, tanto mecánicas como químicas, fue la muestra HM-70, representativa de lamproítas, ya que con ésta, pero solo con una proporción de cemento de referencia/puzolana de 75/25, se podrían elaborar cementos CEM IIB/P y CEM IV/A.

Por último, la muestra HM-33 (andesitas), solo cumplió con los requerimientos mecánicos para la fabricación de cementos tipo CEM IIB/P.

7 Bibliografía

- Alique, O., Cambroner, L., Moraño, A. y Ruiz-Román, J.M. (2000): *Estudio sobre la aplicabilidad de materiales volcánicos de carácter ácido procedentes de El Salvador como material de construcción*. Proyecto Fin de Carrera, ETSIM.
- López Ruiz, J., Rodríguez Badiola, E. (1980): *La región volcánica neógena del sureste de España*. Estudios Geológicos Nº 36, pp 5-63, Madrid.
- UNE-EN 197-1:2000, *Cemento; Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes*.
- UNE-EN 196-1:1996, *Métodos de ensayo de cementos; Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas*.
- UNE-EN 196-5:1996, *Métodos de ensayo de cementos; Parte 5: Ensayo de puzolanidad para cementos puzolánicos*.
- 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*.