

## **Influencia de la temperatura en la descomposición térmica de las tobas zeolitizadas del yacimiento caimanes**

Influence of temperature on the thermal decomposition of the zeolitized tuffs of the caimanes deposit

Yosbel Guerra-González<sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0001-7756-1234>

Roger S. Almenares-Reyes<sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0002-7185-7330>

Wilmer Tito-Robles<sup>3</sup> <https://orcid.org/0000-0002-1518-8830>

Abelardo Aldino-Utria<sup>2</sup> <https://orcid.org/0000-0003-2585-2173>

Edelio Danguillecourt-Álvarez<sup>1\*</sup> <https://orcid.org/0000-0003-0805-6714>

<sup>1</sup>Departamento de Metalurgia Química. Facultad de Metalurgia y Electromecánica. Universidad de Moa “Dr. Antonio Núñez Jiménez”, Cuba

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Mecánica. Facultad de Ciencias Técnicas Universidad de Granma, Granma, Cuba

<sup>3</sup>Centro de Proyectos del Níquel CEPRONIQUEL, Moa, Cuba

\*Autor para correspondencia: correo electrónico: [edalvares@ismm.edu.cu](mailto:edalvares@ismm.edu.cu)

## RESUMEN

En el presente trabajo se realiza la caracterización físico-química de las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes, a través de Fluorescencia de Rayos X, análisis Termogravimétrico, Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier y en el caso de la Difracción de Rayos X se analiza el material natural y tratado térmicamente hasta 850°C. De acuerdo al análisis químico, la zeolita de Caimanes se clasifica como cálcica, con un contenido de SiO<sub>2</sub> de 62,12 %, de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 13,32 % y de CaO de 5,25 %, formado mayoritariamente por la Heulandita, asociada con otras fases mineralógicas como el Cuarzo y la Calcita. Se determinó que la zeolita es térmicamente estable hasta los 400°C. A temperaturas superiores se produce la descomposición total de la zeolita, pasando por distintos estados de transición hasta su descomposición final y la pérdida de cristalinidad, lo que podría ser apropiado para utilizarla como material puzolánico en la producción de cemento.

**Palabras clave:** zeolitas; yacimiento caimanes; descomposición térmica.

## ABSTRACT

In the present work, the physicochemical characterization of the zeolitized materials from the Caimanes deposit is carried out through X-Ray Fluorescence, Thermogravimetric analysis, Infrared Spectroscopy with Fourier Transform and in the case of X-Ray Diffraction, the analysis of natural and heat-treated material up to 850°C is carried out. According to the chemical analysis, the Caimanes zeolite is classified as calcic, with a SiO<sub>2</sub> content of 62,12%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of 13,32% and CaO of 5,25 %, formed mainly by Heulandite, associated with other mineralogical phases such as Quartz and Calcite. It was determined that the zeolite is thermally stable up to 400°C. At higher temperatures, total decomposition of the zeolite occurs, passing through different transition states until its final decomposition and loss of crystallinity, which could be appropriate for use as a pozzolanic material in the production of cement.

**Keywords:** zeolites; caiman deposit; thermal decomposition.

Recibido: 13/10/2020

Aprobado: 10/12/2020

## Introducción

La industria del cemento es considerada como una de las principales fuentes de ingreso para el país. El cemento Portland se encuentra entre los materiales más empleados y con mayor volumen de producción a nivel mundial, si se le compara con otros materiales de construcción como los plásticos, el aluminio, la madera, el acero o el vidrio. La reducción del contenido de clínquer en el aglomerante se considera la alternativa con mayor potencial para la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> en la producción de cemento. Esto se puede realizar a través del empleo de materiales sustitutos del clínquer, que garanticen las propiedades del cemento y al mismo tiempo mejoren su perfil medioambiental.<sup>(1)</sup>

Unas de las principales tendencias en los últimos años están encaminadas a la utilización de material puzolánico, los cuales presentan gran efectividad para estas aplicaciones.<sup>(2,3)</sup> La adición de minerales aditivos al cemento con propiedades puzolánicas, se emplea con varios objetivos, desde el punto de vista económico, ecológico y tecnológico. Las puzolanas son productos naturales o artificiales, compuestos principalmente por óxido de silicio amorfo o aluminosilicatos, que en sí mismos no poseen ninguna propiedad aglomerante ni de actividad hidráulica. Este producto, pero finamente molido a temperaturas ordinarias y en presencia de agua, reaccionan químicamente con el hidróxido de calcio, formando compuestos que sí tienen propiedades aglomerantes e hidráulicas.<sup>(4,5,6)</sup> En la actualidad se está estudiando con mayor interés el comportamiento de las arcillas y las zeolitas naturales, activadas térmicamente, como material puzolánico, para lograr un producto igualmente resistente y más económico.

Cuba está entre los principales países del mundo con reservas de zeolitas, ya que posee actualmente más de 20 yacimientos. Las fases mineralógicas predominantes en éstos son la Mordenita y la Clinoptilolita-Heulandita.<sup>(7)</sup> Un importante yacimiento de zeolitas naturales es el de Caimanes, ubicado en el extremo nororiental de Cuba, en las inmediaciones de los municipios *Moa* y *Sagua de Tánamo*, en la provincia Holguín, donde es la Heulandita la fase zeolítica que prevalece, de acuerdo a resultados recientes.<sup>(8,9)</sup>

Las zeolitas naturales o sintéticas, son una familia de minerales aluminio silicatados, cristalinos e hidratados que pertenecen al grupo de los tectosilicatos complejos. Son sólidos cristalinos, que presentan estructura tridimensional con enlaces tetraédricas de Silicio-Aluminio-Oxígeno, con estructura porosa, lo cual los convierte en sistemas abiertos que permiten el intercambio de materia con el medioambiente.<sup>(10-14)</sup> Estos materiales son de gran interés, desde el punto de vista tecnológico, debido a sus propiedades químicas, abundancia, disponibilidad y bajos costos.<sup>(16)</sup> Estas propiedades dependen de la estructura de cada especie zeolítica. Sin embargo, una de sus principales limitaciones son sus impurezas, siendo las más comunes la presencia de hierro, asociado a fases no zeolíticas y como especies catiónicas.<sup>(16,17)</sup>

Los estudios realizados por Guerra<sup>(5)</sup> demostraron que la actividad puzolánica de las zeolitas naturales puede incrementarse por tratamientos térmicos. La calcinación a baja temperatura mejora considerablemente el comportamiento de los cementos puzolánicos cuando contiene minerales secundarios tales como arcillas y zeolitas.<sup>(5,18)</sup> Sin embargo, es escasa la información disponible de este material zeolítico, modificado o no, sobre su aplicación como aditivo puzolánico para la producción de cemento. Las experiencias existentes han estado encaminadas al uso del material en estado natural, pues la activación térmica de los materiales puzolánicos ha estado concentrada en los arcillosos, lo que puede ser beneficioso en aquellos minerales que contengan compuestos que puedan ser activados por calcinación.<sup>(2,19)</sup>

Existen diferentes métodos de activación, los cuales incluyen la calcinación, tratamientos con ácido y la molienda prolongada.<sup>(20-22)</sup> Por su composición estructural, al ser sometida a un tratamiento térmico, se modifican sus propiedades estructurales, lo que puede aumentar su reactividad química.<sup>(5,18)</sup> Muchos investigadores han estudiado la actividad puzolánica de minerales zeolíticos asociados con minerales secundarios u otras puzolanas naturales, como son los vidrios volcánicos. No obstante, con este estudio es posible conocer el efecto de la activación de los minerales zeolíticos, aplicando la activación térmica.

Teniendo como premisa, las características del Yacimiento Caimanes, la activación térmica pudiera influir en el grado de reactividad o puzolanidad de las mismas, con el consiguiente incremento de sus potencialidades en la producción de morteros y hormigones, y otras aplicaciones de los cementos puzolánicos. Estos argumentos deben valorarse con mayor profundidad con el propósito de obtener un material puzolánico más activo. Es por ello que en el

presente trabajo se realiza la caracterización físico-química y se estudia la descomposición térmica de la zeolita del yacimiento de Caimanes, con vista a su utilización en la fabricación del cemento.

## **Materiales y métodos**

### **Materia prima**

Como materia prima para esta investigación se utilizan las rocas zeolitizadas provenientes del yacimiento Caimanes. La toma de muestra de las tobas zeolitizadas se realiza mediante el método por puntos, luego fueron mezcladas para obtener una muestra compuesta homogénea de 100 kg. Las muestras fueron sometidas a un proceso de reducción de tamaño de partícula mediante trituradora de mandíbulas (TQ), Telsmith (USA), luego pasa a un molino de bolas MQG 0918 (China) y finalmente el tamizado con tamices apilables del tipo WS TYLER (USA), obteniéndose una distribución granulométrica del material por debajo de 70  $\mu\text{m}$ .

### **Estudio térmico**

El tratamiento térmico del material zeolítico se realizó para 300, 350, 400, 500, 600, 700 y 750, 800 y 850 °C en un horno eléctrico J.P Selecta 2000 (China). Para cada temperatura se utilizó un recipiente de acero con capacidad para 400 g de muestra. Una vez que el horno alcanza la temperatura seleccionada, las muestras son introducidas y retiradas después de los 60 min, esparciéndolas sobre una superficie metálica para alcanzar rápidamente la temperatura ambiente.

### **Caracterización físico-química**

Los registros de Espectroscopia de Infrarroja se obtuvieron entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  y 400  $\text{cm}^{-1}$  en el equipo Perkim Elmer FTIR BX TGA 4000 (China), operando mediante la técnica de transformada de Fourier. Las medidas se realizaron sobre muestras en polvo dispersas en KBr, compactadas a presión (12 MPa).

El análisis *Termogravimétrico* (TG) se realizó en equipo de marca Shimadzu-TGA50H (Japón). Se calentaron unos 3mg de muestra en cada análisis, desde temperatura ambiente hasta 750 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en atmósferas de aire y crisoles de platino.

Los difractogramas de RX se obtuvieron para muestras en polvo, en un espectrómetro de Rayos X modelo Panalytical Xpert Pro MPD (Alemania). Se utilizó la radiación Cu-K $\alpha$  (0,154 056 nm), con filtro de Ni y monocromador de grafito. La tensión y corriente del filamento generador fueron de 40 kV y 25mA respectivamente. Los difractogramas fueron registrados a un paso de 0,017° y a una velocidad de goniómetro de 2°/min entre 4 y 80 grados (2 $\theta$ ). Para realizar la identificación de las fases se utilizó el software Search-Match V 2.0 (2002).

La morfología, el tamaño de partícula y la distribución de fases en los materiales sintetizados fueron observados con el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), modelo Quanta 200 FEI con detector de electrones retrodispersados (EDS), voltaje de trabajo 200 V a 30 kV, corriente >100 nA, resolución de 1,6 nm a 30 kV en alto vacío.

La composición química cuantitativa fue determinada mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) utilizando un espectrómetro Bruker AXS S4 operado a una potencia de 1 kW. Las concentraciones de los elementos mayoritarios y minoritarios fueron determinadas con Espectrómetro de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (EEA-ICP) JY-124, Jobin Yvon.

## **Resultados y discusión**

### **Caracterización química de la zeolita natural**

El análisis de elementos mayoritarios y minoritarios se presenta en la tabla 1. Se puede detectar presencia de SiO<sub>2</sub>, seguido del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con medias de 62,12 % y 13,32 % respectivamente. La siguiente composición importante de destacar es el CaO (5,25 %), lo que permite considerar a la zeolita de Caimanes como cálcica.<sup>(8)</sup> Además, se presentan otros elementos como Fe, Mg, Na y K. Estos resultados coinciden con lo reportado por otros autores que han trabajado con muestras de diferentes sectores del yacimiento Caimanes.<sup>(5)</sup> La presencia de potasio, sodio y calcio en la composición química de la muestra está asociada con minerales del grupo de la zeolita y minerales arcillosos.

**Tabla 1-** Composición química promedio obtenida mediante FRX de la muestra del yacimiento Caimanes

Óxidos	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Otros
%	62,12	1,83	13,32	4,99	2,02	5,25	1,83	8,64

Una vez precisada las cantidades de silicio y aluminio en la muestra, se calcula la relación atómica existente entre ellos. Estos resultados se pueden observar en la tabla 2.

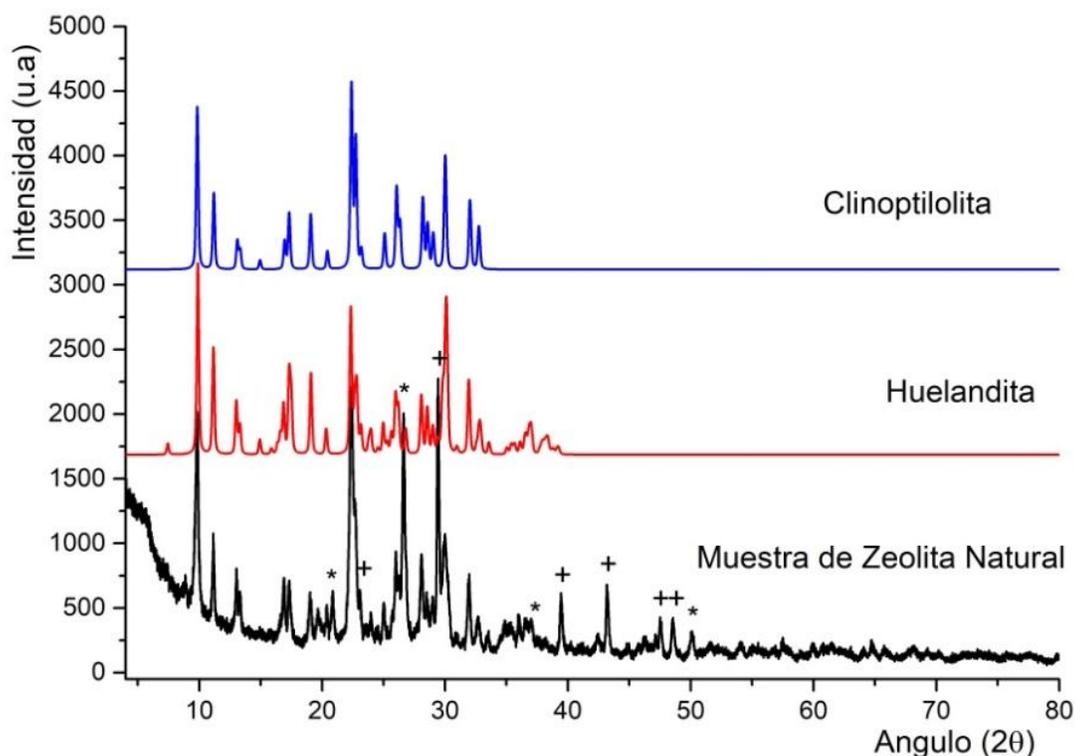
**Tabla 2-** Relación entre los contenidos de silicio y aluminio

Elementos	% Si	% Al	Si/Al
Muestra	29,04	7,05	4,12

El valor de la relación atómica Si/Al alrededor de 4 está muy próximo al correspondiente a la Heulandita, reportada por Mafefe y colaboradores<sup>(8)</sup> y característico de zeolitas con un elevado contenido de óxido de silicio. La composición química de la muestra se encuentra en el intervalo exigido para ser considerado como material puzolánico.

### **Caracterización física-química de la zeolita natural**

El difractograma de rayos X de la muestra se presenta en la figura 1. En el patrón de difracción se presentan las reflexiones más importantes del mineral zeolítico del yacimiento de Caimanes. Las fases presentes se reconocen principalmente por los picos que aparecen en la posición (2θ) 9,91° (70%); 22,52° (100%) y 30,17° (70%), así como también 6 picos menos intensos en 11,3°, 17,52°, 19,26°, 26,1°, 28,32° y 32,15° estrechos en su base, comparables a los valores de las distancias interplanares y las intensidades relativas del patrón de difracción de la Heulandita, reportado por *Joint Committee Standards (JCPDS)* en la tarjeta No. 13-0196.<sup>(8)</sup>

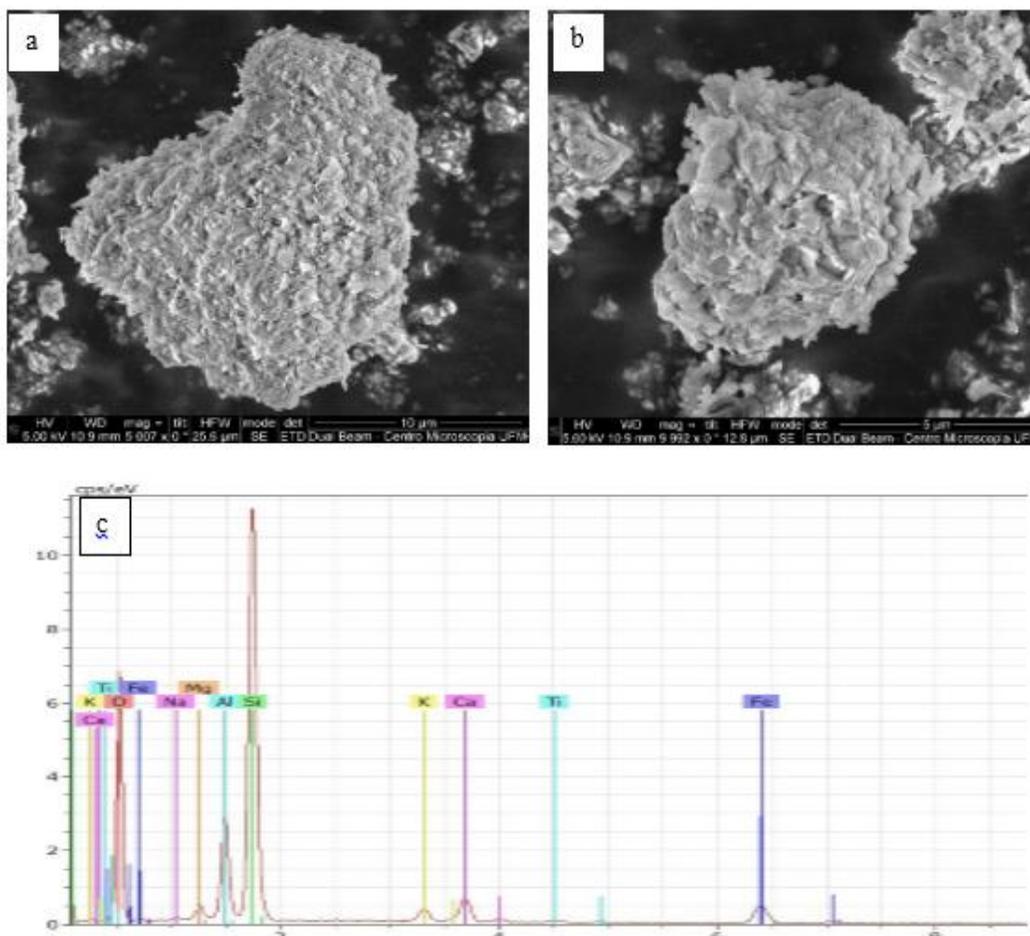


**Fig. 1**-Patrón de difracción de muestra del yacimiento Caimanes. (\*) Cuarzo (JCPDS 46-1045) y (+)  $\text{CaCO}_3$  (JCPDS 05-0586)

De acuerdo a otros autores, <sup>(8)</sup> la especie dominante en la fase mineralógica de este yacimiento es la Heulandita. Como se muestra en la figura 1 no se descarta la presencia de Clinoptilolita (JCPDS 25-1349). Asociados a esta fase mineralógica se determina la presencia minoritaria de Cuarzo libre ( $\text{SiO}_2$ ) (JCPDS 46-1045) y también de carbonato de calcio en forma de Calcita (JCPDS 05-0586). Las presencias de cuarzo y carbonato de calcio se reconocen por los máximos de difracción de estas fases, que aparecen en la posición ( $2\theta$ )  $26,6^\circ$  y  $29,5^\circ$  respectivamente. Se descarta la presencia de la Mordenita, ya que las difracciones más intensas de su patrón de difracción no se encuentran. La Heulandita y la Clinoptilolita son isoestructurales, ambas presentan patrones de difracción muy parecidos, como se muestra en la figura 1, lo que dificulta un poco la caracterización de la muestra únicamente por la difracción de RX.<sup>(9)</sup>

Las características morfológicas observadas por SEM para la muestra de la zeolita del yacimiento Caimanes se muestran en la figura 2. En esta micrografía (figura 2a y 2b) se observa que la zeolita se encuentra en forma de aglomerados de partículas rugosas e irregulares, orientadas en

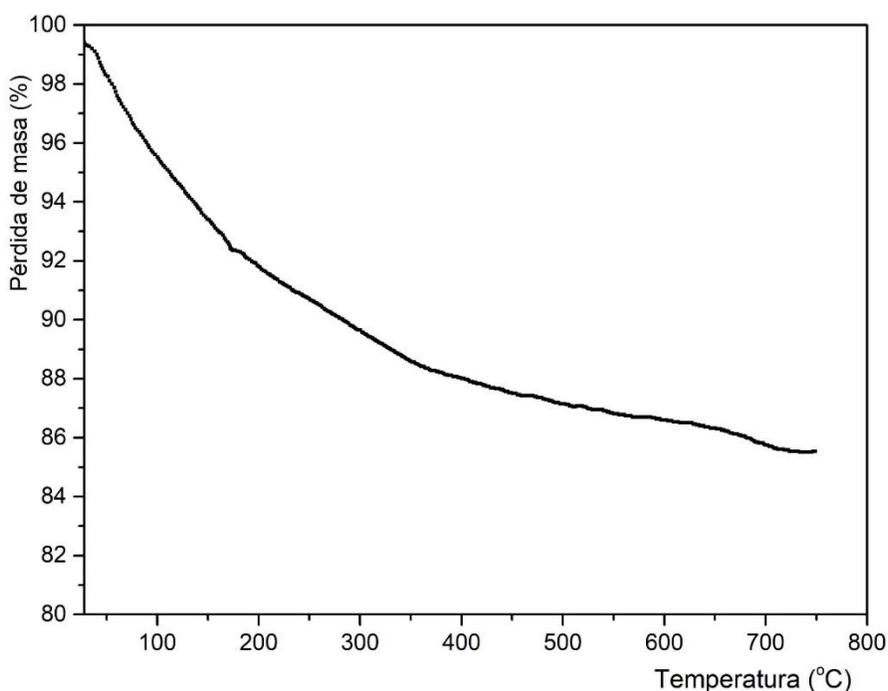
formas paralelas en diferentes direcciones y de diferentes tamaños y diámetros entre 10 a 15  $\mu\text{m}$ . Resultado del análisis químico semicuantitativo por EDS (figura 2c) se indica la presencia de Si, Al, Fe y Ca como elementos mayoritarios. En la muestra aparecen además otros elementos minoritarios, en conformidad con la composición química mostrada en la tabla 1.



**Fig. 2-**Imágenes de SEM (a y b) y espectro e EDS (c) de la muestra de zeolita natural del yacimiento de Caimanes

El análisis termogravimétrico de una porción de la zeolita natural se muestra en la figura 3. La curva TG presenta una continua variación de masa hasta aproximadamente los 600  $^{\circ}\text{C}$ . Entre los 600 y 700  $^{\circ}\text{C}$  aparece un pequeño escalón poco perceptible. Después de este valor se aprecia una reducción progresiva muy lenta, indicando que la zeolita en estudio se deshidrata casi completamente alrededor de los 600  $^{\circ}\text{C}$ . La curva TG registra una disminución total de masa que

representa 14,5 % de la muestra inicial. No obstante, el proceso de variación de masa se puede clasificar en dos etapas. En un primer paso, desde la temperatura ambiente hasta los 650 °C se pierde aproximadamente 14 %, debido a la salida del agua adsorbida y/o ocluida en los poros de la muestra y a la pérdida del agua estructural de la zeolita (grupos OH<sup>-</sup>), anclados en la estructura interna del aluminosilicato, los que requieren mayor temperatura para que se produzca su remoción. Por encima de los 650 °C se produce una segunda pérdida de agua, de aproximadamente 0,5% de la masa inicial, la que está asociada a la pérdida del resto de agua estructural, en las diferentes cavidades estructurales de la zeolita.

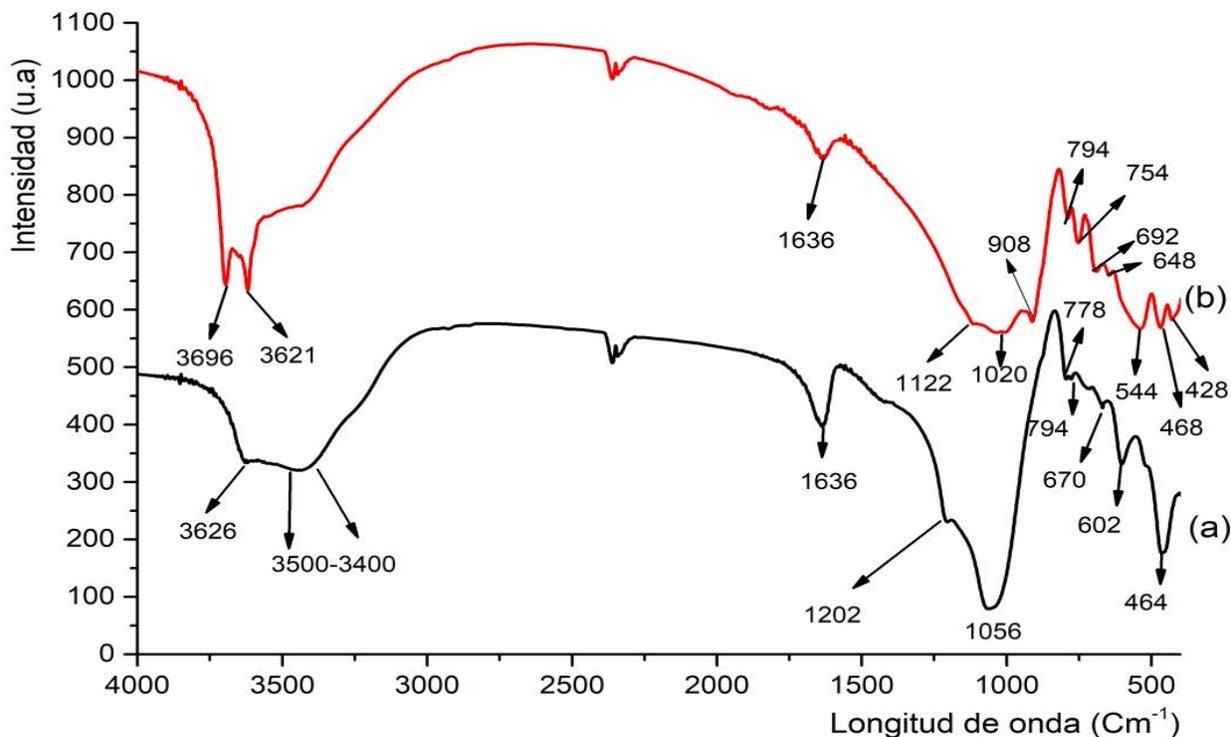


**Fig. 3-** Curva térmica de la muestra de la zeolita natural del yacimiento Caimanes

Los resultados del análisis de FTIR, tanto de la fracción de la zeolita natural, como de la muestra resultante del tratamiento térmico a 600 °C se muestran en la figura. 4. En la región del espectro infrarrojo, entre 3700 - 3400 cm<sup>-1</sup> de la zeolita natural (figura 4a), están presentes las bandas de vibración de tensión características de los tres tipos de agua que sustentan la estructura de las zeolitas. El agua estructural se caracteriza por una banda media, en forma de hombro, sobre los 3600 cm<sup>-1</sup> (v Al<sub>2</sub>-OH). El agua de humedad se identifica por una banda ancha, en forma de

hombro, centrada en  $3500 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ . En la región media del espectro aparece una banda sobre los  $1636 \text{ cm}^{-1}$ , asignado a las bandas de vibración de deformación ( $\delta\text{OH-M}$ ) del agua de humedad y el agua zeolítica ( $\nu\text{Al-OH}$ ) y ( $\nu\text{Al-Ca-OH}$ ).<sup>(12)</sup>

En la figura 4a, se puede apreciar las bandas características de una zeolita natural en la zona entre  $400 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ . En esta región aparecen las bandas de vibración de tensión y de deformación de los enlaces Si-O en los tetraedros de la zeolita, así como de los enlaces M-O y M-OH donde M es Ca y Fe. La banda a  $1202 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de estiramiento asimétrico entre los tetraedros  $\text{TO}_4$  (T=Si, Al). La ubicada a  $1056 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la de deformación asimétrica de los tetraedros internos y las bandas de vibraciones que se producen a  $794 \text{ cm}^{-1}$  y  $778 \text{ cm}^{-1}$  se debe a las vibraciones de estiramientos simétricos entre tetraedros  $\text{TO}_4$  y a la presencia de dobles anillos de tetraedros en la estructura cristalina de las zeolitas, respectivamente. La banda que aparece en la región de  $500 - 450 \text{ cm}^{-1}$  es atribuida a la flexión en el enlace T-O (T = Si o Al).<sup>(12,23)</sup> La vibración a  $1636 \text{ cm}^{-1}$  observada en la muestra mineral es atribuida a la banda de deformación del agua absorbida.



**Fig. 4-** Espectros de IR de: (a) la zeolita natural del yacimiento de Caimanes y (b) muestra tratada a 600 °C.

Se observan también (figura 4a) las vibraciones de los tetraedros de la estructura esquelética de la zeolita, localizados entre los 700 y 500  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a las vibraciones  $\delta(\text{Si-O-Si})$ ,  $\delta(\text{Si-O-Al})$  a 670  $\text{cm}^{-1}$  y  $\delta(\text{Si-O})$  a 602  $\text{cm}^{-1}$ . La señal que se produce entre los 500-700  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la presencia de los cationes que posee de forma natural. La vibración de tensión asociada al cuarzo libre ( $\nu\text{Si-O}$ ) es visible en 794  $\text{cm}^{-1}$ . La zona de 700 a 400  $\text{cm}^{-1}$  no tiene valor identificativo porque en ella coexisten las bandas de vibración de los enlaces Si-O-M-O-Si y las de las fases inorgánicas que acompañan la zeolita como impurezas, previamente identificadas por DRX.

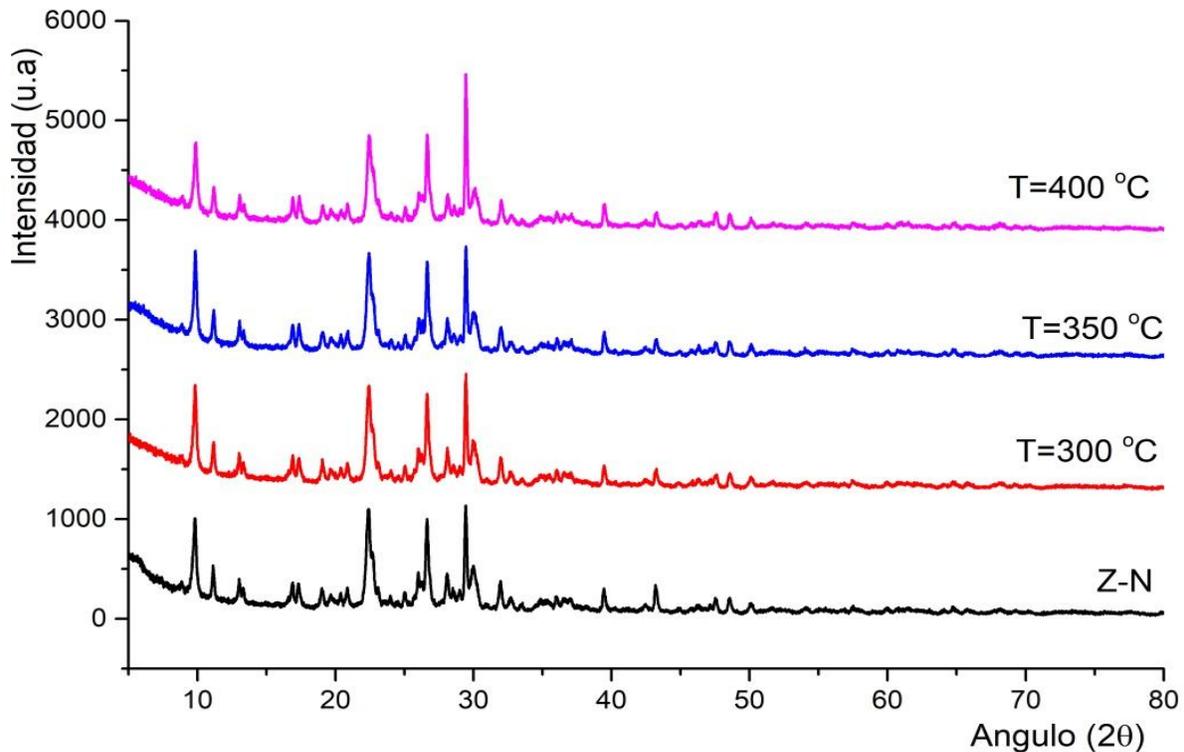
En la figura 4b, se representa el espectro FTIR de la muestra calcinada a 600 °C. Como se puede apreciar, luego del proceso de calcinación, la estructura de la muestra sufre serias transformaciones estructurales. Las modificaciones más importantes se limitan a una disminución significativa de la intensidad de las bandas de vibración de tensión y de deformación correspondientes al agua de coordinación, zeolítica y de humedad entre 3500  $\text{cm}^{-1}$  a 3400  $\text{cm}^{-1}$ . A

1636  $\text{cm}^{-1}$  aparece una banda de poca intensidad asignada a la vibración de deformación ( $\delta\text{OH-M}$ ) del agua de humedad. La disminución de la intensidad de la banda a 1636  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada con la transformación estructural que se produce luego del tratamiento térmico. A esta temperatura se hace más evidentes las bandas asociadas a las vibraciones del enlace Si-OH, a 3696  $\text{cm}^{-1}$  y 3621  $\text{cm}^{-1}$ . Otro cambio importante es la atenuación de la intensidad de la banda ubicada sobre los 1200  $\text{cm}^{-1}$  y la formación de una nueva banda a 908  $\text{cm}^{-1}$  asignada al enlace vs Si-O-Si. Se intensifican las bandas entre 1000  $\text{cm}^{-1}$  y 400  $\text{cm}^{-1}$ , asignadas a la estructura de los silicatos y el cuarzo libre. Estos resultados permiten corroborar la modificación estructural que experimenta la zeolita a 600 °C, con la pérdida del agua de constitución que sostienen su estructura formada por túneles. Estos procesos indican una disminución de la cristalinidad de la zeolita en total correspondencia con los resultados de DRX.

### **Descomposición térmica de la zeolita**

La zeolita natural fue sometida a un proceso de calcinación a diferentes temperaturas (entre 300 °C y 850 °C), para determinar a qué valor de ésta se producen las transformaciones en su estructura cristalina. El patrón de DRX se obtuvo luego del tratamiento térmico y se representa en la figura 5.

Cuando la zeolita natural es tratada hasta los 400°C los patrones de difracción obtenidos son muy parecidos, mostrando que no fueron modificados en intensidad y posición de los picos, sobre todo en la región entre 5 y 30° (2 $\theta$ ), revelando en todos los casos cierta cristalinidad (figura 5). Esto indica que la zeolita natural del yacimiento Caimanes es estable térmicamente hasta los 400 °C.

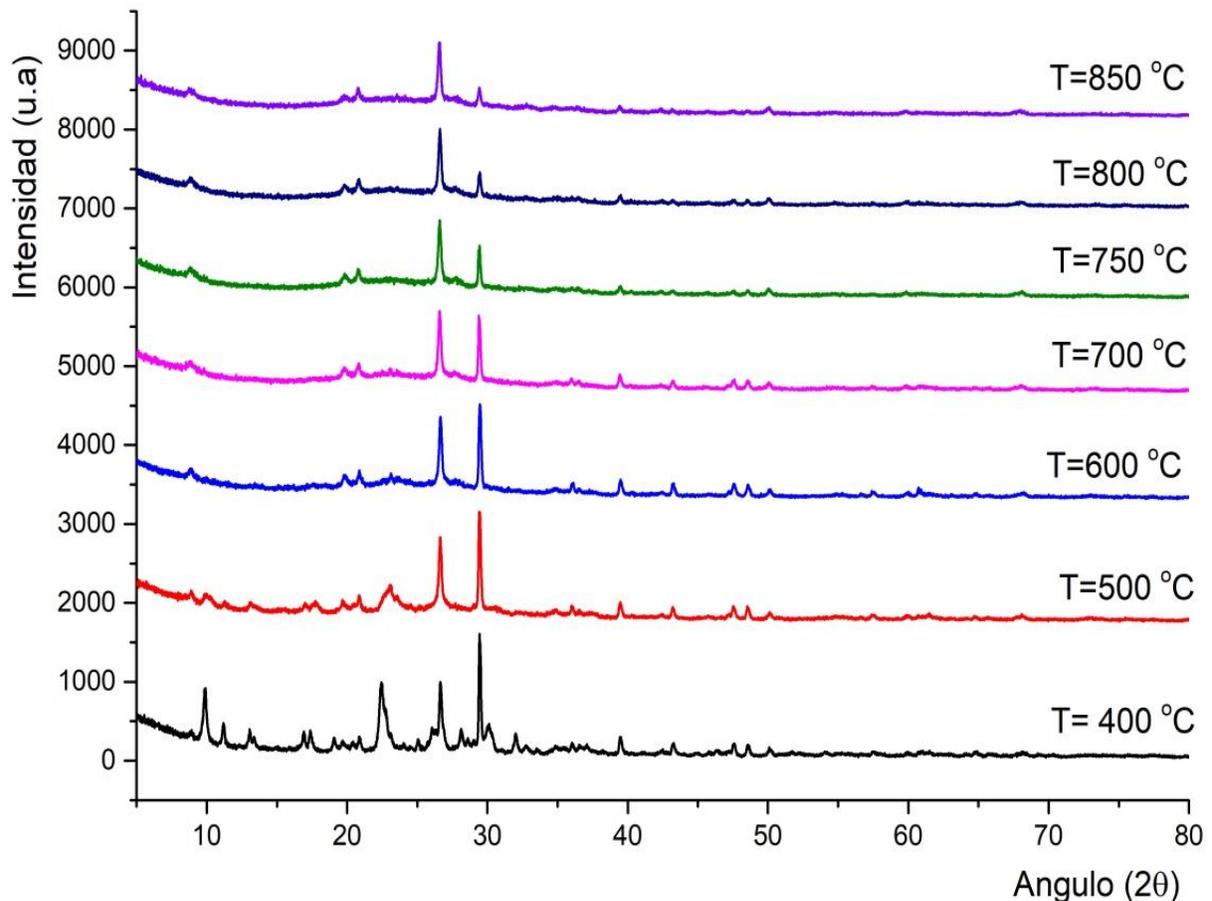


**Fig. 5-** Patrón de difracción de una muestra del yacimiento Caimanes natural y tratada térmicamente a las temperaturas de 300, 350 y 400 °C.

Cuando la zeolita es tratada a temperaturas superiores a los 400 °C (figura 6) se observan cambios significativos en el patrón de difracción de las muestras, presentando indicios de descomposición térmica. También se observa que la intensidad de los picos de difracción de la zeolita tratada disminuye, comparada con la natural. Este cambio en la intensidad está en función de la temperatura de tratamiento.

La figura 6 muestra los patrones de DRX de la zeolita tratadas a las temperaturas entre 400 y 850 °C. En esta figura también se observa que las intensidades y posiciones de los picos de difracción de la zeolita se modifican significativamente con el aumento de la temperatura de tratamiento. Las intensidades de los picos de difracción sufren una acentuada reducción, en comparación con la muestra natural. Este proceso es ocasionado por la modificación de la estructura de la zeolita y la pérdida del ordenamiento de la estructura, en la medida que se produce su descomposición térmica y su transformación en una fase amorfa.<sup>(24)</sup> A partir de 400°C se comienza a mostrar la degradación de la estructura del aluminosilicato, pasando por distintos

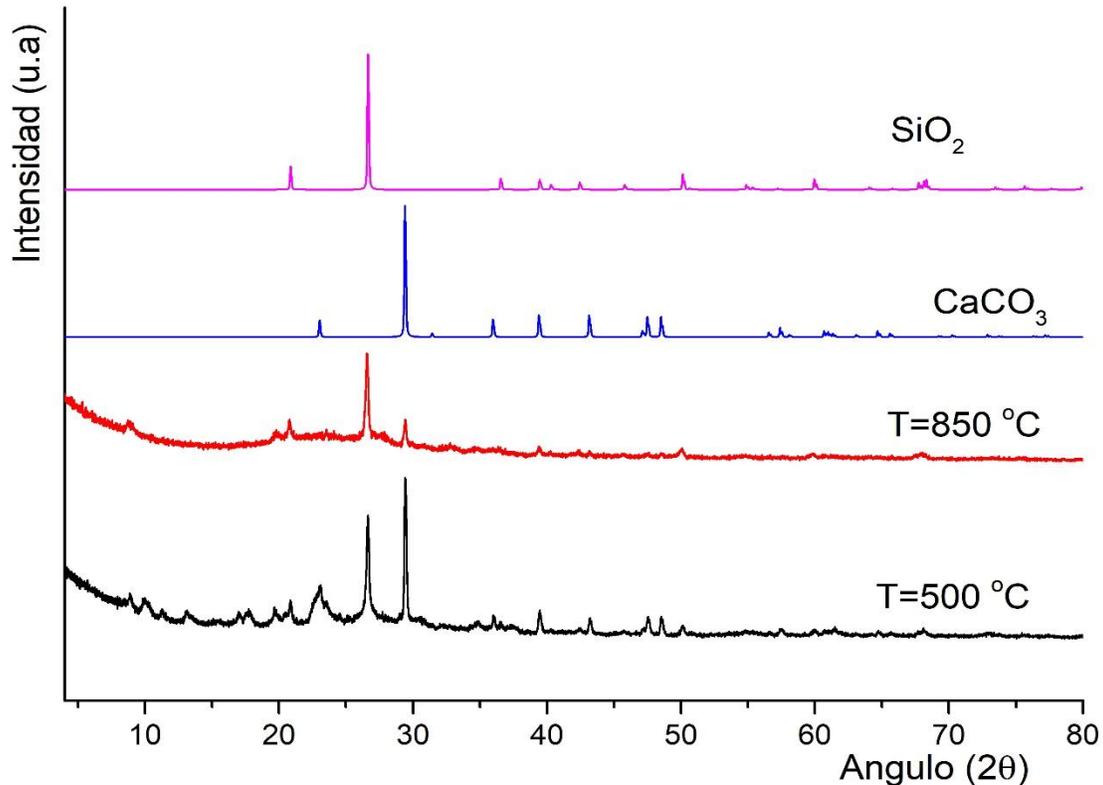
estados de transición hasta su descomposición final a los 850 °C. Estas modificaciones, están asociadas a la pérdida de moléculas de agua y los grupos OH<sup>-</sup> que forman parte de la estructura de la zeolita. Después de los 600 °C se obtiene un material amorfo, debido a que por encima de los 500 °C se pierde el 90% del agua zeolítica (figura 3) lo que genera la descomposición y la formación de una nueva fase amorfa.



**Fig. 6-** Patrón de difracción de una muestra del yacimiento Caimanes tratada térmicamente a las temperaturas de 400, 500, 600, 700, 750, 800 y 850 °C

A la vista de los difractogramas representados en la figura 6, parece que la estructura se va transformando ligeramente en una fase amorfa con cada tratamiento térmico, ya que los picos de difracción van siendo menos intensos. Esta tendencia, hacia picos menos intensos, parece clara en

la medida que se aumenta la temperatura de tratamiento.<sup>(8,24)</sup> En la medida que se descompone la Heulandita, se hace más intensa la presencia de calcita y cuarzo, como se puede observar en la figura 7.



**Fig. 7-** Patrón de difracción de una muestra del yacimiento Caimanes tratada térmicamente a 500 y 850 °C comparadas con los patrones de difracción del Cuarzo (JCPDS 46-1045) y la Calcita (JCPDS 05-0586)

Cuando la temperatura del tratamiento térmico supera los 800 °C, prácticamente no se observan los picos de difracción que corresponden la fase de la calcita, lo que está en correspondencia con la temperatura de descomposición del carbonato de calcio. En este caso se observa el pico de difracción de la fase del  $\alpha$ -cuarzo estable a ésta temperatura. En el patrón de difracción de la muestra tratada a 850 °C, además de la fase de cuarzo, se aprecian otras difracciones poco intensas que pueden ser debidos a la  $\alpha$ -cristobalita amorfa, producto que se forma durante el proceso de calcinación de la zeolita. La baja intensidad de los picos de difracción puede estar asociada a la baja cristalinidad de esta fase.

A temperaturas superiores a los 800 °C se vuelven amorfas las fases zeolíticas, fenómeno asociado a la destrucción de la estructura cristalina tipo Heulandita, lo que fue evidenciado por la elevación del fondo del difractograma entre 15 y 40° (2θ) (figura 7). Como mineral resistente a esa temperatura solamente queda el cuarzo, fase no deseable que constituye una impureza a eliminarse si se desea incrementar el contenido de zeolitas mediante el beneficio del material inicial.

## Conclusiones

La zeolita de Caimanes se clasifica como una zeolita cálcica, con un contenido de SiO<sub>2</sub> de 62,12%, de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 13,32% y de CaO de 5,25 %, encontrándose en el intervalo exigido para ser considerado material puzolánico para la producción del cemento portland. El yacimiento Caimanes está formado mayoritariamente por la Heulandita, asociada con otras fases mineralógicas minoritarias como el Cuarzo (SiO<sub>2</sub>) y la Calcita (CaCO<sub>3</sub>). Del análisis realizado se determinó que la zeolita es térmicamente estable hasta los 400 °C y a temperaturas superiores se produce su descomposición y pérdida de cristalinidad.

## Referencias bibliográficas

1. ENVIRONMENT, U. *et al.*, “Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry”. *Cement and Concrete Research*. 2018, **114**, p. 2-26. ISSN: 0008-8846. <https://spiral.imperial.ac.uk/bitstream/10044/1/51016/2/2016-UNEP%20Reportcomplete6.pdf>. [consulta: 25 de Agosto 2020].
2. RAGGIOTTI, B. B. *et al.*, Zeolite, study of aptiude as a natural pozzolan applied to structural concrete. *Revista de la Construcción*. 2015, **14**(2), 14-20. ISSN: 0717-7925. <http://146.155.94.136/index.php/RDLC/article/download/13302/11716>. [consulta: 5 de Mayo del 2020].

3. TRAN, Y. T. *et al.*, “Natural zeolite and its application in concrete composite production. Composites Part B”. *Engineering*. 2019. **165**: p. 354-364. ISSN: 1359-8368. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836818321152>. [consulta: 20 de Agosto del 2020].
4. OCA, J. J. D. M. D. *et al.*, “Efecto de la adición mineral cal- zeolita sobre la resistencia a la compresión y la durabilidad de un hormigón”. *Revista Ingeniería de Construcción*. 2009, **24**(2): p. 181-194. ISSN: 0718-5073. <https://pdfs.semanticscholar.org/683c/ed87202aaf1896998ce94f65632e00d788fb.pdf>. [consulta: 21 de Agosto 2020].
5. GUERRA, Y. Evaluación de los productos de calcinación de las tobas zeolitizadas del yacimiento caimanes como material puzolánico. [Instituto Superior Minero Metalúrgico]. Moa, Holguín (Tesis de Maestría). 2015, 88 <http://ninive.ismm.edu.cu/bitstream/handle/123456789/3510/Yosbel.pdf?sequence=1>. [consulta: 3 de Septiembre 2020].
6. FIRDOUS, R.; D. STEPHAN & J. N. Y. DJOBO. “Natural pozzolan based geopolymers: A review on mechanical, microstructural and durability characteristics”. *Construction and Building Materials*. 2018, **190**, 1251-1263. ISSN: 0950-0618. <https://www.academia.edu/download/57637941/1-s2.0-S0950061818323791-main.pdf>. [consulta: 15 de Julio 2020].
7. CÓRDOVA-RODRÍGUEZ, V. *et al.*, “Zeolita natural de palmarito de cauto para el tratamiento de licores residuales de industrias de fibrocemento”. *Minería y Geología*. 2013, **29**(1),42-59. ISSN: 1993-8012. <https://www.redalyc.org/pdf/2235/223527546004.pdf>. [consulta: 18 de Mayo 2020].
8. MAFEFE, F.-N. *et al.*, “Caracterización mineralógica de tobas zeolitizadas del yacimiento caimanes para su beneficio por molienda diferencial”. *Minería y Geología*, 2007. **23**(4), 1-18. ISSN: 1993-8012. <https://www.redalyc.org/pdf/2235/223515990002.pdf>. [consulta: 25 de Julio 2020].
9. MUSTELIER, J. L. C. *et al.*, *Las zeolitas naturales de cuba, in Las zeolitas naturales en los países de iberoamérica*. 2018, Fundación Gómez Pardo: Madrid. p. 190-215. ISBN: 978-84-09-00125-5. <http://oa.upm.es/50683/>

10. HILDEBRANDO, E. A. *et al.*, “Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim”. *Cerâmica*. 2012. **58**(348) 453-458. ISSN: 0366-6913. [https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0366-69132012000400006&script=sci\\_arttext](https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0366-69132012000400006&script=sci_arttext). [consulta: 5 de Julio 2020].
11. SAULO DE TARSO FIGUEIREDO GRECCO; M. D. C. RANGEL & E. A. URQUIETA-GONZÁLEZ, “Zeólitas hierarquicamente estruturadas”. *Química Nova*. 2013, **36**(1), p. 131-142. ISSN: 0100-4042. [https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422013000100023&script=sci\\_arttext&tlng=pt](https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422013000100023&script=sci_arttext&tlng=pt). [consulta: 18 de Julio 2020].
12. SILVA, F. A. N. G. *et al.*, “Estudo de síntese e transição entre as fases zeolíticas sodalita e cancrinita”. *Holos*, 2014. **3**, 299-308, ISSN: 1807-1600. <http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/download/1823/834>. [consulta: 7 de Julio 2020].
13. VALENZUELA, J. F. 2015. Materiales nanoestructurados en zeolitas. [Universidad de Sonora]. (Tesis en opción del grado en Doctor en Ciencias ). 83 <http://www.repositorioinstitucional.uson.mx/bitstream/handle/unison/821/floresvalenzuelajoaquind.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. [consulta: 10 de Julio 2020]
14. HAW, K.-G. *et al.*, “Embryonic zsm-5 zeolites: Zeolitic materials with superior catalytic activity in 1, 3, 5-triisopropylbenzene dealkylation”. *New Journal of Chemistry*. 2016, **40**(5), 4307-4313. ISSN: 1369-9261. <https://pubs.rsc.org/lv/content/getauthorversionpdf/C5NJ03310A>. [consulta: 5 de Septiembre 2020].
15. CÓRDOVA-RODRÍGUEZ, V. *et al.*, “Use of natural mordenite to remove chromium (iii) and to neutralize ph of alkaline waste waters”. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2016, **51**(5), 425-433. ISSN: 1093-4529. <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10934529.2015.1120536>. [consulta: 10 de Julio 2020].
16. FERRO, D. T. *et al.*, “El hierro en la roca zeolitizada del yacimiento de palmarito de cauto: Separación y caracterización de fases magnéticas”. *Minería y Geología*. 2011, **27**(1), 22-37, ISSN: 1993-8012. <http://200.14.55.89/index.php/revistamg/article/viewFile/141/144>. [consulta: 22 de Junio 2020].

17. DÍAZ, U. & A. CORMA. “Layered zeolitic materials: An approach to designing versatile functional solids”. *Dalton Transactions*. 2014, **43**(27), 10292-10316, ISBN: 1477-9226. <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/54407/09%2012%202013%20Draft%20Review%20Dalton%20Trans%20Rev%20revised.pdf>. [consulta: 10 de Diciembre 2020].
18. KÜÇÜKYİLDİRİM, E. & B. UZAL, “Characteristics of calcined natural zeolites for use in high-performance pozzolan blended cements”. *Construction and Building Materials*. 2014, **73**, 229-234, ISBN: 0950-0618. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061814010976>. [consulta: 27 de Noviembre 2020].
19. DE LA VILLA, R. V. *et al.*, “Evolution of the pozzolanic activity of a thermally treated zeolite”. *Journal of Materials Science*. 2013, **48**(8), 3213-3224, ISSN: 1573-4803. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-012-7101-z>. [consulta: 13 de Septiembre 2020].
20. RODRÍGUEZ-IZNAGA, I. *et al.*, “Zeolitas naturales de diferentes yacimientos cubanos: Composición y estabilidad química y térmica”. *Revista Cubana de Química*. 2011, **23**(1), 80-88. ISSN: 0258-5995. <https://www.redalyc.org/pdf/4435/443543722011.pdf>. [consulta: 5 de Julio 2020].
21. COSTA, I. C. M. Materiais zeolíticos de estrutura MWW: Síntese e caracterização. Trabalho de Mestrado [Universidade Federal do Rio Grande do Norte]. 2015, Rio Grande do Norte  
94p. [https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/20593/1/IzabelCristinaMedeirosCosta\\_DISSERT.pdf](https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/20593/1/IzabelCristinaMedeirosCosta_DISSERT.pdf). [consulta: 4 de Diciembre 2020].
22. BURRIS, L. E. & M. C. JUENGER, “Milling as a pretreatment method for increasing the reactivity of natural zeolites for use as supplementary cementitious materials”. *Cement and Concrete Composites*. 2016, **65**, 163-170, ISSN: 0958-9465. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0958946515300275>. [consulta: 26 de Octubre 2020].
23. KORKUNA, O. *et al.*, *Structural and physicochemical properties of natural zeolites: Clinoptilolite and mordenite. Microporous and Mesoporous Materials*. 2006, **87**(3), 243-254, ISBN: 1387-1811, <https://chem.lnu.edu.ua/wp-content/uploads/2016/10/243-254.pdf>. [consulta: 25 de Octubre 2020].

24. BURRIS, L. E. & M. C. JUENGER, “Effect of calcination on the reactivity of natural clinoptilolite zeolites used as supplementary cementitious materials”. *Construction and Building Materials*. 2020, **258**, 119988. ISSN: 0950-0618. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061820319930>.

### **Conflicto de interés**

Los autores expresan que no hay conflictos de intereses en el manuscrito presentado.

### **Contribución de los autores**

Yosbel Guerra González: diseño y ejecución de la investigación, análisis y discusión de resultados, elaboración del manuscrito, revisión y aprobación de la versión final del trabajo.

Roger S Almenares Reyes: recopilación de la información. Diseño y ejecución de la investigación, análisis y discusión de resultados, elaboración del manuscrito, revisión y aprobación de la versión final del trabajo.

Wilmer Tito Robles. ejecución de la investigación, análisis y discusión de resultados, elaboración del manuscrito.

Abelardo Aldino Utria: análisis y discusión de resultados.

Edelio Danguillecourt Álvarez: diseño y ejecución de la investigación. Análisis y discusión de resultados, elaboración del manuscrito, revisión y aprobación de la versión final del trabajo.