

UTILIZACIÓN DE UNA ZEOLITA NATURAL DE LA PROVINCIA DE CHUBUT COMO ADICIÓN MINERAL ACTIVA

Viviana Bonavetti¹, Viviana Rahhal¹, Francisco Locati², Edgardo Irassar¹, Silvina Marfil^{3,4}, Pedro Maiza⁴

¹ Facultad de Ing., CIFICEN (UNCPBA-CONICET-CICPBA), Av. del Valle 5737 (B7400JWI), Olavarría, Buenos Aires, lem@fio.unicen.edu.ar, ² CICTERRA (CONICET-UNC), Av. Vélez Sarsfield 1611 (X5016GCA), Córdoba, locatifrancisco@gmail.com, ³ CGAMA-CIC de la Prov. de Bs. As. smarfil@uns.edu.ar, ⁴ Dpto. de Geología - UNS, San Juan 670 (8000), Bahía Blanca, Bs. As., pmaiza@uns.edu.ar

RESUMEN

Se utilizó una adición mineral natural rica en zeolita proveniente de la provincia de Chubut, con el propósito de evaluar sus propiedades puzolánicas. Se la caracterizó utilizando difracción de rayos X, microscopía óptica y electrónica de barrido, y análisis térmicos. También se determinaron la densidad, la distribución del tamaño de partícula, la capacidad de intercambio catiónico, la finura, el intercambio de humedad, la puzolanidad (ensayo de Frattini) y el índice de actividad puzolánica (IAP). Por microscopía se determinó que el material es una toba zeolitizada. Por DRX se identificó, como fase principal, una zeolita de la serie clinoptilolita-heulandita. Presenta capacidad de intercambio catiónico moderada y actividad puzolánica (ensayo de Frattini). Se registró un incremento en el requerimiento de agua del mortero y una estimulación de las reacciones de hidratación del cemento a edades tempranas en el sistema cemento-zeolita. A edades avanzadas se obtuvo un IAP superior al valor requerido por la norma EN-450 a 28 días, pero no a 90 días.

Palabras claves: Zeolita, puzolana, intercambio catiónico, actividad.

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados principalmente de Na, K, Mg y/o Ca, que se caracterizan por su alta capacidad de intercambio catiónico y por absorber humedad sin mayores variaciones en su estructura cristalina. Poseen una estructura de tetraedros (Si,Al)O₄ unidos entre sí por átomos de oxígeno, dejando cavidades y canales donde se alojan moléculas de agua y cationes que pueden ser liberados con facilidad. En algunas especies, cuando se deshidratan, el espacio vacío en la estructura llega al 50% de su volumen, lo que da idea de su alta capacidad de adsorción. La capacidad de intercambio catiónico depende básicamente del grado de sustitución del Al³⁺ por Si⁴⁺ en los tetraedros, por lo tanto cuanto mayor es la sustitución, mayor es el número de cationes necesarios para mantener la neutralidad eléctrica. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) está directamente relacionada con el aluminio presente en la red zeolítica y con su composición química [1]. A menor relación SiO₂/Al₂O₃ mayor CIC [2]. El valor máximo no siempre puede ser alcanzado debido a la existencia de sitios de intercambio inaccesibles.

La clinoptilolita-heulandita y mordenita son dos de las más comunes variedades de zeolitas. Estos minerales tienen mucha similitud estructural con los feldespatos, sin embargo, se forman a baja presión y temperatura, en presencia de agua, y poseen canales y cavidades que le confieren una estructura más abierta que la de otros minerales [3].

Tienen muchas aplicaciones en diferentes industrias entre las que pueden mencionarse: agricultura (mejoramiento de suelos, aditivo y extensores de fertilizantes), medioambiente (potabilización de agua, absorbente de aceites, tratamiento de aguas residuales, desodorante), veterinaria (nutrición animal y lecho de mascotas), en la industria química (catalizadores, purificadores y separadores de gases), farmacopea, papel, nanocompuestos con propiedades pre-especificadas, y en la construcción (como adición mineral y puzolana en cemento portland), etc. [4].

Las puzolanas naturales son aluminosilicatos que si bien no tienen propiedades aglomerantes por sí mismas, cuando son molidas finamente y en presencia de humedad pueden reaccionar con la cal y formar productos estables semejantes a los que se producen durante la hidratación del cemento portland [5].

Varios yacimientos de zeolitas han sido estudiados para su utilización en la construcción como agregado liviano, debido a su bajo peso volumétrico, como adición en cementos y en la producción de un aglomerante alternativo base cal (cemento romano) dada su actividad puzolánica, o puzolanicidad [6].

Los trabajos de Mehta, Rabilero, Urrutia, y Gayoso y Gil [4, 6, 7, 8], han demostrado que las zeolitas constituyen materiales con excelentes propiedades puzolánicas. Permiten la producción de cementos y otros aglomerantes de elevadas cualidades técnicas para su empleo en la construcción tal como lo ha demostrado la experiencia práctica en Cuba durante tres décadas. Gayoso y Gil [8] utilizaron zeolita como agregado liviano para hormigón con resultados empíricos satisfactorios. Estos hormigones evidenciaron un incremento sustancial de su resistencia con el tiempo, atribuido a la reacción puzolánica desarrollada entre la zeolita (agregado liviano) y los productos de hidratación del cemento.

En el presente trabajo se evalúan las propiedades puzolánicas de una toba zeolitizada proveniente de la provincia de Chubut (Argentina) que contiene como fase mineral principal una zeolita de la serie clinoptilolita-heulandita.

MATERIALES

Para los ensayos se utilizó un cemento portland normal (CPN) clase resistente CP40, cuya composición química obtenida por XRF se muestra en la Tabla 1 y con la siguiente composición mineralógica calculada según las ecuaciones de Bogue: 60,0% C_3S , 16,4% C_2S , 3,8% C_3A y 11,5% C_4AF ; la pérdida por calcinación (PPC) se atribuye a la presencia de carbonato de calcio. En la Tabla 1 se informan además su densidad (IRAM 1624), su superficie específica Blaine (IRAM 1623) y su granulometría obtenida mediante un granulómetro Laser Malvern 2000.

Como adición mineral se utilizó un material natural (toba zeolitizada: Z) proveniente de la provincia de Chubut, cuyas características físicas también se muestran en la Tabla 1. Como agua de mezclado se utilizó en todos los casos agua destilada. Para los morteros se utilizó arena normalizada.

Tabla 1: Composición química (% en peso) y características físicas del cemento y la adición.

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	MgO	PPC
CPN	21,5	3,8	64,3	3,8	0,1	1,1	2,6	0,8	2,1
Propiedades físicas						CPN		Z	
Densidad (g/cm³)						3,13		2,45	
Superficie específica, Blaine (m²/kg)						354		820	
Distribución de tamaño de partícula (µm)					d₉₀	60,7		30,6	
					d₅₀	18,7		6,4	
					d₁₀	2,7		0,9	

d₉₀, d₅₀, d₁₀: tamaños de partículas por debajo del cual queda el 10, 50 y 90% del volumen de la muestra, respectivamente

MÉTODOS

Para la caracterización de la adición mineral se realizaron estudios con microscopía óptica de polarización y electrónica de barrido, utilizando un microscopio petrográfico Leica DM750P sobre secciones delgadas y un microscopio electrónico de barrido (MEB) LEO EVO 40XVP, con EDS Oxford X-Max 50, sobre muestras metalizadas con oro, respectivamente. Además se determinó la capacidad de intercambio catiónico y la concentración de cationes intercambiables en el LANAQUI, y se realizaron análisis térmicos (DSC-TGA) con un equipo Q600 en aire. También se realizó una identificación de fases minerales mediante difracción de rayos X (DRX) con un difractómetro Rigaku D-Max III - C con radiación de Cu K α y monocromador de grafito (35 kV y 15 mA). Se realizó un barrido de 3° a 60° (2 θ), con paso de 0,02° y 2 segundos de conteo por paso. Este último método se utilizó además para corroborar la evolución de los productos de hidratación y la posible reacción puzolánica.

La zeolita natural fue molida hasta que el retenido en el tamiz 45 µm (#325) fue menor al 12%. Para este objetivo se utilizó un molino de bolas de laboratorio con una relación cuerpos moledores/material preestablecida y cada 30 minutos se determinó la curva granulométrica y sus parámetros (d₉₀, d₅₀ y d₁₀) con un granulómetro Laser Malvern 2000. Cuando el d₉₀ fue menor a 45 µm, se dio por finalizada la molienda.

Para analizar la interacción cemento-zeolita se determinó la evolución de las reacciones de hidratación con un calorímetro de conducción para pastas hasta las 48 horas. Se trabajó a 20°C de temperatura y con una relación agua/material cementíceo (a/mc) de 0,50 en peso. A los fines de analizar la pérdida de fluidez de las pastas durante el inicio de la hidratación y hasta el inicio del fraguado, se utilizó el cono de Kantro evaluando el diámetro escurrido de la pasta después de mezclado a los 5, 15, 30, 60 y 120 minutos.

Para la valoración de la reactividad puzolánica se utilizó el ensayo de Frattini (IRAM 1651) a los 2, 7, 28 y 90 días; con 25% de reemplazo en peso de cemento por el material zeolítico. El índice de actividad puzolánica, se determinó como el cociente entre la resistencia a compresión del mortero de cemento con zeolita y la del mortero control (EN-450-1).

La resistencia a la compresión se determinó en probetas (40 mm x 40 mm x 160 mm) de mortero plástico (1:3) elaborado con arena normalizada (EN 196-1) y con una relación agua/material cementíceo (a/mc) de 0,50 en peso. Previo al moldeo de las probetas se realizó el ensayo de fluidez de acuerdo a la norma ASTM C 230. Luego de moldeadas, las probetas se curaron en moldes en cámara húmeda durante 24 horas, se desmoldaron y sumergieron en agua de red hasta las edades de ensayo a 20 ± 1°C. A los 2, 7, 28 y 90 días, se determinó la resistencia a compresión en seis probetas utilizando una prensa

INSTRON 33R4485, se obtuvo el valor medio, la dispersión y se calculó el índice de actividad puzolánica. Para este ensayo, la norma EN-450 de ceniza volante propone que una adición mineral se comporta como puzolana cuando el IAP es superior a 0,75 a los 28 días y a 0,85 a los 90 días.

A los fines de evaluar el avance de la reacción a través de la cantidad de productos de hidratación formados se determinó el agua químicamente combinada por el método de Powers [9] a partir de pastas, de cemento puro y cemento con 25% de adición, hidratadas con una relación a/mc de 0,50 a las edades de 2, 7, 28 y 90 días. Finalmente y a los efectos de corroborar la evolución de los productos de hidratación y la posible reacción puzolánica se realizaron determinaciones por DRX a las edades de 2, 7, 28 y 90 días sobre pastas de cemento puro y con adición hidratadas con una relación a/mc de 0,50 en peso.

RESULTADOS

Caracterización de material utilizado como adición mineral: El material utilizado como adición mineral, es de color rosado a blanco y de grano muy fino. Al microscopio óptico sobre secciones delgadas se determinó que la roca corresponde a una toba zeolitizada. Presenta litoclastos de cuarzo y feldespato, aunque los vitroclastos están totalmente zeolitizados. No se observó vidrio volcánico relíctico.

Por DRX se determinó que la zeolita corresponde a un mineral de la serie clinoptilolita-heulandita con sus principales reflexiones en 8,94 Å, 3,97 Å y 3,90 Å, cuya fórmula teórica es: $(\text{Na,Ca,K})_7(\text{Al,Si})_{36}\text{O}_{72}\cdot 22\text{H}_2\text{O}$. Se identificaron además reflexiones correspondientes a cuarzo y feldespato de los litoclastos.

Mediante MEB se observó que los cristales de clinoptilolita presentan hábito tabular característico de este mineral. El tamaño de los cristales es variable, desde unos pocos μm hasta superiores a los 10 μm . El análisis por EDS permitió identificar principalmente la presencia de O, Si, Al y Na, y cantidades menores de Ca, K y C (Figura 1). La capacidad de intercambio catiónico medida en la adición utilizada es de 92,5 meq/100 g y se determinaron además los cationes intercambiables.

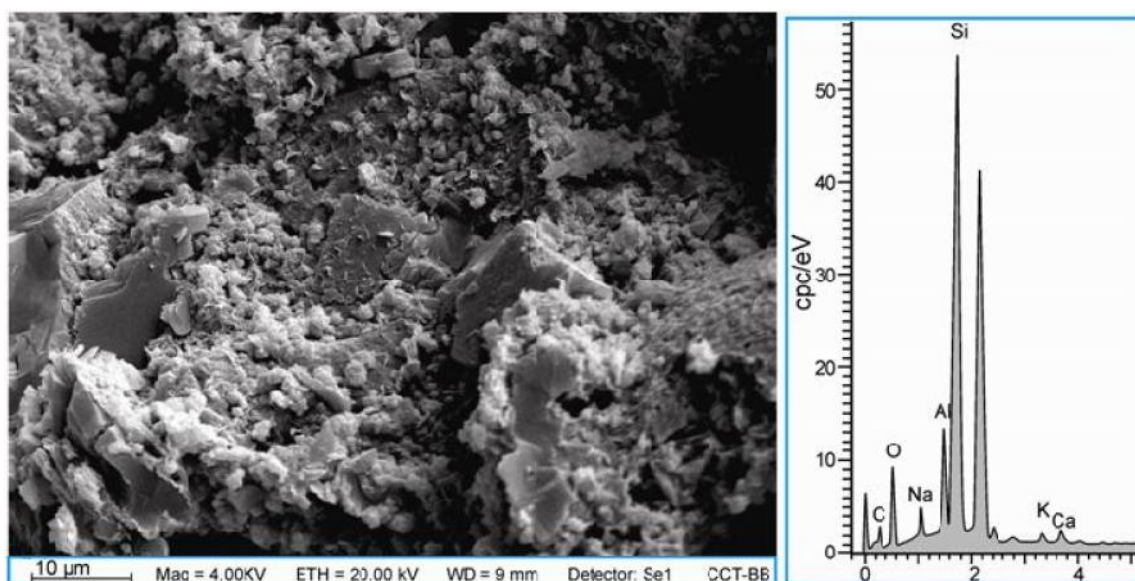
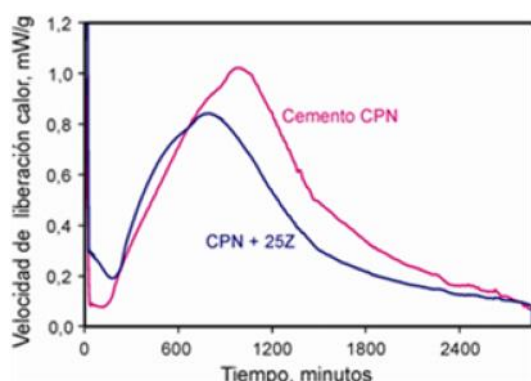
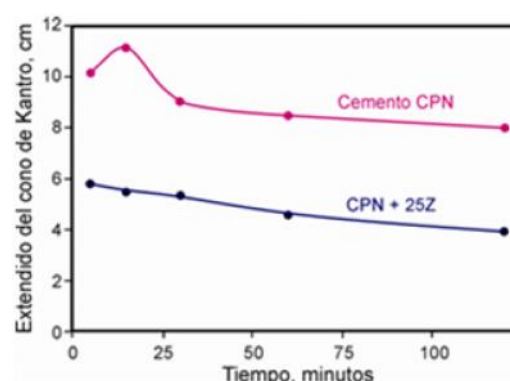


Figura 1: MEB-EDS. Imagen de electrones secundarios de la toba zeolitizada. Espectro de EDS sobre un cristal de clinoptilolita-heulandita.

Tabla 2: CIC y cationes intercambiables de la zeolita utilizada.

Na, meq/100g	K, meq/100g	Mg, meq/100g	Ca, meq/100g	CIC, meq/100g
74,0	11,5	0,31	3,50	92,5

**Figura 2:** Velocidad de liberación de calor.**Figura 3:** Extendido del cono de Kantro.

Los resultados se muestran en la Tabla 2. La pérdida de peso por calcinación determinada por DSC-TGA es de 11,26%.

Interacción cemento – zeolita: La Figura 2 presenta las curvas calorimétricas de las muestras ensayadas. El reemplazo de 25% de cemento por zeolita provoca un acortamiento en el tiempo de evolución de las reacciones de hidratación así como una disminución en la intensidad de las mismas. El acortamiento en el tiempo pudo deberse a la mayor cantidad de sitios de nucleación de las especies disueltas, provistos por las partículas de zeolitas; y la disminución en las intensidades a la dilución del cemento por el reemplazo de partículas, en principio inactivas. Al término de las 48 horas de hidratación, el calor desarrollado por la muestra con 25% de zeolita fue mayor que el correspondiente al 75% de la muestra de cemento CPN. Esto muestra en definitiva una estimulación primaria de la hidratación que las partículas de la zeolita le provocan a las de cemento.

En la Figura 3 se presentan los resultados del extendido del cono de Kantro en función del tiempo, para la pasta patrón y la pasta con 25% de reemplazo por zeolita. En la misma se observa en general que el extendido además de disminuir con la edad, también lo hace cuando al cemento se le incorpora zeolita y que ambas curvas son aproximadamente paralelas. Esto puede deberse en parte al mayor número de partículas que forman el reemplazo respecto de las del cemento, por su menor densidad y por su menor tamaño de partículas; y en parte a la mayor absorción de agua (3,43%, de acuerdo a la pérdida de peso entre 0 y 100°C de la curva termogravimétrica) que tiene la zeolita por su configuración estructural.

En la Figura 4 se puede observar claramente la disminución de la concentración de CaO a medida que avanza la edad, mostrando reactividad puzolánica; sin embargo a la edad de 2 días presenta un valor más cercano al del cemento CPN poniendo en evidencia la estimulación primaria mencionada anteriormente. La concentración de OH⁻ en vez de disminuir como consecuencia de la reacción puzolánica, aumenta, esto puede ser atribuido a la CIC de la zeolita que es de 92,5 meq/100g [10].

La fluidez de los morteros elaborados para la determinación del IAP fue de 122 y 63% para el cemento CPN y el cemento con zeolita, respectivamente. Esta disminución puede deberse a la elevada absorción de agua por parte de la zeolita, a su menor tamaño de partículas y a su menor densidad (Tabla 1).

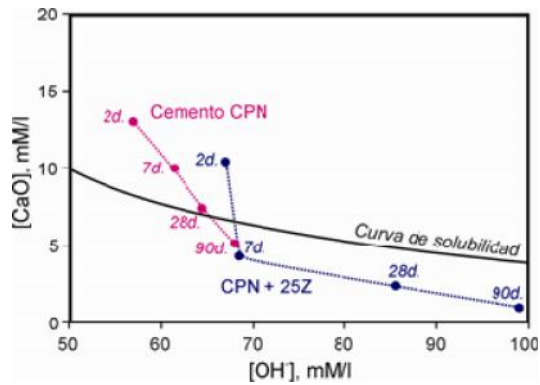


Figura 4: Resultados del ensayo de Frattini.

En la Figura 5 se muestran los resultados de la resistencia a compresión y el IAP hasta los 90 días. Tanto a las primeras edades como a edades avanzadas, la resistencia de los morteros con zeolita se mantiene por debajo de la del mortero control, en un porcentaje muy aproximado al porcentaje de reemplazo ($\approx 25\%$). A los 28 y 90 el IAP es de 76 y 75% respectivamente; cumpliendo solamente a los 28 días el valor requerido por la norma EN-450.

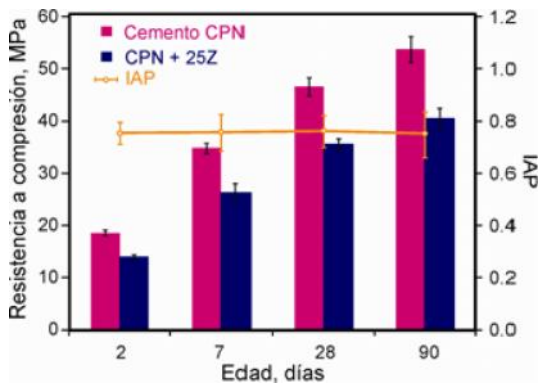


Figura 5: Resistencia a compresión.

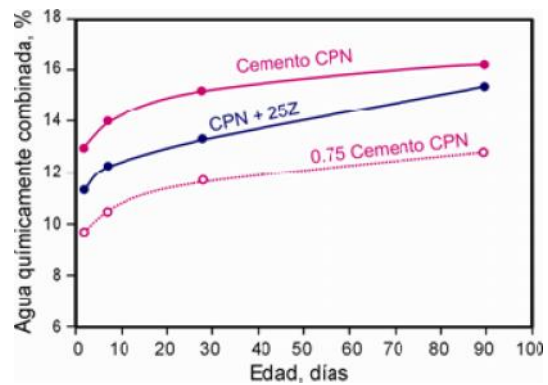


Figura 6: Agua químicamente combinada.

La Figura 6 muestra el agua químicamente combinada (aqc) de las pastas de cemento puro y con 25% de adición, y en línea de puntos la curva equivalente al 75% del patrón. Se observa que durante toda la hidratación el cemento con adición generó menor cantidad de aqc, no obstante se mantuvo por encima de la equivalente al 75% del patrón (línea de trazos en la Figura 6). Si bien este hecho no condice con la resistencia mecánica, la mayor cantidad de aqc pudo deberse a que las partículas de zeolitas actuaron como micro cámaras húmedas favoreciendo la hidratación de mayor cantidad de cemento, la cual no fue suficiente para superar los efectos negativos de la dilución y la mayor relación a/c efectiva (0,66).

En la Figura 7 se observan los patrones de DRX obtenidos de 2 a 90 días para la pasta de CPN. A los 2 días, el hidróxido de calcio (CH) y la ettringita (E) aparecen como productos de hidratación, y coexisten con los compuestos anhidros C_3S , C_2S , y C_4AF , como así también con la caliza incorporada (CC) como constituyente minoritario del cemento CPN. A los 7 días, aparece hemicarbonato ($2\theta = 10,82^\circ$ - Hc), se produce el crecimiento de la ettringita y el CH, y baja la intensidad de los compuestos anhidros. El cambio más significativo después de los 28 días es la transformación del Hc en monocarbonato ($2\theta = 11,70^\circ$ - Mc), el cual predomina a los 90 días. El CH tiene picos de muy buena intensidad, que crecen con el avance de la hidratación (ver $2\theta = 18,00^\circ$).

Por su parte en los difractogramas de la mezcla cemento-zeolita obtenidos de 2 a 90 días (Figura 8) también se observa la formación de CH y ettringita (esta última con menor intensidad), junto a los compuestos anhidros C_3S , C_2S , y C_4AF . El seguimiento del CH (concretamente su disminución) es el detonante de la presencia de actividad puzolánica, sin embargo en este caso se formó y mantuvo su intensidad. También se observan invariantes los picos CPN identificados de la zeolita (Z).

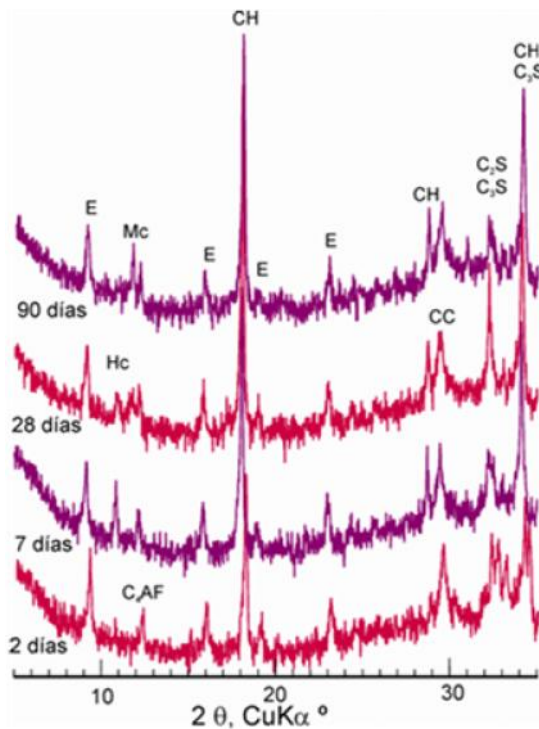


Figura 7: Difracción de rayos X del cemento CPN a 2, 7, 28 y 90 días.

E: ettringita, Hc: hemicarbonato de calcio hidratado, Mc: monocarboaluminato de calcio hidratado, CH: hidróxido de calcio, CC: carbonato de calcio, C₂S: silicato bicálcico, C₃S: Silicato tricálcico, C₄AF: ferroaluminato tetracálcico, Z: zeolita (clinoptilolita-heulandita).

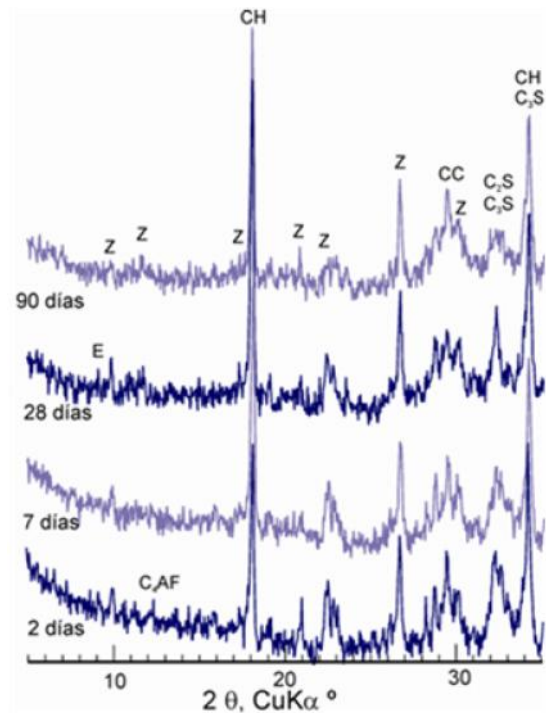


Figura 8: Difracción de rayos X del cemento CPN+25Z a 2, 7, 28 y 90 días.

DISCUSIÓN

De acuerdo a los resultados obtenidos a edades tempranas, la adición genera una aceleración de las reacciones de hidratación que se va atenuando entre los 2 y los 7 días, como muestran los resultados de las curvas de liberación de calor y el ensayo de Frattini (la [CaO] a los 2 días es semejante a la del cemento, y a los 7 días tiene un valor mucho menor como si tuviera propiedades puzolánicas, Figura 4). A edades más avanzadas la zeolita muestra actividad puzolánica por el ensayo de Frattini; sin embargo no se produce un aumento de la resistencia a compresión que permita confirmar la mencionada actividad. A pesar de lo anterior y de acuerdo a los resultados del agua químicamente combinada (que a todas las edades se mantiene con un incremento constante por encima del 75% del patrón, Figura 6) y de los DRX (no se evidencia una disminución en los picos de CH, ni de zeolita), puede significar que los resultados del ensayo de Frattini representen un falso positivo.

Los efectos sobre la reología y la hidratación de la pasta de cemento que produce la zeolita son atribuidos a su elevada superficie específica y a los poros internos que absorben el agua y los iones de la solución de poros. La sustracción de agua libre de la pasta produce una importante disminución del extendido inicial como se observa en el ensayo del cono de Kantro. Por otro lado, la sustracción de los iones del agua de poros produce la aceleración de las reacciones de hidratación (calor de hidratación). Además, las partículas de zeolita constituyen puntos de nucleación de hidróxido de calcio que acortan el período durmiente. Confirmando la estimulación de la hidratación del cemento, la solución del ensayo de Frattini a los 2 días muestra una sobresaturación de hidróxido de calcio y en los DRX la intensidad de los picos de CH es comparable (o mayor) a los

correspondientes al patrón para todas las edades (2, 7, 28 y 90 días), a pesar del efecto de dilución.

El material utilizado (zeolita) no se comporta como una puzolana a pesar de haber dado positivo en el ensayo de Frattini, pues la resistencia mecánica de los morteros no supera sostenidamente el 75% del valor del patrón. Esto sugiere que la zeolita en principio provocó una estimulación primaria por servir de sitios de nucleación para las sustancias disueltas y más tarde promovió la hidratación por haberse constituido en una reserva hídrica a modo de red micrométrica de irrigación que contribuye a la prosecución de las reacciones de hidratación que son, las que en definitiva, contribuyen a la formación de silicato de calcio hidratado y este al aumento del agua químicamente combinada, la cual se mantuvo aproximadamente en $90 \pm 4\%$ del patrón para todas las edades.

CONCLUSIONES

Con los materiales y las metodologías empleadas en este trabajo se puede concluir que:

La adición mineral estudiada pertenece a una toba zeolitizada compuesta esencialmente por un mineral de la serie clinoptilolita-heulandita, con elevado contenido de Si y Na, y cantidades menores de K y Ca.

El sistema cemento - zeolita registra un aumento en el requerimiento de agua, y una estimulación de las reacciones de hidratación del cemento a edades tempranas. Desde las primeras edades y hasta los 90 días el IAP prácticamente no evoluciona manteniéndose $\sim 0,75$.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la UNCPBA, a la UNS, al CICTERRA (CONICET-UNC) y a la CIC de la Provincia de Bs. As. por el apoyo brindado. Este trabajo ha sido parcialmente financiado con un proyecto PICT-2014 N° 2483.

REFERENCIAS

- [1] Breck D.W. "Zeolite Molecular Sieves", John W. & Sons, (1974), New York. USA, 771 p.
- [2] Clarke C. "Zeolites: take off for the tuff guys?", *Industrial Minerals*, 149, (1980), 21-38.
- [3] Armbruster T. y Gunter M. 2001. "Crystal structure of natural zeolites". En Bish D.L. y Ming D.W. (eds.) *Natural zeolites: Occurrence, properties, applications. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Mineralogical Society of America* 45: 1-67.
- [4] Urrutia F. y Gener M. "Memorias 3^{ra} Conferencia Internacional sobre ocurrencia y usos de las zeolitas naturales". *Zeolites'91. La Habana* (1991).
- [5] ACI 232.1R-00, "Use of raw or processed natural pozzolans in concrete", American Concrete Institute, Farmington Hills, MI, (2002), 24 pp.
- [6] Rabilero A. "Las puzolanas. Cinética de las reacciones". Editorial Oriente. Santiago de Cuba (1988).
- [7] Mehta P.K. "Pozzolanic and cementitious by-products in concrete - Another look". *Proceedings 3rd International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete*, Ed. V M Malhotra, ACI SP-114, Trondheim, (1989), 1-43.
- [8] Gayoso R. y Gil C, "Cracking avoidance in ferrocement using natural zeolite aggregates". En: *Ferrocement. Proceedings of the Fifth International Symposium*, (1994), UMIST, Manchester, UK, 140-159.

- [9] T.C. Powers. "The non evaporable water content of hardened portland - cement paste. Its significance for concrete research and its method of determination". ASTM Bulletin (1949) 68 75.
- [10] G. Mertens, R. Snellings, K. Van Balen, B. Bicer-Simsir, P. Verlooy, J. Elsen. "Pozzolanic reactions of common natural zeolites with lime and parameters affecting their reactivity". Cement and Concrete Research 39 (2009) 233-240.

