

FACTIBILIDAD DEL USO DE ZEOLITAS COMO REEMPLAZO PARCIAL DEL CEMENTO

FEASIBILITY OF USING ZEOLITES AS A PARTIAL REPLACEMENT FOR CEMENT

Alejandro Fernandez¹; Eva Sosa²; Verónica Iñiguez¹; Micaela Moriconi¹; Alejandra Benítez²; Adrián Ruiz²; Ulises Gilabert¹

1 Servicio Geológico Minero Argentino (SEGEMAR), Avda. Gral Paz 5445, San Martín, CP1650, Buenos Aires, Argentina.

2 Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Dirección Técnica Tecnología del Hormigón y Aglomerantes, Avda. Gral Paz 5445, San Martín, CP1650, Buenos Aires, Argentina.

Contacto: Alejandro.fernandez@segemar.gov.ar

RESUMEN

Las zeolitas son aluminosilicatos de calcio y sodio hidratados que presentan propiedades de intercambio catiónico gracias a su particular estructura cristalográfica. Según la especie, su uso en la industria es muy amplio. Aunque en otros países se emplean de manera extendida en la industria de la construcción, en Argentina esta aplicación aún no ha sido explorada en profundidad.

La industria de la construcción es uno de los principales motores del desarrollo de los países, pero consume grandes cantidades de recursos minerales no renovables y emite gases de efecto invernadero. La fabricación de cemento se basa en la producción de clinker, obtenido mediante un proceso térmico a partir de una mezcla de arcilla y caliza, que genera aproximadamente 850 kg de CO₂ por tonelada producida.

Reducir el consumo de clinker es una estrategia clave para disminuir el impacto ambiental. Una alternativa eficaz consiste en incorporar materiales cementicios suplementarios (MCS), que sustituyen parte del clinker sin afectar las prestaciones del cemento. En este trabajo se evalúa la posibilidad de utilizar un mineral de zeolita proveniente de un yacimiento de La Rioja, Argentina, como MCS en reemplazo parcial del cemento. Los resultados obtenidos muestran una gran potencialidad para su aplicación en este campo.

Palabras Clave: zeolita, procesamiento de minerales, cemento, ambiente.

ABSTRACT

Zeolites are a group of minerals based on hydrated calcium and sodium aluminosilicates that present cation exchange properties due to their unique crystallographic structure. Depending on the zeolite species, their use in industry is extensive. They are used in the construction industry in other countries, but this particular use is not well known in Argentina. Within the cement industry for the production of concrete and other cementitious mixtures, the environmental aspect is particularly important, given that the production of 1 ton of clinker

emits approximately 850 kg of CO₂. Therefore, reducing clinker consumption contributes to improve the environmental impact. One of the strategies is the use of supplementary cementitious materials (SCMs) to replace clinker partially without compromising its performance. The present paper evaluates exploiting a zeolite ore from a deposit in La Rioja, Argentina, as a SCM to replace clinker partially. The results show a high potencial for its application in this field.

Key words: zeolite, Clinker, pozzolanicity, tuff

INTRODUCCIÓN

El objetivo de este trabajo fue realizar ensayos normalizados para evaluar la potencialidad puzolánica de dos muestras representativas de un yacimiento de zeolita de la provincia de La Rioja, Argentina, para su posible aplicación en cementos y hormigones. Los ensayos se llevaron a cabo en el Centro de Construcciones del INTI.

Las muestras analizadas fueron la Muestra A (Zeolita), considerada de mejor calidad y la Muestra C (Toba Marrón), actualmente separada como material de descarte.

En el mercado se encuentran diversos tipos de cementos, como el Cemento Portland Compuesto y el Cemento Puzolánico, cuyos componentes incluyen clínker, yeso, filler calcáreo, puzolanas, cenizas volantes, escorias y/o arcillas calcinadas.

El mineral de zeolita utilizado en este trabajo está compuesto principalmente por las especies clinoptilolita y heulandita, identificadas por difracción de rayos X, con impurezas menores de cuarzo, esmectita y sales solubles. Este depósito corresponde a mantos de tobas zeolitizadas pertenecientes a la Formación Los Llanos (Plioceno medio a superior), ubicados en la Sierra de Paganzo, zona de Patquía, provincia de La Rioja ([5] Carrizo, R. et al., 2006). Genéticamente, representan un paleoambiente sedimentario con deposición de cenizas volcánicas en lagunas de aguas someras alcalinas en zonas semiáridas continentales, donde las zeolitas se formaron a partir de vidrio volcánico.

La zona de mayor potencialidad minera es Agua Blanca, donde aflora un paquete sedimentario de aproximadamente 8 m de espesor, con una continuidad de 4 a 5 km, rumbo NW-SE y buzamiento de 12 a 55° hacia S-SW. Las reservas estimadas rondan las 4.500.000 toneladas. Las muestras utilizadas en este trabajo fueron extraídas de la cantera propiedad de la Cía. Minera C.M.A. Ambas fueron caracterizadas mineralógicamente y sometidas a los procesos de molienda, lavado, tamizado, calcinación y análisis en los laboratorios de Procesamiento de Minerales, Geología, Cerámicos y Vidrios, y Química del SEGEMAR.

Mapa de ubicación del yacimiento



Fig.1. SW de Departamento Independencia, La Rioja, Argentina



Fig.2. fotografía de Cantera: banco de zeolita A, mantos de toba C y de arena superiores

TRABAJO EXPERIMENTAL

Las muestras de mineral A y C fueron trituradas y molidas hasta obtener un polvo fino para su caracterización. Una fracción representativa de la muestra original se envió para análisis químico y difracción de rayos X, mientras que otra fracción se sometió a un lavado con agua, tamizado pasante malla 75 μm y posterior secado. Este material se envió al INTI para la realización de los ensayos de mortero, sin embargo, fue previamente calcinada a 670 °C durante 1 hora. El lavado con agua tuvo como objetivo evaluar la eliminación de sales solubles, mientras que la calcinación se realizó para estudiar el efecto de la activación térmica. Además, se efectuaron análisis térmicos diferenciales, microscopía de calentamiento y difracción de rayos X en las muestras calcinadas durante 1 hora a diferentes temperaturas (400, 800, 880 y 1200 °C) con el fin de investigar las modificaciones en la estructura cristalina a esas temperaturas.

PARTE A: Caracterización y Preparación de las muestras para los Ensayos

Observación y descripción a lupa binocular



Fig. 3 muestra de mineral zeolita A (izquierda), muestra de mineral de toba C (derecha)

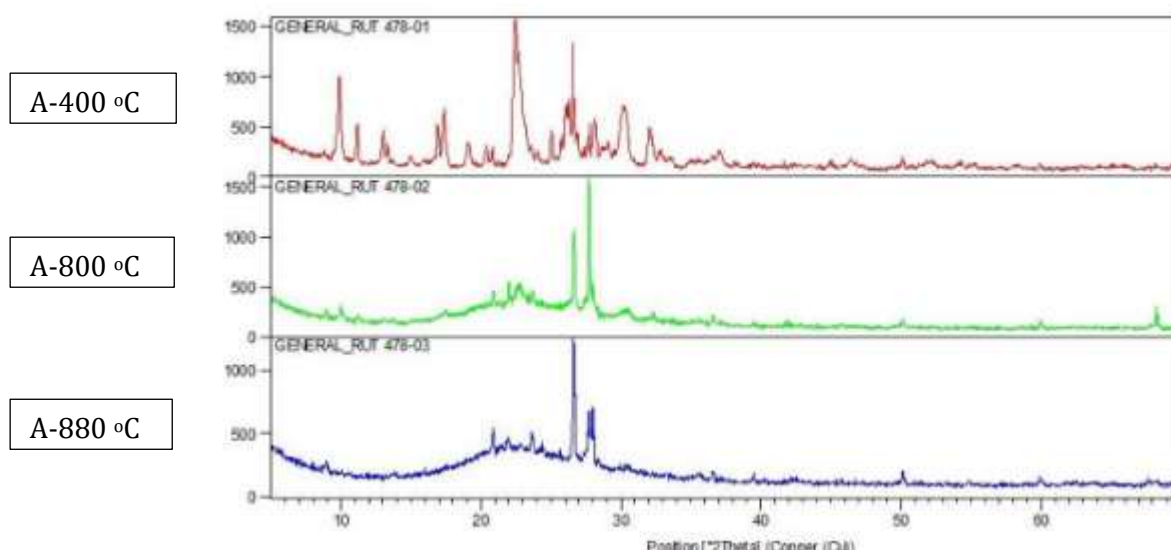
La muestra A presenta color verde claro, textura microgranosa fina y compacta, baja dureza, bajo peso específico y fractura irregular. La muestra C presenta color castaño claro, textura terrosa fina y deleznable, baja dureza, bajo peso específico y fractura irregular.

Tabla 1. Análisis Químico

Analito	Muestra A original	Muestra A lavada	Muestra C original	Muestra C lavada
SiO ₂ (g/100g)	62,55	64,36	61,93	63,71
Al ₂ O ₃ (g/100g)	14,98	15,68	16,05	16,10
Fe ₂ O ₃ (g/100g)	1,44	0,70	3,72	3,48
TiO ₂ (g/100g)	0,21	0,15	0,56	0,58
P ₂ O ₅ (g/100g)	0,04	0,04	0,14	0,13
MnO (g/100g)	0,04	0,01	0,05	0,05
CaO (g/100g)	3,81	2,29	3,53	3,53
MgO (g/100g)	1,12	0,78	1,74	1,45
SO ₃ (g/100g)	0,05	0,02	0,02	0,02
K ₂ O (g/100g)	1,08	1,35	2,06	1,96
Na ₂ O (g/100g)	3,22	3,37	2,86	2,69
BaO (mg/Kg)	394,60	489,20	480,42	612,29
Y ₂ O ₃ (mg/Kg)	108,57	80,8	124,90	117,40
ZrO ₂ (mg/Kg)	681,19	741,15	907,19	1034,50
PPC a 1000 oC (g/100g)	10,87	10,68	6,80	5,73

Difracción de rayos X

Se realizaron análisis por difracción de rayos X en las muestras A y C en su estado original molidas, después de ser lavadas con agua y tras ser calcinadas durante 1 hora a las temperaturas de 400, 670, 800, 880, y 1200 °C, así como en el crisol a 1200 °C. El objetivo fue detectar la presencia de sales solubles, verificar la temperatura de estabilidad térmica de la estructura cristalina y evaluar la posible formación de alguna otra fase a alta temperatura.



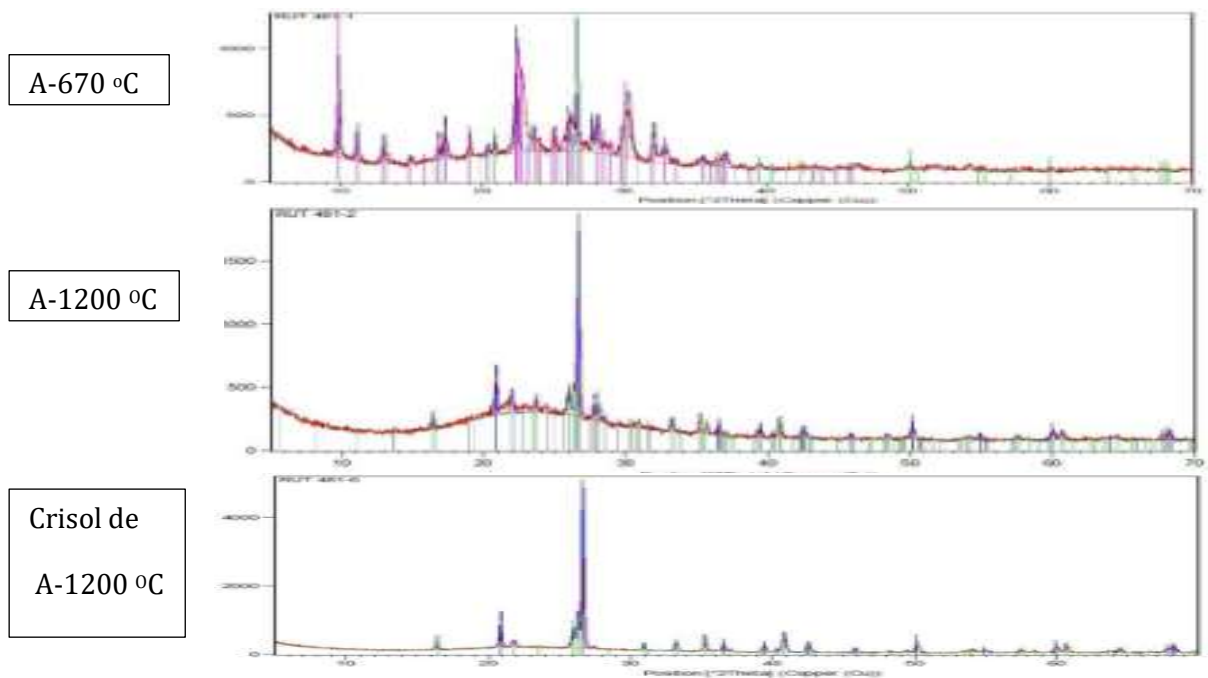
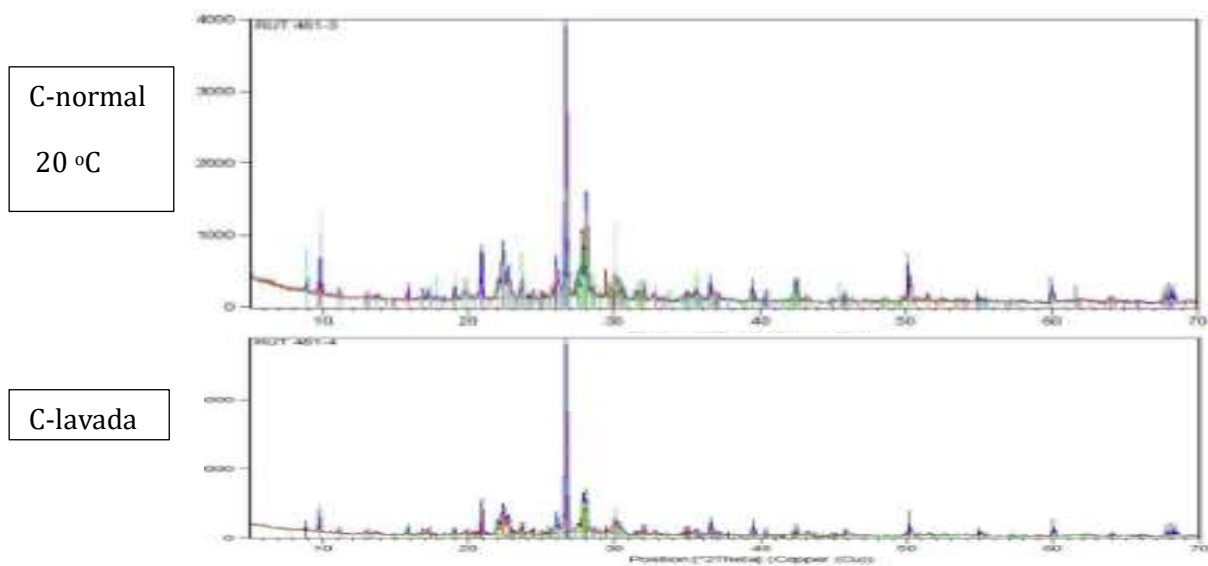


Fig. 5. Drx a distintas temperaturas de Muestra A



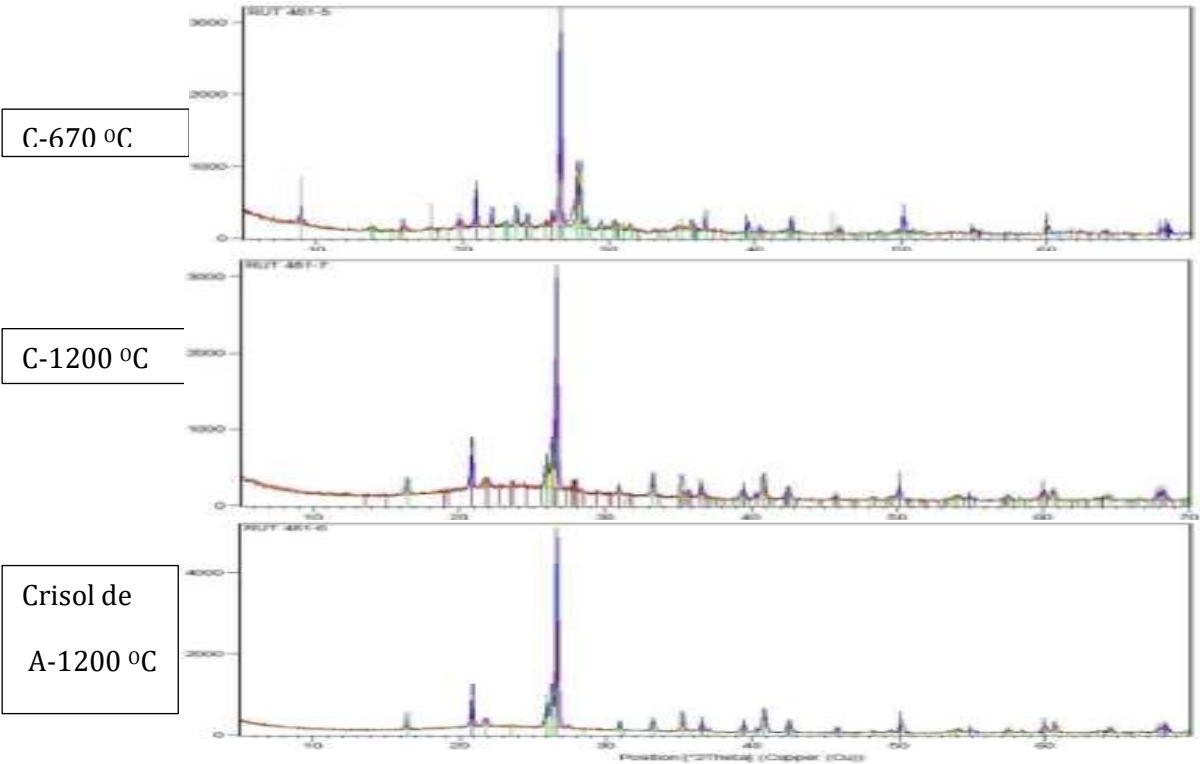


Fig. 6 Drx a distintas temperaturas de Muestra C

Tabla 2. Identificación mineralógica por difracción de rayos x muestra A

Identificación		Componentes detectados
Cliente	SEGEMAR	
Muestra 1: 400	RUT 478-01	Cpt/Hul, Qz, Pl, M.A
Muestra 2: 800	RUT 478-02	Qz, Pl, Cpt/Hul, M, M.A
Muestra 3: 880	RUT 478-03	Qz, Pl, M.A
Referencias: Qz: Cuarzo SiO ₂ Cpt/Hul: Clinoptilolita/Heulandita $\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O} / \text{Ca}(\text{Si}_7\text{Al}_2)\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Pl: Mineral del grupo de las plagioclasas. M: Mineral del grupo de las micas. M.A: material amorfo		

Tabla 3. identificación mineralógica por difracción de rayos x muestras A y C

Identificación		Componentes detectados
Cliente	SEGEMAR	
Muestra 1: A Calcinada 670	RUT 481-01	Qz, Cpt/Hul, M.A
Muestra 2: A Calcinada fundida 1200	RUT 481-02	Qz, M.A, Mul, Pl
Muestra 3: C Original	RUT 481-03	Qz, Pl, Cpt/Hul, M, Anl, Sme(*)
Muestra 4: C Lavada tamizada	RUT 481-04	Qz, Pl, Cpt/Hul, M, Anl
Muestra 5: C Calcinada 670	RUT 481-05	Qz, Pl, M, Anl, Cal, M.A
Muestra 6: Crisol de la A fundida a 1200	RUT 481-06	Qz, Mul, M.A, Opl(*)
Muestra 7: C Calcinada, fundida 1200	RUT 481-07	Qz, Mul, Pl(*), M.A, Opl(*)
Referencias:		
Qz: Cuarzo SiO_2		
Cpt/Hul: Clinoptilolita/Heulandita $\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}(\text{Si}_7\text{Al}_2)\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
M.A.: material amorfo		
Mul: Mullita $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$		
Pl: Mineral del grupo de las plagioclasas		
Anl: Analcima $\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
Cal: Calcita CaCO_3		
Opl: Ópalo $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$		
M: Mineral del grupo de las micas		
Sme: Mineral del grupo de la esmectita		
(*) : Componente dudoso		

Análisis térmico diferencial y microscopía de calentamiento

Se llevaron a cabo análisis térmico-gravimétricos de las muestras, para hallar las temperaturas y pérdidas de peso a las que se pierde el agua de adsorción, el agua de composición, de fusión y de transformación a nuevas fases cristalinas, a medida que se calienta hasta los 1200oC.

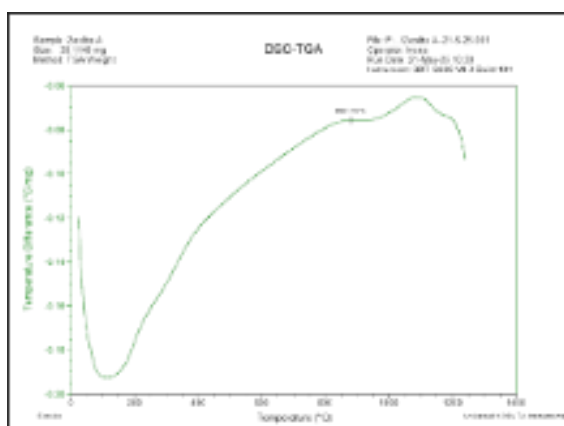


Fig. 7. DTA y Microscopía de calentamiento de Muestra A

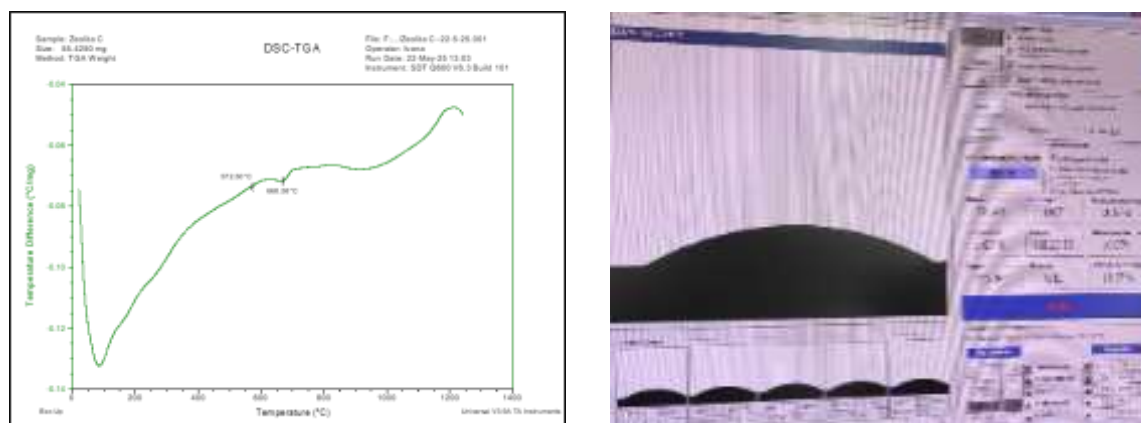


Fig. 8. DTA y Microscopia de calentamiento de Muestra C

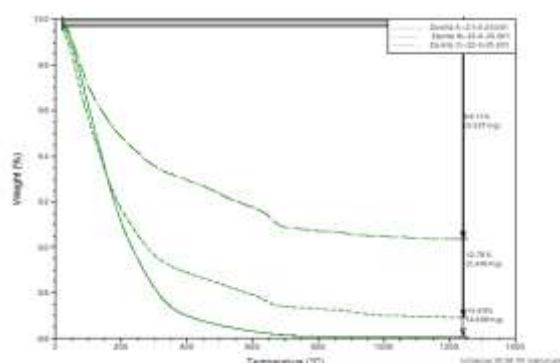


Fig. 9. TG de muestras A, C, y B(intermedia o mezcla)

PARTE B: Evaluación físico-química y mecánica desde el punto de vista de la puzolanidad

Las muestras A y C, tanto lavadas como calcinadas a 670°C fueron enviadas a los Departamentos de la Dirección Técnica Tecnología del Hormigón y Aglomerantes para su procesamiento y posterior caracterización. Se evaluaron parámetros de finura, densidad, capacidad de reacción puzolánica tanto desde el punto de vista mecánico como químico.

Además de los ensayos físicos de densidad y finura, se realizaron probetas de mortero para determinar la actividad puzolánica según Norma IRAM 1654-1, reemplazando un 25% de cemento por mineral de zeolita A y mineral C lavados y calcinados a 670°C. Los resultados se compararon con los obtenidos en probetas de mortero elaboradas de cemento patrón. Asimismo, se determinó el coeficiente puzolánico conforme a la norma IRAM 1651, requisito para los Cementos Portland Puzolánicos según norma IRAM 50000. Los resultados se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados de los ensayos físico-mecánicos y puzolanidad

Ensayos físico-mecánicos		Norma IRAM	Unidad	Patrón CPN40	Zeolita A lavada tamizada 75 µm	Zeolita A calcinada 670°C 1 hora	Toba C lavada tamizada 75 µm	Toba C calcinada 670°C 1 hora	Requisitos IRAM 1668/50000
Retenido tamiz 75 µm		1621	g/100g	0,0	0,6	11,0	0,1	0,9	--
Densidad		1624	g/cm3	3,14	2,14	2,22	2,45	2,56	-
Superficie Específica		1623	m2/kg	424	551	602	563	800	mín. 300
Molienda		--	min	--	--	--	3	3	--
Retenido tamiz 45 µm		1654-1	g/100g	--	10,2	--	5,2	--	máx. 12
Resistencia a la Compresión	28 días	1654	MPa	41,0	52,4	45,4	43,0	41,8	--
Índice de Actividad Puzolánico		1654	%	--	128	121	105	110	min 75
Coeficiente puzolánico		1651		--	0,3	0,6	0,7	0,7	< 1



Fig.10 probetas de ensayo de mortero y prensa para compresión



Fig.11 textura del mortero patrón a lupa binocular



Fig.12 textura del mortero patrón a lupa binocular



Fig.13 textura del mortero patrón a lupa binocular

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se detectó la presencia de sales solubles como cloruro y sulfato de sodio en baja proporción, especialmente en la muestra A, las cuales pueden eliminarse mediante un simple lavado con agua.

A 400 °C, la muestra A experimentó una pérdida de peso del 13 %, atribuida a la eliminación de agua adsorbida, mientras que la muestra C perdió un 7 % a la misma temperatura. A partir de los 700 °C, ambas muestras dejaron prácticamente de perder peso.

La Muestra A presentó un pico endotérmico entre 70 y 140 °C asociado a la pérdida de agua de adsorción; un pico exotérmico a 880 °C correspondiente al colapso de la estructura cristalina; otro pico exotérmico a 1100 °C aún no explicado, y, por encima de 1200 °C, un pico endotérmico relacionado con la fusión del material.

La Muestra C mostró un primer pico endotérmico entre 70 y 100 °C por pérdida de agua no estructural; un segundo pico endotérmico a 573 °C correspondiente a la transición de cuarzo alfa a beta; un tercer pico endotérmico a 670 °C debido a la transición vítrea hacia un material viscoelástico; un cuarto pico endotérmico amplio alrededor de 900 °C por liberación de fluidos/gases ocluidos; un pico exotérmico a 1200 °C no explicado; y, por encima de 1250 °C, un pico endotérmico asociado a la fusión del material.

Después de los 670 °C, La muestra A perdería su estructura cristalina, mientras que la muestra C adquiriría características de material viscoelástico a partir de vidrio amorfo sólido.

Los diagramas de difracción de rayos X confirmaron el colapso de la estructura cristalina de la zeolita en la muestra A después de los 670 °C, observándose ya a 800 °C un incremento notorio de la base amorfa.

La comparación de los diagramas de las muestras A y B a 1200 °C con el patrón del crisol no evidenció la formación de nuevas fases cristalinas. El cuarzo y las plagioclasas se mantuvieron, formando junto con el material amorfo una matriz sinterizada de alta dureza.

En los ensayos de sustitución parcial de cemento en mortero, las muestras A y C lograron resistencias a la compresión e índices puzolánicos superiores al patrón, superando ampliamente los requisitos normativos.

Las diferencias entre las muestras lavadas y calcinadas, tanto de la muestra A como de la muestra C, no justifican un proceso de calcinación para el uso en productos cementicios.

Las micrografías del mortero patrón y de los morteros con zeolita A y toba C mostraron una textura más compacta y menor porosidad en comparación con el material de referencia.

CONCLUSIONES

Los minerales analizados en este estudio pueden emplearse como materiales cementicios suplementarios (MCS) en sustitución parcial del clínker en morteros, aportando mejoras en la resistencia a la compresión, el índice de actividad puzolánica y el coeficiente puzolánico. La calcinación a 670 °C no generó un incremento significativo en la resistencia a la compresión en ninguna de las muestras, aunque sí produjo un leve aumento del índice de actividad puzolánica en la muestra C. Tanto la zeolita A como la toba C mostraron resultados positivos, con diferencias mínimas entre ellas, aunque en promedio la zeolita A presentó un desempeño ligeramente superior.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al personal de los laboratorios del SEGEMAR y del Centro Tecnología del Hormigón y Aglomerantes de INTI por su colaboración y apoyo en la realización de los ensayos y análisis que hicieron posible realizar este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Puzolanas y cenizas volantes silíceas. Características y muestreo. Norma IRAM 1668:2015, 2015.
- [2] Cementos para uso general. Composición y requisitos. Norma IRAM 50000:2024, 2024.
- [3] C.A. Hernández Toirac. "Empleo de zeolita Micronizadas en hormigones. Relación entre el tamaño de partículas y las prestaciones". CINAREM 17, 2017.
- [4] PÄDI Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías ICBI. "Comparativa del impacto de diatomita, perlita y zeolita en comportamiento térmico y estructural del mortero", 2020.
- [5] R. Carrizo, E. Donnari. "Potencial geológico-minero de zeolitas sedimentarias en el distrito Paganzo". SEGEMAR, 2006.
- [6] E. Donnari, M.R. Gozálvez. "Investigación geológica y caracterización de depósitos de zeolita de origen vulcano-sedimentarias en la provincia de Chubut, Argentina". SEGEMAR, 2017.

- [7] Y.L. Delgadillo-García, L. Olguín–Martínez. “Determinación de la estabilidad térmica de zeolita procedentes de los estados de Guerrero y Veracruz”. Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales, 2017.
- [8] Politécnica “EPCuenca”, UCLM. “La Zeolita natural: Mejora de la calidad de cementos y morteros”. Ciclo de Conferencias, 2013.
- [9] Ciclo de Conferencias: La Zeolita natural: Mejora de la calidad de cementos y morteros. Dr Jorge Luis Costafreda. Politecnica de Cuenca. Universidad de Castilla. España. 2013.