



**Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa
“Dr. Antonio Núñez Jiménez”
Facultad Metalurgia y Electromecánica
Departamento de Metalurgia- Química**

**EVALUACIÓN DE LAS TOBAS ZEOLITIZADAS DEL
YACIMIENTO DE CAIMANES COMO FUENTE DE
MATERIA PRIMA PARA LA PRODUCCIÓN DE
CEMENTO DE BAJO CARBONO**

Tesis en Opción al Título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales

Yudilainis Urrutia Pérez

Moa, 2015



**Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa
“Dr. Antonio Núñez Jiménez”
Facultad Metalurgia y Electromecánica
Departamento de Metalurgia- Química**

**EVALUACIÓN DE LAS TOBAS ZEOLITIZADAS DEL
YACIMIENTO DE CAIMANES COMO FUENTE DE
MATERIA PRIMA PARA LA PRODUCCIÓN DE
CEMENTO DE BAJO CARBONO**

Tesis en Opción al Título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales

Autor: Yudilainis Urrutia Pérez

Firma.....

Tutores: Ing. Yosbel Guerra González

Firma.....

Ms.C Roger Samuel Almenares Reyes

Firma.....

Moa, 2015

Dedicatoria

....A mi querida madre y mi querido padre por su amor, confianza y sacrificio durante todos estos años de estudios.

....A mi hermana Yudennis, por su amor y confianza en que yo si podía salir adelante.

....A mi sobrino Nordis que lo quiero con la vida.

.....A toda mi familia que ha sido clave durante este período.

.....A todas mis amistades y personas que quiero.

Agradecimientos

Agradezco sinceramente:

A Dios por darme sabiduría y permitir seguir adelante.

A mi familia por haberme dado la fuerza y la confianza suficiente para formarme como una profesional, principalmente a mis padres, mi hermana y su esposo, mi sobrino, tías, tíos, primos y vecinos.

A la revolución cubana por haberme dado la oportunidad de realizarme como una profesional.

A mis tutores Yosbel Guerra y Roger Samuel Almenares por compartir su sabiduría.

A una gran persona Alberto Rafael Verdecia González que me apoyó mucho y brindó su ayuda incondicional en los cinco años de estudios.

A mi amigo Andi por brindarme su ayuda y lealtad.

A todos mis profesores por haberme ayudado a formarme como una profesional en el transcurso de estos cinco años, en especial a Amaury Palacios y su esposa Evangelia García.

A todos mis compañeros de aula.

A todas mis amistades.

“Sea eterno mi agradecimiento a todo aquel, que aún sin saberlo, puso su grano de arena para que hoy sea, exactamente, lo que un día soñé”

Pensamiento

Lo que tenemos en el futuro tenemos que crearlo, tenemos que conquistarlo con nuestros brazos, con nuestro sudor y con nuestra inteligencia.

Fidel Castro Ruz

RESUMEN

El propósito de la investigación fue evaluar las tobas zeolitizadas naturales del yacimiento de Caimanes y sus productos de calcinación, en la producción de aglomerantes del tipo bajo carbono. Se partió de la caracterización de la materia prima, mediante técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Microscopía Electrónica de Barrido con Rayos X Acoplado (MEB - EDS) y la evaluación de la reactividad puzolánica a partir de la determinación del índice de actividad resistente en sistemas cemento Portland – zeolita calcinada a 350, 500 y 750 °C, durante una hora y las propiedades físico – mecánicas en sistemas clínker – caliza – zeolita calcinada – yeso. Como resultado se obtuvo que el material tobáceo del yacimiento Caimanes natural y calcinado posee actividad puzolánica. El índice de actividad resistente es superior, en todos los casos, a 75 % a los 28 días. Los aglomerantes base clínker – toba zeolitizada calcinada – caliza – yeso formulados muestran un comportamiento físico – mecánico similar a la de un cemento de clasificación P-25. El mejor comportamiento lo presenta el aglomerante LZ750, luego el LZ350 y por último el LZ500.

ABSTRACT

The purpose of the investigation was to evaluate the natural tufas zeolites of the deposits of Caimanes and its products of calcination, in the production of agglomerates of the type low carbon. From the characterization of the raw material, by means of technical of Diffraction of X-Rays (DRX), Fluorescence of X-Rays (FRX) and Electronic Microscopy of Sweeping with X-Rays Couple (MEB - EDS) and the evaluation of the pozzolanic reactivity from the determination of the index of resistant activity in systems Portland cements - roasted zeolite 350, 500 and 750 °C, during one hour and the estates physique - mechanical in systems clinker - limestone - roasted zeolite - gypsum. As a result it was determined that the tuff material of the Caimanes deposit, natural and roasted has pozzolanic activity. The index of resistant activity is superior, in all cases of, 75% to the 28 days. The agglomerates bases clinker - tufa roasted zeolite- limestone – gypsum it formulated shows a physical behavior - similar mechanic to that of classification cement P-25. The best conduct was presented by the agglomerate LZ750, then the LZ350 and lastly the LZ500.

Índice

Introducción	1
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL	5
1.1 Producción de cemento Portland. Generalidades.....	5
1.2 Puzolanas. Generalidades.....	6
1.2.1 Definición de puzolanas	7
1.2.2 Principales tipos de puzolanas	9
1.3 Tobas zeolitizadas. Generalidades	10
1.3.1 Estructura y composición de la zeolita	11
1.4 Criterios generales sobre la evaluación de la actividad puzolánica	11
1.5 Estudios de la zeolita como material cementicio suplementario	12
1.6 Efectos de la adición de zeolita al cemento y hormigón	15
1.7 Activación térmica de las tobas zeolitizadas para su utilización como puzolana	17
1.8 Elaboración de cementos mezclados con puzolanas	18
1.8.1 Cemento Portland Puzolánico	18
Conclusiones parciales	19
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS	20
2.1 Diseño de la investigación	20
2.2 Características generales de la materia prima.....	20
2.3 Temperaturas de activación.....	22
2.4 Toma y preparación de la muestra	22
2.5 Técnicas empleadas en la caracterización de la zeolita	23
2.6 Preparación de los morteros para determinar la actividad puzolánica....	24
2.7 Preparación de los cementos base clínker – caliza – yeso – zeolita calcinada.....	26
2.8 Determinación de la actividad puzolánica.....	28

2.8.1 Procedimientos para los ensayos de resistencia mecánica	28
Conclusiones Parciales.....	30
Capítulo 3. Análisis y discusión de los resultados	31
3.1 Resultados de la caracterización química.....	31
3.2 Composición mineralógica de las muestras en su estado natural	32
3.3. Actividad puzolánica de las muestras de tobas zeolitizadas natural y calcinada.....	33
3.3.1. Resistencia mecánica	33
3.3.2. Índice de actividad resistente	34
3.4. Comportamiento físico – mecánico de los aglomerantes base clínker - toba zeolitizada calcinada – caliza - yeso.....	35
3.5. Potencialidades de utilización como fuente de material puzolánico de las tobas zeolitizadas calcinadas	36
Conclusiones parciales	37
Conclusiones.....	38
Recomendaciones.....	39
Bibliografía	40

Introducción

La producción de cemento es considerada frecuentemente un indicador clave en el desarrollo de un país por varias razones. En primer lugar, es un producto esencial para la fabricación del hormigón, considerado como el material más usado en la industria de la construcción. La contribución del hormigón, y por tanto del cemento en la construcción de edificaciones, carreteras, túneles, entre otros, hace que su producción sea reflejo de la actividad económica global. Entre los años 2000 y 2011, la producción de cemento se incrementó de 1660 a 3600 millones de toneladas. Este incremento ha sido el soporte, en años recientes, del crecimiento y desarrollo de la infraestructura de varios países con economías emergentes.

Asociado a los procesos de manufactura del cemento, grandes cantidades de dióxido de carbono (CO₂) son liberadas a la atmósfera. Se calcula que entre 0,65 – 0,90 toneladas de CO₂ son emitidas por cada tonelada de cemento fabricado (Gartner, E, 2004 y Damtoft, J.S., et al, 2008), lo que hace responsable a esta industria de entre 5 – 8 % de las emisiones globales (Müller, N. y Harnisch, J, 2008). Para el 2050 se espera que la demanda de este aglomerante supere las 5000 millones de toneladas (Vanderley, J, 2002, y Taylor, M., C. Tam, and D. Gielen, 2006), lo cual contribuiría a un incremento de más del 3 % de las emisiones de CO₂ con respecto a los valores reportados en 2011. Por otra parte, la producción de cemento es catalogada como una industria energéticamente intensiva en la cual la energía representa entre el 20 – 40 % de los costos de producción totales y que según datos de 2010 consume el 85 % de la energía total empleada para la producción de minerales no metálicos, ello representa alrededor del 6 % de la energía total en el sector industrial (Agency, E.I, 2013). No se concibe hasta hoy la sustitución a gran escala del cemento por ningún otro material, por lo que se hace necesario implementar estrategias que contribuyan al crecimiento de su producción de manera sustentable. Entre estas estrategias destacan la mejora en la eficiencia de los procesos, el uso de fuentes alternativas de combustibles, la reducción del factor de clínker, y más recientemente la captura y almacenamiento del CO₂. Esto se puede realizar a través del empleo de materiales sustitutos del clínker,

que garanticen las propiedades del cemento y al mismo tiempo mejoren su perfil medioambiental (Martirena, J.F., 2003).

La tendencia global de los últimos años ha estado dirigida al incremento de la fabricación de cementos mezclados. Por ejemplo, la India, segundo productor mundial de cemento ha reducido la producción de cemento Portland en el período 1995 – 2009 en más del 45 % a través del incremento del empleo de materiales cementicios suplementarios para la fabricación de cementos mezclados (Chatterjee, A.K., 2014),

La cantidad de clínker que puede ser sustituido por materiales cementicios suplementarios (MCS) depende del tipo de MCS empleado. Los MCS tradicionalmente utilizados son desechos de procesos industriales, como las cenizas volantes, la microsílice y las escorias de alto horno, además de puzolanas naturales como tobas zeolitizadas y cenizas volcánicas. En dependencia del tipo de MCS empleado, los niveles de sustitución del clínker varían hasta un 35 % en masa, debido a la reducción de la resistencia a la compresión, sobre todo a edades tempranas, y al aumento de la demanda de agua que producen algunas adiciones puzolánicas (Turanli, L., B. Uzal, and F. Bektas, 2004 y Papadakis, V.G. and S. Tsimas, 2002).

Según datos de la Oficina Nacional de Recursos Minerales (ONRM) de Cuba, las reservas estimadas de los yacimientos de tobas zeolitizadas estudiados en el país se encuentran en el orden de las 360 millones de toneladas. Es por ello que la producción nacional de cementos mezclados ha estado tradicionalmente sustentada en el empleo de tobas zeolitizadas como material sustituto del cemento en adiciones de generalmente hasta un 20 %.

Trabajos como los de Rosell (2011), Costafreda (2011), Almenares (2011) han demostrado que zeolitas cubanas en su estado natural poseen propiedades puzolánicas. Autores como Costa y Massazza (1977), Liebig y Althaus (1998), Trezza (2007), Habert et al. (2008) concluyen que la activación de los minerales zeolitizados, produce una desestabilización de las zeolitas e incrementa su reactividad. Más recientemente, investigadores del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa han enmarcado su estudio en la utilización de este material calcinado.

Sin embargo, a pesar de conocerse sus bondades para este uso, no se han elaborado cementos de bajo carbono donde el componente puzolánico sea la zeolita, utilizando para este uso, solo las arcillas calcinadas (Alujas (2010)), sin aprovechar las potencialidades de los materiales zeolíticos.

Como **Problema científico de la investigación** se plantea: Insuficiente conocimiento de las propiedades físico – mecánicas de los aglomerantes del tipo bajo carbono, donde se emplea como material puzolánico las tobas zeolitizadas en su forma natural y activada térmicamente para su uso en la industria de materiales locales.

En el que se identifica como **Objeto de estudio**: Tobas zeolitizadas del yacimiento de Caimanes y sus productos de calcinación.

El cual se enmarca en el siguiente **Campo de acción**: Propiedades físico – mecánicas de los aglomerantes elaborados con tobas zeolitizadas en forma natural y activada térmicamente.

Por lo que se plantea como **Objetivo General**: Evaluar las tobas zeolitizadas naturales del yacimiento de Caimanes y sus productos de calcinación, en la producción de aglomerantes del tipo bajo carbono.

Por lo cual se parte de la siguiente **Hipótesis**: La determinación de la actividad puzolánica y la resistencia a la compresión de los aglomerantes del tipo bajo carbono permite la valoración de las perspectivas de utilización de las tobas zeolitizadas como fuente de materiales cementicios suplementarios en la producción de cemento base clínker - toba zeolitizada - caliza - yeso.

Para lo cual se establece como **Objetivos específicos**:

1. Determinar el índice de actividad resistente de los morteros elaborados con tobas zeolitizadas naturales y sus productos de calcinación en sistemas cemento – puzolana.
2. Determinar las propiedades físico – mecánicas de los aglomerantes elaborados con tobas zeolitizadas naturales y sus productos de calcinación.

Las **Tareas de la investigación** que ayudan a cumplir con los objetivos planteados son las siguientes:

- Búsqueda y análisis de la información bibliográfica relacionada con el empleo de las tobas zeolitizadas calcinadas en la elaboración de aglomerantes.
- Selección, toma y preparación de las muestras
- Caracterización de los materiales zeolitizados.
- Activación térmica de las zeolitas a 350, 500 y 750 °C.
- Dosificación de las tobas zeolitizadas activadas térmicamente en el cemento mezclado para la elaboración de morteros.
- Formular y preparar aglomerantes de base clínker – caliza – zeolita calcinada – yeso (49 % de clínker, 30 % zeolitas calcinadas, 15 % de caliza, 6 % de yeso).
- Determinación del índice de actividad resistente a través de los ensayos de resistencias mecánicas de los morteros de tobas zeolitizadas y sus productos de calcinación a los 7 y 28 días.
- Determinación de las propiedades físico – mecánicas de los aglomerantes elaborados a partir de los productos de la calcinación de las tobas zeolitizadas del yacimiento de Caimanes.
- Valoración de las perspectivas de utilización de las tobas zeolitizadas calcinadas como fuente de materiales cementicios suplementarios.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL

En este capítulo se realiza un análisis sobre los diferentes aspectos que se encuentran relacionados con los temas que son discutidos en la bibliografía consultada, con el objetivo de disponer de los elementos básicos para la realización del presente trabajo.

1.1 Producción de cemento Portland. Generalidades

El cemento Portland (CP) se encuentra entre los materiales más empleados y con mayor nivel de producción a nivel mundial. A pesar de sus relativamente bajos consumos energéticos por tonelada de material en comparación con otros materiales de construcción, sus altos volúmenes de producción lo hacen responsable de cerca del 7% de las emisiones de CO₂ de origen antropogénico a nivel mundial y del 5% del consumo de energía en el sector industrial (Martirena, 2009). Sus demostradas ventajas como material de construcción y su necesaria demanda para el desarrollo socioeconómico contrastan con su negativo impacto medioambiental.

En la elaboración del CP, la producción de clínker representa el mayor consumo de energía y es responsable también de los mayores volúmenes de emisiones de CO₂, ya que más del 50 % del CO₂ liberado se debe a la descomposición de la caliza durante el proceso de fabricación del clínker. Mientras la implementación de procesos y tecnologías más eficientes ha logrado reducir parcialmente el resto de las emisiones, correspondientes principalmente a la quema del combustible, la contribución asociada a la fabricación del clínker ha mantenido un crecimiento constante, paralelo al incremento en la producción de CPO, con el consiguiente impacto ambiental (CSI, 2010). El reemplazo de una porción de clínker con materiales cementicios suplementarios está reconocido como la manera más efectiva de reducir las emisiones de CO₂ y disminuir los gastos energéticos asociados a la producción del cemento, al mismo tiempo que puede mejorarse o mantenerse la resistencia mecánica y la durabilidad del hormigón (Donald E Macphee, 2010 y VanderWerf, 2012).

En los últimos años se han producido cambios en las zonas geográficas donde se realizan las mayores producciones de CP, considerada en sus inicios como

una producción de países industrializados. Desde los años 1999 y 2000, la misma ha abierto paso a los países en vías de desarrollo con crecimientos de más de un 55 %, mientras que en las naciones desarrolladas solo creció un 3 %, resultado de la tendencia mundial de desplazar las producciones contaminantes hacia otras latitudes (Martirena, 2003).

Estudios han evaluado el posible incremento de la fabricación de CP, tanto en las zonas del primer mundo como en países en vías de desarrollo como se muestra en la figura 1.1, y como es conocido, en estos últimos las tecnologías empleadas no son las más eficientes, por tanto el volumen de CO₂ emitido representa la mayor fracción con respecto a las emisiones totales, sucediendo de igual manera para el consumo energético (Schneider, 2011). Ante un futuro con un desarrollo socioeconómico mayor, se impone la fabricación de cementos donde se sustituya el clínker por materiales cementicios suplementarios en función del uso constructivo, convirtiéndose en la alternativa más eficiente y sustentable para esta industria (Alujas, 2010; Martirena, 2013 y Guerra, 2013).

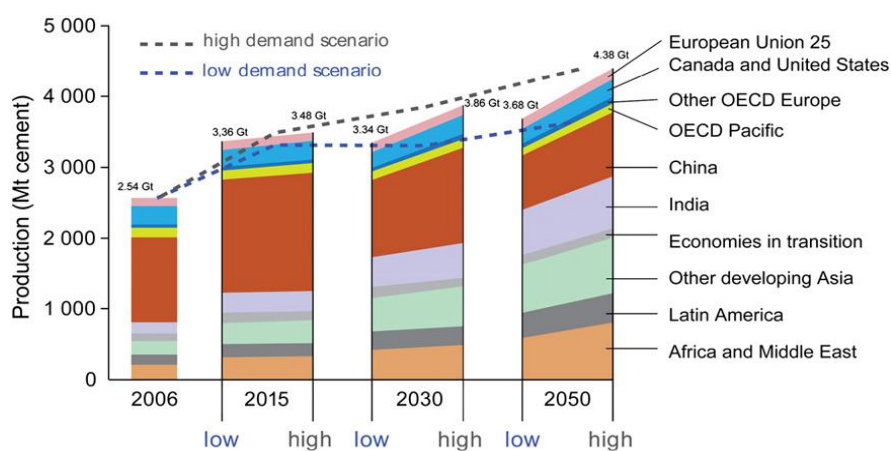


Figura 1.1. Producción global de cemento. Fuente: Macphee, 2010

1.2 Puzolanas. Generalidades

Según el Instituto Americano del Hormigón, en su reporte 232.1R (2000), es a la civilización romana a quien se le debe el origen del nombre de puzolanas, como derivado del término “pozzuolana”, con el que se referían a unas cenizas volcánicas consolidadas, encontradas en las proximidades del sitio de Pozzuoli o Puzzoli, cerca de Nápoles y con las que constituían los célebres morteros

romanos. Vitruvius en el siglo I a.c. ya menciona el uso de estos aditivos al mortero que se confeccionaba en la proporción de una unidad de cal por tres de arena o dos por cinco - según la calidad de la arena- con el agregado de cenizas volcánicas.

En Grecia, particularmente en la ciudad de Thera, alrededor del 1400 a.c, se introdujo a la mezcla cal-arena, el polvo volcánico de la "tierra de Santorin", explotada en la isla; de esta forma se obtuvieron morteros estables al agua.

A falta de roca volcánica en otras latitudes, se utilizaba teja o ladrillo picado. En este sentido, se registra su uso en la época de la construcción de los aljibes de Jerusalén (bajo el mandato de Salomón, siglo X a.c). Esta costumbre parece haber sido introducida por los obreros fenicios que construyeron el templo de dicho rey y que conocían empíricamente las propiedades de los materiales llamados actualmente puzolanas artificiales (Quintana, 2005).

En la isla de Bali, al este de Java, los habitantes utilizan desde hace más de dos mil años para la construcción de muros y terrazas, una mezcla de caliza coralina, nueces de coco cocidas y cenizas de su volcán sagrado, Agung (Deloye, 1993).

1.2.1 Definición de puzolanas

De acuerdo con la ASTM, las puzolanas son materiales silíceos o aluminosos que por sí mismos poseen poca o ninguna actividad hidráulica, pero que finamente divididos y en presencia de agua pueden reaccionar con hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) a temperatura ambiente para formar compuestos con propiedades cementantes. Según esta norma, las mismas se pueden clasificar en dos grandes grupos: las puzolanas naturales como materiales de origen volcánico, o sedimentarios de origen animal o vegetal, y las puzolanas artificiales que son materiales tratados o subproductos de fabricación industrial. De acuerdo a las especificaciones normadas para cenizas volantes y puzolanas naturales o artificiales y su empleo en hormigones, la composición química debe ser tal que la suma de los óxidos de Si, Al y Fe expresados como por ciento en masa, sea superior al 70 % (ASTM C – 311, 2008). Según (Alujas, 2010) este requerimiento es seguido por otras especificaciones de las

propiedades físicas que deben presentar los morteros con sustitución puzolánica.

Los criterios de composición química son insuficientes para la determinación del potencial carácter puzolánico de un material dado; es preciso también tener en cuenta sus características estructurales y morfológicas. La presencia de sílice y, en ocasiones, alúmina (criterio de composición química), contenidos en fases con un alto grado de desorden estructural (criterio estructural) y una forma tal que presenten una elevada superficie específica (criterio morfológico), son las características que, actuando de manera combinada, determinan de forma directa la capacidad de reacción puzolánica de un material dado (Alujas, 2010).

En la actualidad, la mayor parte del volumen de materiales cementicios suplementarios empleados a escala global en la sustitución del clínker lo constituyen subproductos del sector industrial como las cenizas volantes (subproducto de la quema del carbón en las plantas de generación eléctrica), las escorias de altos hornos (subproducto de la industria siderúrgica), y el humo de sílice (subproducto de la producción de silicio y ferrosilicio) (Alujas, 2010).

Existen abundantes reservas de materiales puzolánicos que permanecen prácticamente inexploradas, como se muestra en la figura 1.2.

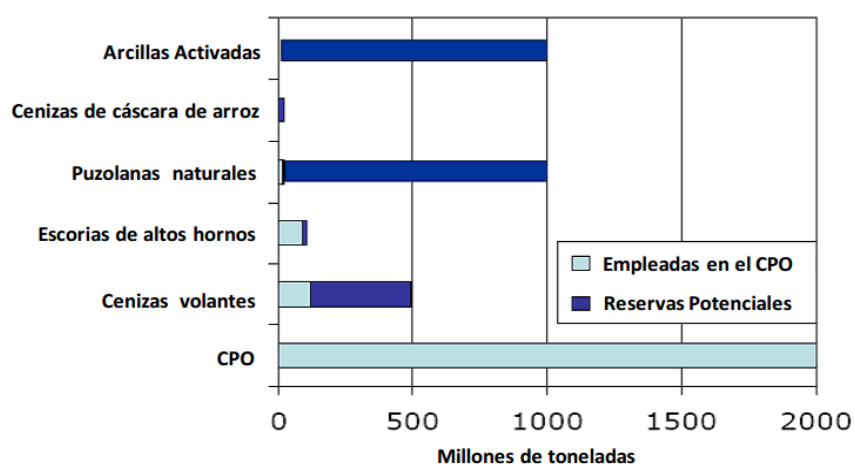


Figura 1.2 Reservas de materiales puzolánicos para la sustitución parcial del cemento Portland. Fuente: Alujas, 2010.

1.2.2 Principales tipos de puzolanas

Las puzolanas se clasifican en dos grandes grupos: naturales y artificiales, aunque existe un grupo intermedio constituido por puzolanas naturales que necesitan tratamientos térmicos, con el objeto de aumentar su reactividad.

Puzolanas naturales: provienen principalmente de materiales rocosos como las cenizas volcánicas, tufos o tobas volcánicas, piedra pómez, escorias y obsidiana, tierras de diatomeas (diatomitas), donde predomina la sílice amorfa, es decir, vidrio volcánico producido por enfriamiento brusco de la lava. Por ejemplo las cenizas volcánicas, rocas o suelos en las que el constituyente silíceo contiene ópalo, ya sea por la precipitación de la sílice de una solución o de los residuos de organismos de lo cual son ejemplos las tierras de diatomeas, o las arcillas calcinadas por vía natural a partir de calor o de un flujo de lava.

Puzolanas artificiales: Sus fuentes principales son los subproductos industriales y materiales tratados térmicamente, ejemplo: cenizas provenientes de la combustión de carbones, bitúmenes e hidrocarburos, en centrales térmicas, eléctricas; cenizas producidas por la quema de materia orgánica ejemplo: cáscara de arroz, bagazo de caña de azúcar; y arcillas activadas térmicamente, las denominadas microsílíce (o el anglicismo “sílica fume”). Las cualidades puzolánicas de estos materiales se encuentran en la porción amorfa o vítrea y también en los minerales alterados o fase de descomposición.

De todas las puzolanas artificiales las más utilizadas y estudiadas a nivel mundial son las cenizas volantes. Se obtienen como un subproducto de centrales termoeléctricas que utilizan carbón pulverizado como combustible. Estas cenizas se caracterizan por ser un polvo muy fino constituido esencialmente de partículas esféricas. La Norma ASTM C 618 define dos clases de cenizas volantes: Clase F, que se obtienen por la calcinación de carbón antracítico o bituminoso y son cenizas que poseen propiedades puzolánicas; y la clase C, que se obtienen de la calcinación de carbón sub-bituminoso o lignito, esta clase de cenizas, además de tener propiedades puzolánicas, también tienen propiedades cementicias.

Puzolanas mixtas o intermedias: Son aquellas puzolanas que, naturales por su origen, se someten a un tratamiento térmico con el objeto de cambiar sus propiedades para aumentar su reactividad química. Dentro de éstos se incluyen las zeolitas, suelos, rocas, cascarilla de arroz y las arcillas, un representante típico de éstas últimas es el polvo de ladrillo, obtenido como producto de desecho de la industria de la cerámica roja.

1.3 Tobas zeolitizadas. Generalidades

Rocas de origen volcano-sedimentario, asociadas a los Arcos Volcánicos, donde el vidrio volcánico se ha transformado en minerales zeolíticos, con una composición predominante mordenítica - clinoptilítica con variables contenidos de celadonita, montmorillonita y cuarzo, predominando en algunas regiones la mordenita y en otras la clinoptilolita. Son rocas vitroclásticas y cristalovitroclásticas, ligeras, porosas y masivas, colores claros gris - verde, presentándose en el perfil sin inclusiones con otras rocas o con alternancia de areniscas, tufitas y conglomerados o sobrecorridas por lavas. La zeolitización es irregular promediando 70% y en ocasiones más. Sus cuerpos son en capas de hasta centenares de metros de espesor, alcanzando gran desarrollo territorial.

Existen más de 50 objetos de tobas zeolitizadas, pero debido al amplio desarrollo en la investigación de estos depósitos, se tuvieron en cuenta sólo los que ya están listos para su asimilación industrial y una pequeña cantidad, que con seguridad constituirán yacimientos luego de incrementar su grado de estudio.

Los productos obtenidos de las zeolitas se emplean en la actualidad en Cuba, principalmente en:

- Producción de fertilizantes
- Uso directo en el mejoramiento de suelos
- Alimentación animal

Además en:

- Tratamiento de aguas
- Pigmentos

- Desecantes
- Purificación de oxígeno, etc.

1.3.1 Estructura y composición de la zeolita

Las zeolitas comprenden un grupo de aluminosilicatos cristalinos e hidratados de aluminio, con cationes alcalinos y alcalino - térreos, y con una ordenación tridimensional (tectosilicatos) donde predomina una estructura abierta que les aporta gran capacidad para incorporar y ceder agua y cationes, sin cambios importantes en el edificio cristalino. Constituyen el grupo mineral más variado y extenso de los que forman la corteza terrestre (Bosch, P. y Schifter, I. 1997)

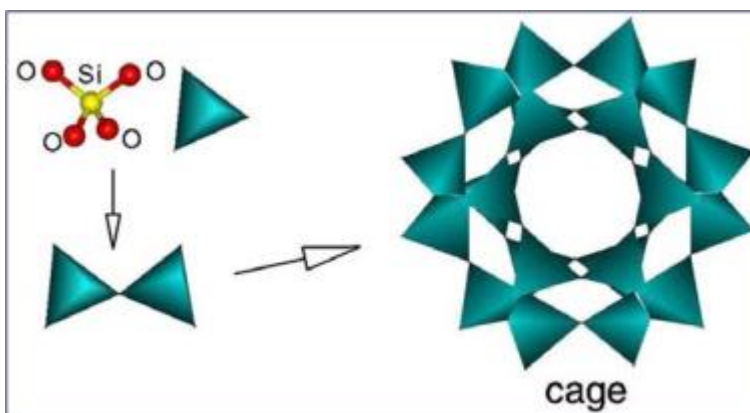


Figura 1.3. Unidad estructural básica de una zeolita, mostrando la disposición de los átomos de oxígeno y de silicio en el tetraedro fundamental, así como la estructura compleja formada por la unión de varios tetraedros. Fuente:(Bosch, P. y Schifter, I. 1997)

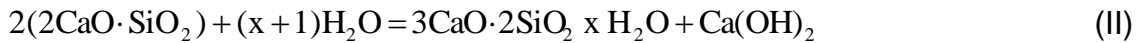
En esta armazón estructural de la zeolita el Al^{3+} sustituye al Si^{4+} en el centro de los tetraedros estructurales, y los cationes de intercambio se sitúan en diversas posiciones equilibrando las cargas eléctricas; ocasionalmente otros cationes pueden ocupar posiciones estructurales o de intercambio.

Las zeolitas poseen redes tridimensionales, en las que todos los átomos de oxígeno pertenecen simultáneamente a dos tetraedros de SiO_4 (que forman redes unidas tridimensionalmente).

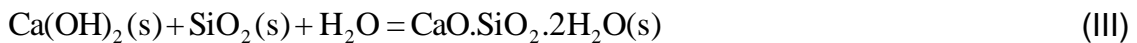
1.4 Criterios generales sobre la evaluación de la actividad puzolánica

La actividad puzolánica se refiere a la capacidad y a la velocidad de reacción entre los aluminosilicatos de la puzolana y el hidróxido de calcio producto de la hidratación del cemento para formar productos cementantes. Las dos

principales reacciones de hidratación, que originan el proceso de fraguado y endurecimiento son (Jiménez, 1982):



La reacción principal que tiene lugar en estos sistemas es la que se describe en la reacción (III), donde se obtiene como producto el hidróxido de calcio hidratado, también comúnmente formulado en esta rama con las siglas C-S-H:



La reacción puzolánica consiste en la solubilización de los compuestos de sílice y alúmina amorfos, o débilmente cristalizados en un medio altamente alcalino como el creado por una solución de hidróxido de calcio, con la formación de aluminosilicatos dicálcicos y tricálcicos similares a los obtenidos en el fraguado del cemento Pórtland (Quintana, 2005).

La actividad puzolánica no se ha podido comprender con claridad debido a la estructura heterogénea de las puzolanas y a la compleja naturaleza de la hidratación (Erdogdu, 1996), no obstante, los principales factores que intervienen en su actividad se pueden ilustrar a continuación (Erdogan, 2002):

- La actividad puzolánica es mayor cuando el contenido de óxido de silicio (SiO_2), óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido de hierro (Fe_2O_3) o el contenido de material activo es alto.
- Una puzolana para ser químicamente activa, debe tener una estructura amorfa.
- Las partículas puzolánicas deben ser suficientemente finas para reaccionar con el hidróxido de calcio.

Por lo tanto, para evaluar una puzolana, se debe tener en cuenta su área superficial, composición química y mineralógica.

1.5 Estudios de la zeolita como material cementicio suplementario

En las últimas décadas existen muchos autores de habla hispana que se han destacado en esta temática.

Rosell y Galoso (2001); Rosell (2006, 2007, 2011), han dirigido sus investigaciones al empleo de las zeolitas naturales procedentes del yacimiento de Tasajeras, Provincia de Villa Clara, como material de construcción, principalmente en la producción de cementos y otros aglomerantes, y como aditivos o agregados ligeros, para la producción de hormigones de altas prestaciones con excelentes cualidades técnicas, como la impermeabilidad y durabilidad.

Costafreda et al. (2007), publicaron un trabajo, donde se da a conocer la importancia de la zeolita como activo en cementos puzolánicos y en morteros mixtos. Ellos, mediante estudios de difracción, fluorescencia, microscopía electrónica de barrido y ensayos químicos de puzolanidad, demostraron que las propiedades de cementos y morteros con adición de zeolita mejoran notablemente; se alcanzan resistencias mecánicas de hasta 70 MPa a 90 días. Los ensayos químicos de puzolanidad a 7 y 15 días demostraron la capacidad reactiva de esta zeolita, la cual se comporta como un material puzolánico activo.

Mafefe (2007), caracteriza mineralógicamente las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes de la región de Moa, mediante la difracción de rayos X y análisis térmico diferencial (ATD). Logró cuantificar las fases de la zeolita e identificar la presencia de reacciones endotérmicas a los 300, 480 y 660 °C que se le atribuye a la descomposición de la Heulandita y la presencia de arcilla del tipo Montmorillonita.

Costafreda (2008), se refiere a la investigación de Prado en el 2006, el cual comparó las características de los morteros tradicionales empleados en las labores de restauración arquitectónica, con otros morteros elaborados a base de adiciones de puzolanas naturales, preferentemente zeolitas naturales, originarias de Tasajeras, donde obtuvo resultados favorables.

Costafreda et al. (2009), parte de que las zeolitas naturales pueden comportarse como puzolanas activas en sistemas hidróxido de calcio - puzolana, en los cuales provocan abatimientos sensibles en los contenidos de Ca(OH)_2 y de la cal libre en disolución a medida que transcurre el tiempo. Llega a la conclusión de que muchas especies de zeolitas interfieren drásticamente en la concentración de Ca(OH)_2 en disolución y en la conductividad eléctrica de

la misma, lo que es un aspecto inherente al tamaño de la partícula, la composición química y la capacidad de intercambio iónico de estos materiales.

Cabrera (2010), Solís (2011), Almenares (2011), Justo (2012), valora los materiales tobáceos para su utilización como puzolana natural dentro de los cuales se encuentra las tobas de los yacimientos Caimanes y San Andrés. En la investigación se logra determinar la resistencia a la flexotracción y a la compresión de morteros elaborados con la sustitución de 15 y 30 % de tobas por cemento, cuyos resultados evaluados fueron favorables. El material se analizó a los 7, 28, 90 y 120 días, lo que permitió conocer que la resistencia se incrementa en el tiempo, como se ha planteado por investigadores como Rabilero y Gener, que lo establecen como característica fundamental de los materiales puzolánicos.

Costafreda et al. (2011), determina las propiedades físicas, mecánicas y químicas de algunas zeolitas naturales procedentes de México, Cuba y España y su incidencia en ciertas aplicaciones eminentemente prácticas. Plantean que los resultados indican que cada variedad de zeolita natural aporta respuestas diferentes frente a los ensayos, posiblemente influenciado por la sutil variabilidad de su composición química. Es evidente que las propiedades físicas, químicas y mecánicas de las zeolitas naturales varían sensiblemente de un tipo a otro dentro de la propia familia mineralógica. Es un hecho que se refuerza cuando estas zeolitas se encuentran en paragénesis con otros minerales distintos, como ocurre en el sureste de España, donde es frecuente encontrar representantes de los 10 filosilicatos, fundamentalmente montmorillonita, como especie mayoritaria del grupo de las esmectitas que son singenéticas con la mordenita en los yacimientos zeolíticos españoles. En el caso de las zeolitas de México y de Cuba, plantean los autores que puede deducirse su pureza a partir de la gran estabilidad de volumen y del tiempo de fraguado; así mismo, por las resistencias mecánicas elevadas que ofrecen sus probetas ante la compresión.

Rosell et al. (2011), plantean que las adiciones activas en los hormigones son cada día más usuales, no solo debido a razones económicas, sino porque los efectos que se desarrollan son beneficiosos para las prestaciones del hormigón, dígase durabilidad y resistencias mecánicas. En Cuba ha sido

frenada al no existir fuentes como las tradicionalmente conocidas y comercializadas como lo son las 11 cenizas volantes y las microsílices. El desarrollo de estudios de algunos minerales industriales nacionales de génesis ígnea como los vidrios volcánicos, las tobas vítreas o zeolitas, han demostrado su actividad puzolánica. Es conocido que la zeolita tiene actividad puzolánica desde la época romana, y actualmente se utilizan en el mundo para la producción de cementos mezclados, sin embargo la experiencia cubana es el precedente de su uso como adición activa a hormigones.

Por lo que se puede considerar que el empleo actual de materiales puzolánicos es una aplicación innovadora de una tecnología antigua para depósitos de materiales con características adecuadas que permitan su utilización para estos fines (Almenares, 2011). El uso de las tobas zeolitizadas en la construcción es muy amplio, por lo que tiene una gran potencialidad como aditivo al cemento.

1.6 Efectos de la adición de zeolita al cemento y hormigón

Los requisitos mundiales de garantía de calidad en la producción de hormigón han animado el desarrollo de materiales cementicios suplementarios que, combinados con el cemento Portland, permiten fabricar diferentes tipos de cementos.

El uso de materiales puzolánicos en la industria de la construcción ha sido una práctica común durante muchos años. No siempre se han usado los materiales con las mejores características puzolánicas. En un país donde hay puzolanas naturales de origen volcánico como las tobas, es de gran importancia usarlas como puzolanas naturales en la industria de cemento, lo cual requiere de una evaluación para determinar su potencial. El uso de materiales suplementarios como las puzolanas naturales ha mejorado la durabilidad del hormigón (Malhotra, 1987).

Los posibles beneficios tecnológicos del uso de puzolanas natural en el hormigón incluyen, la mejora del efecto de impermeabilidad y durabilidad química, el incremento de la resistencia al agrietamiento térmico, y el aumento en las resistencias finales, (Ramachandran, 1995).

El contacto del hormigón con compuestos químicos, como los sulfatos o con el agua a diferentes pH puede causar la expansión, el deterioro químico, y ruptura, por consiguiente, es muy importante considerar que el uso de los materiales cementicios suplementarios en el hormigón, mejora su resistencia y reducen este tipo de ataque. Por lo que la sustitución parcial del cemento por puzolanas, puede conducir a un considerable beneficio económico y una mayor durabilidad.

Pero adicionalmente estos materiales tienen otros efectos sobre el cemento y el concreto:

- Reemplazan una buena porción del cemento Portland del 15 al 40 %, disminuyendo los costos de producción porque esta adición es mucho más barata que el clínker y más económica de moler.
- Reduce el calor generado durante la hidratación, la cual es una reacción exotérmica.
- Evita el agrietamiento del concreto por la acción expansiva de la cal al hidratarse y compresiva al secarse.
- Rebajan en cierto porcentaje los aluminatos que son inestables en medios sulfatados y absorben álcalis, los cuales normalmente entran a reaccionar de manera perjudicial con los agregados del concreto.
- Aligera las mezclas, debido a la disminución de su densidad.

A partir del análisis de los efectos que las puzolanas provocan sobre el cemento se puede utilizar en:

- Morteros de albañilería (colocación de ladrillos, bloques, entre otros).
- Estabilización de suelo en bloques prensados.
- Producción de prefabricados ligeros de hormigón (bloques, adoquines, entre otros).
- Fundición de hormigón masivo de baja resistencia.

En resumen la adición de la puzolana confiere propiedades ventajosas para los cementos y el hormigón, tales como mayor resistencia a mayor edad, menor calor de hidratación, durabilidad, entre otras.

1.7 Activación térmica de las tobas zeolitizadas para su utilización como puzolana

Existen diferentes tipos de métodos de activación, los cuales incluyen la calcinación (Costa y Massazza, 1977), los tratamientos con ácido (Alexander, 1955) y la molienda prolongada (Alexander, 1960).

La zeolita es un material que por su origen, se somete a un tratamiento térmico con el objeto de cambiar sus propiedades para aumentar su reactividad química. Muchos investigadores como Türkmenoğlu y Tankut (2002), Shi y Day (2001), Perraki y Kakali (2003), han estudiado la actividad puzolánica de minerales zeolíticos, sin embargo lo han hecho con minerales secundarios o acompañados de 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. Estos minerales se alteran a temperaturas relativamente bajas. Por lo que el análisis de difracción de rayos X (DRX) permite encontrar la desestabilización de estos minerales a diferentes temperaturas. Y finalmente estos autores han comprobado el efecto de la actividad puzolánica a partir de la evaluación de su resistencia en morteros normalizados (Brussels, 1995).

Diferentes estudios concluyen que la presencia de zeolita influye positivamente en la actividad puzolánica de las tobas en su estado natural Türkmenoğlu Tankut (2002), Perraki y Kakali (2003), Poon, Lam y Lin, (1999). Sin embargo los resultados de investigadores como Costa y Massazza (1977), Liebig y Althaus (1998), Habert et al. (2008), concluyen que la activación de los minerales zeolíticos, produce una desestabilización de las zeolitas e incrementa su reactividad. Resultados que fueron comprobados a partir de los ensayos de resistencia mecánica. El aumento de la resistencia se correlaciona claramente con la desestructuración de los minerales de heulandita y de forma similar también ocurre con la filipsita.

Es importante observar el hecho de que la recristalización de la zeolita en una fase inerte reduce la resistencia del mortero, por lo que se necesita observar la influencia de la temperatura en el proceso de calcinación.

Estos estudios brindan una nueva perspectiva para el uso de puzolanas naturales, al ser activadas térmicamente, atendiendo en particular su composición mineralógica lo cual define las transformaciones de los minerales en fases más o menos activas.

1.8 Elaboración de cementos mezclados con puzolanas

Las tobas zeolitizadas en su estado natural en la elaboración de cementos mezclados del tipo puzolánico, es uno de los materiales más empleados en el país.

1.8.1 Cemento Portland Puzolánico

El cemento Portland Puzolánico se definen como un cemento hidráulico compuesto de una mezcla íntima y uniforme de cemento Portland y un material puzolánico fino, producido cada uno por una molienda íntima de clínker y el material puzolánico o por la mezcla de cemento Portland y un material puzolánico finamente dividido, o una combinación de las dos, donde la puzolana constituye entre un 15 y 40 %, de acuerdo a lo establecido en la ASTM C 595.

Este aglomerante le concede baja resistencia mecánica, y su fraguado es algo más lento que el del cemento Portland ordinario. Por esta razón, puede ser considerado como un cemento para aplicaciones de albañilería. Aunque en los últimos años ha adquirido aplicación en la fabricación de hormigones, y en especial los ligeros.

La adición de materiales puzolánicos le confiere propiedades ventajosas a los cementos, tales como mayor resistencia a mayor edad, menor calor de hidratación, durabilidad, entre otras.

Sin embargo, la utilización de estos materiales activados térmicamente en la elaboración de cementos ternarios no ha sido estudiada con profundidad por lo que este trabajo se enmarca en su estudio. La experiencia que existe en esta temática se tiene solo para las arcillas calcinadas, lo cual constituye el punto de partida para el estudio de las tobas zeolitizadas como fuente de materia prima para la elaboración de aglomerantes del tipo bajo carbono.

Conclusiones parciales

- Las tobas zeolitizadas constituyen una interesante alternativa como fuente de material puzolánico debido a su amplia disponibilidad en la región y sus características químicas y estructurales, que permiten su transformación en materiales de carácter puzolánico a partir de su activación térmica y forma natural finamente molido.
- Las características químicas y estructurales de las tobas zeolitizadas permiten su transformación en materiales de carácter puzolánico de mayor reactividad, a partir de su activación térmica. Su rango de activación se encuentra entre 350 °C y 750 °C, en dependencia de su composición.

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente capítulo se expone las características de la materia prima del depósito Caimanes. Se describen y fundamentan los métodos, materiales y técnicas empleadas para evaluar la actividad puzolánica de las tobas zeolitizadas y la resistencia mecánica de los cementos de base clínker – tobas zeolitizadas – caliza – yeso elaborados.

2.1 Diseño de la investigación

De acuerdo con la literatura consultada, las principales pruebas que determinan la actividad puzolánica de las zeolitas calcinadas son: los ensayos de resistencias mecánicas, específicamente la resistencia a la flexotracción y a la compresión. Siendo este último el de mayor importancia a la hora de analizar el índice de actividad resistente.

2.2 Características generales de la materia prima

El yacimiento de tobas zeolitizadas de Caimanes se encuentra ubicado cerca del poblado Farallones y limita al norte con el río Cabaña, al sur con el río Moa, al oeste por el río Castro y está situado a unos 24 km, al noroeste del municipio Moa en la provincia Holguín. En el área se observan diferencias bien marcadas en el relieve aunque las rocas zeolitizadas afloran en una meseta, investigaciones anteriores revelaron la presencia de rocas vitroclásticas intensamente alteradas a minerales del grupo de las zeolitas resultando ser éste el mayor depósito natural de la región oriental. Las rocas tienen un color verde claro y son de grano muy fino, con variaciones en las tonalidades llegando en ocasiones a ser casi blancas. Los principales minerales formados en este yacimiento, están compuestas principalmente por zeolita del tipo clinoptilolita - heulandita cálcica y ligeramente potásicas con contenidos que varían de 80 a 85 % aproximadamente, presenta cuarzo en forma de calcedonia con valores de hasta 13 y 14 %, mientras el óxido de hierro no llega a constituir fase mineralógica por su bajo contenido (Frazao, 2007 y Almenares, 2011).



Figura 2.1. Yacimiento de zeolita en la región de Caimanes

Según las investigaciones de Frazao (2007) y Almenares (2011) las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes poseen la composición química y mineralógica que se representa en las tablas 2.1 y 2.2, respectivamente.

Tabla 2.1. Composición química de la muestra de tobas empleadas. Fuente: Almenares, 2011.

Compuesto	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	SO ₃	PPI
Contenido, %	68,95	13,57	0,07	2,54	1,83	6,12	0,49	0,09	2,12	4,03	0,11	8,57

Tabla 2.2. Características mineralógicas de los materiales tobáceos estudiados. Fuente: Almenares, 2011 y Frazao, 2007.

Material puzolánico	Contenido de zeolita, %	Contenido de arcilla, %	Principales fases cristalinas
Tobas zeolitizadas Caimanes	80 – 85	1 – 3	Clinoptilolita, Heulandita, Albita, Anortita, Apatito, Dióxido, Hematina, Hyperstena, Ilmenita, Ortoclasa, Cuarzo, Esfena, X-magnesio

2.3 Temperaturas de activación

Las zeolitas naturales en porcentajes de sustitución de 15 al 30 % poseen las mejores propiedades de puzolanidad (Almenares 2011). Pero para aumentar su reactividad química son sometidas a tratamientos térmicos. En el depósito en cuestión las fases mineralógicas principales son zeolitas del tipo heulandita-Ca-K y clinoptilolita-Ca y subordinado a ellos aparece cuarzo (Mafefe 2007), aunque también se encuentran minerales arcillosos como la calcita (Almenares 2011).

Durante la calcinación de estas, pueden distinguirse varias etapas. Con el calentamiento desde temperatura ambiente hasta 220 °C ocurre la pérdida del agua adsorbida en las superficies externas e internas de la zeolita (deshidratación). A los 300 °C comienza la desestructuración de la heulandita y la clinoptilolita a 450 °C (Habert, 2008). Otra marcada influencia la tienen las fases arcillosas como la calcita que se encuentran en el mineral y que alrededor de 750 °C ocurre la descarbonatación (Gottardi y Galli, 1985)

2.4 Toma y preparación de la muestra

Las muestras de tobas zeolitizadas se tomaron mediante el método por puntos, que consistió en la toma de trozos típicos de la materia prima, con la ayuda de un martillo geológico.

Las muestras fueron sometidas a un proceso de reducción de tamaño mediante dos etapas de trituración, cada una por separado. Donde en la primera etapa se utilizó la trituración por impacto de forma manual con un mazo hasta lograr obtener fragmentos de 100 mm aproximadamente. Después de la trituración manual en que se obtienen tamaños máximos de 100 mm, se llevan a cabo dos etapas de trituración en trituradoras de mandíbulas (figura 2.2 y 2.3); las cuales tienen un diámetro de alimentación de 100 y 25 mm y de descarga de 25 y 4,76 mm, respectivamente. En la descarga de la segunda etapa del proceso de trituración se usó la operación de cribado de control con un tamiz de 3,15 mm. El material retenido en el tamiz es recirculado en la segunda etapa de trituración, y el cernido, con tamaño inferior a 3,15 mm, fue sometido a un proceso de molienda en un molino de bolas (figura 2.4) de 19,5 cm de diámetro interior y 24 cm de longitud para la obtención de las clases -0,09 mm; de esta

última fracción se apartó una cantidad determinada para la fabricación de los morteros con tobas naturales, el resto del material luego se activó térmicamente en un horno eléctrico J.P Selecta 2000 de fabricación española (figura 2.5), con temperatura fijadas de 350, 500 y 750 °C y un tiempo de calcinación de 60 minutos para cada una de estas temperaturas, una vez obtenido el material calcinado una parte se utilizó para determinar la actividad puzolánica y el resto para la fabricación de mezclas aglomerantes.

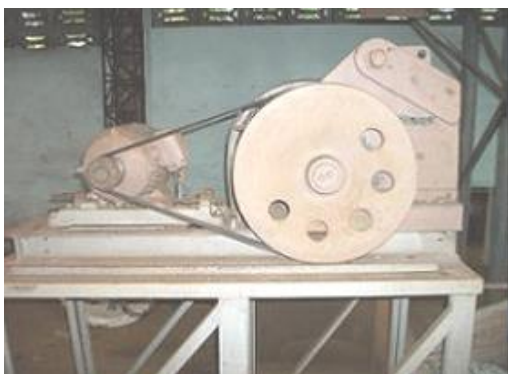


Figura 2.2. Trituradora de mandíbulas TQ (320x165)



Figura 2.3. Trituradora de mandíbulas TQ (150x75)



Figura 2.4. Molino de bolas



Figura 2.5. Horno eléctrico

2.5 Técnicas empleadas en la caracterización de la zeolita

La caracterización de las materias primas se realizó en el Laboratorio de la Universidad Federal de Minas Gerais, Brasil. La caracterización de la materia prima por Difracción de Rayos X (DRX) se realizó en un difractómetro Siemens-D5000. Las muestras fueron leídas entre los 5 y los 80° (2θ), a un paso angular de 0,05° y un tiempo por paso de 1,5 segundos y radiación de Cu.

Las determinaciones de la composición química cualitativa superficial mediante Microscopia electrónica de barrido, fueron realizadas utilizando un microscopio

electrónico de barrido (MEB-EDS), 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 por Fluorescencia de Rayos X (FRX) utilizando un espectrómetro Bruker AXS S4 operado a una potencia de 1 kW con un cátodo de Rh. Los cristales analizadores utilizados fueron OVO55FC para el Na, el F y el Cl con un colimador con un ángulo de divergencia de 0,46 °; PET para Al, Si, P y Mn con un colimador con un ángulo de divergencia de 0,23 ° y LiF220 con un colimador con un ángulo de divergencia de 0,23 ° para el resto de los elementos analizados.

2.6 Preparación de los morteros para determinar la actividad puzolánica

Para la confección de los morteros las materias primas empleadas son: zeolita natural y calcinada, arena normalizada, cemento Portland P-35 y agua. La zeolita y la arena normalizada se prepararon según el procedimiento exigido por la norma cubana NC-TS 527:2007 para que pudieran ser empleadas en la elaboración de los morteros y posteriormente realizarles los ensayos.

Se elaboraron 18 probetas (morteros) con el material tobáceo calcinado y seis de forma natural. Se confeccionaron además, seis probetas (patrones o de referencia) sin adición de tobas.

Para la elaboración de los morteros se usó la mezcladora que aparece en la figura 2.6, en la cual se vertió el agua previamente medida con una probeta graduada en correspondencia con la cantidad a utilizar en cada una de las mezclas diseñadas que aparecen en la tabla 2.3. Luego se realizó la adición del cemento en las cantidades previamente calculadas, según la sustitución del 30 % de material tobáceo y con el 100 % para la elaboración de los morteros de referencia, y se procedió a la mezcla de los mismos hasta lograr la mezcla homogénea, luego se vertió la arena y se mezcló nuevamente hasta que permitió una buena homogenización de los materiales.

El material mezclado se vertió en dos capas en el molde (figura 2.7). La primera capa permite que a los 60 segundos se expulse el aire atrapado en el material y la humedad suba a la superficie. La segunda capa permite emparejar y enrasar los moldes. Estos se colocaron en el equipo que se

muestra en la figura 2.8, para ser compactados. Luego fueron situados en un local donde se garantizaba buena conservación de los mismos, y pasadas 24 horas se extrajeron los morteros y se colocaron en el área de curado hasta las edades correspondientes a los ensayos de resistencia aplicados a los 7 y 28 días (figura 2.9)

Como se observa en la tabla 2.3; en todos los casos se utilizó una relación arena/cemento 3:1. La relación agua/aglomerante se fijó a 0,5.

Tabla 2.3. Dosificación de los componentes para la conformación de los morteros

Material	Porcentaje de sustitución, %	Dosificación				Relación Agua/aglomerante
		Cemento (g)	Arena (g)	Tobas (g)	Agua (mL)	
Patrón	-	450	1350	-	225	0,5
Tobas zeolitizadas natural	30	315	1350	135	225	0,5
Tobas zeolitizadas calcinada a 350 °C	30	315	1350	135	225	0,5
Tobas zeolitizadas calcinada a 500 °C	30	315	1350	135	225	0,5
Tobas zeolitizadas calcinada a 750 °C	30	315	1350	135	225	0,5



Figura 2.6. Mezcladora



Figura 2.7. Moldes para morteros



Figura 2.8 Compactadora eléctrica



Figura 2.9. Morteros para 7 y 28 días respectivamente

2.7 Preparación de los cementos base clínker – caliza – yeso – zeolita calcinada

Se prepararon tres cementos de base clínker – caliza – yeso – zeolita calcinada a diferentes temperaturas 350, 500 y 750 °C, designados con las siglas LZ350, LZ500, LZ750, respectivamente.

Las muestras de caliza fueron sometidas a un proceso de reducción de tamaño de partículas. En una primera etapa, para las muestras tomadas del yacimiento Pílon en Mayarí se utilizó la trituración por impacto de forma manual con un mazo hasta lograr obtener fragmentos de 100 mm aproximadamente. En una segunda etapa se procesaron todas las materias primas de forma separada en una trituradora de mandíbulas hasta alcanzar tamaños máximos de partículas de aproximadamente 10 mm.

Para la elaboración de los cementos de base clínter – puzolana – caliza – yeso se utilizó clínter elaborado en la fábrica de cemento Siguaney. El yeso se encuentra con un diámetro de entre 5 y 30 mm y valores superiores al 31 % de SO₃, según las exigencias conciliadas por la Industria de Materiales de la Construcción a la cual está concesionado.

Las muestras de caliza, clínter y yeso fueron sometidos a un proceso de molienda de cada una por separado en el molino de bolas de la figura 2.4 hasta lograr valores de finura en el rango de 90 - 95 % de pasado por el tamiz de 90 µm, con diferentes intervalos de tiempo según la dureza del material. Luego se procedió a la formulación de los cementos según se muestran en la tabla 2.4.

Tabla 2.4. Formulación de los aglomerantes base clínter – zeolita calcinada – caliza – yeso.

Aglomerantes	Caliza, (g)	Clínter, (g)	Zeolita calcinada, (g)	Yeso, (g)	Masa Total, (g)
	15 %	49 %	30 %	6 %	
LZ350	67,5	221	135	27,0	450
LZ500	67,5	221	135	27,0	450
LZ750	67,5	221	135	27,0	450

Se elaboraron 18 probetas (morteros) con aglomerante representados en la tabla 2.4 y seis de referencia. El procedimiento para la elaboración de los morteros fue similar al empleado para la determinación de la actividad puzolánica.

Tabla 2.5. Dosificación para la conformación de los morteros

Material	Dosificación			Relación Agua/aglomerante
	Cemento (g)	Arena (g)	Agua (mL)	
Patrón P-35	450	1350	225	0,5
Cemento de bajo carbono	450	1350	225	0,5

2.8 Determinación de la actividad puzolánica.

Para la determinación de este índice de actividad se tomaron los resultados de los ensayos de compresión simple a los 7 y 28 días, tanto de los morteros con adición como de los morteros de referencia. El índice se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$IAR = \frac{A}{B} \cdot 100$$

donde:

IAR: índice de actividad resistente

A: promedio de la resistencia a la compresión de los morteros de ensayo (puzolana y cemento), MPa.

B: Promedio de la resistencia a la compresión de los morteros patrones (100 % cemento Portland), MPa.

El método se recoge en la ASTM C 311 y la norma cubana NC TS 527:2007.

Dado que para determinar el índice de puzolanidad se necesita conocer la resistencia a la compresión de las probetas tanto de los morteros con adición como de los morteros de referencia, y que para confirmar parámetros de calidad de los mismos, se necesita conocer la resistencia a la flexotracción. Se realizaron pruebas de resistencias mecánicas que tributan a su determinación.

2.8.1 Procedimientos para los ensayos de resistencia mecánica

La determinación de la resistencia a la flexotracción y a la compresión de las tobas se realizó a través de pruebas de morteros, con una prensa hidráulica de 10 t (Figura 2.10) la cual arroja los valores en la unidad de medida kN, el equipo cuenta con los aditamentos (Figura 2.11 y 2.12) necesarios para dichos ensayos, uno para realizar la flexotracción y otro para la compresión cada aditamento se colocan por separado en el equipo para realizar los ensayos.



Figura 2.10 Prensa hidráulica de 10 t

Ensayo de resistencia a la flexotracción

El ensayo de la resistencia a la flexotracción, se realizó con la ayuda de tres cilindros de acero de 10 mm de diámetro; dos de ellos, sobre los cuales se apoya el mortero, situados en un mismo plano y paralelos a la distancia de 100 mm el tercero equidista de los dos primeros y se apoya sobre la cara opuesta de la probeta como muestra la figura 2.11. Uno de los cilindros de soporte y el cilindro de carga serán capaces de oscilar ligeramente con relación a sus centros para mantener una distribución uniforme de la carga a todo lo ancho del mortero sin someterlo a esfuerzos de torsión.



Figura 2.11 Aditamento para la flexotracción

Ensayo para determinar la resistencia a la compresión

En el ensayo de resistencia a la compresión cada probeta se sometió a un esfuerzo sobre las dos caras laterales de la misma. Para ello se utilizaron dos placas de acero de dureza no inferior a HRC 60, de $40 \pm 0,1$ mm de ancho y

largo, y de espesor mínimo de 10 mm, las cuales son planas con un error menor de 0,02 mm. El conjunto se colocó entre los platos de 10x10 cm de la prensa que aparece en la figura 2.12, cuya rótula está centrada sobre el eje de las secciones sometidas a compresión.



Figura 2.12 Aditamento para la compresión.

Conclusiones Parciales

- Las técnicas empleadas para la caracterización química y mineralógica, y físico-mecánicas de las muestras son adecuadas para la obtención de resultados que se persiguen en la investigación.
- Las características del depósito analizado avalan su empleo como material puzolánico, que no ha sido utilizado con ningún fin práctico.
- La metodología empleada para la investigación permite conocer la posibilidad de empleo como fuente de material puzolánico para la elaboración de aglomerantes base clínker – zeolita calcinada – caliza - yeso.

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Se presentan los resultados de la caracterización química y mineralógica del material tobáceo de yacimiento Caimanes en su estado natural y las propiedades físico - mecánica de los morteros donde se sustituye 30 % de cemento por toba zeolitizada calcinada y de los aglomerantes base clínker – zeolita calcinada – caliza – yeso, que permiten pronosticar su utilización como material cementicio suplementario en la producción de cemento bajo carbono.

3.1 Resultados de la caracterización química

El espectro de la composición química cualitativa superficial de la toba zeolitizada determinada por microscopía electrónica de barrido con rayos X acoplado se muestra en la figura 3.1, que indica la presencia de aluminio, silicio, hierro, oxígeno, magnesio, potasio, sodio, calcio, titanio y carbono.

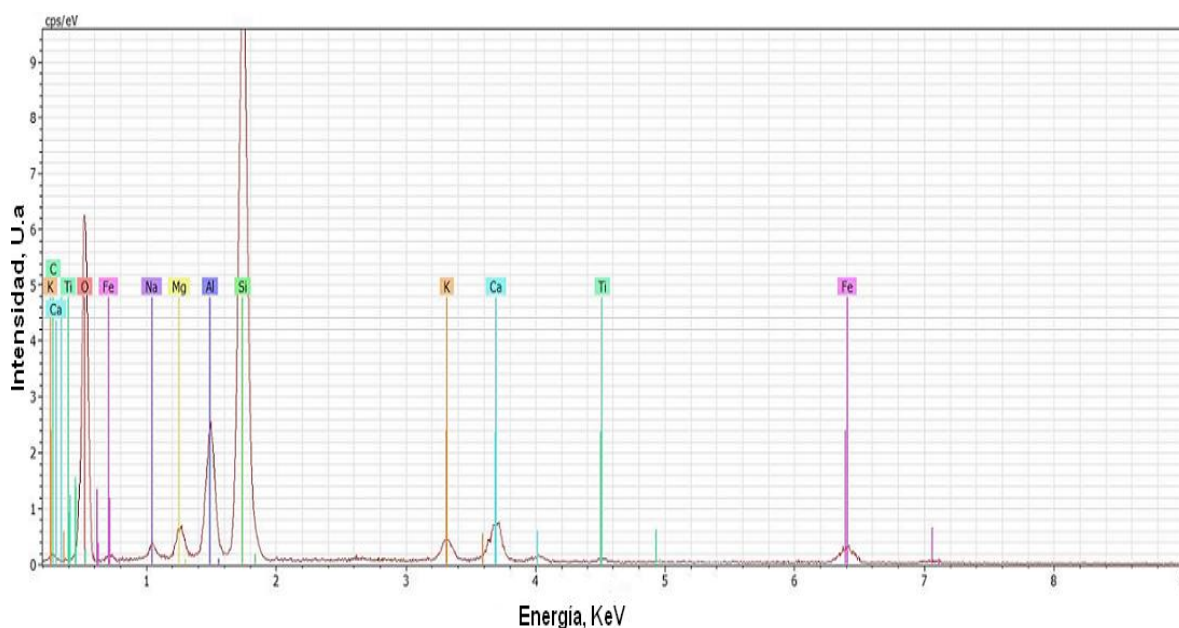


Figura 3.1. Espectro MEB - EDS de la composición química cualitativa superficial de la toba zeolitizada

Tabla 3.1 Composición química de la muestra de toba zeolitizada en su estado natural

Depósito	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	PPI
Toba zeolitizada	62,12	13,32	4,99	5,25	1,83	1,83	2,02	0,4	8,73

Los resultados de la composición química cuantitativa por FRX se muestran en la tabla 3.1. Las tobas zeolitizadas se componen fundamentalmente de óxido

de silicio, óxido de aluminio y óxido de hierro, seguido de los óxidos de calcio, potasio, magnesio, sodio y titanio. La composición de esta muestra se corresponde con la exigida para su utilización como puzolana, pues el contenido total de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 es superior al 70 %, que es el valor mínimo exigido de acuerdo con las recomendaciones expresadas en la NC-TS 528: 2007 para materiales puzolánicos.

La presencia potasio, sodio y calcio en la composición química de la muestra de toba zeolitizada está asociada mayoritariamente con la presencia de minerales del grupo de la zeolita, y además pueden estar asociados a feldespatos y la formación de calcita. La presencia de magnesio puede estar asociada a minerales arcillosos del grupo de las esmectitas como la montmorillonita. Estos resultados están en correspondencia con los obtenidos por Frazao (2007) y Almenares (2011).

3.2 Composición mineralógica de las muestras en su estado natural

Las principales fases minerales identificadas por DRX en la muestra de toba zeolitizada son la heulandita, clinoptilolita, feldespatos, y cuarzo. Se identifica además, hematita, calcita y arcilla del grupo de las esmectitas. En el figura 3.2 se presenta el difractograma de la muestra toba zeolitizada, a partir del cual se identificaron las fases.

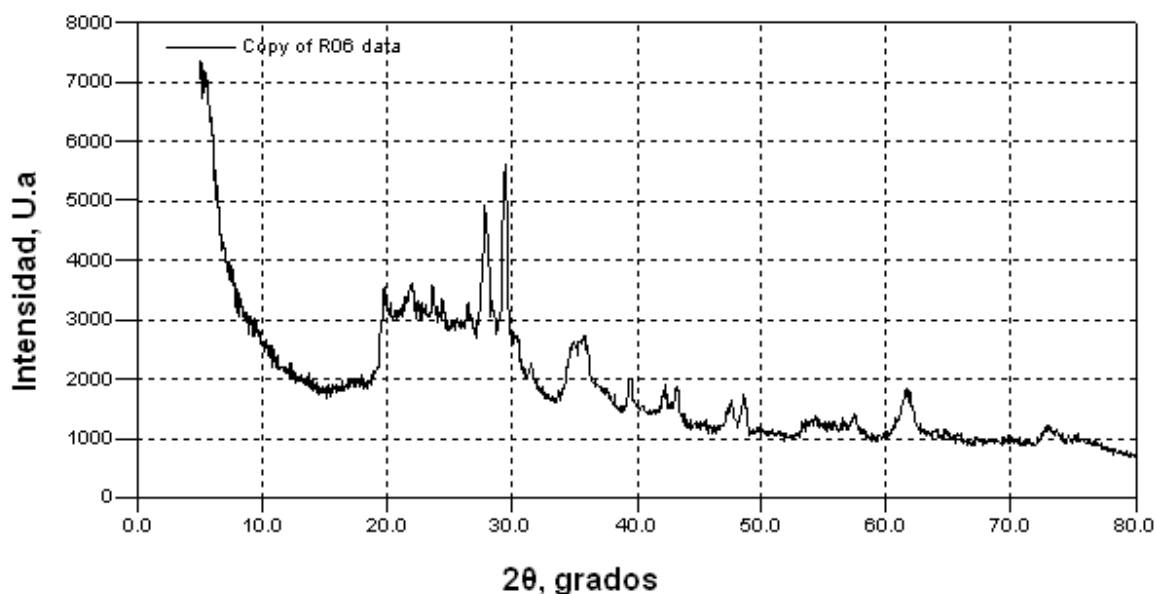


Figura 3.2. Difractograma de la muestra de toba zeolitizada

3.3. Actividad puzolánica de las muestras de tobas zeolitizadas natural y calcinada

3.3.1. Resistencia mecánica

En la figura 3.3 se puede observar que la resistencia a la compresión de los morteros con adición de tobas calcinadas y naturales, muestran un incremento de 7 a 28 días.

Los morteros elaborados con toba zeolitizada calcinada y natural, a la edad de ensayo de 7 días muestran menores resistencia que el patrón, para este caso, como se puede observar el desarrollo de resistencias a edades tempranas son bajos, sin embargo, adquieren resistencias superiores a edades superiores.

A partir de los 28 días de fraguado las resistencias desarrolladas por los morteros con material tobáceo calcinado a 750 y 350 °C son superiores a la del patrón y al natural. El menor valor de resistencia a esta edad lo muestran los morteros con tobas zeolitizadas calcinadas a 500 °C. Las mejores resistencias la desarrollan los morteros con tobas calcinadas a 750 y 350 °C, en ese orden. Las muestras con material tobáceo natural muestran una resistencia moderada.

El comportamiento de la resistencia está dado por las características estructurales de las fases que se presentan a estas temperaturas. Por lo tanto, si se parte de que las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes están constituidas principalmente por heulandita y clinoptilolita, fases que se desestabilizan a temperaturas bajas alrededor de los 350 °C (Habert et al. 2008) y luego la contribución de minerales arcillosos del grupo de las esmectitas los cuales se desestabilizan a temperaturas alrededor de los 750 °C (Snellings, 2010).

De acuerdo a los resultados de esta investigación las tobas zeolitizadas calcinadas muestran mejor comportamiento de la resistencia mecánica que las tobas sin activar, lo que demuestra las potencialidades de activación de las mismas para ser empleadas en carácter de material puzolánico activo.

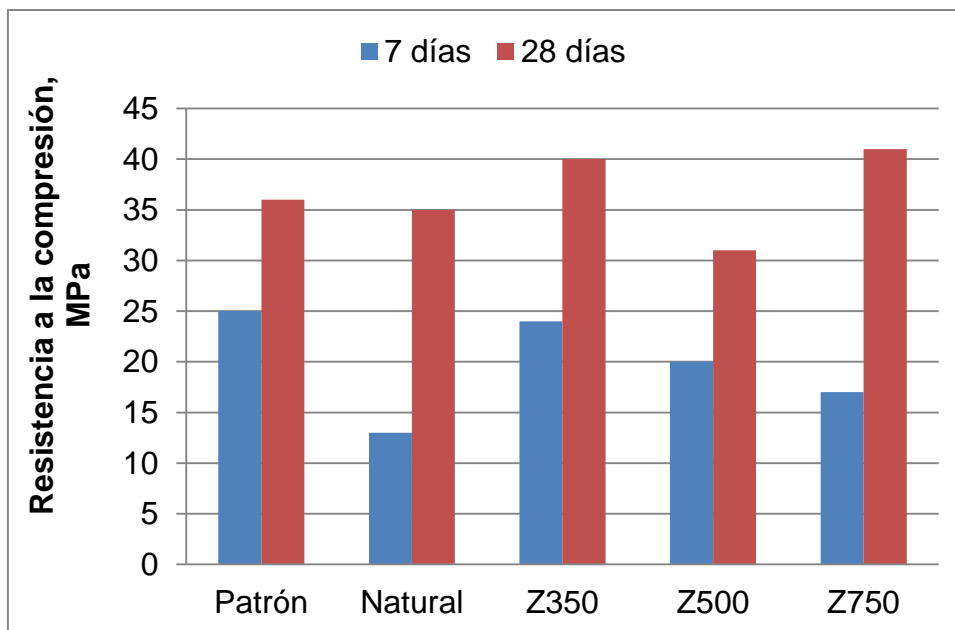


Figura 3.3. Resistencia a la compresión de los morteros con sustitución de 30 % de toba zeolitizada por cemento

3.3.2. Índice de actividad resistente

En la tabla 3.2 se representan los valores de los diferentes índices de actividad resistente por muestras de morteros. En relación con la norma NC-TS 528: 2007, la cual exige un valor mínimo del índice de actividad resistente de 75 % a los 28 días de fraguado para que un material sea considerado puzolánico. Por tanto de acuerdo a los resultados presentados aquí, todas las tobas, calcinadas y la natural, poseen actividad puzolánica, en este sentido se destacan las tobas calcinadas a 750 y 350 °C.

Se debe enfatizar que la reacción puzolánica prevalece en el tiempo, lo que podría seguir aumentando la actividad a edades superiores; mientras se produzca hidróxido de calcio la acción inhibitoria de la puzolana persiste, por lo que se puede considerar un proceso de larga duración.

Excluyendo las variables composición granulométrica y porcentaje de sustitución, la influencia directa sobre el índice de actividad resistente es el desorden estructural que puedan poseer las tobas a las diferentes temperaturas. El mejor resultado se alcanza para la muestra Z750 y Z350. Esto puede estar relacionado con la cantidad de material activo disponible en la toba para reaccionar con los productos de la hidratación del cemento.

Es evidente que los procesos que se verifican aquí parecen ser muy complejos, por lo que se debe profundizar en el conocimiento de su naturaleza a través de técnicas que permitan determinar el mecanismo de las transformaciones que ocurren durante este proceso.

Tabla 3.2. Índice de puzolanidad de los materiales tobáceos

Morteros	Índice de puzolanidad	
	7 días	28 días
Sustitución de 30 %		
ZN	50	98
Z350	98	162
Z500	78	123
Z750	69	163

3.4. Comportamiento físico – mecánico de los aglomerantes base clínker - toba zeolitizada calcinada – caliza - yeso

En la figura 3.4 se puede observar que la resistencia a la compresión de los aglomerantes base clínker - zeolita calcinada - caliza - yeso es menor a todas que el cemento de referencia, sin embargo se puede afirmar que estos aglomerantes poseen resistencias similares a las de un cemento de clasificación P-25 (NC 95:2011), que muestra valores mínimos de resistencia a la compresión de 17 y 25 MPa a los 7 y 28 días, respectivamente. El mejor comportamiento lo presenta el aglomerante LZ750, luego el LZ350 y por último el LZ500. Este comportamiento está relacionado con el orden de resistencia mostrado por las tobas zeolitizadas calcinadas que se explicó en el acápite anterior. A pesar de que los mejores valores de resistencia se hayan obtenido para el aglomerante con adición de toba calcinada a 750 °C, la activación a menores temperaturas (350 °C) constituye la mejor variante, desde el punto de vista técnico – económico debido a que la resistencia desarrollada por el aglomerante LZ750 es superior solo en 1 MPa.

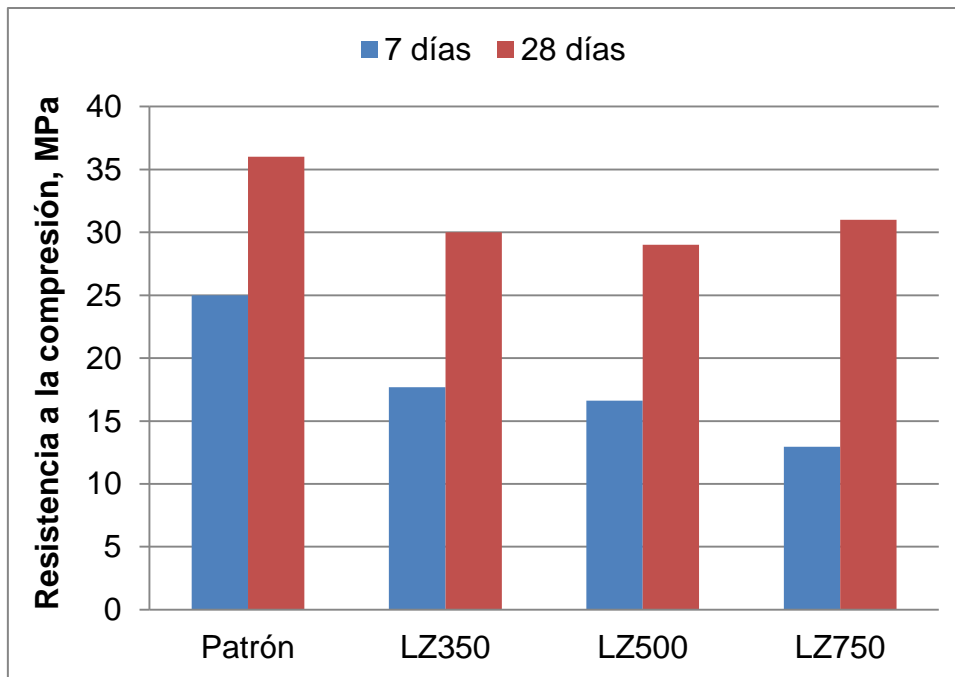


Figura 3.4. Resistencia a la compresión de los morteros

3.5. Potencialidades de utilización como fuente de material puzolánico de las tobas zeolitizadas calcinadas

El actual trabajo establece un paso muy significativo para el perfeccionamiento de nuevos materiales con excelentes posibilidades de ser utilizado como materiales cementicios suplementarios para la producción de aglomerantes de bajo contenido de clínker a nivel local. Se ha podido constatar que dentro del territorio existe posibilidad de explotar recursos minerales con reservas suficientes y con propiedades tecnológicas adecuadas para la producción local de cemento con resistencias similares a la de un aglomerante de clasificación P-25.

Las puzolanas obtenidas a partir de la calcinación de zeolita eleva su reactividad, lo que permitiría diversificar su empleo en la industria de la construcción y a su vez reducen los costos de producción y las emisiones al medio ambiente, este último se considera el factor de mayor impacto de nuestro trabajo.

La adición de estas puzolanas, ahorra combustible, ya que la temperatura del proceso de activación se reduce a menos de la mitad, en comparación con utilizada en la producción de cemento Portland ordinario.

Conclusiones parciales

- La composición química de las tobas zeolitizadas cumple con la exigida para su utilización como puzolana, pues el contenido total de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 es superior al 70 %.
- Las principales fases mineralógicas de las tobas zeolitizadas son la heulandita, clinoptilolita y cuarzo, con presencia de fases arcillosas del grupo de las esmectitas.
- El material tobáceo del yacimiento Caimanes posee actividad puzolánica tanto natural como activado térmicamente.
- Los aglomerantes de base clínker – zeolita calcinada – caliza – yeso formulados muestran un comportamiento similar a la de un cemento P- 25.

CONCLUSIONES

Se evaluaron las tobas zeolitizadas naturales del yacimiento de Caimanes y sus productos de calcinación, en la producción de aglomerantes del tipo bajo carbono a partir de lo cual se concluye que:

- La composición química de la tobas zeolitizadas naturales del yacimiento Caimanes se corresponde con la exigida para su utilización como puzolana, dado que el contenido total de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 es superior al 70 %, que es el valor mínimo exigido en las especificaciones expresadas en la NC-TS 528: 2007.

Las fases minerales identificadas por DRX en la muestra de toba zeolitizada natural son la heulandita, clinoptilolita, feldespatos, cuarzo, hematita, calcita y arcilla del grupo de las esmectitas con potencialidades de ser activadas térmicamente.

- El material tobáceo del yacimiento Caimanes natural y calcinado posee actividad puzolánica. El índice de actividad resistente es superior, en todos los casos, a 75 %, valor mínimo exigido por la norma NC-TS 528: 2007 a los 28 días.
- Los aglomerantes base clínker – toba zeolitizada calcinada – caliza – yeso formulados muestran un comportamiento físico – mecánico similar a la de un cemento de clasificación P-25. El mejor comportamiento lo presenta el aglomerante LZ750, luego el LZ350 y por último el LZ500.

RECOMENDACIONES

- Estudiar con técnicas adecuadas el mecanismo de la reacción puzolánica y la interacción de los constituyentes de los aglomerantes del tipo de bajo carbono en los sistemas estudiados.
- Realizar ensayos en hormigones para definir el rango adecuado de dosificación de material cementicio suplementario.
- Estudiar y proponer la tecnología de explotación de estos materiales puzolánicos para su producción local.

BIBLIOGRAFÍA

1. AGENCY, E.I. International energy outlook 2013. July 25, 2013.
2. ALEXANDER, K.M. Activation of pozzolanic materials with acid treatment, Australian Journal of Applied Science 6 (1955) 224–229. ALEXANDER, K.M. Reactivity of ultra fine powders produced from siliceous rocks, Journal of American Concrete Institute 57 (1960) 557 –569.
3. ALMENARES, R. R.S. 2011: Perspectivas de utilización de tobas vítreas y zeolitizadas de la provincia Holguín como aditivo puzolánico. Carlos Alberto Leyva Rodríguez (Tutor). Tesis de Maestría. Instituto Superior Minero Metalúrgico. 78 p.
4. ALUJAS, D. A. 2010: Obtención de un material puzolánico de alta reactividad a partir de la activación térmica de una fracción arcillosa multicomponente. Rafael Quintana Puchol (Tutor). Tesis Doctoral. Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas. 106 p.
5. ASTM C – 311, 2008: Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for use as a Mineral Admixture in Portland-Cement
6. ASTM C – 618, 2008: Standard Specification for coal fly ash and raw or calcined Natural Pozzolan for use as mineral admixture in Concrete.
7. BOSCH, P. Y SCHIFTER, I.(1997). La zeolita una piedra que hierve. Fondo de Cultura Económica de México. 73 p.
8. BRUSSELS, 1995: Determination of Strength, European Committee for standardization. EN 196-1, Methods of Testing Cement: Part 1.
9. CABRERA, R. 2010: Valoración de las tobas vítreas y zeolitizadas de la provincia Holguín para su utilización como puzolana natural en la construcción. Roger Samuel Almenares Reyes (Tutor). Trabajo de Diploma. Instituto Superior Minero Metalúrgico. 40 p.
10. CHATTERJEE, A.K., Overview of the indian cement industry in the context of the introduction of limestone - clay - portland puzzolana cement. 2014:

Presented in the Low carbon cement project meetings, Lausanne, Switzerland 2
- 4 June 2014.

11. COSTA, U. & MASSAZZA, F.: Influence of thermal treatment on the activity of some natural pozzolans with lime, *Cemento* 74 (3) (1977) 105–122.
12. COSTAFREDA, J.L. & CALVO, B. 2007: Influencia de la zeolita de Cabo de Gata, Almería, en la evolución del fraguado de morteros de cemento. *Industria y Minería*, número especial (371): 20 p
13. COSTAFREDA, J. L.; DÍAZ, J. J. & CALVO, B. 2011: Propiedades físicas, mecánicas y químicas de algunas zeolitas naturales procedentes de México, Cuba y España. IV Convención Cubana de Ciencias de la Tierra, Geociencias' 2011. Memorias [CD - ROM], La Habana, Cuba, 4 – 8 de abril.
14. COSTAFREDA, J.L.; ROSELL, M. y CALVO, B. 2009: Estudio del comportamiento puzolánico de algunas zeolitas de Iberoamérica empleando el método de la conductividad eléctrica. En VII Congreso Ibérico. X Congreso Nacional de Geoquímica. Memorias. Soria, España, 21 - 23 de septiembre.
15. COSTAFREDA, M. J.L. 2008: Geología, Caracterización y aplicaciones de las rocas zeolíticas del complejo volcánico de Cabo de Gata (Almería). Benjamín Calvo Pérez (Tutor). Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid. 447 p.
16. CSI, Cement Industry Energy and CO₂ Performance "Getting the Numbers Right". 2010, World Business Council for Sustainable Development: www.wbcscement.org. p. 42.
17. DAMTOFT, J.S., et al., Sustainable development and climate change initiatives. *Cement and Concrete Research*, 2008. **38**: p. 115-127.
18. DELOYE, F. 1993: Hydraulicité et pouzzolanité. *Bulletin Liaison Lab. Ponts*.
19. DONALD E MACPHEE, S.S, INÉS GARCÍA LODEIRO 2010: Alternative Cementitious binders chemical perspectives. IN ABERDEEN, U. O. (Ed.).
20. ERDOGAN, T.Y. 2002: *Materials of construction*. Middle East Technical University. Press. Ankara.
21. FRAZAO, M. 2007: Concentración de fases zeolíticas de las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes. Alfredo Lázaro Coello Velásquez (Tutor). Tesis Doctoral. Instituto Superior Minero Metalúrgico. 105 p.

22. GARTNER, E., Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements. *Cement and Concrete Research*, 2004. **34**: p. 1489 – 1498.
23. GOTTARDI, G. & GALLI, E. 1985. *Natural Zeolites*. Springer Verlag-Berlin-Heidelberg-New York- Tokyo, 409 p.
24. GUERRA, I. 2013: Evaluación de la mineralogía y composición química en la reactividad puzolánica de arcillas caoliníticas cubanas. Adrian Alujas (tutor). Trabajo de Diploma. Universidad Central Las Villas. 75 p.
25. HABERT, G., CHOUPAY, N., MONTEL, J.M., GUILLAUME, D. y SCADEILLAS, G.: Effects of the secondary minerals of the natural pozzolans on their pozzolanic activity. *Cement and Concrete Research* 38 (2008) p 963–975.
26. JUSTO, A.E. 2012: Evaluación preliminar de materiales cementantes suplementarios como aditivos al cemento para su empleo en apoyo a la construcción de viviendas debajo costo en la Región de Sagua de Tánamo. Roger Samuel Almenares reyes (Tutor). Trabajo de Diploma. Instituto Superior Minero Metalúrgico. 69 p.
27. LIEBIG, E. y ALTHAUS, E. Pozzolanic activity of volcanic tuff and suevite: effects of calcination, *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, No. 4, pp. 567–575, 1998.
28. LIEBIG, E. y ALTHAUS, E. Pozzolanic activity of volcanic tuff and suevite: effects of calcination, *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, No. 4, pp. 567–575, 1998.
29. FRAZAO, M., OROZCO, G., COELLO, A.L. y AGUADO, J.M. Caracterización mineralógica de tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes para su beneficio por molienda diferencial, 2007. *Minería y Geología* / v.23 n.4.
30. MALHOTRA, V.M. 1987: *Supplementary Cementing Materials*, CANMET Special Publication SP 86-8E, Energy, Mines and Resources. Ottawa, Canadá, p. 25.
31. MARTIRENA, F., SCRIVENER, K., FERNÁNDEZ, R., ANTONI, M., DÍAZ, A.A., LARA, R.C., OCA, J.M.D.M.D., ANDRÉS, L.M.V., MACHADO, Y.O., ROSSEN, J., ALVAREZ, B.F.M., BERRIEL, S.S., PÉREZ, R.B., BAYON, J.J. & RODRÍGUEZ, A.A.S. 2013. Activación de arcillas de bajo grado para la producción y uso de puzolanas como sustitutos de clínker en sistemas

- cementicios ternarios clínker-metakaolín-carbonato. In: VILLAS, U.C.D.L. (ed.). Santa Clara, Cuba.
32. MARTIRENA, J. Una alternativa ambientalmente compatible para disminuir el consumo de aglomerantes de clínker de cemento Portland: el aglomerante cal - puzolana como adición mineral activa. 2009: p. 65.
33. MARTIRENA, J.F., Una alternativa ambientalmente compatible para disminuir el consumo de aglomerante de clínker de cemento Portland: el aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa. Tesis en opción del grado de Doctor en Ciencias, in Departamento de Ingeniería Civil, Facultad de Construcciones. 2003, Universidad Central de Las Villas: Santa Clara.
34. MÜLLER, N. and J. HARNISCH, A blueprint for a climate friendly cement industry. 2008, WWF. Lafarge Conservation Partnership: www.panda.org/climatesavers.
35. NC TS 527 - 2007: Cemento hidráulico. Método de ensayo. Evaluación de las puzolanas.
36. NC TS 528 – 2007: Cemento hidráulico. Puzolanas
37. NC-95 del 2011: Cemento Portland. Especificaciones.
38. PAPADAKIS, V.G. AND S. TSIMAS, Supplementary cementing materials in concrete Part I: efficiency Cement and Concrete Research, 2002(32): p. 1525 – 1532.
39. PERRAKI, TH.; KAKALI, G. y KONTOLEON, F. The effect of natural zeolites on the early hydration of portland cement, Microporous and Mesoporous Materials 61 (2003)205 –212.
40. POON, C.S.; LAM, L.; KOU, S.C. y LIN, Z.S. A study on the hydration rate of natural zeolite blended cement pastes, Construction and Building Materials 13 (1999) 427–432.
41. QUINTANA, C.E. 2005: Relación entre las propiedades geotécnicas y los componentes puzolánicos de los sedimentos pampeanos. Emilio R. Redolfi (Tutor). Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Córdoba. 308 p.
42. RAMACHANDRAN, V.S. 1995: Concrete Admixtures Handbook. Second Edition, Noyes. 670 p.

43. ROSELL, M. 2006: Zeolitas naturales cubanas. Reactividad puzolánica. Uso en adiciones para hormigones. Centro Técnico para el desarrollo de Materiales de Construcción. 123 p.
44. ROSELL, M. 2007: Influencia del tamaño de partícula de zeolita en su actividad puzolánica. II Convención Cubana de Ciencias de la Tierra, GEOCIENCIAS'2007. Memorias [CD - ROM], La Habana, Cuba, marzo 2007.
45. ROSELL, M.L. 2011. Zeolitas naturales cubanas. Reactividad puzolánica. Uso en adiciones para hormigones. Regino Gayoso (Tutor). Tesis Doctoral. Centro Técnico para el desarrollo de Materiales de Construcción. 123 p.
46. ROSELL, M. y Gayoso, R. 2001: Utilización de la zeolita como material de construcción. Experiencia cubana. I Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción. Red CYTED XIII-C. 10 p.
47. SCHNEIDER, M.R., M. TSCHUDIN, H. BOLIO 2011: Sustainable cement production present and future. Cement & Concrete Research, 41.
48. SHI, C. y DAY, R.L. Comparison of different methods for enhancing reactivity of pozzolans, Cement and Concrete Research 31 (2001) 813 – 818.
49. SNELLINGS, R.; MERTENS, G.; CIZER, Ö.; ELSEN, J. Early age hydration and pozzolanic reaction in natural zeolite blended cements: Reaction kinetics and products by in situ synchrotron X-ray powder diffraction. Cement and Concrete Research 40 (2010) 1704 – 1713.
50. SOLÍS, M.S. 2011. Valoración de las tobas vítreas y zeolitizadas de Guaramanao y San Andrés para su utilización como puzolana natural en la construcción. Roger Samuel Almenares (Tutor). Trabajo de Diploma. Instituto Superior Minero Metalúrgico. 38 p.
51. TAYLOR, M., TAM, C. and GIELEN, D. Energy Efficiency and CO₂ Emissions from the Global Cement Industry in Energy Efficiency and CO₂ Emission Reduction Potentials and Policies in the Cement Industry. 4-5 September 2006, Energy Technology Policy Division International Energy Agency: IEA, Paris. p. 77
52. TREZZA, M.A; FERNÁNDEZ, L.I Y SCIAN, A.N. 2007: Molienda conjunta de toba calcinada con clínker de cemento Portland, estudio de su acción puzolánica, Olavarría, Argentina, 4 – 7 Septiembre.

53. TURANLI, L., B. UZAL, and F. BEKTAS, Effect of material characteristics on the properties of blended cements containing high volumes of natural pozzolans. *Cement and Concrete Research*, 2004. **34**(12): p. 2277 – 2282.
54. TÜRKMENOĞLU, A.G. y TANKUT, A. Use tuffs from central Turkey as admixture in pozzolanic cements. Assessment of their petrographical properties, *Cement and Concrete Research* 32 (2002) 629–637.
55. VANDERLEY, J., On the sustainability of the Concrete. *UNEP Journal Industry and Environment*, 2002: p. 7.
56. VANDERWERF, P. 2012: Cement for severe environments new cement chemistry creates concrete that with stands chemical attack and high temperatures.