Ministerio de Educación Superior
Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa
"Dr. Antonio Núñez Jiménez"
Facultad Metalurgia y Electromecánica
Departamento de Metalurgia

TESIS EN OPCIÓN AL TÍTULO DE INGENIERO EN METALURGIA Y MATERIALES

ACTIVACIÓN TÉRMICA DE TOBAS ZEOLITIZADAS DELYACIMIENTO CAIMANES PARA SU UTILIZACIÓN COMO MATERIAL PUZOLÁNICO

DANILO HERNÁNDEZ SEGURA

MOA, 2013

Ministerio de Educación Superior
Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa
"Dr. Antonio Núñez Jiménez"
Facultad Metalurgia y Electromecánica
Departamento de Metalurgia

TESIS EN OPCIÓN AL TÍTULO DE INGENIERO EN METALURGIA Y MATERIALES

ACTIVACIÓN TÉRMICA DE TOBAS ZEOLITIZADAS DEL YACIMIENTO CAIMANES PARA SU UTILIZACIÓN COMO MATERIAL PUZOLÁNICO

Autor: Danilo Hernández Segura Firma _____

Tutores: Prof. Asist. Ms.C. Roger Samuel Almenares Reyes Firma _____

Prof. Aux. Dr. C. Carlos Alberto Leyva Rodríguez Firma _____

Prof. Adiest. Ing. Yosbel Guerra GonzálezFirma _____

MOA, 2013

PENSAMIENTO

"Todos poseemos más poderes de los que hemos soñado tener. Podemos hacer cosas que nunca imaginamos llegar a realizar. No existen limitaciones excepto las que tenemos en nuestras mentes que nos impiden hacerla. No piense que usted no puede. Piense que sí puede"

Darwin Kingsley

Dedicatoria

Dedico este trabajo a todos mis amigos y compañeros de aula que de cierta forma meayudaron a hacer realidad este sueño.

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

…..A mi esposa (Maylen), por su amor y apoyo en todo momento.

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

…..A mis abuelos queridos, Miguel, José Rafael, Onelia y María, por su apoyo y entera confianza en que yo si podía realizar misueño.

….A mis tíos y tías, que siempre me apoyaron en los momentos difíciles.

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

A todos muchas gracias

Agradecimientos

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

A mi familia por haberme dado la fuerza y la confianza suficiente para formarme comoprofesional, principalmente a mis padres, mi esposa, mi hermana y mis abuelos.

A mis tutores Roger Samuel, Carlos Alberto y Yosbel Guerra, por su ayuda incondicional, dedicación y por todo lo que hicieron por mí.

A mis amistades Anibal, Yasmany, Reinier, Marnolqui, Lisandra, Sinh.

A todos mis profesores por haberme ayudado a formarme como un profesional en eltranscurso de los cinco años.

A todas las personas que de una forma u otra contribuyeron a la realización de este trabajo.

RESUMEN

Se determinaron en el presente trabajo las propiedades puzolánicas de las tobas zeolítizadas del yacimiento Caimanes, para evaluar las perspectivas de su utilización como puzolanas activadas térmicamente, según los parámetros de calidad normalizados, al sustituir 30 % del cemento Pórtland por tobas.Se partióde la caracterización de la materia prima, basada en la experiencia de investigaciones precedentes, y la calcinación a 450, 600 y 750 ºC, lo que permitió a partir de los ensayos de resistencia a la compresión, la determinacióndel índice de actividad resistente.Comoresultado se obtuvo que las tobas zeolítizadas del yacimiento Caimanes activadas térmicamente poseen perspectivas para su utilización como aditivo puzolánico, al ser utilizado en sustitución de un 30 % de cemento con índices de actividad puzolánica en una edad de 7 a 28 días, es de 134 a 137 % para la temperatura de activación de 450 ºC, de 111 a 132 % para 600 ºC y de 78 a 115 % para 750 ºC.

ABSTRACT

They were determined work presently the estates pozzolanicof the tufaszeolitic of the location Caymen, to evaluate the perspectives of their use like activated pozzolansthermally, according to the standard parameters of quality, when substituting 30% of the cement Portland for tufas. He left of the characterization of the raw materials, based on the experience of precedent investigations, and the calcination to 450, 600 and 750 ºC, what allowed starting from the resistance rehearsals to the compression, the determination of the index of resistant activity. As a result it was obtained that the tufaszeoliticof the location Caymen activated thermally possess perspectives for their use like preservative pozzolanic, when being used in substitution of 30 cement% with indexes of activity pozzolanicin an age from 7 to 28 days, it is from 134 to 137% for the temperature of activation of 450 ºC, of 111 to 132% for 600 ºC and of 78 to 115% for 750ºC.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN 1

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL 4

1.1. Generalidades de las zeolitas naturales 4

1.2. Aplicaciones de las zeolitas naturales 5

1.3. Investigaciones relacionadas con la aplicación de la zeolita como material puzolánico 7

1.4. Efectos de la adición de zeolita al cemento y hormigón 11

1.5. Puzolanas y reacción puzolánicas 13

1.6. Métodos para determinar la actividad puzolánica 15

1.7. Activación térmica de las tobas zeolitizadas para su utilización como puzolana 18

Conclusiones parciales 19

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS 20

2.1. Características generales de la materia prima 20

2.2. Toma y preparación de la muestra 21

2.3. Preparación de morteros 24

2.4. Diseño experimental 27

2.5. Determinación de actividad puzolánica 28

Conclusiones parciales 32

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS Y DISCUCIÓN DE LOS RESULTADOS 33

3.1. Resistencias mecánicas 33

3.1.1. Resistencia a la flexotracción 34

3.1.2. Resistencia a la compresión 35

3.2. Resultados del índice de actividad puzolánica 37
3.3. Valoración socioeconómica y ambiental 39
Conclusiones Parciales 41
CONCLUSIONES GENERALES 42
RECOMENDACIONES 43
BIBLIOGRAFÍA 44

INTRODUCCIÓN

En Cuba existen amplias reservas de Zeolitas Naturales. Actualmente se encuentran instaladas cuatro plantas para el procesamiento del mineral. Este material se emplea en cantidades importantes para el uso en la agricultura, la industria, la medicina, la construcción, usos decorativos y ornamentales y otros que se encuentran en desarrollo. Uno de los usos de mayor perspectiva en la actualidad se encuentra en la construcción;su empleo comomaterial áridoy aditivo para la producción de diferentes tipos de cemento, son los más conocidos en esta rama.

En este sentido han sido objeto de estudio en diferentes trabajos, Day y Shi (1994),Mehta y Malhotra (1996),Calvo et al.(2005), Rabilero (2005), Blanco et al. (2006),Howlandet al. (2006), Martínez et al. (2006), Rosell(2007), Costafreda et al. (2007), Snellings et al. (2010), Ikotuny Ekolu(2010), tanto a nivel mundial como en Cuba, los cualeshan demostrado las perspectivasde utilización como áridos y materiales puzolánicos.

La zeolita es un material que se puede emplear en la sustitución de cemento, tanto de forma natural como de forma activada.Sin embargo, las experiencias existentes han estado encaminadas al uso del material en estado natural, pues la activación de materiales puzolánicos ha estado concentrado en la activación de materiales arcillosos, como los demuestran los trabajos, Alujas (2010), Castillo et al. (2010).

Muchos autoresPoon et al. (1999), Türkmenoğlu y Tankut (2002), Perraki et al. (2003), defienden el empleo de las tobas zeolitizadas en su forma natural, no

obstanteCosta y Massazza (1977), Liebig y Althaus (1998),Habert et al. (2008), han demostrado las perspectiva de su utilización a partir de la activación térmica, mientras la puzolana contenga minerales que puedan ser activados por calcinación.

En Cuba, los recursos pronósticos de tobas zeolitizadas, alcanzan el orden de los 430 millones de toneladas métricas(Batista et al., 2011), diseminados por todo el país. Según los datos de la Oficina Nacional de Recursos Minerales ONRM, en el período 2007 – 2008, se reportan más de 22 yacimientos, de los cuales alrededor de 8están siendo explotados para diferentes aplicaciones.El yacimiento Caimanes, situado en la región de Moa, es el tercer depósito en cantidad de reservas con 36 millones de toneladas, sin embargo aún no se aprovecha todas sus potencialidades para su aplicación. Estudios recientes han confirmado su posibilidad de empleo como aditivo puzolánico en su forma natural(Almenares,2011), aunque no con una alta reactividad, lo cual limita su utilización para determinada aplicación en la construcción.

Teniendo como premisa, las características del Yacimiento Caimanes, y los aspectos relacionados con su reactividad antes mencionados, su activación térmica pudiera influir en el grado de reactividad o puzolanidad de las mismas, con el consiguiente incremento de sus potencialidades en la producción de morteros y hormigones, y otras aplicaciones de los cementos puzolánicos. Estosargumentos deben valorarse con mayor profundidad con el propósito de obtenerun material puzolánico más activo, lo constituye la **situación problémica** de la presente investigación.

Basado en esta situación **el problema de la investigación** que se formula es:Insuficiente conocimiento sobre la actividad puzolánica de las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes a partir de su activación térmica.

Como**objeto de estudio**se define: La activación térmica de las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes.

Constituye el **Objetivo General**de la investigación: Determinar la actividad puzolánica de las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes activadas térmicamente.

Objetivos específicos

1. Activar térmicamente las tobas zeolitizadas del yacimiento de Caimanes.
2. Determinar el índice de actividad resistente en pruebas de morteros del sistema cemento – puzolana.

De acuerdo alos objetivos propuestos se plantean las siguientes**tareas de la investigación:**

1. Recopilación y análisis de los trabajos relacionados con los materiales de construcción y puzolánicos, así como la exploración de la problemática mundial, nacional y local de los materiales de construcción.
2. Preparación de las muestras; apoyado en la trituración, homogenización, molienda y cribado de las mismas.
3. Dosificación de las tobas zeolitizadas en el cemento mezclado para la elaboración de morteros.
4. Determinación del índice de actividad resistente a través de los ensayos de resistencias mecánicas de los morteros de tobas zeolitizadas a los 7 y 28 días.
5. Valoración de los resultados.

Se enuncia como **hipótesis**:Si se activan térmicamente las tobas zeolitizadas del yacimiento de Caimanes es posible obtener un material puzolánico con reactividad superior al natural, lo que permitirá mostrar las posibilidades de empleo en la industria de la construcción.

El cual enmarcaen el siguiente **campo de acción**: Actividad puzolánicas de las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes activadas térmicamente.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL

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

1.1. Generalidades de las zeolitas naturales

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).

Entre las características generales de las zeolitas están las siguientes:

- Diámetro de poro: 2 a 12 angstroms.
- Diámetro de cavidades: 6 a 12 angstroms.
- Superficie interna: varios cientos de m^2/g.
- Capacidad de intercambio catiónico: 0 a 650 meq/100g.
- Capacidad de adsorción: <0,35 cm^3/g.
- Estabilidad térmica: desde 200º hasta más de 1 000ºC.

El intercambio de iones en las zeolitas depende de varios factores, entre los cuales se pueden destacar (Sherry, H. S. 2003):

- La naturaleza de las especies catiónicas, principalmente de su carga.
- La temperatura.
- La concentración de las especies catiónicas en solución.
- El tamaño del ión y su carga.
- Las especies aniónicas asociadas al catión en solución.
- El solvente (la mayor parte de los intercambios se efectúan en solución acuosa, aunque también algo se hace con solventes orgánicos).
- Las características estructurales de la zeolita en particular.

Las características de los poros de la zeolita son muy importantes a la hora de definir su importancia, y la regularidad de su estructura es utilizada para tamizar moléculas, atrapar compuestos y absorber gases (Pavelić, K. y Hadžija, M., 2003). Con el intercambio iónico es posible alterar el tamaño de los canales por los que circulan las moléculas, y fijar metales con propiedades químicas peculiares en algunas de esas posiciones.

Muchos autores (Pérez, D. et al. 1997) están de acuerdo en la existencia de cuatro ambientes o tipos genéticos de yacimientos zeolíticos; estos son: diagenéticos, metamórficos, hidrotermales y magmáticos, cada uno de ellos con varios subgrupos que los caracterizan.

Rabilero (2005), Caputo et al (2008), plantean que debido a sus características este material posee actividad puzolánica.

1.2. Aplicaciones de las zeolitas naturales

La zeolita, propiamente dicha, así como con materiales mesoporosos con incidencia práctica en la ciencia y en la tecnología, tiene diferentes tipos de aplicacionesen el mundo, fundamentalmente en lo concerniente a la perspectiva de futuro en la síntesis de estos materiales, como son los siguientes:

1. Cargas en la industria del papel para la mejora de la calidad de impresión, relleno de poros y fibras, aporte de brillo, opacidad, retención y blancura (Castellanos, J. y Soca, M. 2002).
2. Áridos ligeros en construcción (Rosell, M. 2007; Fuentes, E. y Martínez, M. 2007; Costafreda, J.L. y Calvo, B. 2007).
3. Intercambiadores iónicos en purificación de aguas (Morante, F. 2004).
4. Descontaminantes de residuos sólidos, líquidos y gaseosos (Febles, J. et al. 2007).
5. Catalizadores y soportes de catalizadores mediante: craqueo catalítico, hidrocraqueo, hidroisomerización, transformación del metanol en gasolina, alquilación, isomerización de aromáticos C8, polimerización, síntesis orgánica y química inorgánica (Bosch, P. y Schifter, I. 1997).
6. Aportes de fertilizantes y acondicionadores de suelos en sistemas de zeopónicos (Febles, J. et al. 2007).
7. Adsorbentes resistentes a los ácidos en secado de gases (Velázquez, M. et al. 2007).
8. Trampas para elementos radioactivos en efluentes líquidos de instalaciones nucleares y como materiales de relleno y cubierta de residuos radioactivos en sus almacenamientos. Como retenedor-distribuidor del óxido nítrico (NO) en el organismo humano para la estabilización de la tensión arterial, tratamiento de la trombosis (coagulación en lo vasos sanguíneos); como agente antibiótico, así como para el control de enfermedades renales (Benvindo da Luz, A. 1995).
9. Como intercambiadores iónicos mediante: ablandamiento de aguas industriales y domésticas (remoción de Ca^{2+} y Mg^{2+}); eliminación de iones de NH^{4+} en aguas servidas; soporte de fertilizantes y drogas medicinales; y en el almacenamiento de desechos radiactivos (Giannetto, G. et al. 2000).

10. En la fabricación de vidrios sódico-cálcicos (Jordán, R. et al. 2007).
11. En la fabricación de cosméticos y en la industria de los fármacos para la elaboración de productos donde actúan como sustancias portadoras-liberadoras de principios activos (Febles, J. et al. 2007).
12. Como adictivo puzolánico, Rabilero (1988), Rosell y Galloso (2001).

1.3. Investigaciones relacionadas con la aplicación de la zeolita como material puzolánico

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

A partir de la década de los años 70 del siglo XX, en Cuba se han efectuado numerosas investigaciones que han elevado el conocimiento geológico del territorio nacional, así como investigaciones a nivel de laboratorio; semi-industriales e industriales que han validado las tobas zeolitizadas como puzolanas naturales, aptas para producir aglomerantes como el cemento romano y adiciones o mezclas al cemento Pórtland, las cuales han dejado el camino abierto a nuevas investigaciones.Batista, 2007.

Las zeolitas han tenido un gran desempeño en diversasesferas, es un valioso recurso para la rama de la construcción. Se ha empleado como adición mineral puzolánico en las mezclas con cal en las construcciones antiguas. Estas se utilizan en la construcción como aditivo puzolánicos del cemento (Sersale, 1985)y hormigones, en la construcción de carreteras, acueductos y edificios, porque el contenido de silicio les permite reaccionar con la cal libre producida durante el fraguado (Gonzáles, 1976).

Rabilero (1988) ha profundizado más en el comportamiento cinético de la reacción de los cementos con adición de zeolitas naturales cubanas. Al respecto ha llegado a la conclusión de que la portlandita originada por la hidratación del silicato tricálcico (C_3S) reacciona con la zeolita, para dar lugar a una fase tobermorítica

secundaria. A partir de los trabajos desarrollados por este investigador, se instauró en Cuba un nuevo tipo de cemento de bajo costo, el cemento romano, que sustituyó parcialmente al cemento Pórtland tradicional, y con el cual se construyeron casas y edificaciones.

Rosell y Galloso (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.

Costafreday Calvo (2007), plantean que la mezcla de cemento Pórtland con agua produce reacciones de hidratación muy activas, dando lugar a la formación de productos estables, tales como portlandita y tobermorita, a partir de la hidratación de fases minerales anhidras que están en su composición primaria. La presencia de zeolita en morteros de cemento, produce ciertas influenciasen el comportamiento de esta reacción, que favorecen la formación de productos igualmente estables y duraderos. Los morteros preparados con adición de zeolita natural, exhiben valores bajos de resistencias iniciales a edades tempranas (2 y 7 días); sin embargo, el cemento de referencia sin adiciones, para este intervalo de tiempo, adquiere resistencias cuyos valores duplican los de los morteros con adición de puzolana, lo que demuestra que la presencia de zeolita natural produce

una evidente ralentización de los mecanismos que rigen la reacción de hidratación, lo que posterga la ganancia de resistencias mecánicas. A los 28 días, las resistencias de los morteros con agregado de zeolita adquieren un incremento significativo que se manifiesta en sentido ascendente incluso a los 90 días de edad, cuando en ocasiones supera las resistencias del cemento de referencia. El efecto de ralentización provocado por la zeolita natural puede considerarse como un proceso positivo que permite la coagulación y cristalización del gel cementicio CSH en condiciones físico-químicas óptimas. La zeolita es capaz de controlar, en la interfase cemento-puzolana natural, diversas variables, tales como el pH, la humedad y la velocidad de reacción, y su carácter como intercambiador iónico ejerce profundas influencias en el equilibrio interno de la pasta.

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.

Costafreda et al. (2011), determinan 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

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.

Costafreda(2011), establece la relación que existe entre el diámetro de las partículas de muestras compuestas esencialmente por zeolitas y esmectitas y su comportamiento puzolánico. El estudio de tres muestras, tras su trituración en tres fracciones distintas (0,080 mm, 0,063 mm y 0,045 mm), demuestra que la superficie específica y la puzolanidad aumentan en la medida en que disminuye el diámetro de las partículas.

Por tal razón para la utilización de los materiales señalados anteriormente se hace necesaria la realización de pruebas que validen su utilización en los diferentes campos de aplicación.

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.

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

cenizas volantes y la 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. Se han realizado investigaciones a diferentes escalas del uso de adiciones de zeolita en tecnologías de prefabricado, premezclado y pretensado que han demostrado las mejoras en las prestaciones.

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.

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.

1.4. 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 naturalesha 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 usode 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 conducira 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 Pórtland del 15 al 40 %, disminuyendo los costos de producción porque esta adición es mucho más barata que el clinker 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.

1.5. Puzolanas y reacción puzolánicas

Para una mayor comprensión de los acápites anteriores es necesario dedicar el presente acápite al estudio de las puzolanas y sus reacciones.

En ACI 116Rse define como puzolana:"...materialsílico o sílico-aluminoso, que en sí mismo poseen poco o ningún valor cementicio; pero finamente molidos y en presencia de agua, reaccionan químicamente con el hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$) a temperatura ambiente para formar compuestos que tienen propiedades cementicias."

Las puzolanas se clasifican en dos grandes grupos: naturales y artificiales, aunque existe un grupo intermedio constituido por puzolanas naturales que deben seractivadas, con el objeto de aumentar su reactividad(Almenares, 2011).

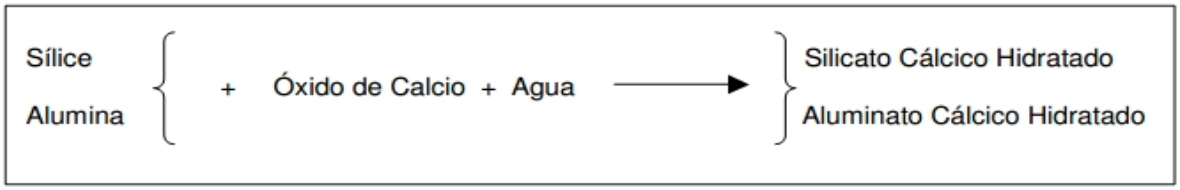
De esta forma las puzolanas naturales se definen como: "...un material natural crudo o calcinado que tiene propiedades puzolánicas (por ejemplo, cenizas volcánicas o pumicitas, rocas opalinasy pizarras, tobas, y algunas tierras diatomeas)."

La norma de la Sociedad Americana de Ensayos de Materiales (ASTM) C - 618y la SociedadCanadiense de Normas (CSA) A23.5abarcan las cenizas volantes delaindustria del carbón y las puzolanas naturales para el uso como adición mineral en concreto. Las puzolanas naturales en su estado crudo o calcinado se señalan como puzolanas de la clase N y se describen en las especificaciones como:

“Las puzolanas naturales crudas o calcinadas que se conforman con los requisitos aplicables para la clase N, son algunas tierrasdiatomaceas; rocas y pizarras opalinas; tobas y cenizas volcánicas o pumicitas, las cuales pueden ser procesadas o no por calcinación; y algunos requieren de la calcinación para obtener propiedades satisfactorias, tales como arcillas y pizarras."

Reacción puzolánica

Esta reacción 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, generándose aluminosilicatos dicálcicos y tricálcicossimilares a los obtenidos en el fraguado del cemento portland. Es decir que es un proceso natural de formación de cemento. Esta reacción es irreversible y puede escribirse esquemáticamente de lasiguiente forma.



Quintana (2005), se refiere a la investigación de Minnick en 1967, el cual presenta una lista de las reacciones que normalmente ocurren entre la cal y puzolanas industriales como las cenizas volantes:

Hidratación del Óxido de Calcio:

$$\mathrm{CaO} + \mathrm{H}_2O = Ca(OH)_2 \qquad (1.1)$$

Hidratación y Carbonatación conjunta del Óxido de Calcio

$$\mathrm{CaO} + \mathrm{H_2}O; CO_2 = CaCO_3 + H_2O \quad (1.2)$$

Carbonatación del Hidróxido de Calcio:

$$\mathrm{Ca(OH)_2} + CO_2 = CaCO_3 + H_2O \quad (1.3)$$

Combinación del Hidróxido de Calcio con Sílice y agua:

$$\mathrm{Ca(OH)_2} + \mathrm{SiO_2} + H_2O = xCaO.ySiO_2.zH_2O \quad (1.4)$$

Combinación del Hidróxido de Calcio con Alúmina y agua:

$$\mathrm{Ca(OH)_2} + \mathrm{Al_2O_3} + H_2O = xCaO.yAl_2O_3.zH_2O \quad (1.5)$$

Combinación del Hidróxido de Calcio con Alúmina, Sílice y agua:

$$\mathrm{Ca(OH)_2} + \mathrm{Al_2O_3} + \mathrm{SiO_2} + H_2O = xCaO.yAl_2O_3.zSiO_2.wH_2O \quad (1.6)$$

El catión Ca^{2+} puede ser reemplazado en las fórmulas por el catión Mg^{2+} o por combinaciones de ambos.

1.6. Métodos para determinar la actividad puzolánica

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.

Ensayos que ponen en evidencia la reacción puzolánica

La primera categoría de ensayos se basa fundamentalmente en determinaciones que permitan identificar dentro del sedimento, la presencia de material que manifieste potencialmente aptitud para reaccionar con la cal. Este material debe satisfacer tres condiciones (Largent R., 1978):

- Ser ácido, es decir contener una fuerte proporción de sílice y alúmina.
- Contener una proporción importante de fase vítrea o débilmente cristalizada.
- Presentar una gran superficie específica.

A continuación se dan a conocer los métodos para determinar la actividad puzolánica. Fuente: Quintana, 2005.

Métodos para comprobar la primera condición, basados en la dosis de componentes activos solubilizados por ataques ácidos y básicos:

- Método Voinovich.
- Método Florentin.
- Método Poliet y Chausson.
- Método Pichon.

Métodos para comprobar la primera condición, basados en la dosis de la cal fijada por la fracción puzolánica:

- Método Fratini.
- Método Chapelle.
- Método Guillaume.
- Método Luxan.

- Método Raask y Bhaskar.
- Método Tashiro.
- Método Mc Carter y Tran.
- Método Payá.

Métodos para comprobar la segunda condición, mediante la determinación de las fases vítreas o débilmente cristalizadas:

- Difracción de rayos X
- Microscopía Óptica
- Microscopía de Barrido Electrónico

Métodos para comprobar la tercera condición, mediante la medición de la superficie específica.

- Método de Blaine.
- Norma ASTM C-204-61 (Fineness of portland cement by air permeability apparatus).

Ensayos que ponen en evidencia las propiedades aglomerantes.

- Norma Iram 1654 - 1968. Puzolanas. Método de ensayo generales.
- Índice de Actividad Puzolánica con cemento portland y con cal (Ensayos de resistencia a la compresión simple y triaxial.
- Coeficiente K de Feret.

El criterio de muchos investigadores y además se demuestra en la práctica, es que aunque se haga la caracterización química, porrayos X para determinar la fase amorfa que es la reactiva o determinarla reacción con $Ca(OH)_2$ por variación de la conductimetría o valorandoquímicamente la solución, la última palabra la tiene la resistencia mecánicaque a la larga es el efecto que se busca, y esta se busca primeramente en morteros para saber quesi hay incrementos de resistencias como

plantean las normas y luego enhormigones para determinar la cantidad a utilizar sindejar de tener en cuenta la durabilidad. Por lo tanto, de acuerdo a las características de la presente investigación, el ensayo más adecuado y sencillo de acuerdo a las condiciones existentes es la determinación del Índice de Actividad Puzolánica con cemento portland a partir de los ensayos de resistencia a la compresión.

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 yKakali (2003), Osbaeck y Makovicky (1995), han estudiado la actividad puzolánica de minerales zeolíticos, sin embargo lo han hecho con minerales segundarios o acompañante 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 desestabilizaciónde estos minerales a diferentes temperaturas.Y finalmenteestos autores han comprobadose comprobó el efecto dela actividad puzolánicaa partir de la evaluación de su resistencia en morteros normalizados(Brussels, 1995).

Diferentes estudios concluyen que la presencia de zeolitainfluye positivamente en la actividad puzolánica de las tobasen su estado naturales Türkmenoğluy Tankut(2002), Perraki yKakali (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 zeolícos, 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 larecristalización de la zeolita en una fase inerte reduce la resistenciadel 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.

Conclusiones parciales

Revisando la conceptualización antes mencionadase observó lo siguiente:

- La adición de puzolana al cemento Pórtland le confiere propiedades de gran importancia práctica, como son: aumento de su estabilidad química y durabilidad, disminuye el calor de hidratación y la densidad, aumenta su porosidad y disminuye la permeabilidad.
- Las tobas zeolitizadas representan un área de oportunidad de gran importancia para nuestro paíscomo materiales puzolánicos, tanto en su forma natural como activada.
- La evaluación de las resistencias mecánicas de los materiales puzolánicos aporta valiosos datos directamente relacionados con el desempeño del material en la práctica, lo cual permite ser utilizados como una vía para determinar el comportamiento puzolánico.

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para evaluar la actividad puzolánicade las tobas zeolitizadas activadas térmicamente se realizaron los ensayos físico - mecánicos correspondientes. Se describen en los siguientes acápites las técnicas y ensayos empelados en la realización de la investigación.

2.1. Características generales de la materia prima

El yacimiento de tobas zeolitizadas de Caimanes se encuentra ubicado cerca del poblado Farallonesy 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 cálcicas y ligeramente potásicas con contenidos que varían de 80 a85% 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).

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

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

Compuesto	Contenido, %
	Tobas Caimanes
SiO_2	68,95
Al_2O_3	13,57
MnO	0,07
MgO	2,54
Na_2O	1,83
CaO	6,12
TiO_2	0,49
P_2O_5	0,09
K_2O	2,12
Fe_2O_3	4,03
SO_3	0,11
PPI	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, diópsido, hematina, hyperstena, ilmenita, ortoclasa, cuarzo, esfena, X-magnesio

2.2. Toma y preparación de la muestra

Para la realización de la investigación las muestras fueron tomadas en el yacimiento Caimanes (Farallones). Para determinar la cantidad de material utilizado se tuvo en cuenta la norma cubana correspondiente (NC 178 2002).

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. El método en cuestión es sencillo y confiable.

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 2.1 y 2.2); 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 3,15mm, fue sometido a un proceso de molienda en un molino de bolas (figura 2.3) de 19,5 cm de diámetro interior y 24 cm de longitud para la obtención de las clases -0,09 mm; esta última fracción se apartó una cantidad determinada para la fabricación de los morteros con tobas naturales, el resto del materialluego se activó térmicamente en un horno eléctrico J.P Selecta 2000 367 de fabricación española (figura 2.4), con temperatura fijadas de 450, 600 y 750 C^0 y un tiempo de calcinación de 60 minutos para cada una de estas temperaturas, una vez obtenido el material calcinado se utilizó para la elaboración de los morteros a los cuales se les realizó ensayos para la determinación de la resistencia mecánica.

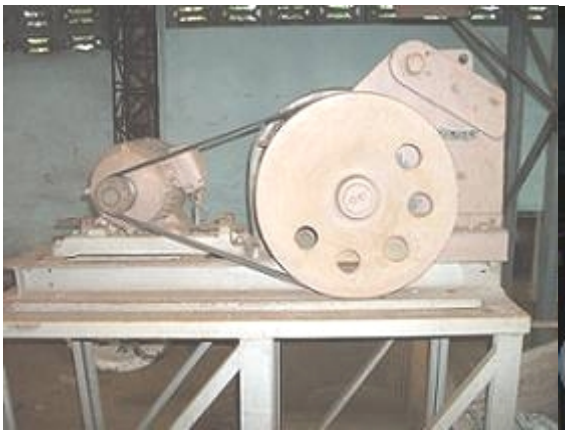


Figura 2.1. Trituradora de mandíbulas TQ (320x165)

Figura 2.2 Trituradora de mandíbulas TQ (150x75)

Figura 2.3. Molino de bola Figura 2.4. Horno eléctrico J.P Selecta 2000 367

Las arenas empleadas para la elaboración de los morteros con material deCaimanes fuetomada de una pila depositada en el patio de la cocina comedor del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, procedente de “El Molino Cayo Guam”. El muestreo de la arena se realizó por puntos, para garantizar un muestreo sin desviaciones,la muestra se compuso de tres partes, una tomada en la parte superior, otra en la parte media y la tercera en la parte inferior de la pila principal. Para facilitar el muestreo se empleó una tabla empujada horizontalmente dentro de la pila, justamente bajo el punto de muestreo para evitar la posterior segregación. Se separó la capa exterior de la pila y se tomó la muestra de material existente bajo ella con la ayuda de lapala. La masa total de la muestra de arena fue de 50 kg. Todo el material fue trasladado al laboratorio de beneficio del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa para ser homogeneizada y normalizada.

Para garantizar la calidad de la arenase colocó en la estufaDHG 9146A con rango de temperatura de 0 – 400 ºC(figura 2.5), a una temperatura de 120 ºCpor un tiempo de 12 horas para eliminar su humedad. Luego, para obtener una arena con características granulométricas de arena natural para morteros según ASTM C 897– 00, se procedió, con ayuda de los tamices la separaciónsegún las clases de tamaño -2,36 +1,18; -1,18 + 0,6; -0,6 + 0,3; -0,3 + 0,15 y -0,15 + 0,075 mm, para

garantizar la cantidad de arena adecuada por cada clase de tamaño en los límites permisibles, como se muestra en la tabla 2.3, con lo cual se obtiene una arena normalizada.

Tabla 2.3. Especificaciones de la arena natural para morteros según norma ASTMC897 – 00

Diámetro del tamiz, mm	Límite inferior según retenido, %	Límite superior según retenido, %
2,36	0	10
1,18	10	40
0,6	30	65
0,3	70	90
0,15	95	100
0,075	97	100

Figura 2.5.Estufa DHG 9146A con rango de temperatura de 0 – 400 ºC.

2.3. Preparación de morteros

Se elaboraron18 probetas (morteros) con el material tobáceo del yacimiento de Caimanes. Se confeccionaron además, 6 probetas sin adición de tobas (patrones o de referencia).

Para la elaboración de los morteros 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 2.4. Luego se realizó la adición del cemento en las cantidades previamente calculadas, según la sustitución de un 30 % de material tobáceo y con el 100 % para la elaboración de los morteros de referencia, yse 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. 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 2.6, para ser compactados. Luego fueron situados en un local donde se garantizaba buena conservación de los mismos, y pasadas 20 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 28días.

Como se observa en la tabla 2.4; en todos los casos se utilizó una relación arena/cemento 3:1. La relación agua/cemento-tobas quedó determinada, por la necesidad de alcanzar la fluidez requerida según los ensayos de consistencia normal para el material, debido a que en la práctica el agua se añade en la mezcla hasta obtener la plasticidad y consistencia de la masa requeridas, y puede variar para el tipo de material según sus características, fundamentalmente la capacidad de absorción como consecuencia de las condiciones de almacenamiento, situación climatológica y prestación de la mezcla.

Tabla 2.4. Dosificación de los componentes para la conformación de los morteros

Material	Porcentaje de sustitución, %	Dosificación				Relación Agua/Cemento-Tobas
		Cemento (g)	Arena (g)	Tobas (g)	Agua (mL)	
Patrón	-	450	1350	-	450	1
Tobas zeolitizadas Caimanes	30	315	1350	135	450	1

En la figura 2.7 y 2.8 se muestran los morteros elaborados con edades de 7 y 28 días para la determinación de la resistencia a la flexotracción y a la compresión.

Figura 2.6. Compactadora eléctrica.

Figura 2.7. Morteros elaborados con una edad de 7 días.

Figura 2.8. Morteros elaborados con una edad de 28 días.

2.4. Diseño experimental

La obtención de los resultados a partir del método tradicional de experimentación, en las investigaciones exploratorias, hacen de este método, candidato para ser utilizado en esta investigación. El mismo consiste en realizar experimentos en los cuales varía solamente un parámetro y se mantienen constantes todos los demás. De este modo, la variación de las respuestas se puede atribuir entonces a un solo factor. Para el presente estudio, se analizará solo la influencia de la temperatura de calcinación en la resistencia mecánica de los morteros con sustitución parcial del 30 % de cemento Pórtland por toba zeolitizada calcinada.

El porcentaje escogido para la sustitución de cemento Pórtland por tobas se fundamenta, en que la adición de puzolana para la producción de cemento Pórtland Puzolánico, constituye entre un 15 y 40 %, de acuerdo a lo establecido en la ASTM C 595, no obstante, los cementos puzolánicos más difundidos llegan hasta un 30 % en contenido de puzolana.

Por otro lado, la cantidad de material utilizado como aditivo varía frecuentemente según su actividad puzolánica. Algunas puzolanas naturales son utilizadas en un rango de 15 a 30 %, con respecto al peso total del cemento (Stanton, 1950). La cantidad óptima de material puzolánico depende de dónde va a ser utilizado y las especificaciones requeridas (ACI 232. 1R, 2000).

Al considerar la activación de tobas, estudios especializados han difundido la sustitución de 30 % de cemento por puzolana como base para determinación de su actividad, Costa y Massazza (1977), Liebig y Althaus (1998), Habert et al. (2008).

Por lo tanto, al considerar que no es objetivo de este trabajo encontrar la dosificación óptima de material a ser empleado como aditivo sino determinar la existencia de propiedades puzolánicas en estos materiales, se tomó un porcentaje de sustitución de 30 %. Para ello se partió del análisis previo, realizado en las investigaciones de: Almenares 2011; Justo 2012; Cabrera 2010.

2.5. Determinación de actividad puzolánica

Para la determinación de este índice se tomaron los resultados de las pruebas de compresión simple a las diferentes edades y se obtuvo a través de la ecuación (2.1):

$$IAR = \frac{A}{B} \cdot 100 \qquad (2.1)$$

donde:

IAR: índice de actividad resistente

A: promedio de la resistencia a la compresión de las probetas del mortero de ensayo (puzolana y cemento), MPa.

B: Promedio de la resistencia a la compresión de las probetas del mortero patrón (cemento), MPa.

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

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.

Ensayos de resistencias físico – mecánicas

La determinación de la resistencia a la flexotracción y a la compresión de las tobas se realizó a través de pruebas de morteros, conunaprensahidráulicade10t(Figura 2.9)lacualarrojalosvaloresenlaunidaddemedidakN,elequipocuentaconlosaditamentos(Figura 2.10 y 2.11) necesariosparadichosensayos,unopararealizarlaflexotracciónyotroparalacompresióncadaaditamentosecolocanporseparadoenelequipopararealizarlosensayos.

Ensayo de resistencia a la flexotracción

El ensayo de la resistencia a la flexotracción, se realizó con ayuda de un aditamento especial(Figura 2.10), el cual contiene 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. 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.

El mortero se colocó sobre los cilindros de soportes, de forma que su eje longitudinal sea perpendicular a los ejes de estos y su eje transversal y el del cilindro de carga se encuentren en el mismo plano y paralelos entre sí.

La carga P será aplicada verticalmente por el cilindro de carga sobre la cara lateral de la probeta y deberá crecer progresivamente a razón de ($5 \pm 1\ kgf/s [49 \pm 10] N/S$). Elmódulo de rotura R, está dado por la ecuación (2.2).

$$R = \frac{6 \cdot M}{b^3} = \frac{1{,}5 \cdot P \cdot l}{b^3} \qquad (2.2)$$

donde:

b: lado de la sección cuadrada de la probeta

M: momento flector que es hallado por la fórmula siguiente:

$$M = \frac{P \cdot l}{4}$$

donde:

P: carga de rotura aplicada en el medio del mortero

l: distancia entre los cilindros de soporte

Si l y P se expresan en cm, la fórmula se transforma en:

$R = 0{,}234 \cdot P$ para $l = 10\ cm$

$R = 0{,}250 \cdot P$ para $l = 10{,}67\ cm$

R se expresa en kgf/cm^2, cuando P está en kgf o en kN/cm^2 cuando P está en kN

Ensayo de 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, cuya rótula está centrada sobre el eje de las secciones sometidas a compresión. Los platos se guiaron sin fricción apreciable durante el ensayo para poder mantener siempre la misma proyección horizontal. Uno de los platos se mantuvo ligeramente inclinado con el objetivo de obtener un perfecto contacto con la probeta. Estas condiciones se obtuvieron con un aditamento especial para el ensayo de compresión (Figura 2.11), colocado entre los platos de la prensa, ya que estos son mayores que el tamaño establecido por lo que es recomendable usar el mismo aditamento que permita trasmitir la carga de la máquina sobre las superficies de las probetas sometidas al esfuerzo de compresión. En el aditamento la placa inferior fue introducida en la platina inferior. La placa superior con rótula recibe la carga trasmitida por el plato superior de la prensa a través del conjunto de deslizamiento el cual debe ser capaz de oscilar verticalmente, sin apreciable fricción en el aditamento que guía.

Después de triturada la probeta el conjunto retorna automáticamente a la posición inicial. La velocidad de carga estará comprendida entre 10 y 20 kgf·s/cm^2 (0,10 a 0,20 kN·s/cm^2) pero se reducirá en caso necesario para que el ensayo no dure más de 10 segundos.

La resistencia a la compresión R se calculó mediante la ecuación (2.3):

$$R = \frac{P}{S} = \frac{P}{l \cdot b} \qquad (2.3)$$

donde:

P: carga aplicada a la probeta.

S: superficie de la sección transversal de la probeta, cm^2

R: se expresará en kgf/cm^2 cuando Pesté en kgf o en kN/cm^2, cuando Pesté en kN.

Figura 2.9. Prensahidráulicade10 t

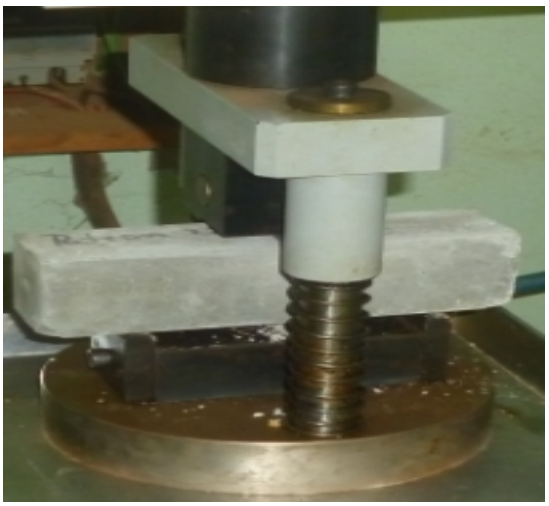


Figura 2.10. Aditamento para la flexotración

Figura 2.11. Aditamento para la compresión

Los ensayos de resistencia a la flexotracción y compresión se realizaron a las edades de rotura de 7 y 28 días.

Para cada material ensayado a las diferentes edades, se consideró que la resistencia del mortero, tanto a la flexotracción como a la compresión, viene expresada por el valor medio de los resultados obtenidos.

Conclusiones parciales

- Las técnicas analíticas y experimentales que fueron aplicados en los materiales y mezclas preparadas para el desarrollo de la investigación reúnen los requisitos para obtener resultados adecuados en la investigación.
- De acuerdo a las características químicas y mineralógicas las tobas poseen cualidades para ser empleadas como puzolanas.

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS Y DISCUCIÓN DE LOS RESULTADOS

En el capítulo se presentan los resultados experimentales que confirman la hipótesis sobre las potencialidades de activación de la tobas zeolitizadasdel yacimientoCaimanes a través de la calcinación para la obtención de un material puzolánico activo,partiendo de su caracterización y resultados de los ensayos mecánicos que permitieron la determinación de su actividad puzolánica.

3.1. Resistencias mecánicas

En la (Tabla 3.1), se ofrecen los resultados de los ensayos mecánicos a la flexotracción y a la compresión por muestras con tobas y muestras patrones, a las edades de 7 y 28 días.

Tabla 3.1. Resistencia a la flexotracción y compresión de las tobas zeolitizadas delyacimiento Caimanes

Resistencia a la flexotracción (30 %)	**Tiempo de fraguado**	
	7 días	28 días
Patrón de referencia	0,14	0,28
Tobas Zeolitizada Caimanes 450 ºC	0,20	0,56
Tobas Zeolitizada Caimanes 600 ºC	0,19	0,51
Tobas Zeolitizada Caimanes 750 ºC	0,17	0,47
Tobas Zeolitizada Caimanes Naturales	0,14	0,20
Resistencia a la compresión (30 %)	**Tiempo de fraguado**	
	7 días	28 días
Patrón de referencia	3,60	8,16
Tobas Zeolitizada Caimanes 450 ºC	4,81	11,15
Tobas Zeolitizada Caimanes 600 ºC	4,00	10,79
Tobas Zeolitizada Caimanes 750 ºC	2,83	9,35
Tobas Zeolitizada Caimanes Naturales	2,58	6,54

Los resultados de las pruebas de las resistencias mecánicas son de gran importancia para las posibles aplicaciones y control de la calidad de los cementos, morteros y hormigones, principalmente la resistencia a la compresión, la cual puede ser utilizada como criterio principal para seleccionar el tipo de mortero, ya que es relativamente fácil de medir y comúnmente se relaciona con otras propiedades, como la adherencia y absorción del mortero. En el trabajo se emplea precisamente, para verificar cómo se comportan las resistencias en el tiempoal comparar el material tobáceo activado térmicamente a diferentes temperaturas, con los patrones de referencia, al igual que con las tobas naturales, para determinar el índice de puzolanidad de los materiales con adición de tobas.

3.1.1. Resistencia a la flexotracción

Se puede observar en el gráficos representado en las figuras 3.1 un incremento de la resistencia a la flexotracción en el tiempo transcurrido entre los 7 y 28 días, período en el cual los valores medios calculados para ambas edades han pasado de los 0,20; 0,19; 0,17; 0,14 MPa a los 0,56; 0,51; 0,47 y 0,20 MPa, para morteros elaborados con 30 % de tobas activadas y naturales, lo que indica que el aumento de las resistencias mecánicas a la flexotracción es directamente proporcional al incremento de la magnitud tiempo.

Los moteros de referencia, muestran un aumento de resistencia, las cuales varían de 0,14 a 0,28 MPa, pero el incremento es menor en comparación con los morteros con adición de tobas, con excepción de las tobas naturales, cuyo incremento está ligeramente por debajo de los patrones.

En la figura se puede observar que a medida que aumenta la temperatura de calcinación disminuye la resistencia a la flexotracción, lo que puede estar relacionado con las transformaciones físico – químicas del material al ser calcinados en el intervalo de temperatura entre 450 y 750 ºC, lo cual responde a la composición mineralógica de la materia prima, específicamente el contenido de las fases zeolíticas y arcillosas.

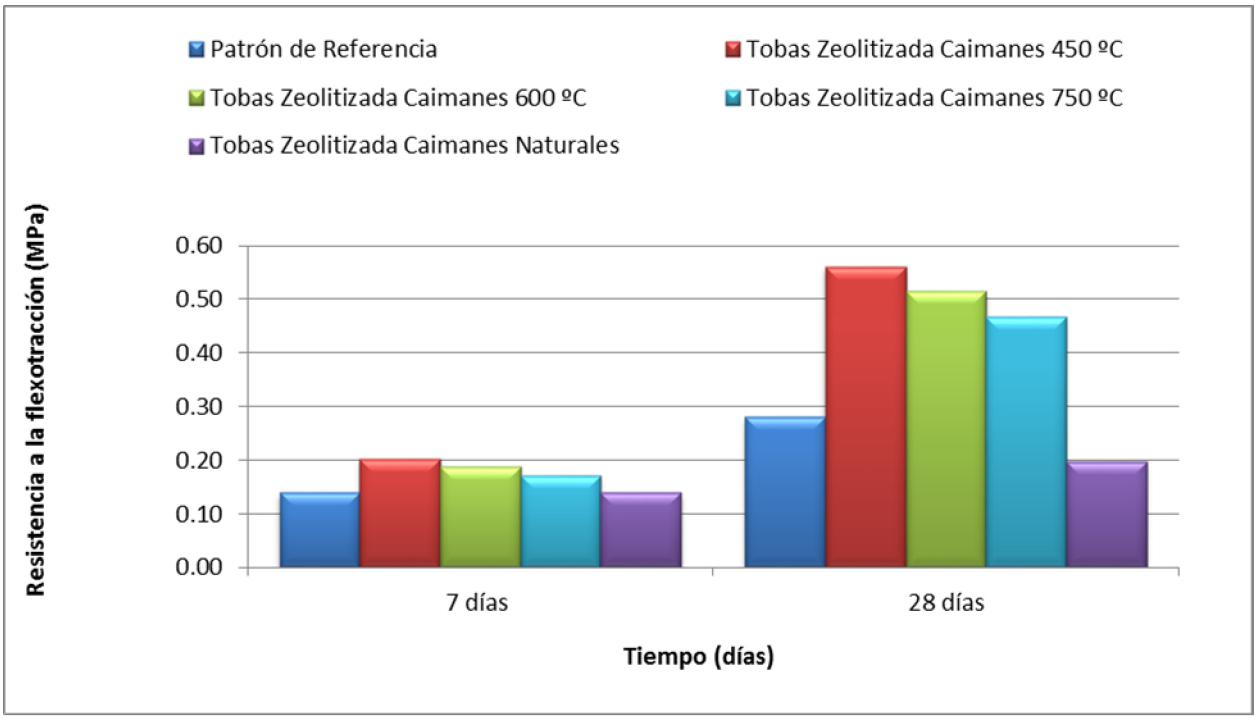


Figura 3.1. Resistencia a la flexotracción de los morteros con 30 % de tobas

3.1.2. Resistencia a la compresión

La observación de la figura 3.2permite distinguir un desfase descendente experimentado por todas las muestras de tobas calcinadas a medida que aumenta la temperatura. De forma similar a los resultados de la resistencia a la flexotracción, se puede observar que la resistencia a la compresión de los morteros con adición de tobas calcinadas, muestran un incremento de 7 a28 días. Todos los morteros elaborados con tobas calcinadas con un 30 % de sustitución, superan la resistencia de los morteros de referencia desde los 7 días, para este caso, como se puede observar el desarrollo de resistencias a edades tempranas son bajos, sin embargo, adquieren resistencias superiores a edades superiores, generalmente a partir de los 28 días de fraguado.

Este fenómeno se explica si se tiene en cuenta que las puzolanas tienen una fuerte tendencia a reaccionar con el hidróxido de calcio y otras sales cálcicas en presencia de agua a temperatura ambiente, y que el fraguado del cemento de

referencia, se considera prácticamente completo a los 28 días, lo cual da lugar a la reacción puzolánica y, por consiguiente, la resistencia mecánica crece a partir de este tiempo (Rabilero, 1988).

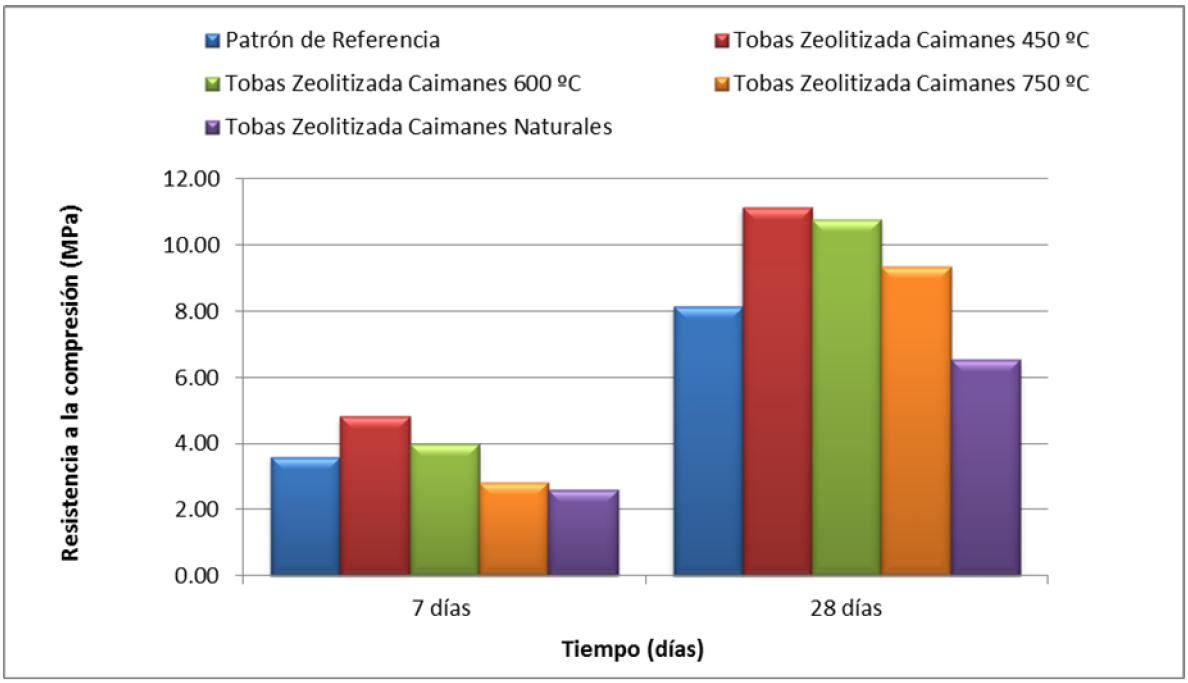


Figura 3.2. Resistencia a la compresión de los morteros con 30 % de tobas

Para la muestra de toba calcinada a 750 ºC a la edad de 7 días, se observa que su resistencia está ligeramente por debajo del mortero de referencia, sin embargo para la edad de 28 días sobrepasa la resistencia de estos, lo que demuestra el carácter puzolánico del material. En cambio los morteros con adición de toba zeolítizadas sin activar, nunca lograr sobrepasar las resistencias desarrolladas por los patrones de referencia, comportamiento que confirma los resultados obtenidos por Almenares (2011), para este material con el mismo porcentaje de sustitución.

A pesar de que los valores de las resistencias mecánicas aportadas por todas las muestras de tobas calcinadas guardan cierta uniformidad, en sentido descendente para cada edad de ensayo. Las muestras de tobas calcinadas a 450 ºC es la que presenta mejores resultados, seguidas por las tobas calcinadas a 600 ºCy 750 ºC, en ese orden. Esto pudiera estar dado por las características estructurales y

morfológicas de las fases que se presentan a estas temperaturas. Por lo tanto, si se parte de las investigaciones de Frazao, 2007 y Almenares, 2011, las tobas zeolítizadas del yacimiento Caimanes poseen un contenido de zeolita alrededor de 85 %, constituido principalmente por Heulandita y Clinoptilolita, con insignificantes contenidos de arcilla, lo que justifica que a medida que se incrementa la temperatura el desarrollo de resistencias sea menor, pues se conoce que los minerales de zeolita se desestabilizan a temperaturas bajas y puede nuevamente recristalizarse en fases menos activas a temperaturas elevadas, lo que probablemente esté asociado a las transformación de las fases zeolíticas presentes en estas tobas en una estructura inestable activa hasta alrededor de los 500 ºC y larecristalización de esta,ya a partir de los 600 ºC, en una fase inerte que reduce la resistencia de los morteros (Habert, et al 2008).

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

3.2. Resultados del índice de actividad puzolánica

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 ASTM C 618 -08, la cual exige un valor mínimo del índice de actividad resistente de 75 % a los 7 y 28 días de fraguado para que un material sea considerado puzolánico. Por tanto de acuerdo a los resultados presentados aquí, todas las tobas calcinadas poseen actividad puzolánica, destacándose la activada a 450 ºC.

Se debe enfatizar que la reacción puzolánica prevalece en el tiempo, en los períodos normales de fraguado (hasta 28 días), lo que podría seguir aumentado su actividad con el transcurso del tiempo; mientras se produzca hidróxido de calcio la acción inhibidora de la puzolana persiste, por lo que se puede considerar un proceso de larga duración. Según Campolat et al. (2003), en el aspecto práctico,

este proceso es beneficioso, ya que con la neutralización del $Ca(OH)_2$ se obtendrán morteros y hormigones cada vez más resistentes, lo cual representa un aporte de estabilidad para las estructuras que se proyecten con el empleo de estas adiciones.

Tabla 3.2. Índice de puzolanidad de los materiales tobáceos

Morteros	**Índice de Puzolanidad**	
	7 días	28 días
Sustitución de 30 %		
Tobas Zeolitizada Caimanes 450 ºC	134	137
Tobas Zeolitizada Caimanes 600 ºC	111	132
Tobas Zeolitizada Caimanes 750 ºC	78	115
Tobas Zeolitizada Caimanes Naturales	72	80

Como se puede apreciar, los valores del índice de actividad resistente calculados para cada muestra, con adición de 30 % de tobas, se alcanzan valores superioresa los normalizados, aumentando el índice de actividad resistente con el tiempo, lo cual es una característica de materiales con comportamiento puzolánico (Massazza y Costa, 1977; Mehta, 1981; Rabilero, 1988; Robalino, 2004), su resistencia se favorece en el tiempo.

El análisis conduce a plantear que la diferencia en la actividad puzolánica de los morteros elaborados con los materiales activados, está dado por la composición mineralógica de las tobas, sin dejar de considerar las posibles transformaciones morfológicas (He et al. 1994, 1996). 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.

3.3. Valoración socioeconómica y ambiental

El presente trabajo constituye un paso muy importante para el desarrollo de nuevos materiales, que a pesar de haber sido estudiados con anterioridad, no obedecen a un trabajo de valoración que permita orientar su desarrollo de acuerdo con las condiciones establecidas para su uso.

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

El uso de puzolanas permite el diseño de mezclas de concretos más impermeables, cuyo período de deterioro por el lixiviado de la cal libre se reduce. Además aportan resistencia al concreto contra el ataque del agua de mar, sulfatada, ácida o que contengan dióxido de carbono en solución.

Con los resultados obtenidos del trabajo y con el objetivo de tener una idea acerca de los aportes económicos de estos por concepto de sustitución de cemento por tobas; se tiene en cuenta lo siguiente:

La industria cubana delcemento plantea que para producir una tonelada de clínker se necesita consumir aproximadamente 150 kilogramos de combustibles, lo que equivalea 100 USD.

La adición de diferentes cantidades de puzolanas, ahorra combustible, ya que en el caso de su empleo de forma natural no se someten al proceso de calcinación, sino que se muelen al final conjuntamente con el clínker, yeso y otros aditivos y además la molibilidad de estos materiales es más fácil que la del clínker, aunquealgunos investigadores recomiendan la molienda por separado, con una mezcla final con el objetivo de controlar la molienda y ganar en calidad. Por otra parte, si las puzolanas son activadas, su temperatura de activación se reduce a la mitad, en comparación con la producción de cemento Pórtland, lo que se asumiría que los gastos de consumo de combustible se reducen a la mitad, teniendo en

cuenta el posible procesamiento de la materia prima hasta la obtención de la puzolana activada. En tabla 3.3 se muestra una relación entre los gastos de combustible contra el porcentajede adición de puzolana, tomando como referencias la fabricación de una tonelada de clínker.

Tabla 3.3. Relación entre los gastos de combustible contra el porcentaje de adición de puzolana, tomando como referencias la fabricación de una tonelada de clínker

% de adicción de puzolana	Puzolana (t)	ahorro de combustible (kg)	Ahorro (USD)
30 % de puzolana natural	0,3	45	30
30 % de puzolana calcinadas	0,3	22,5	15

Cuba cuenta con una capacidad de producción de cemento Portland o gris de 3,376 millones de toneladas, con una media de un 30 % de adición de puzolanas en forma natural,se ahorrarían unos 135 000 017kg de combustibles (por concepto de no quema de la materia mineral), equivalentes a 90 597 161,35USD, tomando como referencia que una tonelada de combustible cuesta unos 671,09USD, ya que unbarril cuesta en el mercado mundial unos 95,87 USD y una tonelada es equivalente a 7 barriles, (http://www.preciopetroleo.net/petroleo-hoy.html) y en el caso de ser activadas se ahorraría 67 500 008,5 kgde combustible y unos 45 298 580,68USD.

Por otro lado, durante la fabricación del clínker, se desprenden a la atmósfera grandes cantidades de gases, entre ellos el dióxido de carbono (CO_2)uno de los gases de mayor influencia en el efecto invernadero.Para producir un millón de toneladas de clínker se necesitan calcinar cerca de dos millones de toneladas de calizas o margas portadoras de carbonato de calcio ($CaCO_3$), por lo que se emitirán a la atmósfera un aproximado de medio millón de toneladas de CO_2, al descomponerse el $CaCO_3$.

$$\mathrm{CaCO}_{3(s)} + calor = CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

Otro de los gases nocivos que se emiten a la atmósfera durante la fabricación del clínker es el dióxido de azufre (SO_2) responsable de las lluvias ácidas, este gas es un producto de la quema de combustibles con determinados porcentajes de azufre (S).

De lo anterior se deduce que es vital desde el punto de vista económico y medio ambiental para la industria del cemento, reducir los volúmenes de materias primas minerales que poseen fases minerales que al descomponerse desprende gases de este tipo. Una de las formas de lograrlo es localizando y fomentando el uso de materiales puzolánicos tanto naturales como activados, lo cual elevaría los porcentajes de adición o mezclas sin afectar la calidad y prestaciones de los cementos producidos, con la consiguiente reducción de las emisiones nocivas al medio ambiente.

Conclusiones Parciales

- La resistencia a la flexotracción y a la compresión de los morteros elaborados con material tobáceo, muestra un incremento de 7 a28 días con respecto a los morteros patrones, lo que demuestra que las resistencias continúan su incremento en el tiempo. Características propias de los materiales puzolánicos.
- El índice de actividad resistente de los morteros elaborados con adiciones de 30 % de tobas calcinadas en sustitución de cemento, a los 7 días y 28 días de curado es superior a 75 %, que es el mínimo requerido para que el material pueda ser utilizado como aditivo puzolánico.
- Las perspectivas de utilización de los materiales tobáceos muestra resultados alentadores para los programas de construcción de viviendas y otras obras sociales, lo cual permite influir positivamente en el desarrollo local.

CONCLUSIONES GENERALES

Las tobas zeolitizadas del yacimientoCaimanes, según requisitos de calidad establecidos por la Sociedad Americana de Ensayos de Materiales (ASTM C 618), poseen perspectivas para su utilización como aditivo puzolánico, lo que se fundamenta en los siguientes argumentos:

- La actividad puzolánica de los morteros con sustitución de 30 % de cemento por tobas calcinadas con una edad de 7 a 28 días,es de 134 a 137 % para la temperatura de activación de 450 ºC, de111 a 132 % para 600 ºC y de 78 a 115 % para 750 ºC, lo cual supera el 75 % exigido por la norma para considerar a este material como puzolánico.

RECOMENDACIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos y su valoración se recomienda:

- Estudiar el mecanismo de la reacción puzolánico en sistemas que ocurre para las diferentes temperaturas de activación, con las técnicas adecuadas para ello.
- Realizar pruebas para determinar la influencia del tiempo de calcinación a las diferentes temperaturas.
- Realizar pruebas en hormigones para definir el rango adecuado de dosificación de puzolana activada.

BIBLIOGRAFÍA

ALEXANDER,K.M. Activation of pozzolanic materials with acid treatment, AustralianJournal of Applied Science 6 (1955) 224–229.

ALEXANDER, K.M. Reactivity of ultra fine powders produced from siliceous rocks,Journal of Ameri can Con creteInstitut 57 (1960) 557 –569.

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.

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.

American Concrete Institute (ACI 116R) Cement and Concrete Terminology.

American Concrete Institute. 232.1R. 2000: Use of Raw or Processed Natural Pozzolans in Concrete. Committee Report, American Concrete Institute. 24 p.

ASTM 595 – 13, 2009: Standard Specification for Blended Hydraulic Cements, blended hydraulic cement, fly ash cement, hydraulic cement, portland blast-furnace slag.

ASTM C – 311.2008: Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for use as a Mineral Admixture in Pórtland-Cement Concrete.

ASTM C – 618, 2008: Standard Specification for coal fly ash and raw or calcinaned Natural Pozzolan for use as mineral admixture in Concrete.

ASTM C 897- 00, 2009: standard specification for aggregate for job-mixed portland cement-based plasters.

Balance de Reservas. ONRM. MINBAS. La Habana. 2007.

Base de Datos Referativos. ONRM. MINBAS. La Habana, 2008.

BATISTA, R. 2007: Valoración del Potencial de Los Recursos Minerales para la Industria del Cemento en Cuba. Donis Pablo Cautín Correa (Tutor). Tesis de Maestría. Instituto de Geología y Paleontología. Universidad de Pinar del Río. 77 p.

BENVINDO DA LUZ, A. (1995). Zeolitas: Propriedades e usos industriais. Série tecnología mineral Nº 68. CETEM - CNPq Río de Janeiro. 35 p.

BOSCH, P. y SCHIFTER, I. (1997): La zeolitauna piedra que hierve. Fondo de CulturaEconómica de México.73 p.

BRUSSELS, 1995: Determination of Strength, European Committee for standardization. EN 196-1, Methods of Testing Cemen t: Part 1.

CABRERA, M. 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.

CALVO, B.; ESTÉVEZ, E. y COSTAFREDA, J. L. 2005: Estudio de las propiedades puzolánicas de materiales de origen volcánico ubicados en la zona sureste de España. En: V Congreso Ibérico de Geoquímica. Memorias. España, 20 - 23 de septiembre.

CAMPOLAT, F.; YILMAZ, K., KÖSE, M., SÜMER, M y YUURDUSEV, A. 2003: Use of zeolite, coal bottom ash and fly ash as replacement materials in cement production. Cements and Concrete Research. 1 - 6.

Canadian Standards Association A 23.5 Supplemental Cementing Materials and their Use in Concrete Construction.

CAPUTO, D.; LIGUORI, B. y COLELLA, C. Some advances in understanding the pozzolanic activity of zeolites: The effect of zeolite structure. Cement& Concrete Composites 30 (2008) 455–462.

CASTELLANOS, J. y SOCA, M. (2002). Zeolita, contribución al desarrollo sostenible. Curso internacional de zeolita y sus aplicaciones. Ecuador. 10 p.

CASTILLOLARA R., et al. (2010), Activación de arcillas de bajo grado a altas temperaturas, Revista Ingeniería de Construcción, 25(3), 329-352.

COSTA, U. y MASSAZZA,F.: In fluence of thermal treatment on the activity of somenatural pozzolans with lime, Cemento 74 (3) (1977) 105–122.

COSTAFREDA, J. L. 2011: Granulometría y reacción puzolánica. IV Convención Cubana de Ciencias de la Tierra, GEOCIENCIAS'2011. Memorias [CD - ROM], La Habana, Cuba, 4 – 8 de abril.

COSTAFREDA, J. L.; DÍAZ, J. J. y 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.

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.

COSTAFREDA, J.L. y CALVO, B. (2007): Influencia de la zeolita de Cabo de Gata, Almería, en la evolución del fraguado de morteros de cemento. XII Congreso Internacional de Energía y Recursos Minerales, Oviedo. 20 p.

COSTAFREDA, J.L., CALVO, B. y ESTÉVEZ, E. (2007). Propiedades y aplicaciones de las rocas zeolitizadas de Cabo de Gata, Almería España. Segunda ConvenciónCubana de Ciencias de la Tierra. Geociencias 2007. 18 p.

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.

DAY, ROBERT L. y SHI, CAIJUN. 1994: Effect of initial water curing on the hydration of cements containing natural pozzolan. Cement and Concrete Research 24(3):463-472.

ERDOGAN, T.Y. 2002: Materials of construction. Middle East Technical University.Press.Ankara.

ERDOGDU, K. 1996: Effects of pozzolanic cements of different fineness values and some mechanical properties of pozzolanic cements of different fineness values. Thesis. Middle East TechnicalUniversity, Ankara.

FEBLES, J., ESCOBAR, L. y CARREAU, J. (2007): Empleo de la zeolita natural en el tratamiento de residuales orgánicos. Segunda Convención-Cubana de Ciencias de la Tierra. Geociencias 2007. 8 p.

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.

FUENTES, E. y MARTÍNEZ, M. (2007): Fabricación de morteros industriales para la construcción. Segunda Convención-Cubana de Ciencias de la Tierra. Geociencias 2007. pp.1-10.

GIANNETTO, G., MONTES, A. y RODRÍGUEZ-FUENTES, G. (2000): Zeolitas, Características, propiedades y aplicaciones industriales. Edit. InnovaciónTecnológica. Caracas. 351 p.

HABERT,G., CHOUPAY, N., MONTEL,J.M., GUILLAUME,D. y ESCADEILLAS,G.: Effects of the secondary minerals of the natural pozzolans on their pozzolanic activity.Cement and Concrete Research 38 (2008) 963–975.

HE, C., MAKOVICKY,E. y OSBAECK, B.Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin.Applied Clay Science, 1994. 9(3): p. 165-187.

HE, C., MAKOVICKY,E. y OSBAECK,B. Thermal treatment and pozzolanic activity of Na- and Ca-montmorillonite.Applied Clay Science, 1996. 10: p. 351-368.

HE, C., OSBAECK,B. y MAKOVICKY,E. Pozzo lanic reactions of six principa l clay minerals: activation, reactivity assessm ents and technological effects, Cement and Concrete Research 25 (1995) 1691– 1702

HOWLAND, J. J.; BLANCO-VARELA, M. T.; GENER, M. y MARTÍN, A. R. 2006: Investigación sobre la durabilidad de los hormigones elaborados con cemento Pórtland y adición de puzolanas naturales, en ambiente marino. CementoHormigón, ISSN 0008-8919 (891): 2-10.

http://www.preciopetroleo.net/petroleo-hoy.html

IKOTUN, B.D. y EKOLU S. Strength and durability effect of modified zeolite additive on concrete properties. Construction and BuildingMaterials 24 (2010) 749–757.

JORDÁN, R., RODRÍGUEZ-FUENTES, G. y RODRÍGUEZ, Y. (2007): Aportes de la zeolita (clinoptilolita-heulandita) del yacimiento "Tasajeras" a la química de los vidrios sódicocálcicos. Segunda Convención-Cubana de Ciencias de la Tierra. Geociencias 2007. 10 p.

JUSTO, A. E. 2012: Evaluaciónpreliminardemateriales cementantes suplementarios comoaditivosalcementoparasuempleoenapoyoalaconstrucciónde viviendasdebajocostoenlaRegión de SaguadeTánamo. Roger Samuel Almenares reyes (Tutor). Trabajo de Diploma. Instituto Superior Minero Metalúrgico.69 p.

LARGENT R., (1978): “Estimation de l’activitépouzzolanique. Recherche d’un essai”.Bull LiasionLabo. Pont et Chaussées Nº 93.

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.

MALHOTRA,V.M. 1987: Supplementary Cementing Materials, CANMET Special Publication SP 86-8E, Energy, Mines and Resources. Ottawa, Canada, p. 25.

MALHOTRA, V.M. y MEHTA, P. K. 1996: Pozzolanic and Cementitious Materials. Gordon and GrecaPublichers, Preface.

MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S.; BLANCO-VARELA, M.T.; EREÑA, I. y GENER, M. Pozzolanic reactivity of zeolitic rock s from two different Cuban deposits: characterisati on of reaction products, Applied Clay Science 32 (2006) 40– 52.

MEHTA, P. K., 1981: Studies on Blended Portland Cements Containing Santorin-Earth,” Cement and Concrete Research, 11: 507-518.

MORANTE, F. (2004): Las zeolitas de la costa de Ecuador: geología, caracterización y aplicaciones. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid. 307 p.

NC 178 - 2002: Áridos. Análisis granulométrico.

NC TS 527 - 2007: Cemento hidráulico. Método de ensayo. Evaluación de las puzolanas.

PAVELIĆ, K. y HADŽIJA, M. (2003): Medical applications of zeolites. En: Handbook of zeolitescience and technology. pp. 1141-1172.

PÉREZ, D., BUXÓ, P., MAZA, S., MIRABAL, R., ONGAY, M. y RUIZ, M. (1997):Depósitos de zeolitas. Facultat de Geología. Universitat de Barcelona. FundacióFolch. pp. 333-341.

PERRAKI,TH.; KAKALI,G. y KONTOLEON,F.: The effect of natural zeolites on the earlyhydration of portland cement, Microporous and Mesoporous Materials 61 (2003)205 –212.

POON,C.S.; LAM,L.; KOU, S.C. y LIN,Z.S.A study on the hydration rate of natural zeoliteblended cement pastes, Construction and Building Materials 13 (1999) 427–432.

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. 299 p.

RABILERO, A. C. 1988: Las Puzolanas. Cinética de Reacciones. Editorial Oriente. Santiago de Cuba. Santiago de Cuba. 114 p.

RABILERO, A. C. 2005: Mineralogía de las puzolanas. VI Congreso de Geología. Primera Convención Cubana de Ciencias de la Tierra, GOCIENCIAS'2005. Memorias [CD-ROM], La Habana, Cuba, 5 - 8 de abril.

RAMACHANDRAN, V. S. 1995: Concrete AdmixturesHandbook. SecondEdition, Noyes. 670 p.

ROBALINO, P. 2004:"El uso de la zeolita como adición mineral para producir cemento puzolánico" (Tesis, Facultad Ingeniería en Ciencias de la Tierra, ESPOL).

ROLANDO BATISTA GONZÁLEZ; MIGUEL A. GARCÍA SABORIT; RAFAEL JORDÁN HERNÁNDEZ; MARTA GENER RIZO, DONIS P. COUTIN CORREA; AMELIA D.BRITO ROJAS. 2011. El uso de las puzolanas naturales cubanas, una alternativa para el ahorro energético y el cuidado del medio ambiente. IV Convención Cubana de Ciencias de la Tierra, GEOCIENCIAS'2011. Memorias [CD - ROM], La Habana, Cuba, 4 – 8 de abril.

ROSELL, M. 2006: Zeolitas naturales cubanas. Reactividad puzolánica. Uso en adiciones para hormigones. Centro Técnico para el desarrollo de Materiales de Construcción.123 p.

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.

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.

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.

ROSELL, M; COSTAFREDA, J. L., PARRA, J. L. y CALVO, B. 2011: Influencia de la adición de zeolita en las propiedades micro y macroestructurales en pastas y morteros. En: IX Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción. Memorias [CD - ROM]. Soria, España, 9 - 10 de agosto.

SERSALE, R. y G. FRIGIONE, Natural zeolites as constituents of blended cements, La Chimica e l'industria 67 (4) (1985) 177 –180.

SHERRY, H. S. (2003). Ion exchange. En: Handbook of zeolite science and technology. pp. 1007-1062.

SHI,C. y DAY,R.L. Comparison of different methods for enhancing reactivity ofpozzolans, Cement and Concrete Research 31 (2001) 813 – 818.

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.

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.

STANTON, T. E., 1950: Use of pozzolans for conteracting excessive concrete expansion resulting from reaction between aggregates and alkales in cement. En: Symposium on use of pozzolanic materials in mortars and concrete, STP 99, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pa., 178-201.

TÜRKMENOĞLU,A. G. yTANKUT,A. Use tuffs from central Turkey as admixture inpozzolanic ceme nts. Assessment of theirpetrographicalproperties, Cement and Concrete Research 32 (2002) 629–637.

VELÁZQUEZ, M., RODRÍGUEZ, T. y ALONSO, J. A. (2007): Aplicaciones de los productos adsorbentes especiales a partir de las zeolitas naturales en la protección del medio ambiente. Segunda Convención-Cubana de Ciencias de la Tierra. Geociencias 2007. pp. 1-9.