



ISMM

Instituto Superior Minero
Metalúrgico
Dr. Antonio Núñez Jiménez

Facultad de Metalurgia y Electromecánica
Departamento Metalurgia - Química

INFLUENCIA DE LA SECUENCIA DE PREPARACIÓN DE LAS TOBAS ZEOLITIZADAS DEL YACIMIENTO CAIMANES EN LA REACTIVIDAD.

**Tesis En opción al Título de Ingeniero en Metalurgia y
Materiales**

Mary Leydis Garrido Miranda.

Moa 2016



ISMM

Instituto Superior Minero
Metalúrgico
Dr. Antonio Núñez Jiménez

**Facultad de Metalurgia y Electromecánica
Departamento Metalurgia - Química**

INFLUENCIA DE LA SECUENCIA DE PREPARACIÓN DE LAS TOBAS ZEOLITIZADAS DEL YACIMIENTO CAIMANES EN LA REACTIVIDAD.

**Tesis En opción al Título de Ingeniero en Metalurgia y
Materiales**

Autor: Mary Leydis Garrido Miranda.

Firma: _____

Tutor: MSc: Yosbel Guerra González

Firma: _____

Asesor: Ing.: Yosbel Romero Ramírez

Firma: _____

Moa 2016

DEDICATORIA

En especial a mi esposo y mi querida bebé.

A mi madre Lourdes Miranda Noa.

A mi abuela Aracelis Noa Cremé.

A mis hermanas, sobrinos y mi tío.

A mis amistades más cercanas.

AGRADECIMIENTOS

A los tutores Ms.C: Yosbel Guerra González y Prof. Yosbel Romero Ramírez, por todo su apoyo en la realización de esta tesis.

A mi madre Lourdes Miranda Noa que siempre ha confiado en mí.

A mi esposo Denni Sánchez Pupo que siempre ha estado conmigo en los buenos y malos momentos a lo largo de estos cinco años y me dio la felicidad de tener a mi bebé que me inspira para seguir hacia adelante.

A mis hermanas Mariliuska Cortina Miranda y Madelaine Cortina Miranda y sobrinos.

A mi abuelita Aracelis Noa Cremé que desde el cielo me sigue apoyando y a mi tío que siempre me ha aconsejado y guiado por el buen camino; a mi familia en general.

A mi amiga Daismaris Calzada Matos y su esposo Héctor Benoy por su amistad sincera e incondicional.

A mis amigas Nailé Cabreja Villanueva y Maricelis Martínez Guerrero que siempre lloraron con mis tristezas y fueron felices con mis alegrías.

Todos los vecinos que siempre creyeron en mí, en especial a Dalvis Peña y Yoel Cabrera que han estado ahí para mí, al igual que mis suegros y cuñados.

A los profes conocidos por los consejos que me dieron creyendo siempre en mí; a todos los que de una y otra forma hicieron realidad este sueño y que no los menciono aquí **MUCHAS GRACIAS.**

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

- “Hay que trabajar para enriquecer los conocimientos adquiridos durante los estudios, para saberlos aplicar en la práctica de manera creadora y recordar que la realidad es siempre mucho más rica que la teoría, pero que la teoría es imprescindible para desarrollar el trabajo profesional de modo científico”.

Fidel Castro Ruz

RESUMEN

Estudios recientes han confirmado su posibilidad de empleo como aditivo puzolánico en su forma natural los materiales tobáceos del yacimiento Caimanes, sin embargo no siempre se esclarece el orden de la preparación de la materia prima para lograr la máxima reactividad. Es por ello que el presente trabajo tiene como objetivo evaluar la influencia de la secuencia de preparación de las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes sobre la reactividad como base para la propuesta de la futura tecnología de explotación de estos recursos. Las secuencias de preparación evaluadas fueron trituración, calcinación y molienda (TCM) y trituración, molienda y calcinación (TMC). Las temperaturas de activación empleadas fueron 400, 625 y 850 °C. Se partió de la caracterización de la materia prima, desde el punto de vista químico - mineralógico el de las tobas en su estado natural mediante Fluorescencia de Rayos X, Difracción de Rayos X y calcinadas mediante Análisis de Tamaño de Partículas. El comportamiento físico – mecánico de las tobas y la determinación del índice de actividad puzolánica a través de los ensayos de resistencia a la compresión en morteros estándar. Como resultado se obtuvo que las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes TCM y TMC preparados mediante la secuencia TCM y TMC poseen actividad puzolánica, al ser utilizado en sustitución de un 30 % de cemento. En ambos casos el índice de actividad resistente es superior a 75 % a los 28 días. Se concluye que la variante más adecuada es la TCM a una temperatura de activación de 625 °C.

ABSTRACT

Recent studies have confirmed their employability as a pozzolanic additive in its natural form the tuffaceous material reservoir Caimanes, though not always the order of the preparation of the raw material is clarified for maximum reactivity. That is why this study is to evaluate the influence of the preparation sequence of tuffs zeolitised Caimanes reservoir on the reactivity as a basis for the proposed future technology to exploit these resources. The sequences were evaluated preparation crushing, calcining and milling (TCM) and crushing, grinding and calcination (TMC). Activation temperatures employed were 400, 625 and 850 ° C. Started from the characterization of the raw material, from the chemical point of view - that of mineralogical tuffs in its natural state by fluorescence X-ray Diffraction X-ray and calcined by Particle Size Analysis. The physical behavior - mechanic tuffs and determination of the pozzolanic activity through testing compressive strength in standard mortars. As a result it was found that tuffs the reservoir zeolitised Caimanes TCM and TCM prepared by TMC and TMC have pozzolanic activity sequence, when used to replace 30% of cement. In both cases the strength activity index is greater than 75% at 28 days. It is concluded that the most appropriate variant is the TCM at a temperature of 625 ° C activation.

ÍNDICE	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL	5
1.1. Generalidades de las zeolitas naturales	5
1.2. Aplicaciones de las zeolitas naturales	8
1.3. Uso de las tobas zeolitizadas como material puzolánico natural	14
1.4. Activación térmica de las tobas zeolitizadas para su utilización como puzolana	17
1.5. Hidratación del cemento Portland.....	19
1.6. Efectos de la adición de zeolita al cemento y hormigón	21
1.7. Puzolanas y reacción puzolánicas.....	22
1.8. Métodos para determinar la actividad puzolánica.....	24
1.9. Ensayos que ponen en evidencia la reacción puzolánica.....	25
Conclusiones del capítulo	27
CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS	28
2.1. Características generales de la materia prima	28
2.2. Toma y preparación de la muestra.....	30
2.2.1 Activación térmica.....	32
2.3 Diseño de experimento.....	34
2.4 Técnicas empleadas para la caracterización de la toba natural y calcinada	35
2.5 Reactividad puzolánica en morteros CPO- puzolana	37
2.5.1 Preparación de los morteros para determinar la actividad puzolánica	37
2.5.2 Procedimientos para los ensayos de resistencia mecánica	39

2.5.3	Determinación del índice de actividad resistente.....	41
	Conclusiones del capítulo	41
CAPÍTULO 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.		43
3.1	Caracterización de los materiales zeolitizados naturales	43
3.1.1	Caracterización química.....	43
3.1.2	Caracterización mineralógica	46
3.2.	Distribución granulométrica	47
3.3	Actividad puzolánica de las tobas zeolitizadas.....	48
3.3.1	Resistencia mecánica	48
3.3.2	Índice de actividad resistente	51
3.4.	Análisis estadístico	52
3.4.1	Efectos principales para las tobas TCM y TMC.....	52
3.4.2	Interacción de fraguado para las tobas TCM y TMC	54
3.5	Perspectiva de utilización de las tobas zeolitizadas TCM y TMC.	55
	Conclusiones del capítulo	56
Conclusiones generales		57
Recomendaciones.....		58
Bibliografía.....		59

INTRODUCCIÓN

El cemento es un conglomerante formado a partir de una mezcla de caliza y arcilla calcinadas y posteriormente molidas, que tiene la propiedad de endurecerse al contacto con el agua. Hasta este punto la molienda entre estas rocas es llamada clinker, esta se convierte en cemento cuando se le agrega yeso, este le da la propiedad a esta mezcla para que pueda fraguar y endurecerse. Mezclado con agregados pétreos (grava y arena) y agua, crea una mezcla uniforme, maleable y plástica que fragua y se endurece, adquiriendo consistencia pétrea, denominada hormigón (en España, parte de Suramérica y el Caribe hispano) o concreto (en México, Centroamérica y parte de Suramérica). Su uso está muy generalizado en construcción e ingeniería civil.

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. (Urrutia, Y, 2015).

Asociado a los procesos de manufactura del cemento, grandes cantidades de dióxido de carbono (CO_2) son liberadas a la atmósfera. Se calcula que entre 0,65 – 0,90 toneladas de CO_2 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 J. Harnisch, A 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 clínquer, y más recientemente la captura y almacenaje del CO₂. Esto se puede realizar a través del empleo de materiales sustitutos del clínquer, que garanticen las propiedades del cemento y al mismo tiempo mejoren su perfil medioambiental (Martirena, J.F., 2003).

En Cuba, la situación de la vivienda, junto a la necesidad de desarrollar otras obras sociales es una problemática que crece gradualmente; visto principalmente por el deterioro constante de las existentes y el azote de fenómenos naturales que sin duda, han puesto en desventaja las posibilidades de una respuesta rápida a tal problema, debido a la notable escasez de materiales de construcción a partir de las fuentes ya identificadas. Una manera de compensar este déficit es mediante el aprovechamiento de potencialidades nacionales para la obtención de aditivos, que permitan incrementar los volúmenes y en la medida de lo posible la calidad del cemento (Almenares, 2011).

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).

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 8 están 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. Como solución primaria se ha evaluado el material en su forma activada térmicamente, y se ha logrado incrementar significativamente la reactividad (Guerra, 2015). Sin embargo, en la literatura no se esclarece el orden de la preparación de la materia prima, lo cual limita la propuesta de una futura tecnología de explotación de estos recursos.

Problema científico de la investigación:

Insuficiente conocimiento de la influencia del orden de preparación de las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes sobre su reactividad

Objeto de estudio: Orden de preparación de las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes.

Campo de acción: Comportamiento físico – mecánico de los aglomerantes elaborados con tobas zeolitizadas activadas térmicamente.

Objetivo General: Evaluar la influencia del orden de preparación de las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes sobre la reactividad como base para la propuesta de la futura tecnología de explotación de estos recursos.

Hipótesis: Si se determina el comportamiento físico – mecánico de los aglomerantes elaborados con tobas zeolitizadas activadas térmicamente preparadas bajo la secuencia tecnológica trituración - calcinación - molienda, y trituración - molienda -

calcinación se puede evaluar su influencia sobre la reactividad para establecer la base de una futura tecnología de explotación.

Objetivos específicos:

- Caracterizar química y mineralógicamente las tobas del yacimiento Caimanes en su estado natural.
- Determinar el índice de actividad resistente en sistemas cemento Portland – puzolana, del material preparado bajo la secuencia tecnológica trituración - calcinación - molienda, y trituración - molienda – calcinación.

Tareas de la Investigación

- 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 del yacimiento Caimanes.
- Preparación de los materiales tobáceos bajo la secuencia tecnológica trituración - calcinación - molienda, y trituración - molienda – calcinación.
- Activación térmica de las zeolitas a 400, 625 y 850 °C.
- Dosificación y preparación de los morteros elaborados con adición de productos de calcinación de las tobas.
- Determinación del índice de actividad resistente a través de los ensayos de resistencias mecánicas de los morteros con productos de calcinación a los 7 y 28 días.
- Valoración de las perspectivas de utilización de las tobas zeolitizadas calcinadas como fuente de materiales cementicios suplementarios.

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 o Ceolitas son minerales aluminosilicatos microporosos que destacan por su capacidad de hidratarse y deshidratarse reversiblemente. Hasta octubre 2012 se han identificado 206 tipos de zeolitas según su estructura, de los cuales más de 40 ocurren en la naturaleza; los restantes son sintéticos. Las zeolitas naturales ocurren tanto en rocas sedimentarias, como volcánicas y metamórficas.

Suelen ser utilizados y vendidos como adsorbentes comerciales. Ejemplos de sus usos incluyen la refinación del petróleo, la coloración de gases y líquidos y el control de polución. Esto ha hecho que exista una producción comercial de zeolitas artificiales de características particulares.

Las zeolitas están compuestas por tetraedros formados por un catión y cuatro átomos de oxígenos, es decir TO_4 . El catión, T, puede ser silicio (Si), aluminio (Al) o incluso germanio (Ge), aunque el silicio predomina. Al estar interconectados los tetraedros su fórmula es TO_2 ya que tetraedros adyacentes comparten oxígenos. Debido a que el aluminio tiene cargas más bajas que el silicio, la inclusión de aluminio es compensada químicamente por la inclusión de K, Na y Ca o menos frecuentemente por Li, Mg, Sr y Ba. Estos siete cationes, si bien forman parte de las zeolitas, no llegan a formar parte del armazón TO_2 . Las zeolitas se asemejan en

estructura y química a los feldespatos con la diferencia de que las zeolitas tienen cavidades más grandes y que albergan agua generalmente.

De origen volcano-sedimentario. Tienen composición predominante mordenítica-clinoptilítica con variables contenidos de celadonita, montmorillonita, feldespato cálcico y cuarzo, predominando en algunas regiones la mordenita y en otras la clinoptilolita. Son rocas vitro-clásticas y cristalovitroclásticas, ligeras, porosas y masivas, 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 potencia, alcanzando gran desarrollo territorial.

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).

En la figura 1.1 se representa la armazón estructural de la zeolita en la que 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.

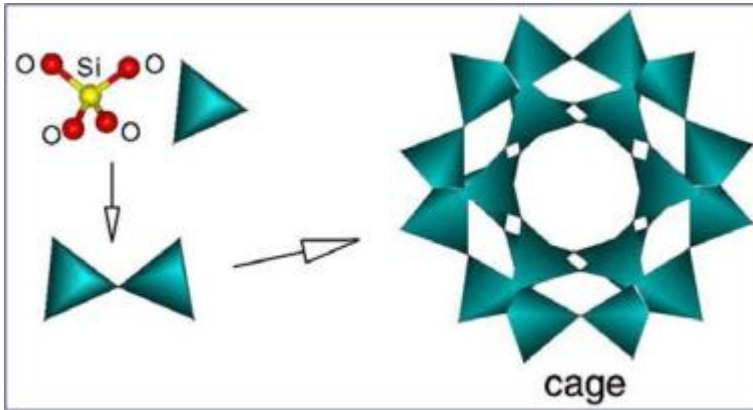


Figura 1.1 Unidad estructural básica de una zeolita, mostrando la disposición de los átomos de oxígeno y de silicio en el tetraedro fundamental, así como la estructura compleja formada por la unión de varios tetraedros. Fuente: (Bosch y Schifter, 1997).

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) (Costafreda, 2008).

Las zeolitas poseen una estructura cristalina muy abierta, con una elevada porosidad interna (Rabilero, 2005).

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: $<0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$.
- Estabilidad térmica: desde 200° hasta más de $1\ 000^\circ\text{C}$.
- 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 aplicaciones en 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 (Castellano, 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, hidrocráqueo, 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 los 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 aditivo puzolánico, Rabilero (1988), Rosell y Galloso (2001).

13. 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 Portland, las cuales han dejado el camino abierto a nuevas investigaciones. Batista, 2007.

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 Portland 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 28 días demostraron la capacidad reactiva de esta zeolita, la cual se comporta como un material puzolánico activo. Costafreda y 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 influencias en 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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 y 28 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, dígame 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.

1.3. Uso de las tobas zeolitizadas como material puzolánico natural

Las zeolitas han tenido un gran desempeño en diversas esferas, 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 (González, 1976).

La adición de estos materiales a los hormigones es cada día más usual, no solo debido a razones económicas, sino porque los efectos que se desarrollan son beneficiosos para la durabilidad y resistencias mecánicas. El desarrollo de estudios de algunos minerales industriales nacionales de génesis ígnea como los vidrios volcánicos, las tobas vítreas y zeolitizadas, han demostrado su actividad puzolánica. (Rosell et al, 2011).

La importancia de la zeolita como aditivo en cementos puzolánicos y en morteros mixtos se da a conocer en la publicación de Costafreda et al. (2007). Mediante estudios demostraron que las propiedades de cementos y morteros con adición de zeolita mejoran notablemente y la zeolita se comporta como un material puzolánico activo.

Costafreda y Calvo (2007), plantean que la presencia de zeolita en morteros de cemento, produce ciertas influencias en 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), lo que demuestra que la presencia de zeolita natural produce un evidente retardo 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.

Costafreda et al (2011), indican que cada variedad de zeolita natural aporta diferentes reactividad, probablemente influenciado por la sutil variabilidad de su composición química y mineralógica de los minerales zeolíticos y acompañantes, con frecuencia se encuentran en paragénesis con filosilicatos, fundamentalmente montmorillonita, como especie mayoritaria del grupo de las esmectitas.

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 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; 0,063 y 0,045 mm, demuestra que la superficie específica y la puzolanidad aumentan en la medida en que disminuye el diámetro de las partículas.

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 Portland, las cuales han dejado el camino abierto a nuevas investigaciones. Batista, 2007.

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 fundamentalmente por la hidratación del silicato tricálcico (C_3S) reacciona con los aluminosilicatos presentes en la zeolita, para dar lugar a una fase tobermorítica secundaria densificando la microestructura de la pasta y refinando la estructura de poros, con la disminución de la permeabilidad y el aumento de la resistencia mecánica. Al mismo tiempo, como la CH presente en la pasta es susceptible a formar fases con potencial expansivo al reaccionar con agentes externos como los sulfatos, su reducción favorece la resistencia al ataque químico. 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 Portland tradicional, y con el cual se construyeron casas y edificaciones.

Las zeolitas naturales procedentes del yacimiento de Tasajeras, Provincia de Villa Clara han sido investigadas por Rosell y Galloso (2001) y Rosell (2006, 2007, 2011) para la utilización 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 y también se ha comparado con éxito las

características de los morteros tradicionales empleados en las labores de restauración arquitectónica, con otros morteros elaborados a base de adiciones de puzolanas naturales elaboradas con zeolita de dicho yacimiento (Prado, R. 2006).

Rosell, M. (2007), demostró la influencia del tamaño de grano de la clinoptilolita-heulandita en el desarrollo de la reacción puzolánica, donde estableció la correspondencia directa que existe entre la cinética de reacción puzolánica y el desarrollo de las resistencias mecánicas en morteros con adición de puzolanas.

Los materiales tobáceos de los yacimientos Caimanes y San Andrés fueron objetos de estudios de investigadores como Cabrera (2010), Solís (2011), Almenares (2011), Justo (2012), para valorar su utilización como puzolana natural. 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 y 28 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.

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

Muchos investigadores como Türkmenoğlu y Tankut (2002), Shi y Day (2001), Perraki y Kakali (2003), Osbaeck y Makovicky (1995), han estudiado la actividad puzolánica de minerales zeolíticos, sin embargo lo han hecho con minerales secundarios o acompañante de otras puzolanas naturales como son los vidrios volcánicos. No obstante, con estos estudios 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 térmico diferencial (ATD) 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 su estructura 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.

El proceso de activación puede hacerse a través de medios mecánicos, químicos o térmicos, siendo este último el candidato más fuerte para modificar la estructura cristalina de las zeolitas y alcanzar el máximo potencial de reactividad puzolánica. La activación del material zeolitizado se refiere al proceso de lograr, a partir del aumento de la temperatura, la ruptura de los enlaces químicos y la desestabilización resultante de la estructura cristalina de las fases mineralógicas que la contienen y obtener un material con propiedades puzolánicas superiores a su estado natural.

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, investigaciones desarrolladas por especialistas del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa han enmarcado su estudio en la utilización de este material calcinado.

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). La presencia de minerales no zeolíticos tiende a aumentar la

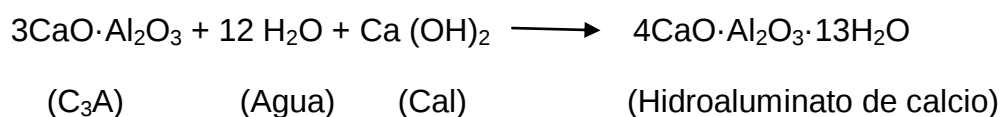
temperatura de activación, tal es el caso de las fases arcillosas que es a temperaturas superiores a 750 °C donde ocurre la destrucción de sus fases mineralógicas. Si la temperatura alcanza valores de 800 °C toma lugar la reorganización de la estructura para formar nuevas fases cristalinas estables a altas temperaturas y químicamente poco reactivas. Frazao (2007).

Por tanto, la temperatura de calcinación a la cual se obtiene la mayor reactividad puzolánica debe situarse dentro del intervalo que se extiende entre el final de la deshidratación y el inicio de la recrystalización.

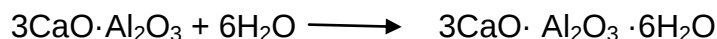
1.5. Hidratación del cemento Portland

La composición química media de un cemento Portland, según Calleja (1974), está formada por un 62,5 % de CaO (cal combinada), un 21,0 % de SiO₂ (sílice), un 6,5 % de Al₂O₃ (alúmina), un 2,5 % de Fe₂O₃ (hierro) y otros minoritarios. Estos son los cuatro componentes principales del cemento, de carácter básico la cal, y de carácter ácido los otros tres. Estos componentes no se encuentran libres en el cemento, sino en forma de silicatos, aluminatos y ferritos cálcicos, que son los componentes hidráulicos del mismo o componentes potenciales. Dado el carácter hidráulico de la pasta de cemento, cuando el mismo se encuentra en contacto con el agua de amasado ocurren una serie de fenómenos asociados a los procesos de hidratación, de los cuales los más importantes son el fraguado y el endurecimiento (Betancourt, 2010).

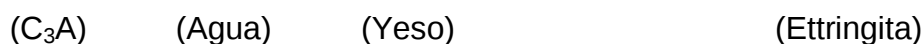
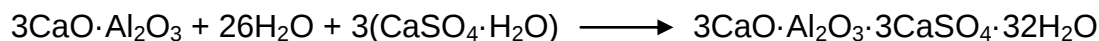
Entre las fases que reaccionan más rápido se encuentra el aluminato tricálcico (C₃A), que en presencia del hidróxido de calcio, reacciona según el esquema siguiente (Betancourt, 2010):



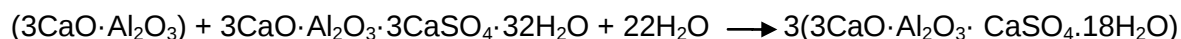
La forma estable del hidroaluminato (con seis moléculas de agua) cristaliza en el sistema cúbico y se forma como resultado de una reacción rápida del aluminato tricálcico con el agua:



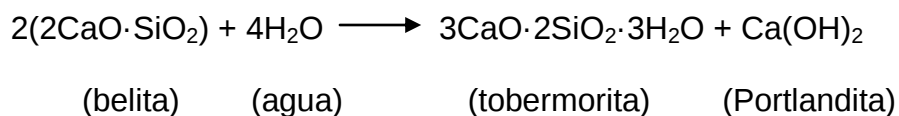
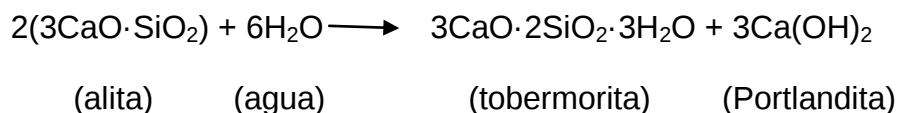
Para retardar el fraguado del cemento, el yeso desempeña el papel de surfactante en el cemento y reacciona con el aluminato tricálcico, fijándolo en hidrosulfoaluminato cálcico (ettringita) al principio de la hidratación del cemento (Betancourt, 2010).



La ettringita (fase AFt) se segrega, precipitándose sobre los granos de aluminato tricálcico (3CaO·Al₂O₃), retardando así la llegada del agua y por tanto el fraguado del cemento, condiciona la resistencia en los primeros momentos de amasado, reaccionando posteriormente con el resto del aluminato tricálcico que queda después de consumir la proporción de yeso agregado, formándose entonces el monosulfato cálcico (Betancourt, 2010):

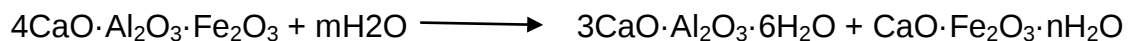


La resistencia del sistema cementicio evoluciona de manera progresiva y se debe fundamentalmente a la formación de hidrosilicatos de calcio como consecuencia de la hidratación de la alita y la belita, según se expone en las reacciones siguientes (Betancourt, 2010):



En ambas reacciones se observa la formación de dos compuestos básicos, la tobermorita y la Portlandita. La tobermorita constituye la fase más importante de los productos de hidratación del CPO, y es precisamente el mineral que aporta las buenas propiedades mecánicas y químicas que posee el cemento.

En la siguiente reacción el ferrito-aluminato tetracálcico reacciona con el agua de amasado para formar el hidroaluminato y el hidroferrito, (Betancourt, 2010):



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 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.

1.7. 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 116R se define como puzolana: "...material sílico 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a temperatura ambiente para formar compuestos que tienen propiedades cementicias."

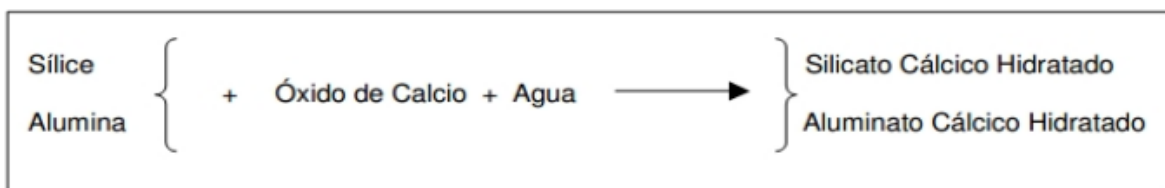
Las puzolanas se clasifican en dos grandes grupos: naturales y artificiales, aunque existe un grupo intermedio constituido por puzolanas naturales que deben ser

activadas, con el objetivo 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 opalinas y pizarras, tobas, y algunas tierras diatomeas)."

La norma de la Sociedad Americana de Ensayos de Materiales (ASTM) C – 618 y la Sociedad Canadiense de Normas (CSA) A23.5 abarcan las cenizas volantes de la industria 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 tierras diatomáceas; 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 tricálcicos similares 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 la siguiente 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:



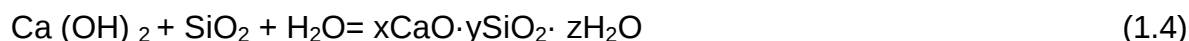
Hidratación y Carbonatación conjunta del Óxido de Calcio



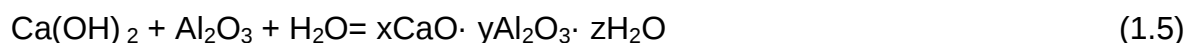
Carbonatación del Hidróxido de Calcio:



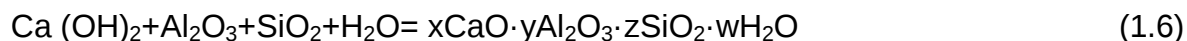
Combinación del Hidróxido de Calcio con Sílice y agua:



Combinación del Hidróxido de Calcio con Alúmina y agua:



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



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

1.8. 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.

1.9. 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 Electrónica de Barrido

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 ensayos 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, por rayos X para determinar la fase amorfa que es la reactiva o determinarla reacción con Ca(OH)_2 por variación de la conductimetría o valorando químicamente la solución, la última palabra la tiene la resistencia mecánica que a la larga es el efecto que se busca, y esta se busca primeramente en morteros para saber que si hay incrementos de resistencias como plantean las normas y luego en hormigones para determinar la cantidad a utilizar sin dejar 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.

Conclusiones del capítulo

- La adición de puzolanas naturales 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, sin embargo se obtienen bajas resistencias a edades tempranas.
- 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 de forma natural finamente molido.
- 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.
- No se reporta con claridad la influencia del orden de preparación de las tobas zeolitizadas sobre la reactividad.

CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS

El primer y más importante paso en una investigación de este tipo es la correcta selección de la materia prima, una buena toma y preparación de la muestra y la completa caracterización química y mineralógica del yacimiento a evaluar. La determinación de la composición química de una muestra mineral puede realizarse por diversas vías, desde las más modernas técnicas instrumentales como la FRX o la Espectroscopia de Absorción Atómica, a los todavía muy empleados y efectivos métodos de análisis cuantitativo por vía húmeda (métodos clásicos). Sin embargo, dada la alta similitud de composición química que existe entre las distintas fases zeolíticas y muchos de los minerales no zeolíticos a ellas asociados, la correcta identificación de las fases minerales presentes solo puede realizarse mediante técnicas de DRX, pues solo estas ofrecen la precisión necesaria y constituyen, aún hoy, la herramienta principal para la identificación y caracterización de minerales de todo tipo.

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

2.1. Características generales de la materia prima

Como materia prima para esta investigación se utilizó una roca zeolitizadas proveniente del yacimiento Caimanes (figura 2.1) que 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. Es el tercer depósito en cantidad de reservas nacionales con 36 millones de toneladas.

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.

Existen experiencias de trabajos precedentes sobre la utilización de estas tobas y otros materiales similares de la región para obtener un aditivo puzolánico. Los materiales resultantes mostraron propiedades cementantes pero con bajas reactividad (Almenares, 2011).

Las grandes reservas de este material y su potencial para su utilización como material cementicio suplementario, dado por su composición química y mineralógica, descritas por Orozco, (1996), Rodríguez et al (2000), Frazao, (2007) y Almenares, (2011), junto a la necesidad de desarrollar materiales que se puedan emplear para diferentes prestaciones en la construcción, requiere de investigaciones que permitan probar la posibilidad de incrementar la reactividad de las tobas zeolitizadas.



Figura 2.1 Zeolita del Yacimiento Caimanes

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. Se abarcó desde la base hasta la superficie. Las muestras de 10 puntos fueron mezcladas para constituir una muestra compuesta homogénea de 100 kg. 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.

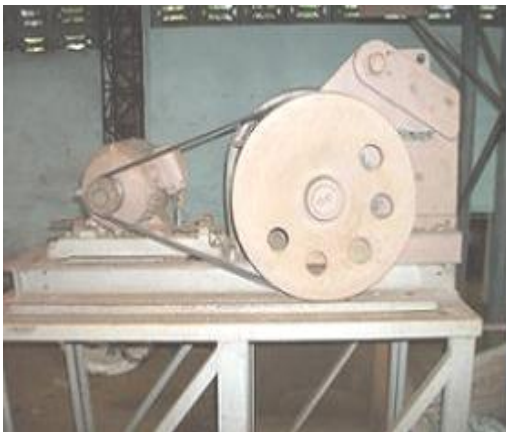


Figura 2.2 Trituradora de mandíbulas
TQ(320x165)



Figura 2.3 Trituradora de mandíbulas
TQ (150x75)

En la descarga de la segunda etapa del proceso de trituración se utilizó 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, una parte fue sometida a la molienda en un molino de bolas (figura 2.4) de 19,5 cm de diámetro interior y 24 cm de longitud y luego fue sometido a la calcinación a las temperaturas de 400, 625 y 850 °C respectivamente, mientras que la otra parte del material fue primeramente sometida a la calcinación a las temperaturas ya mencionadas y luego molida.



Figura 2.4 Molino de bolas

2.2.1 Activación térmica

La activación constituye el único método para alcanzar un material más reactivo, logrando con esto una mayor superficie específica, desorden estructural y cambios en la composición química. El proceso de activación puede realizarse a través de métodos mecánicos, químicos o térmicos, dentro de los cuales, la activación térmica es la forma más empleada y efectiva, desde el punto de vista técnico – económico, para alcanzar el máximo potencial de reactividad puzolánica (Alujas, 2010). Es por ello que el trabajo se centra en la influencia que tiene la activación térmica de las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes al realizarse antes o después del proceso de molienda para la obtención de un material puzolánico.

Las principales fases mineralógicas del yacimiento Caimanes son zeolitas del tipo heulandita-Ca-K y clinoptilolita-Ca y subordinado a ellos aparece cuarzo y minerales arcillosos del grupo de las esmecitas (Frazao, 2007 y Almenares, 2011).

La selección de la temperatura de activación se centra en la investigación realizada por Frazao (2007), donde realiza un análisis térmico diferencial y termogravimétrico de las zeolitas de este yacimiento, el cual se muestra en la figura 2.5 donde se puede observar picos endotérmicos a los 80 y 300 °C, características del mineral heulandita (Gottardi y Galli, 1985), mientras que los picos endotérmicos a los 480 y 625 °C revelan la presencia de fases arcillosas (Nemecz, 1981). El efecto exotérmico a los 830 °C se atribuye a la cristalización de una nueva fase. La curva TG tiene una forma escalonada, siendo el escalón entre los 50 y 300 °C el más importante ya que el que aparece a los 620 °C es poco perceptible, lo que indica contenidos muy bajos de arcilla. De acuerdo con estos resultados se selecciona como temperaturas de activación de las zeolitas para la presente investigación 400, 625 y 850 °C, temperaturas a las cuales se pudiera observar una mayor actividad del material.

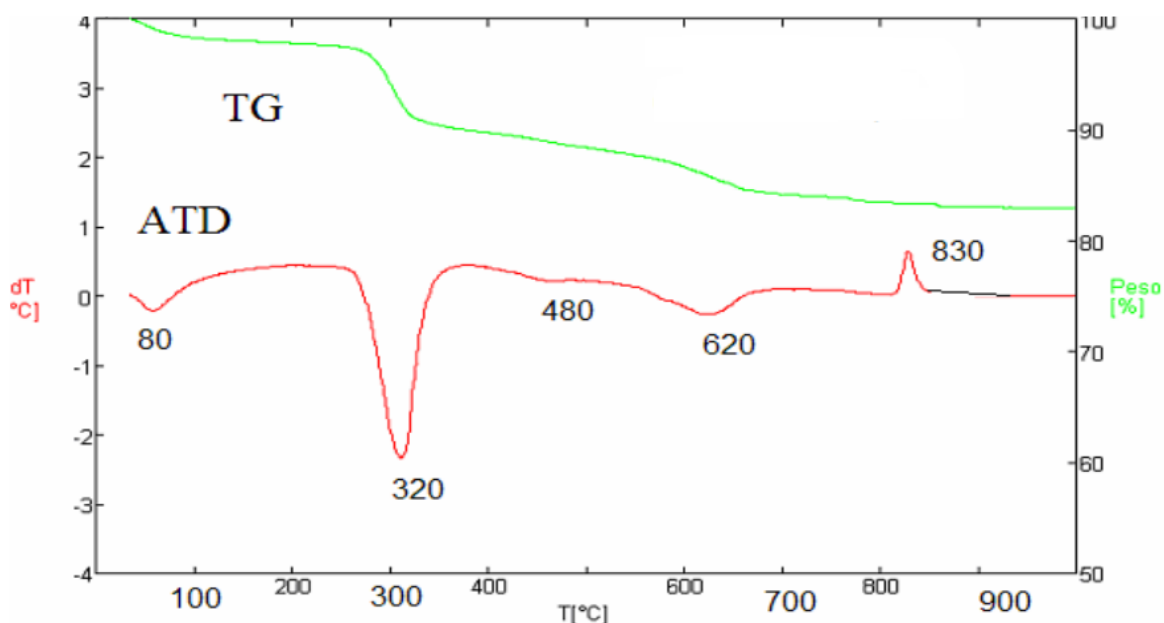


Figura 2.5 Curvas térmicas ATD y TG fuente Frazao, 2007. Fracción 074-0,16 mm

El proceso de activación térmica de las zeolitas se realizó en un horno eléctrico J.P Selecta 2000 de fabricación española (figura 2.6). En cada tanda de calcinación se utilizó un recipiente de acero con capacidad para 400 g de zeolita. Una vez que el horno alcanzaba la temperatura de calcinación deseada, las muestras eran introducidas en este y retiradas después de los 60 min, esparciéndolas sobre una superficie metálica para que alcanzaran rápidamente la temperatura ambiente y así lograr que conserve el desorden estructural logrado durante la calcinación. El material tobáceo calcinado fue sometido, al mismo proceso de molienda que el material natural.



Figura 2.6 Horno eléctrico J.P Selecta 2000

2.3 Diseño de experimento

El diseño de experimentos seleccionado fue el Factorial Multinivel. Este método cuenta con la combinación de dos variables de entrada; temperatura y el procesamiento del material por dos vías, trituración, calcinación y molienda (TCM) y trituración, molienda y calcinación (TMC). Siendo las variables de salida el índice de actividad resistente a 7 y 28 días de curado.

$$N = p \cdot q; \quad (2.1)$$

Donde:

N. Número de experimentos

p . Nivel del factor del procesamiento del material

q . Nivel del factor temperatura

En la tabla 2.1 se muestran las combinaciones llevadas a cabo en los experimentos, donde cada procesamiento del material por las diferentes vías se combina con los tres rangos de temperaturas.

Tabla 2.1. Matriz de experimentación.

Procesamiento del material	Temperaturas; °C
TCM.	400
	625
	850
TMC	400
	625
	850

Se escogió la variable procesamiento del material porque en los trabajos precedentes de estudio de las arcillas y tobas calcinadas como fuente de material puzolánico los diferentes investigadores utilizan uno u otro método de preparación del material sin identificar que este pueda influir en la reactividad del material.

De la ecuación 2.1 se tiene que:

$p = 2$ niveles del factor del procesamiento del material

$q = 3$ niveles del factor temperaturas

Por tanto, la cantidad de experimentos es 6.

Los resultados obtenidos se procesaron en el *software Statgraphics 5.1 Plus* con el objetivo de confeccionar el modelo estadístico matemático de los diferentes productos en los elementos que poseen mayor influencia. El cual consiste en la operación básica de programar y analizar datos, creando análisis estadísticos, mostrando cada uno de los efectos estimados.

2.4 Técnicas empleadas para la caracterización de la toba natural y calcinada

Para el material empleado en la investigación tanto en su estado natural como calcinado, se realizó una caracterización en el Laboratorio de la Universidad Federal de Minas Gerais, Brasil y con la colaboración del Laboratorio de Materiales de Construcción de la Universidad Técnica Federal de Lausana en Suiza, el Laboratorio

del Centro de Investigaciones del Níquel y la empresa Comandante Pedro Sotto Alba en Moa, Cuba.

La caracterización química y mineralógica se realizó mediante técnicas de Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Difracción de Rayos X (DRX). La caracterización morfológica fue realizada a través de la determinación de la distribución del tamaño de partículas (DTP) y la superficie específica.

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 mediante 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.

La caracterización mineralógica de la materia prima natural y calcinada por Difracción de Rayos X (DRX) se realizó en un difractómetro Panalytical Xpert Pro MPD. Las muestras fueron leídas entre los 5 y los 45° (2 θ), a un paso angular de 0,017° y un tiempo por paso de 60 segundos y radiación de Cu y una rejilla de divergencia de 0,5°. Los difractogramas fueron procesados empleando el software X'Pert HighScore Plus versión 3.0.4 del 2011.

El análisis granulométrico, de la arcilla calcinada y el cemento, se llevó a cabo en un analizador de tamaño de partículas; HORIBA LA – 910, con una velocidad de circulación de 6 mL/s y agitación de 360 rpm y forma de distribución estándar. Todos los datos quedaron registrados en el sistema instalado en la computadora acoplada al analizador de tamaño de partículas, del cual se obtuvieron las curvas

características de tamaño de los materiales. Este análisis permite obtener la distribución sumaria por clases en las muestras analizadas, el tamaño de partículas predominantes en la muestra, y el área superficial.

2.5 Reactividad puzolánica en morteros CPO- puzolana

2.5.1 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 527:2011 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 triturado, calcinado y molido a 400 (TCM400), 625 (TCM 625) y 850 °C (TCM 850) y 18 morteros con el material tobáceo triturado, molido y calcinado a 400 (TMC400), 625(TMC 625) y 850 °C (TMC 850). 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 2.7, 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 2.2. 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.

Para llevar a cabo el procedimiento de trituración, molienda y calcinación se utilizó la misma cantidad de material que se empleó en la trituración, calcinación y molienda; expuestos estos datos en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 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 calcinada a 400 °C	30	315	1350	135	225	0,5
Tobas zeolitizadas calcinada a 625 °C	30	315	1350	135	225	0,5
	30	315	1350	135	225	0,5

El material mezclado se vertió en dos capas en el molde (figura 2.8). La primera capa permite que a los 60 segundos se expulse el aire atrapado en el material y la humedad ascienda a la superficie. La segunda capa permite emparejar y enrasar los moldes.



Figura 2.7 Mezcladora



Figura 2.8 Moldes para morteros

Estos moldes se colocaron en el equipo que se muestra en la figura 2.9, 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 2.10)



Figura 2.9 Compactadora eléctrica



Figura 2.10 Morteros a edades de curado de 7 y 28 días

2.5.2 Procedimientos para los ensayos de resistencia mecánica

De acuerdo con la literatura consultada, la principal prueba que determinan la actividad puzolánica de las zeolitas TCM, y TMC es la resistencia a la compresión a edades de 7 y 28 días, siendo este el de mayor importancia a la hora de analizar el índice de actividad resistente y es el que se acerca más al comportamiento del cemento en la práctica.

La determinación de la resistencia a la compresión de las tobas se realizó a través de pruebas en morteros estándar en una prensa hidráulica de 10 t (Figura 2.11).



Figura 2.11 Prensa hidráulica de 10 t

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.

2.5.3 Determinación del índice de actividad resistente

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 527:2011.

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. Se realizaron pruebas de resistencias mecánicas que tributan a su determinación.

Conclusiones del capítulo

- Las características geólogo - tecnológicas del depósito Caimanes avalan su empleo como fuente materia prima para su uso en la construcción.
- 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.

- Las técnicas empleadas para la caracterización química y mineralógica, y físico-mecánicas de las muestras reúnen las especificaciones de las normas cubanas e internacionales.
- La metodología empleada para la investigación permite conocer la posibilidad de empleo como fuente de material puzolánico reactivo para la elaboración de aglomerantes base clínquer – zeolita calcinada – caliza.

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.

La utilización de las tobas zeolitizadas de Caimanes como MCS (material cementicio suplementario) está íntimamente relacionada con el grado de reactividad que puedan alcanzar estas, lo cual condiciona los niveles de adición al cemento Portland. La reactividad puzolánica de las zeolitas depende de varios factores, como la composición química, mineralógica, superficie específica y el orden estructural de las fases activas, los cuales se analizan en los ensayos de resistencia a la compresión en morteros. Mostrar y analizar los resultados de estos factores sobre la resistencia mecánica que permita conocer las perspectivas de utilización de estos materiales es el objetivo fundamental de este capítulo.

3.1 Caracterización de los materiales zeolitizados naturales

3.1.1 Caracterización química

En la figura 3.1 se aprecia el grano fino de las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes. Se aprecia una ligera presencia de material arcilloso (a), y masa vitroclástica con presencia de zeolita del tipo heulandita – clinoptilolita (b) y cristales bien desarrollados de heulandita (c), con típico aspecto tabular producto de la transformación del vidrio volcánico.

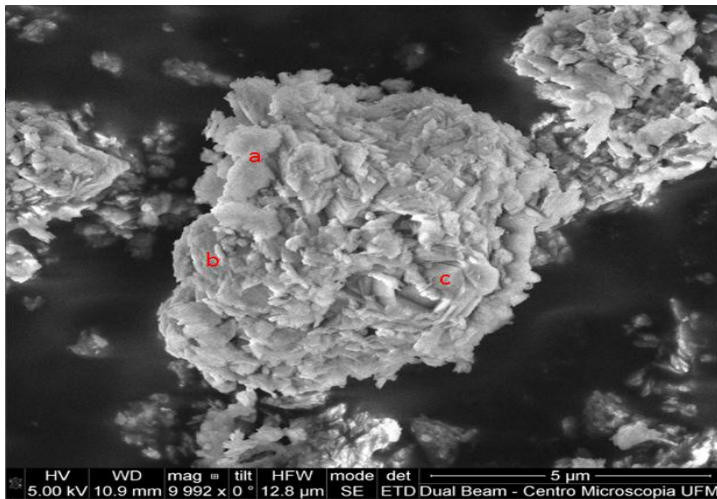


Figura 3.1 Cristales de heulandita dentro de la masa vitroclástica. a) material arcilloso, b) masa vitroclástica y c) cristales de heulandita

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 3.2, que indica la presencia de aluminio, silicio, hierro, oxígeno, magnesio, potasio, sodio, calcio y titanio.

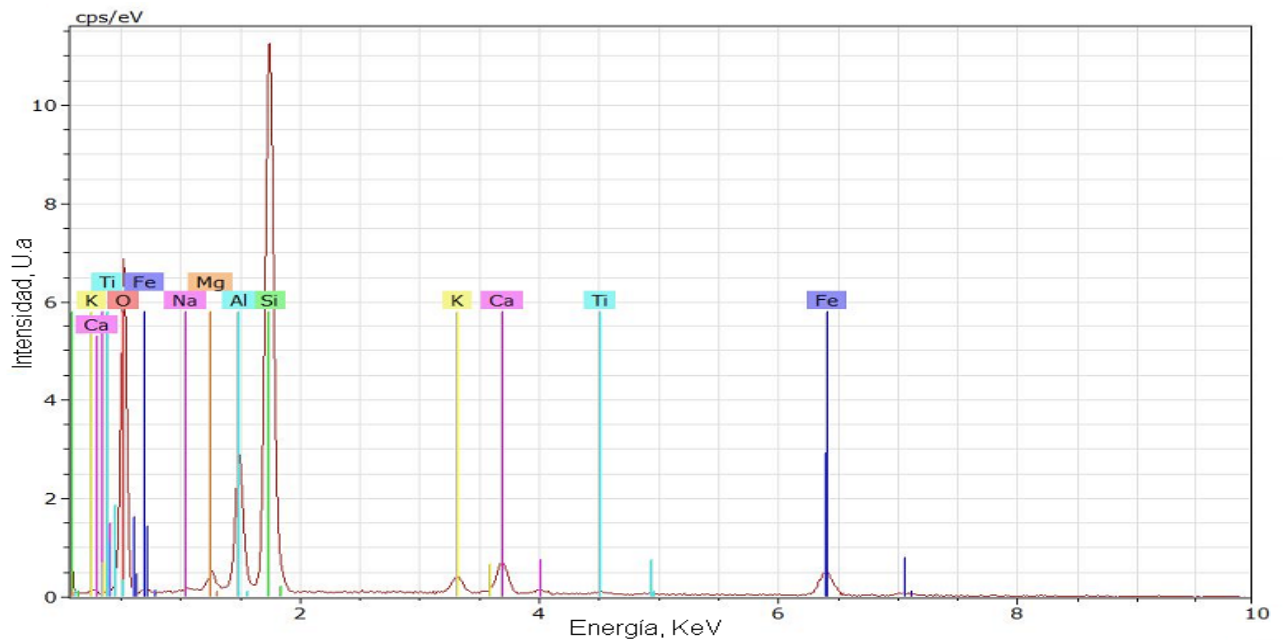


Figura 3.2 Espectro MEB - EDS de la composición química cualitativa superficial de la toba zeolitizada.

En la tabla 3.1 se muestra la composición química cuantitativa por FRX de la zeolita del yacimiento Caimanes. Se puede apreciar que este material está compuesto fundamentalmente de óxido de silicio, aluminio e 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.

Tabla 3.1. Composición química de la muestra de tobas empleadas.

Compuesto	Contenido, %
SiO	63,13
Al_2O_3	12,42
MnO	0,06
MgO	2,33
Na_2O	1,68
CaO	5,60
TiO_2	0,45
P_2O_5	0,08
K_2O	1,94
Fe_2O_3	3,69
SO_3	0,10
PPI	8,51

La presencia de 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 arcillosos. Estos resultados están en correspondencia con los obtenidos por Frazzao, 2007, Almenares, 2011 y Guerra, 2015.

3.1.2 Caracterización mineralógica

En el análisis realizado por DRX a la muestra de tobas zeolitizadas en su estado natural mostrado en la figura 3.3 se pueden identificar como las principales fases zeolíticas heulandita y clinoptilolita, además se identifica cuarzo y fases arcillosas como la illita y montmorillonita, resultados que corresponden con la composición química expuesta en la figura 3.2.

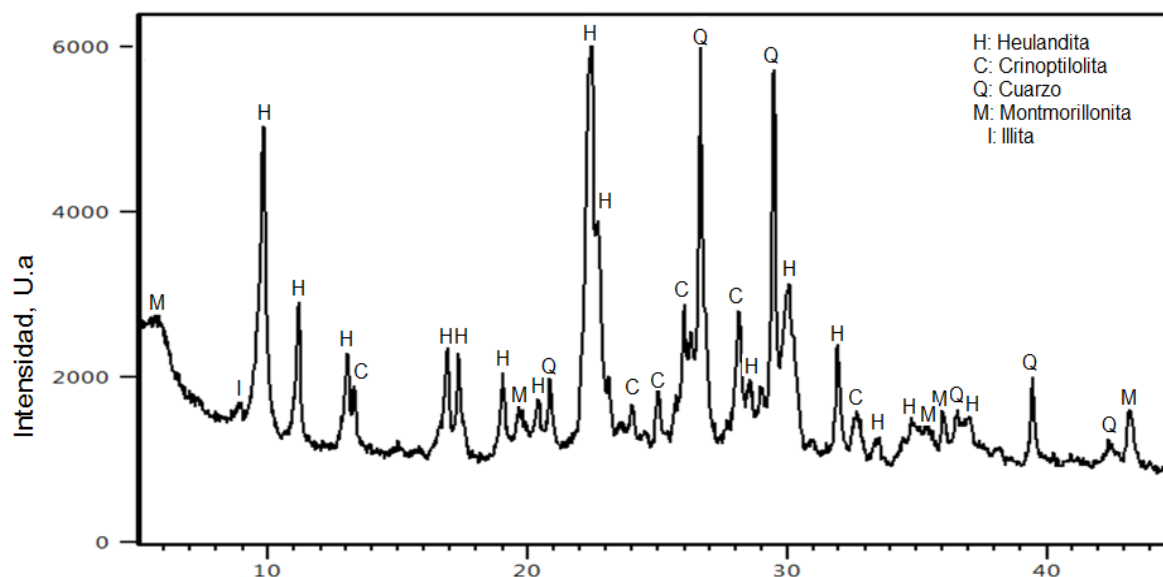


Figura 3.3 Difractograma de la muestra de toba zeolitizada natural

Las fases zeolíticas presentes en el material tobáceo son las de mayor influencia para el análisis de las propiedades puzolánicas. La cuantificación de las fases realizadas mediante el software X'Pert HighScore Plus versión 3.0.4 del 2011, mostró que en mayor cuantía aparece la heulandita con un 71 %, luego la clinoptilolita con 13 % y con 16 % el cuarzo, las fases minerales arcillosas montmorillonita e illita se consideran despreciables para la cuantificación, por constituir no más de 1 % de la muestra de tobas analizada (figura 3.4).

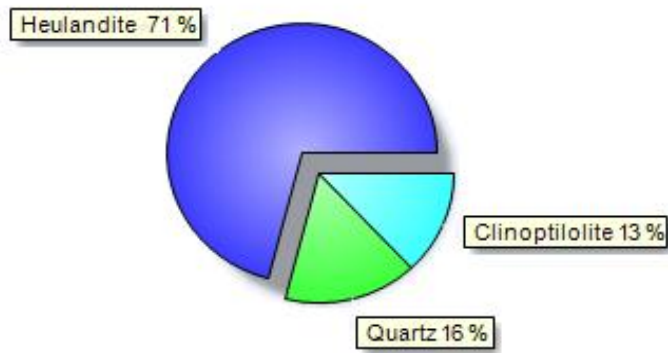


Figura 3.4 Análisis cuantitativo de la muestra de zeolita natural obtenido por DRX empleando el software, High Score Plus.

3.2. Distribución granulométrica

Se puede apreciar en la figura 3.5 que el material TMC625 es el de composición granulométrica más gruesa, el 80 % del material cernido se encuentra en el tamiz de diámetro 80 μm , con un diámetro medio de partículas de 388 μm .

Se observa que las curvas están prácticamente superpuestas, lo que quiere decir que la distribución granulométrica de los materiales es muy similar, sus rangos de tamaños en el 80 % del material cernido oscilan de 80 y 90 μm .

Además de estas características se pueden conocer los resultados de la superficie específica que brinda el análisis granulométrico en el analizador de partículas HORIBA LA – 910, cuyos resultados se exponen en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Área superficial de los materiales.

TCM, °C	Superficie específica, cm^2/cm^3	TMC, °C	Superficie específica, cm^2/cm^3
400 °C	3369,5	400	7441
625 °C	3404,1	625	2383,6
850 °C	3431,5	850	3487,7

Al conocer que se trata de un material fino y con elevada superficie específica, permite un mayor contacto entre las partículas, lo que favorece el proceso de aglomeración que se desarrolla en la mezcla con el cemento; comportamiento que

está en correspondencia con las investigaciones desarrolladas por Erdogan (1996), para la utilización como puzolana de materiales similares. En la distribución de tamaño de partículas del cemento se observa un material fino con un 95 % de cernido en el tamiz 90 μm .

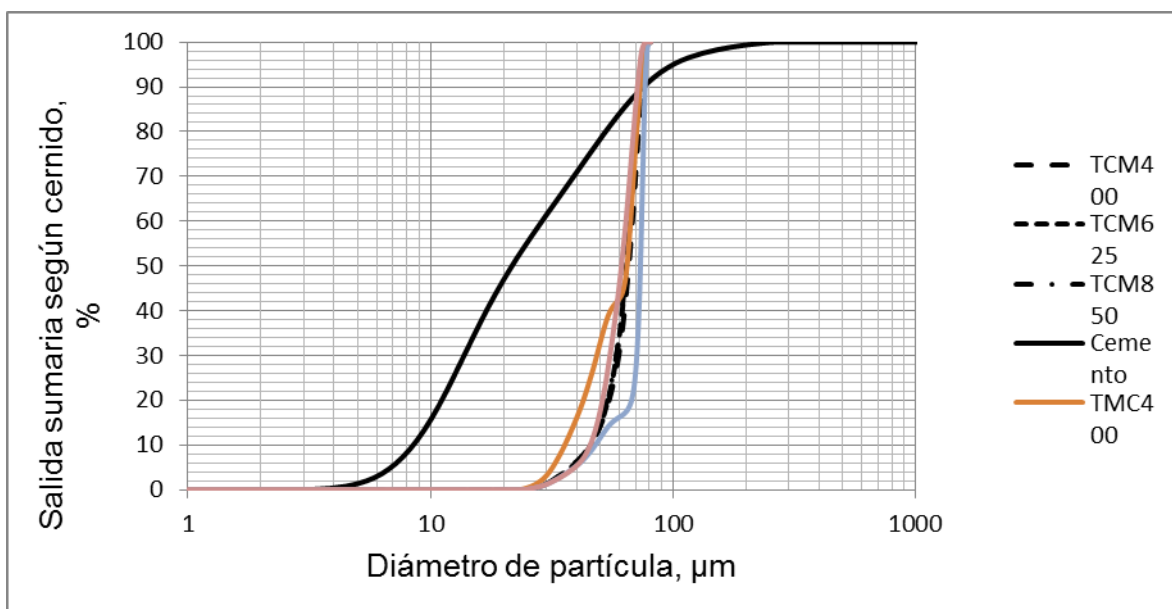


Figura 3.5 Características de tamaño de las tobas zeolitizadas natural y calcinada, y del cemento.

3.3 Actividad puzolánica de las tobas zeolitizadas

Desde el punto de vista práctico la información más confiable sobre la actividad puzolánica lo brinda los ensayos de resistencia a la compresión por su semejanza a la utilización práctica del material. Es por ello que se considera fundamental su análisis en los trabajos de investigación.

3.3.1 Resistencia mecánica

Los resultados de las pruebas de las resistencias mecánicas son de gran importancia para las posibles aplicaciones y control de la calidad de 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 tiempo, y para determinar el índice de puzolanidad de los materiales con adición de tobas TCM y TMC.

El incremento de las resistencias de los materiales puzolánicos activados a los 28 días está vinculado a que existe una fuerte tendencia a reaccionar con el hidróxido de calcio y otras sales cálcicas en presencia de agua a temperatura ambiente, presentes a los 28 días de fraguado pues se considera que el cemento prácticamente completa este proceso a esa edad de fraguado, lo que sin dudas, da lugar a la reacción puzolánica y, por consiguiente, la resistencia mecánica debe incrementarse con el tiempo (Rabilero, 1988).

En la figura 3.6 se puede observar el desarrollo de la resistencia a la compresión de los morteros con adición de tobas TCM.

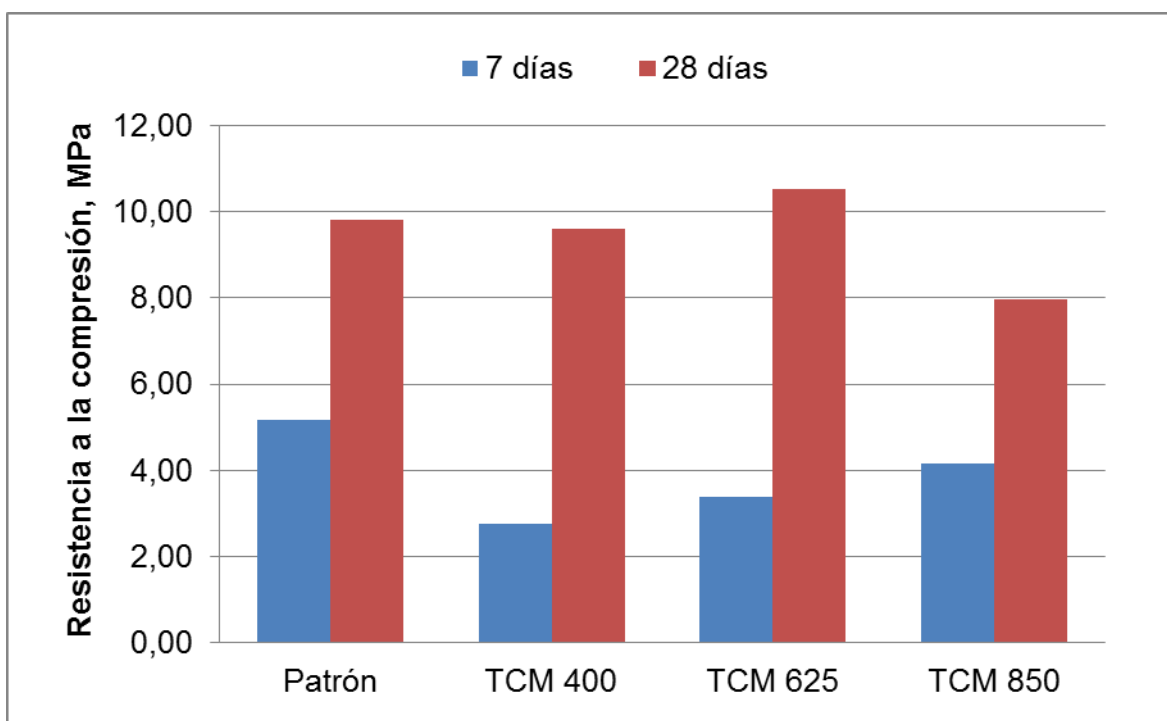


Figura 3.6 Resistencia a la compresión de los morteros con sustitución de 30 % de toba zeolitizada trituradas, calcinadas y molidas por cemento Portland.

Los morteros elaborados con toba zeolitizada TCM400, TCM625 y TCM850 a la edad de ensayo de 7 días muestran menores resistencias que el patrón, mientras que a los 28 días de fraguado las resistencias desarrolladas por los morteros con material tobáceo TCM400 y TCM850 son menores a la referencia y por encima del patrón está la toba TCM625 siendo esta la de mejor comportamiento.

En la figura 3.7 se puede observar el desarrollo de la resistencia a la compresión de los morteros con adición de tobas TMC.

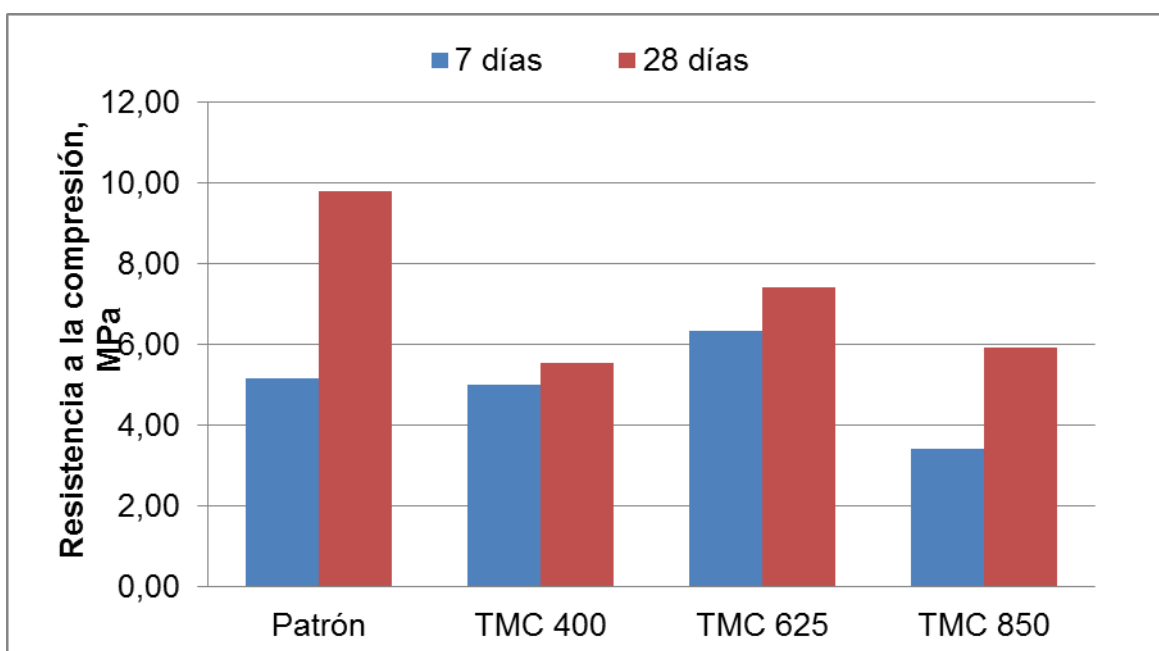


Figura 3.7 Resistencia a la compresión de los morteros con sustitución de 30 % de toba zeolitizada trituradas, molidas y calcinadas por cemento Portland.

En el caso de los morteros elaborados con las tobas TMC400 y TMC850 a la edad de ensayo de 7 días muestran menores resistencias que el patrón, mientras que la toba TMC625, muestra un resistencia superior a la del patrón, siendo esta la de mejor comportamiento. Por otra parte a los 28 días de fraguado las resistencias desarrolladas por los morteros con material tobáceo TMC400, TMC625 y TMC850 respectivamente muestran valores inferiores a la referencia.

3.3.2 Índice de actividad resistente

En la tabla 3.3 se representan los valores de los diferentes índices de actividad resistente para cada material analizado. De acuerdo a los resultados presentados aquí, las tobas TCM, poseen actividad puzolánica, dado que el índice de actividad resistente es superior a 75 % a los 28 días de fraguado, valor mínimo que exige la norma NC-TS 528: 2007, para que un material sea considerado puzolánico. A la edad de 7 días se destaca la toba TCM400 con valores de 53 %, seguido de TCM625, TCM850 con índices de 65 y 81 % respectivamente. A la edad de 28 días se puede apreciar que el mejor índice corresponde a TCM625 seguido de TCM400 y TCM850.

Tabla 3.3 Índice de puzolanidad de los materiales tobáceos TCM.

Morteros	Índice de puzolanidad	
	7 días	28 días
Sustitución de 30 %		
TCM 400	53	98
TCM 625	65	107
TCM 850	81	81

En cuanto a los materiales tobáceos TMC en la tabla 3.4 se muestran los valores de los diferentes índices de actividad resistente para cada material analizado.

De acuerdo a los resultados presentados aquí, las tobas TMC, también poseen actividad puzolánica. A la edad de 7 días se destaca la toba TMC400 °C con valores de 97 %, seguido de TMC625, TMC850 °C con índices de 123 y 66 % respectivamente. A la edad de 28 días se puede apreciar que al igual que en las tobas TCM el mejor índice corresponde a TMC625 seguido de TMC850 y TMC400.

Tabla 3.4 Índice de puzolanidad de los materiales tobáceos TMC.

Morteros	Índice de puzolanidad	
	7 días	28 días
Sustitución de 30 %		
TMC 400	97	57
TMC 625	123	76
TMC 850	66	60

Del análisis del índice de actividad puzolánica para ambas secuencias de preparación, la TCM es la que mejores resultados arroja.

3.4. Análisis estadístico

El análisis estadístico se realizó con el fin de analizar la influencia las tobas zeolitizadas TCM y TMC en el IAR a las temperaturas de 400, 625 y 850 °C.

3.4.1 Efectos principales para las tobas TCM y TMC.

Al realizar la primera identificación de los efectos que pueden incluirse en el análisis, es necesario tener en cuenta las dos siguientes reglas empíricas:

- (1) Cuanto más complejo es un efecto, es decir, cuanto más alto sea el orden de una interacción, menos probable es que tenga un efecto significativo;
- (2) Si dos variables no son significativas, es raro que su interacción lo sea.

Es necesario realizar la interpretación de los factores que influyen en el proceso, ha de hacerse de forma conjunta, ya que existe interacción entre ellos.

En la figura 3.8 y 3.9 se muestran los efectos principales para el IAR para la edad de curado de 7 y 28 días respecto al procesamiento y la temperatura.

En la figura 3.8 se puede observar que el IAR obtiene valores de 79 % para las tobas TCM, mientras que las tobas TMC alcanzan valores de un 108%. La temperatura describe un comportamiento de crecimiento desde 400 °C con valor de IAR de 75 %

hasta 625 °C para valores de 94 %, mientras que a 850 °C se obtienen valores de un 73 %.

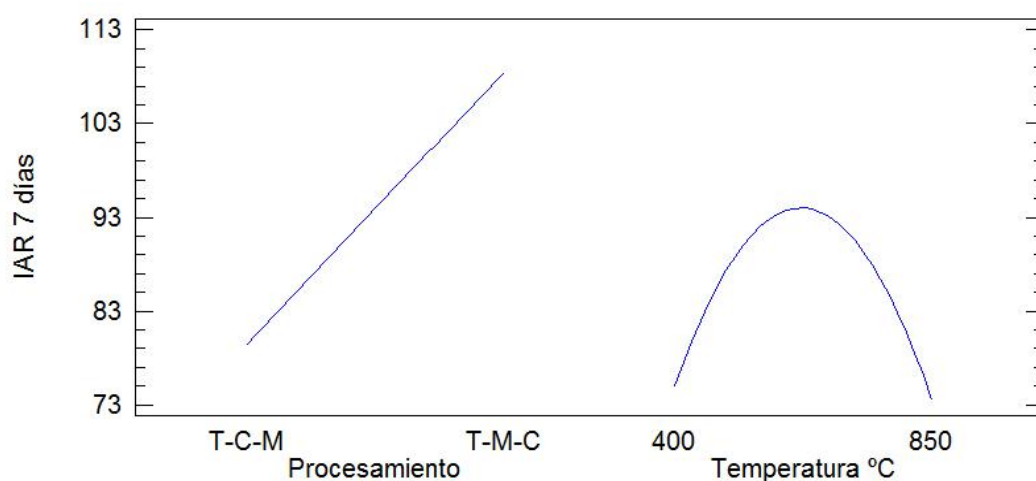


Figura 3.8 Efectos principales en el IAR para la edad de curado de 7 días.

En cuanto a la figura 3.9 a los 28 días de curado se obtienen los mejores valores de IAR obteniendo para el procesamiento de las tobas TCM un 107 % y para las tobas TMC valores mínimos de 76 %, para la temperatura de 400 °C el IAR es de 77 %, aumentando luego a un 92 % a los 625 °C, y para 850 °C se obtienen valores de un 70 %.

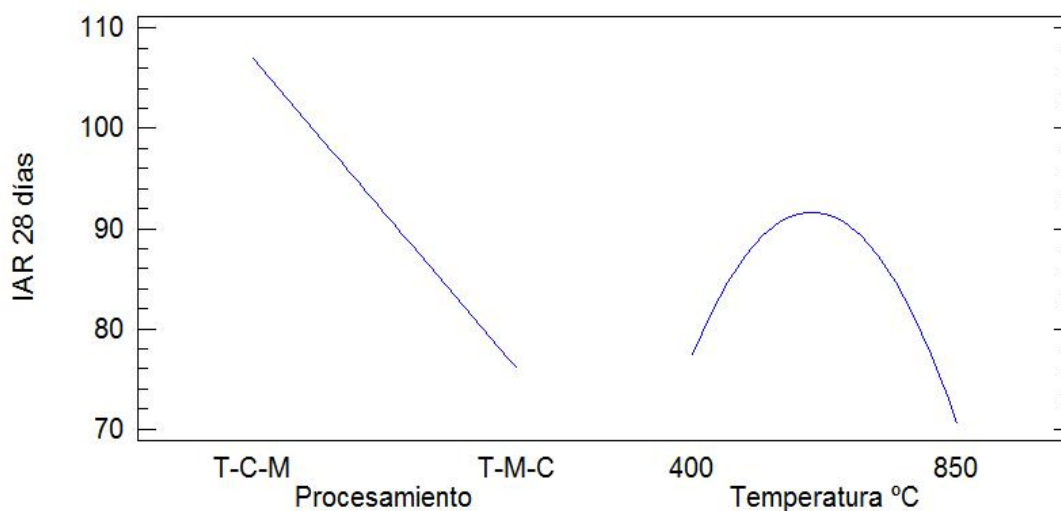


Figura 3.9 Efectos principales en el IAR para la edad de curado de 28 días.

Al analizar estas dos figuras se puede llegar a la conclusión de que el mejor comportamiento entre las temperaturas lo tuvo la de 625 °C, ya que en este punto se obtienen los mejores valores de IAR.

3.4.2 Interacción de fraguado para las tobas TCM y TMC

En las figuras 3.10 y 3.11 se muestra la interacción que existe con el IAR entre las tobas con respecto a la temperatura a las edades de fraguado de 7 y 28 días.

En la figura 3.10 se puede observar como a los 7 días la curva de las tobas TCM a la temperatura de 400 °C obtiene un valor de IAR de un 45 %, aumentando este valor hasta un 80 % a la temperatura de 625 °C, para después a los 850 °C obtener un valor de un 73 %, mientras que por otro lado la curva de las tobas TMC obtiene valores de un 103 % a los 400 °C, aumentando hasta un 110 % a los 625 °C, y finalmente a la temperatura de 850 °C tiene un valor de un 73 %.

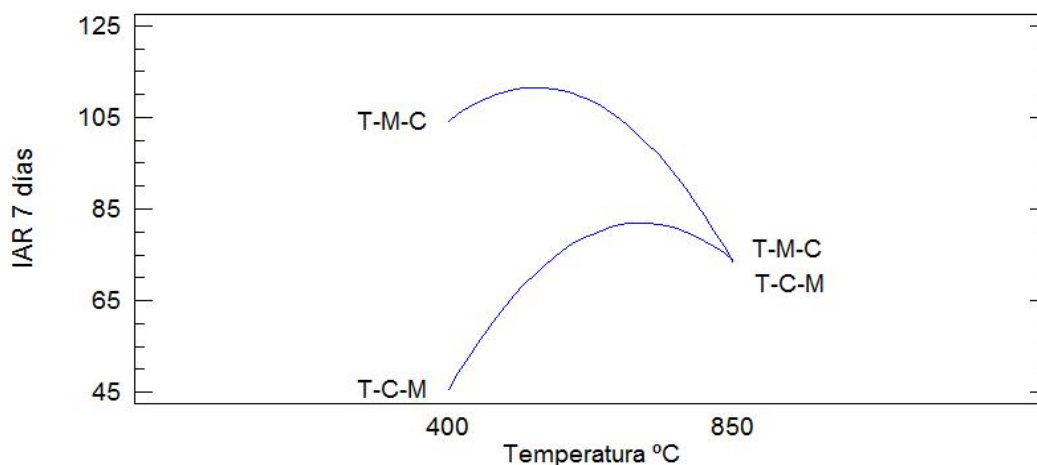


Figura 3.10 Interacción de fraguado en el IAR para la edad de curado de 7 días.

Con respecto a la figura 3.11 para la edad de curado de 28 días la toba zeolitizada TCM tiene un valor en el IAR de un 97 % a la temperatura de 400 °C, ascendiendo a valores de un 107 % a la temperatura de 625 °C, y descendiendo después a un 80 % a la temperatura de 850 °C; y la toba zeolitizada TMC a la temperatura de 400 °C

ofrece un valor de un 57%, aumenta a un 75% a la temperatura de 625 °C, para luego disminuir a un 59 % a la temperatura de 850 °C.

De forma similar a los resultados de los 7 días se observa que el mejor comportamiento está a 625 °C que produce un aumento en el IAR para ambas curvas.

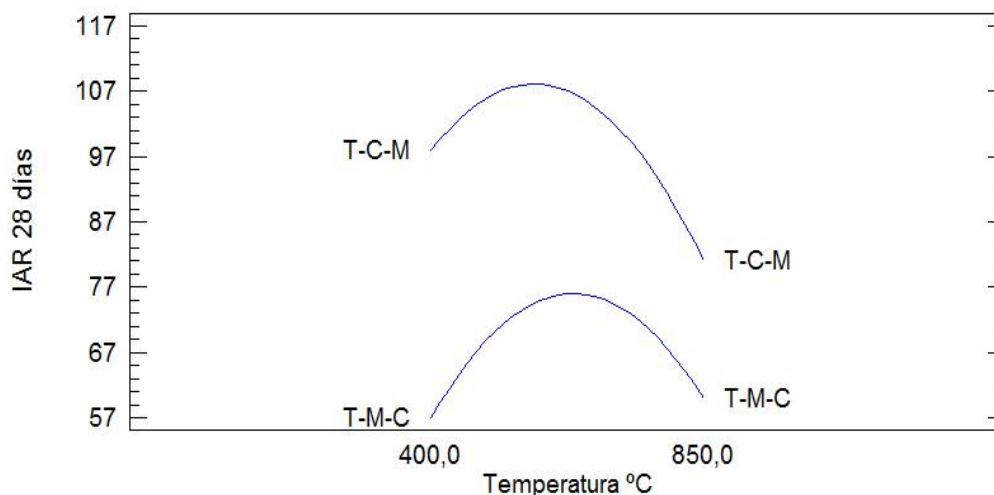


Figura 3.11 Interacción de fraguado en el IAR para la edad de curado de 28 días

3.5 Perspectiva de utilización de las tobas zeolitizadas TCM y TMC.

Las tobas zeolitizadas constituyen, sin duda, la fuente más abundante de materiales puzolánicos en Cuba (Batista 2009), con recursos pronósticos en el orden de los cientos de millones de toneladas métricas. El empleo de estos materiales de forma natural está validado por más de 20 años de experiencia. Las tobas zeolitizadas han llegado hasta el punto de convertirse en prácticamente el único material de carácter puzolánico que se emplea actualmente en la Industria del Cemento en Cuba.

En el trabajo actual se estudia las tobas zeolitizadas del yacimiento de Caimanes con reserva de $36 \cdot 10^6$ toneladas de mineral, (Batista et al 2009), el cual no se encuentra en explotación, pudiendo ser una fuente de materia prima para el desarrollo local en la industria de materiales de la construcción.

Como se ha visto en este trabajo, las tobas zeolitizadas TCM y TMC, aumentan su reactividad tanto a edades tempranas como a avanzadas. La utilización de este material como material cementicio suplementario no solo tiene impacto en el medio ambiente por la disminución de las emisiones de CO₂ proveniente de la descomposición del carbonato de calcio y la quema de combustible sino también por la disminución de casi $\frac{1}{4}$ de la temperatura de producción del clínquer, lo cual influye notablemente en el ahorro de energía del proceso. (Guerra, 2015)

El mayor potencial de utilización de las tobas zeolitizadas calcinadas como fuente de material puzolánico, desde el punto de vista técnico – económico, lo posee el sistema calcinado a 625°C, pues no solamente desarrolla mejor resistencia a edades tempranas sino que la cantidad de energía necesaria para su activación es considerablemente menor que los demás sistemas calcinados. El conocimiento de estos resultados es la base para la fabricación de nuevos aglomerantes de bajo contenido de emisiones de dióxido de carbono al medio ambiente.

Del análisis de estos resultados, se deduce que ambas secuencias de preparación de las tobas (TCM y TMC) se pueden utilizar para obtener materiales cementicios suplementarios con adecuada reactividad. Sin embargo, la vía que muestra mayor reactividad es la TCM.

Conclusiones del capítulo

- Las principales fases mineralógicas de las tobas zeolitizadas son la heulandita con 71 %, clinoptilolita 13 % y cuarzo 16 %, con presencia de fases arcillosas del grupo de las esmecitas en menor cuantía.
- 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

La valoración de la influencia del orden de preparación de las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes sobre la reactividad como base para la propuesta de la futura tecnología de explotación de estos recursos fue realizada en este trabajo. Las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes, según requisitos de calidad establecidos por la NC TS 528:2011, poseen perspectivas para su utilización como aditivo puzolánico, lo que se fundamenta en los siguientes argumentos:

- Las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes, poseen un contenido total de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 superior al 70 %, la cual corresponde con la exigida para su utilización como puzolana. Las fases zeolíticas son las de mayor potencial de activación, aunque no se descarta la contribución de la montmorillonita.
- Los materiales tobáceos del yacimiento Caimanes preparados mediante la secuencia TCM y TMC poseen actividad puzolánica. En ambos casos el índice de actividad resistente es superior, a 75 % a los 28 días. La mejor variante es la TCM a una temperatura de activación de 625 °C.

Recomendaciones

- Analizar las muestras de tobas zeolitizadas TCM y TMC a las diferentes temperaturas por técnicas que se pueda observar los cambios estructurales que experimentan durante el proceso de calcinación.
- Formular diferentes tipos de cementos a partir de los materiales estudiados.
- Estudiar y proponer la tecnología de explotación de estos materiales puzolánicos para su producción local, utilizando como base los resultados de esta investigación.

Bibliografía

1. ALMENARES, R. 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.
2. ALUJAS, A. 2010. Obtención de un material puzolánico de alta reactividad a partir de la activación térmica de una fracción arcillosa multicomponente. Universidad Central de Las Villas. p. 107.
3. ASTM C – 311, 2011. Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Puzzolans for use as a Mineral Admixture in Portland-Cement Concrete.
4. 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.
5. BENVINDO DA LUZ, A. 1995. Zeolitas: Propriedades e usos industriais. Série tecnologia mineral Nº 68. CETEM - CNPq Río de Janeiro. 35 p.
6. BETANCOURT, R. S. 2010. Estudio teórico experimental de las propiedades puzolánicas de las cenizas de bagazo y paja de caña. Tesis presentada en opción al grado de Doctor en Ciencias Técnicas, in Departamento de Ingeniería Civil., Universidad Central Marta Abreu de Las Villas.
7. BOSCH, P. Y SCHIFTER, I. 1997. La zeolita una piedra que hierve. Fondo de Cultura Económica de México. 73 p.
8. 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.
9. CASTELLANOS, J. y SOCA, M. 2002. Zeolita, contribución al desarrollo sostenible. Curso internacional de zeolita y sus aplicaciones. Ecuador. 10 p.
 10. COSTA, U. y MASSAZZA, F. (1977). Influence of thermal treatment on the activity of some natural puzzolans with lime, *Cemento* 74 (3) 105–122.
 11. 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.
 12. 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.
 13. 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. 47
 14. COSTAFREDA, J.L., CALVO, B. y ESTÉVEZ, E. 2007. Propiedades y aplicaciones de las rocas zeolitizadas de Cabo de Gata, Almería España. Segunda Convención Cubana de Ciencias de la Tierra. Geociencias 2007. 18 p.
 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. 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.
 17. 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

- 18.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.
- 19.GIANNETTO, G., MONTES, A. y RODRÍGUEZ-FUENTES, G. 2000. Zeolitas, Características, propiedades y aplicaciones industriales. Edit. Innovación Tecnológica. Caracas. 351 p.
- 20.GOTTARDI, G. y G ALLI, E. 1985. Natural Zeolites. Springer Verlag- Berlin- Heidelberg-New York- Tokyo, 409 p.
- 21.JORDÁN, R., RODRÍGUEZ-FUENTES, G. y RODRÍGUEZ, Y. 2007. Aportes de la zeolita (clinoptilolita-heulandita) del yacimiento "Tasajeras" a la química de los vidrios sódico-cálcicos. Segunda Convención-Cubana de Ciencias de la Tierra. Geociencias 2007. 10 p.
- 22.MARTIRENA, J.F. 2003. Una alternativa ambientalmente compatible para disminuir el consumo de aglomerante de clínquer 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., Universidad Central de Las Villas: Santa Clara.
- 23.NEMECZ, E. 1981. Clay Minerals. Academia Kiadó, Budapest. 547 p.
- 24.OROZCO, G. 1996. Caracterización geólogo-mineralógica del yacimiento de tobas zeolitizadas Caimanes, Moa, Holguín. Minería y Geología, 13 (3): 27-35.
- 25.POON, C. S.; LAM, L.; KOU, S.C. y LIN, Z.S.A 1999. Study on the hydration rate of natural zeolite blended cement pastes, Construction and Building Materials 13 427–432.
- 26.RABILERO, A. 1988. Las Puzolanas. Cinética de las reacciones., Santiago de Cuba, Cuba: Editorial Oriente.
- 27.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.
- 28.RAMACHANDRAN, V. S. 1995. Concrete Admixtures Handbook. Second Edition, Noyes. 670 p.

29. RODRÍGUEZ. I., RODRÍGUEZ .F. G. y BENÍTEZ .A. G. 2000. The Role of carbonate ions in the ion-exchange $\text{Ni}^{2+} = 2\text{NH}_4^+$ in natural clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Material* 41:129-136.
30. ROSELL, M. 2007. Influencia del tamaño de partícula de zeolita en su actividad puzolánica. Segunda Convención-Cubana de Ciencias de la Tierra. Geociencias 2007. pp.1-9.
31. ROSELL, M., R. GAYOSO, AND B. CALVO. 2006. Zeolita como aditivo mineral active en hormigones de altas prestaciones. *Boletín Geológico Minero*, 117(4): p. 783-792.
32. 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.
33. 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.
34. SERSALE, R. y FRIGIONE. G. 1985. Natural zeolites as constituents of blended cements, *La Chimica e l'industria* 67 (4) 177 –180.
35. 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.
36. TÜRKMENOĞLU, A. G. y TANKUT, A. (2002) Use tuffs from central Turkey as admixture in puzzolanic cements. Assessment of their petrographic al properties, *Cement and Concrete Research* 32 629–637.
37. VANDERLEY, M.J. 2002. On the sustainability of the Concrete. *UNEP Journal Industry and Environment*,
38. TAYLOR, M., C. T., and Gielen D. 2006. 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,

Energy Technology Policy Division International Energy Agency: IEA, Paris. p. 77

- 39.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.
- 40.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.
- 41.PERRAKI, TH.; KAKALI, G. y KONTOLEON,F. 2003. The effect of natural zeolites on the early hydration of portland cement, Microporous and Mesoporous Materials 61 205 –212.
- 42.LIEBIG, E. y ALTHAUS,E. 1998. Pozzolanic activity of volcanic tuff and suevite: effects of calcination, Cement and Concrete Research, Vol. 28, No. 4, pp. 567–575.
- 43.JUSTO, A. E. 2012. Evaluación preliminar de materiales cementantes suplementarios como aditivos al cemento para su empleo en apoyo a la construcción de viviendas de bajo costo en la Región de Sagua de Tánamo. Roger Samuel Almenares reyes (Tutor). Trabajo de Diploma. Instituto Superior Minero Metalúrgico.69 p.48
- 44.HABERT, G., CHOUPAY, N., MONTEL,J.M., GUILLAUME,D. y ESCADEILLAS,G. 2008. Effects of the secondary minerals of the natural pozzolans on their pozzolanic activity. Cement and Concrete Research 38 963–975.
- 45.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.
- 46.CAPUTO, D., B. LIGUORI, AND COLELLA, C. 2008. Some advances in understanding the pozzolanic activity of zeolites: The effect of zeolite structure. Cement and Concrete Composites, 30(5): p. 455 -462.

47. CASTILLO, R. 2010. Puzolanas de alta reactividad a partir de la activación térmica y mecánica de una arcilla caolinítica de baja pureza. . Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas.
48. BRUSSELS, 1995. Determination of Strength, European Committee for standardization. EN 196-1, Methods of Testing Cement: Part 1.
49. Guerra, Y. 2015. Evaluación de los productos de calcinación de las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes como material puzolánico. Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa. (Tesis de Maestría)
50. Urrutia, Y. 2015. Evaluación de las tobas zeolitizadas del yacimiento de Caimanes como fuente de materia prima para la producción de cemento de bajo carbono. Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa.
51. ERDOGAN, T.Y. 2002: Materials of construction. Middle East Technical University. Press. Ankara.
52. ERDOGDU, K. 1996: Effects of puzzolanic cements of different fineness values and some mechanical properties of puzzolanic cements of different fineness values. Thesis. Middle East Technical University, Ankara.
53. LARGENT R., (1978): "Estimation de l'activité pouzzolanique. Recherche d'un essai". Bull Liaison Labo. Pont et Chaussées N° 93.
54. MALHOTRA, V.M. 1987: Supplementary Cementing Materials, CANMET Special
55. Publication SP 86-8E, Energy, Mines and Resources. Ottawa, Canada, p. 25.
56. MORANTE, F. (2004): Las zeolitas de la costa de Ecuador: geología, caracterización y aplicaciones. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid. 307 p.
57. NC 178 - 2002: Áridos. Análisis granulométrico.
58. PAVELIĆ, K. y HADŽIJA, M. (2003): Medical applications of zeolites. En: Handbook of zeolites science and technology. pp. 1141-1172.
59. PÉREZ, D, BUXÓ, P., MAZA, S., MIRABAL, R., ONGAY, M. y RUIZ, M. (1997): Depósitos de zeolitas. Facultat de Geologia. Universitat de Barcelona. Fundació Folch. pp. 333-341.

60. SHI, C. y DAY, R. L. Comparison of different methods for enhancing reactivity of pozzolans, *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 813 – 818.
61. SHERRY, H. S. (2003). Ion exchange. En: *Handbook of zeolite science and technology*. pp. 1007-1062.
62. Gartner EM (2004) Industrially interesting approaches to 'low-CO₂' cements. *Cement Concrete Res* 34:1489-1498.

