



ISMM

Instituto Superior Minero
Metalúrgico
Dr. Antonio Núñez Jiménez

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

**EVALUACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE
CALCINACIÓN DE LAS TOBAS ZEOLITIZADAS
DEL YACIMIENTO CAIMANES COMO
MATERIAL PUZOLÁNICO**

Tesis En opción al Título de Máster en Metalurgia

Yosbel Guerra González

Moa 2015

**EVALUACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE
CALCINACIÓN DE LAS TOBAS ZEOLITIZADAS
DEL YACIMIENTO CAIMANES COMO
MATERIAL PUZOLÁNICO**

Tesis En opción al Título de Máster en Metalurgia

Autor: Ing. Yosbel Guerra González

Firma: _____

Tutores: Prof. Asist. Ing. Roger Samuel Almenares Reyes, MSc.

Firma: _____

Prof. Tit. Ing. Carlos Alberto Leyva Rodríguez, Dr. C.

Firma: _____

Moa 2015

AGRADECIMIENTOS

Los resultados del presente trabajo han sido fruto del esfuerzo conjunto dedicación, apoyo y la colaboración de varias personas, las cuales me sirvieron de mucho apoyo para que se cumpliera este sueño en realidad. Por esta razón es necesario agradecer a quienes de alguna manera contribuyeron al feliz término de la misma y a quienes estuvieron presentes en estos arduos años de estudio.

- *Especial agradecimiento a mi madre Nilda González Barsagas y mi padre René Guerra Carcacés por sus esfuerzos y apoyo en todo momento y por la simple razón de darme la vida.*
- *A mis tutores el MSc. Roger Samuel Almenares Reyes y Dr. C Carlos Leyva Rodríguez por transmitirme sus conocimientos y dedicarme su tiempo cuando lo necesité.*
- *A a mi esposa Lisandra Reynosa Caballero, su padre Ramón Reynosa Girón y madre Bersaida Caballero Terrero por su atención, consejos, apoyo y comprensión.*
- *Agradezco a la Revolución Cubana, y a su líder indiscutible Fidel Castro Ruz por darme la oportunidad de formarme como un profesional competente.*
- *Al claustro de profesores del Departamento de Metalurgia – Química y de la maestría de metalurgia del ISMM por su entrega y dedicación en cada una de las materias impartidas en el transcurso de todos estos años, en especial al Dr. Amaury Palacios Rodríguez por sus consejos y su incondicional apoyo brindado.*
- *A todos mis amigos y mis compañeros que me extendieron su mano, gracias por sus consejos sabios, su apoyo, comprensión, su ayuda en los momentos precisos.*
- *Mis más profundos agradecimientos a todas esas personas que me quieren bien.*

A Todos, MUCHAS GRACIAS.

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluaron los productos de calcinación de las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes como fuente de material puzolánico para la producción de aglomerantes de base clínquer–toba zeolitizada–caliza en la industria del cemento. Se caracterizó desde el punto de vista químico, estructural, granulométrico y mineralógico el material zeolítico natural y calcinado a través de Fluorescencia de Rayos X, Difracción de Rayos X, Espectroscopía Infrarrojo con Transformada de Fourier, Análisis Térmico Diferencial, Análisis de Tamaño de Partículas y Área Superficial. La evaluación de la reactividad puzolánica a partir de la determinación del índice de actividad resistente en sistemas cemento Portland – tobas zeolitizadas natural y calcinada a 350, 500 y 750 °C, mostraron que todos los materiales ensayados se comportan como material puzolánico, al obtenerse un índice actividad resistente superior a 75 % a los 28 días. Los aglomerantes base clínquer – toba zeolitizada calcinada–caliza formulados muestran un comportamiento físico – mecánico similar a la de un cemento de clasificación P-35. La activación a 350 °C constituye la mejor variante, pues contribuye a la obtención de mayores resistencias a edades tempranas y la energía necesaria para su activación es menor que los demás sistemas calcinados.

ABSTRACT

In the present work the calcination products of tuffs zeolitized Caimanes the deposit as a source of pozzolanic material for the production of binders based clinker-tuff zeolitized-limestone cement industry were evaluated. Is characterized from chemically, structurally granulometric and mineralogical natural and calcined zeolite material through X-ray fluorescence, X-ray diffraction, infrared spectroscopy with Fourier transformed, Differential Thermal Analysis, Analysis and Particle Size Surface area. The evaluation of the pozzolanic reactivity from the index determination activity on resistant Portland cement systems - Natural zeolitized tuffs and calcined at 350, 500 and 750 °C, showed that all the tested materials behave as pozzolanic material, the obtained an index resistant than 75 % activity at 28 days. Binders based clinker - zeolitic tuff formulated calcined limestone-show conduct physical - mechanical similar to a cement classification P-35. Activation at 350 °C provides the best alternative, as it contributes to obtaining higher strength at later ages and energy required for activation is lower than the other calcined systems.

ÍNDICE	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1 MARCO TEORICO CONCEPTUAL.....	6
1.1 Producción de cemento Portland.....	6
1.1.1 Producción de cemento en Cuba	8
1.2 Hidratación del cemento Portland.....	12
1.3 Reacción Puzolánica.	14
1.4 Materiales Cementicios Suplementarios.....	15
1.4.1 Puzolanas	15
1.4.2 Roca caliza	17
1.5 Tobas zeolitizadas como material cementicio suplementario	19
1.5.1 Características generales de las tobas zeolitizadas	19
1.5.1 Uso de las tobas zeolitizadas como material puzolánico natural	22
1.5.3 Activación térmica de las tobas zeolitizadas para su utilización como puzolana ²⁵	
1.6 Cementos mezclados	26
Conclusiones del capítulo	28
2 MATERIALES Y MÉTODOS.....	29
2.1 Selección de la materia prima	30
2.2 Diseño de experimento.....	31
2.3 Toma y preparación de la muestra	32
2.3.1 Activación térmica.....	34
2.4 Técnicas empleadas para la caracterización de la toba natural y calcinada ³⁶	
2.5 Reactividad puzolánica en morteros CPO- puzolana	38
2.5.1 Preparación de los morteros para determinar la actividad puzolánica	38

2.5.2	Procedimientos para los ensayos de resistencia mecánica	40
2.5.3	Determinación de la actividad puzolánica.....	42
2.6	Formulación de los cementos mezclados.....	42
2.6.1	Preparación de las materias primas y conformación de los morteros	43
Conclusiones del capítulo		45
3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS		46
3.1	Caracterización de los materiales zeolitizados naturales	46
3.1.1	Caracterización química.....	46
3.1.2	Caracterización mineralógica	50
3.2	Caracterización del material tobáceo calcinado	54
3.2.1	Análisis del material calcinado realizado por DRX.....	54
3.2.2	Caracterización granulométrica y morfológica.....	55
3.3	Actividad puzolánica de las tobas zeolitizadas	58
3.3.1	Resistencia mecánica	58
3.3.2	Índice de actividad resistente	61
3.4	Comportamiento físico – mecánico de los aglomerantes de base clínquer - toba zeolitizada– caliza	62
3.5	Potencialidades de utilización de las tobas zeolitizadas calcinadas como fuente de material puzolánico	63
Conclusiones del capítulo		64
CONCLUSIONES		66
RECOMENDACIONES		68
BIBLIOGRAFÍA		69

INTRODUCCIÓN

El cemento Portland, resultado innegable del desarrollo histórico de la humanidad, es hoy día uno de los materiales más empleados en la vida moderna. Este material se fabrica en aproximadamente 150 países, principalmente en Asia, Europa, y el Medio Oriente (Hendriks, 1998). Su uso universal en prácticamente todos los trabajos de la construcción, su costo relativamente bajo, la posibilidad de su producción industrial masiva y los buenos resultados obtenidos en sus aplicaciones han sido la causa de que hoy en día este aglomerante haya desplazado a todos los que le antecedieron, que han quedado relegados a aplicaciones menores en trabajos de albañilería (Martirena, 2003).

Sin embargo, aunque se le reconoce haber sido uno de los elementos que más ha contribuido al desarrollo de la humanidad, y hoy incluso se asocia con el nivel de desarrollo de un país (Aitcin, 2000; Hendriks, 1998; Vanderley, 2002), también ha resultado ser, de forma paradójica, uno de los principales responsables de la degradación ambiental del planeta, debido a que su proceso productivo en lo fundamental está montado sobre la base de la explotación intensiva de recursos no renovables (materias primas y combustibles), y se emiten en él significativos volúmenes de gases de efecto invernadero (Martirena, 2003).

La producción de cemento mundial crece de forma espectacular. Esta alcanzó en el año 2002 175 109 t, con un crecimiento promedio anual del 3.5 %, medido desde 1970. (Hendriks, 1998; Roessler et al, 2003; Vanderley, 2002) y estos volúmenes de producción deberán seguir aumentando en los próximos años, con estimados de crecimiento entre el 120 y 180 % para el año 2020. (Vanderley, 2002).

Cuba se destaca entre los primeros países en vías de desarrollo que asumió un crecimiento de su industria del cemento. El alto consumo energético y los grandes

volúmenes de emisiones de gases de invernadero se convierten en amenazas a la sostenibilidad de la producción de este aglomerante en los próximos años.

Durante la manufactura de cemento, se calcula que del total de emisiones de CO₂, alrededor del 60 % es causado por la descarbonatación de las materias primas en la producción de clínquer, y el restante 40 % proviene de la quema de combustible y el consumo de energía eléctrica (CSI, 2010).

Las principales medidas para mitigar el incremento de las emisiones de CO₂ por la producción de cemento están encaminadas en cuatro direcciones fundamentales, entre las cuales se 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 (Vizcaíno, 2014).

La reducción del contenido de clínquer en el aglomerante se considera la alternativa con mayor potencial para la reducción de las emisiones de CO₂ en la producción de cemento. 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, 2003).

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

Los materiales cementicios suplementarios (MCS) tradicionalmente utilizados son desechos de procesos industriales, como las cenizas volantes, la microsílice y las escorias de alto horno, además de puzolanas naturales como tobas zeolitizadas y cenizas volcánicas. En dependencia del tipo de MCS empleado, los niveles de sustitución del clínquer varían hasta un 35 % en masa, debido a la reducción de la resistencia a la compresión, sobre todo a edades tempranas, y al aumento de la

demanda de agua que producen algunas adiciones puzolánicas (Turanli, L., B. Uzal, and F. Bektas, 2004 y Papadakis, V.G. and S. Tsimas, 2002).

En Cuba, los recursos pronósticos de tobas zeolitizadas, alcanzan el orden de los 430 millones de toneladas métricas (Batista et al., 2011), diseminados por todo el país. Según los datos de la Oficina Nacional de Recursos Minerales ONRM, en el período 2007 – 2008, se reportan más de 22 yacimientos, de los cuales alrededor de 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.

Costa y Massazza (1977), Liebig y Althaus (1998), Habert et al. (2008), han mostrado las perspectiva de utilización de materiales tobáceos a partir de la activación térmica, siempre que la puzolana contenga minerales que puedan ser activados por calcinación.

La necesidad de incrementar el grado de reactividad de las tobas zeolitizadas, con el consiguiente incremento de sus potencialidades en la producción de aglomerantes con altos volúmenes de sustitución de clínquer constituye la **situación problemática** de la presente investigación.

Problema científico de la investigación:

¿Cómo obtener un material puzolánico más reactivo a partir de las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes donde se incrementen los niveles de sustitución de clínquer en el sistema cementicio?

Objeto de estudio: Productos de calcinación de las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes.

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

Objetivo General: Evaluar los productos de calcinación de las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes como fuente de material puzolánico para la producción de aglomerantes de base clínquer – toba zeolitizada – caliza en la industria del cemento.

Hipótesis: La activación térmica de las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes permite obtener un material puzolánico de mayor reactividad que el natural con el consiguiente incremento de los volúmenes de sustitución de clínquer en el aglomerante.

Objetivos específicos:

1. Caracterizar química, mineralógica y morfológicamente el material zeolitizado del yacimiento Caimanes en su estado natural y calcinado.
2. Determinar el índice de actividad resistente de los morteros elaborados con tobas zeolitizadas naturales y sus productos de calcinación en sistemas cemento Portland – puzolana.
3. Determinar el comportamiento físico – mecánico de los aglomerantes de base clínquer – toba zeolitizada – caliza.

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 naturales y sus productos de calcinación.
- Selección de las temperaturas de activación.
- Activación térmica de las zeolitas a 350, 500 y 750 °C.

- Dosificación de los morteros de tobas zeolitizadas naturales y sus productos de calcinación en sistemas cemento Portland – puzolana.
- Formulación de los aglomerantes de base clínquer – caliza – zeolita calcinada (49 % de clínquer, 30 % zeolitas calcinadas, 15 % de caliza).
- Determinación del índice de actividad resistente a través de los ensayos de resistencias mecánicas de los morteros de tobas zeolitizadas y sus productos de calcinación a los 7 y 28 días.
- Determinación de las propiedades físico – mecánicas de los aglomerantes elaborados a partir de las tobas zeolitizadas naturales y de los productos de calcinación.
- Valoración de las perspectivas de utilización de las tobas zeolitizadas calcinadas como fuente de materiales cementicios suplementarios.

1 MARCO TEORICO CONCEPTUAL

1.1 Producción de cemento Portland

El descubrimiento del Cemento Portland Ordinario (CPO) como material cementante, patentado en el año 1824 por Joseph Aspdin, ha sido sin lugar a dudas uno de los acontecimientos más importantes en la historia de los materiales de construcción. Su uso prácticamente en todos los trabajos de la construcción, su costo relativamente bajo, la posibilidad de lograr una producción industrial masiva y los buenos resultados obtenidos en sus aplicaciones han sido la causa de que hoy en día este aglomerante haya desplazado a todos los que le antecedieron, los cuales han quedado relegados a aplicaciones menores en trabajos de albañilería (Martirena, 2009).

En la actualidad el cemento Portland se encuentra entre los materiales más empleados y con mayor nivel de producción a nivel mundial (más de 2 500 millones de toneladas en el 2006) (Castillo, 2010).

Contrariamente a sus relativamente bajos consumos energéticos por tonelada de material en comparación con otros materiales de construcción, los altos volúmenes de producción a escala global lo hacen responsable de cerca del 7 % de las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) a la atmósfera y del 5 % del consumo de energía en el sector industrial (Humphreys, 2002, Worrell, 2009). Al mismo tiempo, es uno de los principales responsables de la degradación ambiental del planeta, debido que su proceso productivo en lo fundamental está montado sobre la base de la explotación intensiva de recursos no renovables (Martirena, 2009).

Por tanto, trae como consecuencia que existan contradicciones entre sus demostradas ventajas como material de construcción y su necesaria demanda para el desarrollo socioeconómico con un negativo impacto medioambiental.

En el proceso de producción del CPO, la producción de clínquer es la responsable del mayor consumo de energía (temperaturas cercanas a los 1450 °C) y también de los mayores volúmenes de emisiones de CO₂. Más del 50 % del CO₂ liberado se debe a la descomposición de la caliza durante el proceso de fabricación del clínquer (Alujas, 2010).

Ante esta problemática, la tendencia del CPO será hacia la disminución del contenido de clínquer por el empleo de Materiales Cementicios Suplementarios (MCS) y al aumento del uso de combustibles alternativos para su fabricación (Aitcin P, 2000).

Durante la década del 90, la producción de CPO creció un 55 % en los países en vías de desarrollo, en comparación con un crecimiento de solo el 3 % en los países desarrollados, y se espera que para el año 2020 la demanda de aglomerantes sea de un 120 a un 180 % mayor con respecto a los niveles alcanzados en 1990, debido fundamentalmente al crecimiento de los países en vías de desarrollo (Aitcin 2000). En estos países, sin embargo, la producción de CPO se ve limitada principalmente por el alto consumo de energía necesario en la fabricación del clínquer y las emisiones de gases de efecto invernadero. Dado que las tecnologías utilizadas no son las más eficientes y el volumen de emisiones debido a las actividades del sector industrial y residencial son más bajas que en los países desarrollados, el volumen de CO₂ emitido durante la fabricación del CPO representa una fracción mayor de las emisiones totales, y otro tanto sucede para el consumo energético (Hendriks 1998). Por lo tanto, el sustancial incremento requerido en la producción del aglomerante debe partir también de las bases para un desarrollo sustentable. Por otra parte, la disponibilidad de subproductos industriales para ser empleados como puzolanas en estos países es escasa.

El desplazamiento en el consumo y en la producción del aglomerante hacia naciones menos industrializadas implica también el desarrollo de tecnologías y estrategias que

permitan la obtención y empleo de materiales puzolánicos bajo las condiciones propias de estos países. Incluso en los países desarrollados el suministro de subproductos industriales con carácter puzolánico a la industria del cemento ha disminuido, con el resultante encarecimiento de estos productos (Ambroise et al 1994).

Ante un futuro escenario donde los materiales de carácter puzolánico comenzarán a ser explotados con más intensidad y las reservas y potencial producción de los productos tradicionalmente más empleados como puzolanas no podrán suplir su creciente demanda, es necesario potenciar el desarrollo de investigaciones destinadas a encontrar, caracterizar y desarrollar nuevas fuentes de materiales puzolánicos, basadas principalmente en el aprovechamiento de los recursos disponibles en cada región o país, en concordancia con una política de desarrollo sustentable (Alujas, 2010).

1.1.1 Producción de cemento en Cuba

La producción de cemento en Cuba data del año 1895, cuando se inauguró en La Habana la primera fábrica de cemento gris de Iberoamérica y hasta el triunfo de la Revolución en el año 1959 existían tres fábricas, para una capacidad instalada de 771 millones de toneladas por año. Asociadas al programa de obras sociales impulsado por la nueva Revolución cubana se produjeron inversiones importantes que condujeron a la apertura de nuevas fábricas y la modernización de las existentes, lo que en pocos años elevó la capacidad instalada a 4 270 millones de toneladas por año. La producción de cemento alcanza su pico máximo en 1989 donde se reportaron volúmenes cercanos a las 4000 Mt, luego de lo cual, debido al derrumbe del campo socialista, sufrió un súbito descenso de más de 2 700 Mt en un período de 3 años que se mantuvo estable hasta finales de la década del 90 (de las Cuevas, 1993).

Actualmente el país cuenta con seis plantas de cemento (Tabla 1.1), con una capacidad disponible de aproximadamente 2869 millones de toneladas de clínquer

por año, según datos suministrados por la Dirección técnica del Grupo Empresarial de Cemento en Cuba (GECEM). Del total de fábricas en operación, 2/3 poseen tecnología de producción mediante proceso húmedo. Debido a la alta ineficiencia de estas fábricas, el 71 % del clínquer de cemento gris se produce en las fábricas con proceso seco (en las provincias de Artemisa y Cienfuegos), mientras que el resto son explotadas en mayor medida como plantas de molienda.

Tabla 1.1 Fábricas de cemento en operación en Cuba y sus tipos de proceso tecnológico de producción (tomado de anuario estadístico de GECEM)

Fábrica	Ubicación	Tipo de Proceso	Producción de cemento 2012 (Mt)	% respecto a producción total
Mártires de Artemisa	Artemisa	Vía húmeda	196,1	10,7
René Arcay	Mariel, Artemisa	Vía seca	624,2	34,2
Karl Marx	Guabairo, Cienfuegos	Vía seca	675,9	37,0
Siguaney	Siguaney, Sancti Spíritus	Vía húmeda	128,4	7,0
26 de Julio	Nuevitas, Camagüey	Vía húmeda	104,5	5,7
José Merceron	Santiago de Cuba	Vía húmeda	95,6	5,2
Total			1824,7	100 %

La tendencia de la producción de cemento de la última década ha mostrado un crecimiento gradual con respecto a los valores mínimos alcanzados en los 90, como se muestra en la figura 1.1.

En la referida figura, se observa además, que el incremento de la producción ha estado marcado por un mayor consumo nacional. Recientes cambios en la política económica del país, han propiciado el crecimiento y desarrollo acelerado de inversiones constructivas, sobre todo en el sector privado, lo que amplía la brecha existente entre la capacidad de producción y la cobertura de la demanda. Según datos recientes suministrados por GECEM, en el año 2013 se produjeron 2 691

millones de toneladas de cemento, lo que representa un aprovechamiento del 79 % de la capacidad de clínquer instalada; en este valor inciden fundamentalmente otros factores de índole energética, que no pueden ser resueltos a corto plazo.

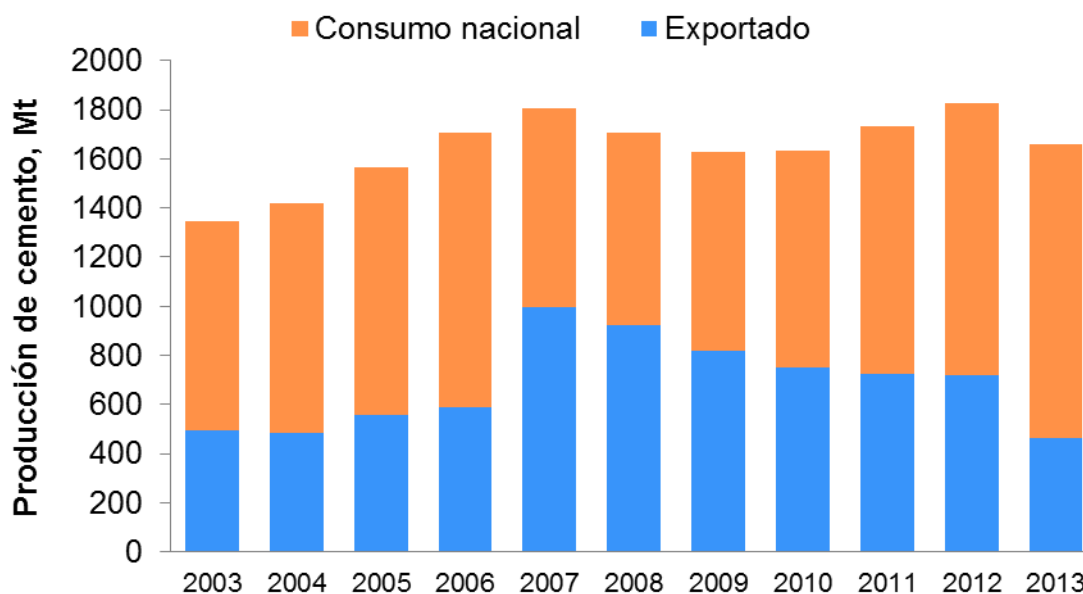


Figura 1.1 Evolución de la producción de cemento en Cuba en el período 2003-2013.

Fuente. ONEI Anuario Estadístico de Cuba.

Las acciones para disminuir la carga ambiental generada por la industria del cemento en Cuba han estado concentradas por muchos años en la conversión del proceso húmedo al seco. Este tipo de cambio tecnológico conlleva grandes inversiones, en el orden de los \$ 150 mil por tonelada de capacidad de producción anual de clínquer, por lo que la estrategia ambiental ha sido concentrar la producción en las fábricas de Cienfuegos y Mariel, que son menos contaminantes.

La reducción del factor de clínquer y el aumento de la producción de cementos mezclados representa una buena alternativa, no solo para mitigar el impacto ambiental sino para incrementar los volúmenes de producción de cemento y ayudar a suplir la demanda nacional; ello requiere de pequeñas inversiones amortizadas a corto plazo, incluso a nivel local.

Contrario a las tendencias internacionales, la producción de cemento Portland en la isla representa el 75 % de las producciones totales de manera sostenida durante los últimos años, mientras que los cementos mezclados significan el 23 % (Vizcaíno, 2014).

En Cuba el empleo de MCS como extensores de clínquer ha estado centrada solamente en el uso de tobas zeolitizadas naturales debido a su probada reactividad puzolánica (Rabilero 1988) y la gran disponibilidad de reservas, que se estiman en el orden de los 360 millones de toneladas de recursos identificados y hasta 500 millones de toneladas inferidos (Batista, 2013). De acuerdo a los estudios realizados, las tobas zeolitizadas son adicionadas al clínquer de cemento Portland en cantidades de 10 a 35 % para la producción de cementos PP-25, PP-35 y Pz-25, según establece la norma cubana NC 96:2011. Cantidades superiores pueden provocar el detrimento de las propiedades mecánicas (Poon et al, 1999).

Existen experiencias de la explotación de otras fuentes de materiales puzolánicos en la isla. En 1993 el Ministerio del azúcar utilizó cenizas de bagazo y paja de caña para la fabricación de lo que fue llamado “aglomerante alternativo” (Martirena, 2003). Las investigaciones llevadas a cabo por Alujas (2010), Castillo (2010) y Fernández (2011) reportan el potencial puzolánico que ofrece la activación de arcillas cubanas multi-componentes con bajos contenidos de caolinita (30 %) para la fabricación de un aglomerante con rendimiento similar al cemento Portland. Aunque los datos del Instituto de Geología y Paleontología consideran las reservas de arcillas caolínicas como bajas, alrededor de 65 millones de toneladas, su potencial no ha sido debidamente investigado, pues los cálculos han estado limitados a las características demandadas por las industrias de la cerámica y para la producción de cemento blanco (Batista, 2013), que requieren de depósitos de arcillas de alta pureza de caolinita y/o bajo contenido de hierro.

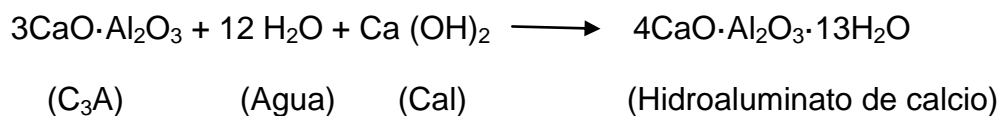
Para el logro de las metas de industrialización y desarrollo de un país, la industria del cemento resulta uno de los factores claves, sobre todo en aquellos que, como Cuba, necesitan aún construir la infraestructura de soporte. Sin embargo, urge la

implementación de políticas para el desarrollo y empleo de cementos mezclados por parte del Ministerio de la Construcción de Cuba, que faciliten la proliferación de este tipo de aglomerantes en industrias como el premezclado, construcciones in situ, la producción de prefabricados cuando lo permita, o incluso el empleo de adiciones minerales en obra o en facilidades industriales y a nivel de industria local.

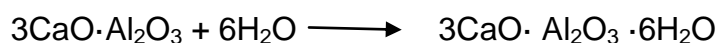
1.2 Hidratación del cemento Portland

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).

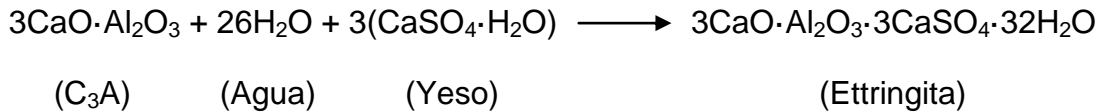
Entre las fases que reaccionan más rápido se encuentra el aluminato tricálcico (C₃A), que en presencia del hidróxido de calcio, reacciona según el esquema siguiente (Betancourt, 2010):



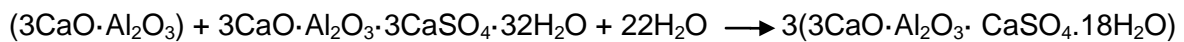
La forma estable del hidroaluminato (con seis moléculas de agua) cristaliza en el sistema cúbico y se forma como resultado de una reacción rápida del aluminato tricálcico con el agua:



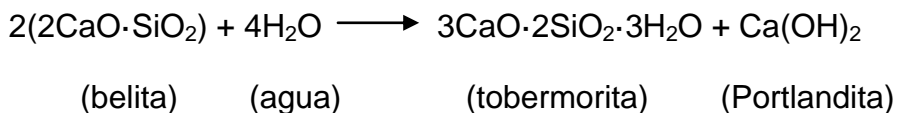
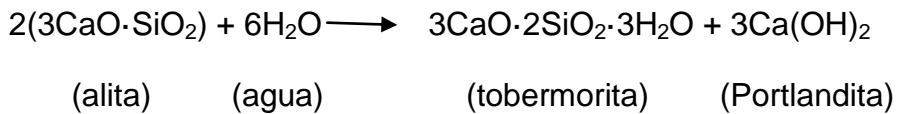
Para retardar el fraguado del cemento, el yeso desempeña el papel de surfactante en el cemento y reacciona con el aluminato tricálcico, fijándolo en hidrosulfoaluminato cálcico (ettringita) al principio de la hidratación del cemento (Betancourt, 2010).



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):

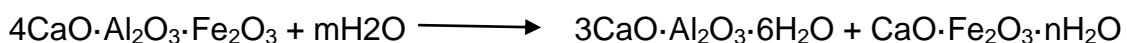


La resistencia del sistema cementicio evoluciona de manera progresiva y se debe fundamentalmente a la formación de hidrosilicatos de calcio como consecuencia de la hidratación de la alita y la belita, según se expone en las reacciones siguientes (Betancourt, 2010):



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):



1.3 Reacción Puzolánica.

Las bases para el empleo de los materiales puzolánicos como sustitutos parciales del clínquer o como materiales mezclados con el propio CPO, se fundamentan en las reacciones ácido-base en su concepción más general. El ataque químico de los iones OH^- que provienen de la disolución del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y de los iones alcalinos liberados en la hidratación del CPO (componentes básicos) a las redes aluminosilíceas (componentes ácidos) que se encuentran en un estado de alto desorden estructural dentro de las puzolanas, provoca la ruptura de los enlaces Si-O y Al-O y la liberación de oxianiones a la solución. Ya que la solución de poros del cemento es esencialmente alcalina, el producto inmediato de la reacción es un gel amorfo donde el K^+ y el Na^+ son los cationes dominantes. Sin embargo, la abundante presencia de Ca^{2+} y la baja solubilidad de los silicatos de calcio hidratado (CSH) aseguran que este gel sea solo un producto intermedio. Los nuevos productos de hidratación, formados a partir de la reacción de las puzolanas con la portlandita (CH) generada durante la hidratación del CPO, son los responsables de la mejora en las propiedades mecánicas y de durabilidad del hormigón (Taylor, 1990).

La composición de los CSH formados durante la reacción puzolánica es similar a la de los CSH formados durante la reacción de hidratación del cemento, pero con una relación Ca/Si generalmente más baja. Si existen apreciables cantidades de alúmina reactiva en la puzolana, esta tiende a favorecer no solo la formación de fases de aluminato de calcio, sino también la sustitución parcial del Silicio (Si) por Aluminio (Al) en la estructura de los CSH, incrementando así la relación Al/Ca en los CSH. Al igual que las principales reacciones de hidratación del CPO, las reacciones puzolánicas son exotérmicas, pero como se verifican bajo una cinética más lenta, su aporte al calor de hidratación para un instante determinado es menor, aunque la contribución al calor total acumulado puede llegar a ser significativa (Ramachandran, et al, 2002).

La reacción principal que tiene lugar en estos sistemas es la que se describe en la reacción (1), donde se obtiene como producto el silicato de calcio hidratado, con propiedades similares a las que se obtiene en la hidratación del cemento Portland.



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

1.4 Materiales Cementicios Suplementarios

1.4.1 Puzolanas

Las puzolanas son materiales naturales o artificiales de composición fundamentalmente silíceos o sílico-aluminosos que por sí mismos poseen poca o ninguna actividad hidráulica, pero que finamente divididos y en presencia de agua pueden reaccionar con hidróxido de calcio o portlandita (Ca(OH)_2) a temperatura ambiente para formar compuestos con propiedades cementantes. Según la norma ASTM, las mismas se pueden clasificar en dos grandes grupos: naturales (calcinadas o no) y artificiales (subproductos industriales) como se puede observar en la figura 1.2.

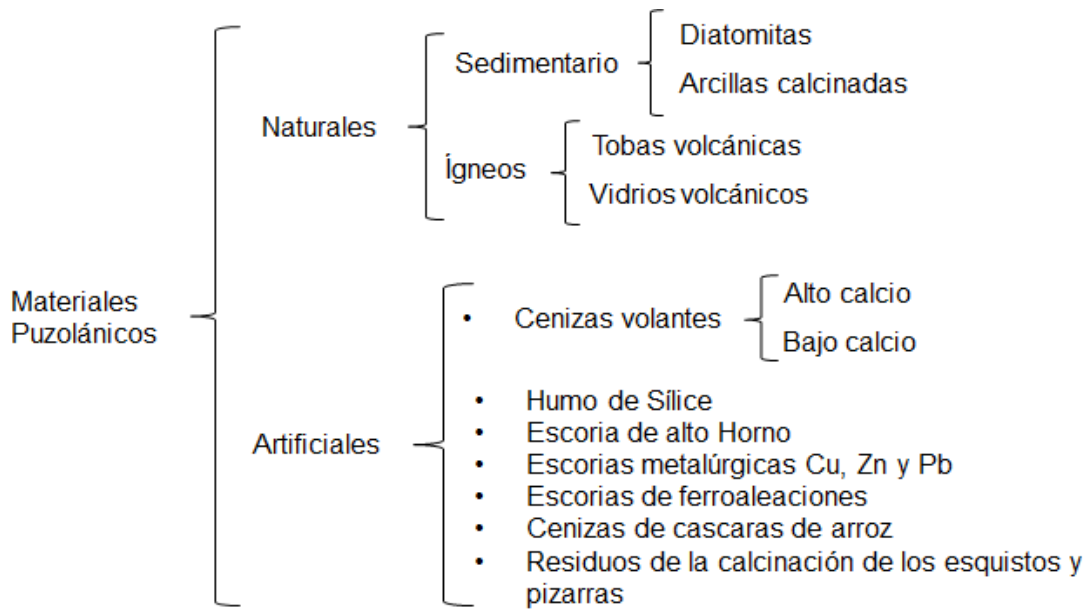


Figura 1.2 Clasificación de las puzolanas

Puzolanas Naturales: Son productos minerales con características composicionales (sílico-aluminosos), estructurales (estructura imperfecta o amorfa) y texturales (grano fino) que los hacen aptos para su uso como aditivos activos en la industria del cemento ya sea de forma natural o alteradas (activación química mecánica o térmica), entre éstas están: Las acumulaciones de cenizas generadas durante las erupciones volcánicas explosivas, que por su alto contenido de materiales vítreos son propensas a sufrir reacciones como las requeridas para las puzolanas. Más tarde por procesos geológicos de enterramiento estas cenizas se convierten en tobas, las cuales son rocas volcánicas bastante porosas, característica que les confiere una gran superficie interna, lo que favorece su reactividad, entonces, como puzolana sirve tanto el sedimento como la roca.

Cuando se habla de rocas y materiales volcánicos, hay que considerar dos factores controladores de la actividad puzolánica; por una parte, la composición química del magma originario que determina la de los productos, y por otra, la constitución y textura de los minerales de dichas rocas, las cuales dependen de la velocidad de enfriamiento y de los procesos de meteorización que los hallan afectado. En las

rocas volcánicas son especialmente interesantes las rocas ácidas (ricas en cuarzo y feldespatos).

Puzolanas Artificiales: Son materiales que deben su condición puzolánica a un tratamiento térmico adecuado. Dentro de esta denominación se incluyen los subproductos de determinadas operaciones industriales; tales como, residuos de bauxita, polvos de chimeneas de altos hornos, cenizas volantes, etc. Las de mayor uso en la actualidad, en el mundo, son las cenizas volantes en función de las ventajas económicas y técnicas que ofrecen, ya que es un material residual y los cementos aumentan la trabajabilidad y disminuyen el calor de hidratación por sus excelentes propiedades puzolánicas.

Mineralógicamente las cenizas volantes se componen de:

- Sílico-aluminatos vítreos
- Compuestos cristalinos de hierro, sodio, potasio y magnesio entre otros
- Carbón no quemado

La reactividad de las cenizas volantes como puzolanas depende del tipo y origen del carbón, composición química y mineralógica de éste, del contenido de la fase vítrea después de quemado y de la granulometría principalmente.

1.4.2 Roca caliza

La roca caliza se ha convertido en un material de gran interés para ser empleada en su estado natural finamente molida como un sustituto parcial del clínquer. La misma tiene la ventaja de ser abundante, barata, y sin el costo ambiental asociado a la producción de clínquer. La producción de cementos con la incorporación de la piedra caliza como extensor del clínquer se ha diseminado de forma internacional. Europa y Canadá muestran una amplia producción desde la última década del pasado siglo (Kirk, 2013).

Históricamente el empleo de la caliza se encontraba permitido por las normas ASTM solo hasta un 5 % (porcentaje máxico) en el cemento. A partir de este contenido

mínimo los cementos elaborados en presencia de su adición manifiestan propiedades comparables y en algunos casos hasta superiores a aquellas propiedades logradas para cementos puros.

En la actualidad los estudios que fomentan su empleo en cantidades superiores, han logrado resultados consistentes, se ha definido por los estándares ASTM C 595-12 un cemento de tipo II que puede incluir hasta un 15 % de polvo de piedra caliza como material sustituto en el cemento (Antoni M, 2012).

La participación de la caliza en las reacciones de hidratación del cemento se encuentra limitada por el contenido de C_3S . Esta interactúa químicamente con las fases del cemento para estabilizar la fase de carboaluminatos a costa de la formación de monosulfoaluminatos. Esta acción dentro de ciertos límites, aumenta la cantidad de ettringita formada, lo que conduce al aumento del volumen de sólidos, y por consiguiente al aumento de las propiedades mecánicas (Weerdt, 2011 a). A través de su empleo se manifiesta un efecto de relleno en la mezcla, lo cual conduce al decrecimiento de la porosidad de la pasta, a este efecto se le atribuye el aumento de la resistencia mecánica a la compresión.

Investigaciones precedentes han estudiado el efecto de la calidad de la caliza sobre la hidratación del cemento Portland además de la influencia en las propiedades mecánicas como la resistencia a la compresión y la porosidad. Los resultados de las investigaciones concluyen que no existe influencia significativa en el grado de hidratación y la porosidad, y se obtienen resistencias similares a las CPO tanto para calizas de alta calidad como para calizas dolomíticas con bajos niveles de sustitución (Blanco, 2012).

Se ha evaluado la afinidad química que se puede establecer entre la caliza y otros materiales suplementarios como componentes del sistema cementicio. Se obtiene resultados de combinar en diferentes proporciones el polvo de piedra caliza con las cenizas volantes, el metacaolín y arcillas cubanas de baja pureza activadas térmicamente. En sistemas que contienen una baja cantidad de polvo de caliza (<5 %) y altas cantidades de cenizas volantes (30 %), actúan de manera

similar al cemento que no contiene polvo de piedra caliza. Cuando el sistema es formulado con metacaolín en un 40 % de sustitución y 10 % de polvo de piedra caliza fina ofrece resistencias a la compresión similares o mayores que el CPO. Sin embargo, para una pasta similar en la cual se usa cenizas volantes, la resistencia a la compresión resultan sustancialmente más bajas que cuando se sustituye el 10 % en pastas modificadas con metacaolín, demostrando los efectos sinérgicos del uso de polvo de piedra caliza fino con metacaolín (Kirk, 2013). Ambos materiales se han evaluado de forma separada en una mezcla con cemento Portland, de igual forma reaccionan más rápido entre ellos. En los sistemas cemento-metacaolín las fases principales que se forman son ettringita, straehtlingita y monosulfato, mientras que en los sistemas con caliza se identifica la formación de hemi y mono carboaluminatos de calcio desde edades muy tempranas, a partir de la reacción entre el carbonato de calcio y las fases alumínicas formadas en la hidratación (Martírena, 2013).

La caliza ha sido evaluada con arcillas cubanas de baja pureza de caolinita mostrando comportamientos similares. Las propiedades de los cementos producidos en presencia de sustituciones de clínquer por la combinación de las mismas son muy similares a las de los cementos ternarios donde se utiliza metacaolín (Martírena, 2013).

Por lo tanto, el empleo de caliza junto a un material puzolánico incrementa sus posibilidades de aplicación para la obtención de aglomerantes con altos volúmenes de sustitución de clínquer.

1.5 Tobas zeolitizadas como material cementicio suplementario

1.5.1 Características generales de las tobas zeolitizadas

Las tobas zeolitizadas son rocas de origen volcano-sedimentario, asociadas a los Arcos Volcánicos, donde el vidrio volcánico se ha transformado en minerales zeolíticos, con una composición predominante mordenítica - clinoptilítica con variables contenidos de celadonita, montmorillonita y cuarzo, predominando en algunas regiones la mordenita y en otras la clinoptilolita. Son rocas vitroclásticas y

crystalovitroclásticas, ligeras, porosas y masivas, colores claros gris - verde, presentándose en el perfil sin inclusiones con otras rocas o con alternancia de areniscas, tufitas y conglomerados o sobrecorridas por lavas. (Costafreda 2008).

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 1.3 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

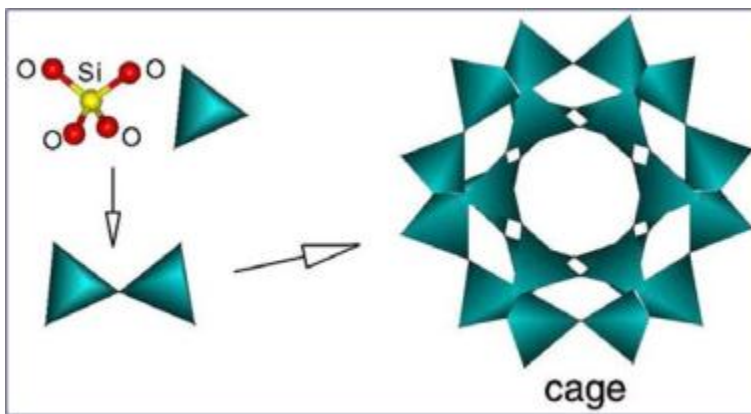


Figura 1.3 Unidad estructural básica de una zeolita, mostrando la disposición de los átomos de oxígeno y de silicio en el tetraedro fundamental, así como la estructura compleja formada por la unión de varios tetraedros. Fuente: (Bosch y Schifter, 1997)

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).

La zeolita tiene diferentes tipos de aplicaciones en el mundo, fundamentalmente en lo concerniente a los siguientes aspectos:

1. Cargas en la industria del papel para la mejora de la calidad de impresión, relleno de poros y fibras, aporte de brillo, opacidad, retención y blancura (Castellanos, y Soca, 2002).
2. Áridos ligeros en construcción (Rosell, 2007; Fuentes y Martínez, 2007; Costafreda y Calvo, 2007).
3. Intercambiadores iónicos en purificación de aguas (Morante, 2004).
4. Descontaminantes de residuos sólidos, líquidos y gaseosos (Febles, et al. 2007).
5. Catalizadores y soportes de catalizadores mediante: craqueo catalítico, hidrocrqueo, hidroisomerización, transformación del metanol en gasolina, alquilación, isomerización de aromáticos C8, polimerización, síntesis orgánica y química inorgánica (Bosch y Schifter, 1997).
6. Aportes de fertilizantes y acondicionadores de suelos en sistemas de zeopónicos (Febles, et al. 2007).
7. Adsorbentes resistentes a los ácidos en secado de gases (Velázquez, 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 (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 (Giannetto, et al. 2000).

10. En la fabricación de vidrios sódico-cálcicos (Jordán, 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, et al. 2007).
12. Como aditivo puzolánico (Rabilero, 1988; Rosell, 2011; Costafreda, 2011; Alemenares, 2011).

1.5.1 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 (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, 28, 90 y 120 días, lo que permitió conocer que la resistencia se incrementa en el tiempo, como se ha

planteado por investigadores como Rabilero y Gener, que lo establecen como característica fundamental de los materiales puzolánicos.

1.5.3 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 naturales Türkmenoğluy 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 la 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.

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 recristalización.

1.6 Cementos mezclados

Los cementos mezclados o también llamados cementos compuestos no son más que cementos con incorporación de adiciones de diferentes tipos para la sustitución parcial del clínquer en el aglomerante. Entre estos se encuentran los conocidos cementos puzolánicos (Castillo, 2010). De manera general las adiciones minerales realizan una importante contribución a la formación de productos de hidratación (He, 1995).

Los cementos mezclados propician como ventaja respecto a los cementos Portland la transformación de la portlandita, la cual se forma mediante la hidratación del cemento Portland, en hidrosilicato de calcio a través de la reacción puzolánica. Paralelamente ocurre la reducción del desprendimiento de calor durante la hidratación y un refinamiento de la porosidad en la pasta de cemento (Feldman, 1984).

Desde su surgimiento hasta la actualidad, los cementos mezclados han incrementado su variabilidad y tipología. En el caso de regiones como el continente europeo la industria cementera tiene recogido en sus requerimientos normativos 26 tipos de cementos mezclados (Al-Akhras, 2006). En su origen, los cementos mezclados conformaban sistemas binarios al combinar el cemento Portland con un material cementicio suplementario. En la actualidad, el estudio e incorporación de nuevas adiciones ha devenido en el surgimiento de formulaciones más complejas como son los sistemas ternarios y los cuaternarios (Castillo, 2010).

Diversos autores han reportado investigaciones de cementos mezclados que emplean adiciones combinadas de cenizas volantes, escorias, microsílice, puzolanas naturales y caliza en sustitución de determinados porcentajes de cemento Portland (Frías 2013 y Ghrici et al, 2007). Uno de los estudios más interesantes es el realizado por De Weerd, (2008, 2011 a y 2011 b) que potencia la reactividad de los carbonatos de la caliza con las fases aluminicas del cemento, incrementadas a su vez mediante la adición de cenizas volantes. El resultado de dicha interacción es la formación de fases AFm hemicarbo y monocarbo-aluminatos desde las edades tempranas, lo cual es confirmado a través de Difracción de Rayos X (DRX) y Termogravimetría (TG). Aunque, la formación de fases AFm adicionales en la matriz cementicia tiene un efecto positivo sobre las propiedades mecánicas y de la estructura de poros, De Weerd limita los estudios a solo el 35 % de sustitución de cemento Portland.

Investigadores del Centro de Investigación y Desarrollo de Estructuras y Materiales (Cidem) de la Universidad Central de Las Villas en Cuba, han desarrollado un nuevo tipo de cemento mezclado de base clínquer – arcilla calcinada – caliza, donde se le logra reducir el factor clínquer hasta un 50 %, con resultados positivos en su producción y empleo, a nivel industrial y local, mientras que los cementos convencionales PP – 25, PP - 35 y PZ-25, donde se emplean materiales zeolitizados, como fuente de puzolana, limitado por sus límites de sustitución hasta 35 %, sin embargo la activación de estos materiales de forma similar a las arcillas de composición caoliníticas, pudiera aumentar su reactividad y con ello incrementar los porcentajes de sustitución en los cementos mezclados. Teniendo además a su favor

sus grandes reservas en recursos minerales a nivel nacional, que incluso puede considerarse un material local, ya que está ampliamente distribuido en todas las provincias del país.

Conclusiones del capítulo

- 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.
- El aprovechamiento de las características de las tobas zeolitizadas activadas térmicamente para la obtención de materiales puzolánicos es un aspecto todavía poco comprendido y estudiado.
- La activación térmica de las tobas zeolitizadas es un aspecto clave para aumentar su reactividad y con ello incrementar los porcentajes de sustitución en los cementos mezclados.

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) (Alujas, 2010). 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, aun hoy, la herramienta principal para la identificación y caracterización de minerales de todo tipo.

En la determinación del carácter puzolánico de un material, los diversos métodos existentes basados en el consumo de Ca(OH)_2 en sistemas CPO -Puzolana o Ca(OH)_2 -Puzolana, aunque son un claro indicio de la ocurrencia de la reacción puzolánica, no siempre manifiestan una relación directa e inequívoca con el aporte de estos materiales a la resistencia mecánica y la durabilidad, algo que se ha señalado por otros autores (Alujas 2010, Fernández 2009, Caputo 2008). Por lo tanto, los ensayos de resistencia mecánica y durabilidad en morteros son aun insustituibles, pues representan el aporte de todos los factores relacionados con la reacción puzolánica y las características del material.

2.1 Selección 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 Yacimiento de zeolita en la región Caimanes

2.2 Diseño de experimento

En la presente investigación solo se varía la temperatura de activación, y su efecto se evalúa en las propiedades mecánicas de los morteros, manteniendo los demás factores constantes. De esta forma se selecciona el método tradicional de experimentación, como el método para ser utilizado en esta investigación. El mismo consiste en realizar experimentos en los cuales varía solamente un parámetro y se mantienen constantes todos los demás. De este modo, la variación de las respuestas se puede atribuir entonces a un solo factor. Salvo que se deben tener en cuenta las perturbaciones propias de los procesos a los cuales se somete la materia prima.

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

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

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

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

2.3 Toma y preparación de la muestra

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.

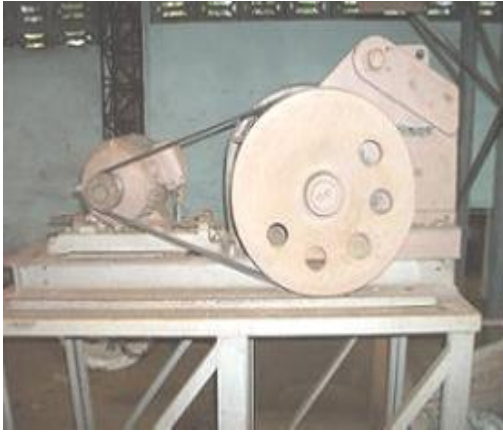


Figura 2.2 Trituradora de mandíbulas
TQ(320x165)



Figura 2.3 Trituradora de mandíbulas
TQ (150x75)

En la descarga de la segunda etapa del proceso de trituración se usó la operación de cribado de control con un tamiz de 3,15 mm. El material retenido en el tamiz es recirculado en la segunda etapa de trituración, y el cernido, con tamaño inferior a 3,15 mm. De este producto, 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, durante 10 min para la fabricación de los morteros con tobas naturales y el resto fue sometido a la activación térmica sin moler.



Figura 2.4 Molino de bolas

2.3.1 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 obtención de un material puzolánico a partir de la activación térmica de las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes.

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 620 °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 350, 500 y 750 °C, temperaturas a las cuales se pudiera observar una mayor actividad del material.

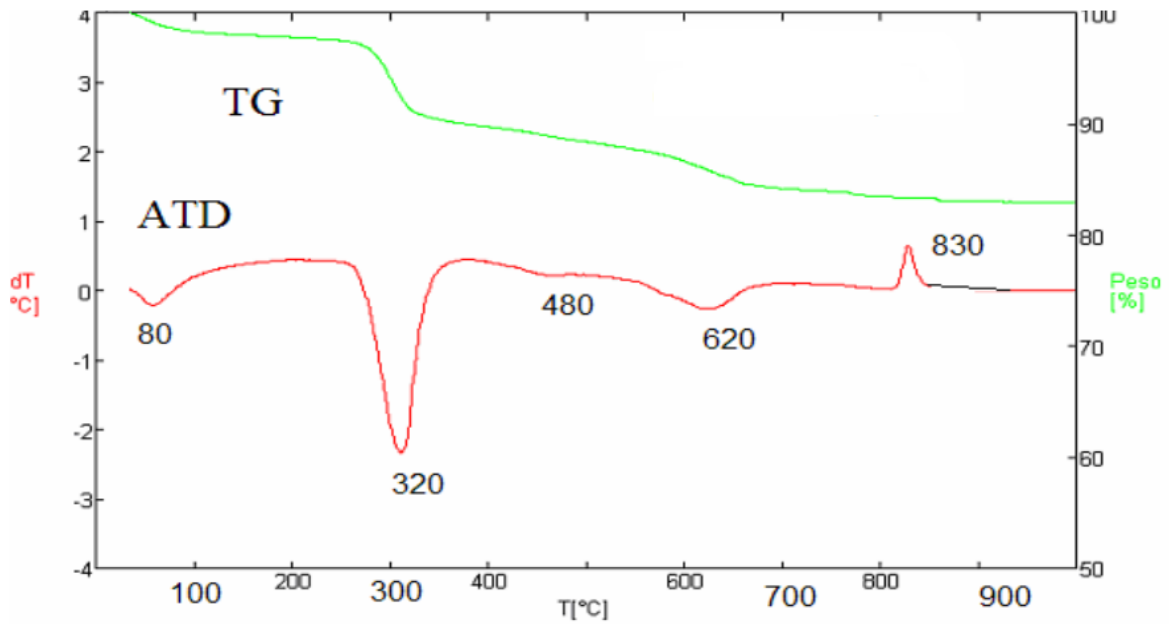


Figura 2.5 Curvas térmicas ATD y TG fuente Frazao, 2007. Fracción 074-0,16 mm

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

2.4 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), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y Análisis Térmico Diferencial (ATD). 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 Microscopía 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 difractor 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.

Los análisis por Espectrometría de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se realizaron con un espectrómetro Perkin Elmer FTIR y se procesaron los resultados con el software ACDLABS. El equipo opera con un láser de He-Ne, en el rango de los 400 a los 4000 cm⁻¹. Las muestras fueron preparadas según el método de pastillas de KBr al 1 % de concentración. Para prevenir la interferencia del agua absorbida, tanto el KBr como los materiales caracterizados fueron secados a 200 °C durante una hora en la estufa. Las mezclas de zeolitas con KBr en polvo se comprimen en una prensa de troquel para formar una pastilla translúcida a través de la cual pasa el rayo de luz del espectrómetro.

Para el análisis del comportamiento térmico mediante Análisis Térmico Diferencial (ATD) se utilizó un instrumento equipado con 28 termobalanza Shimadzu - TGA50H y calorímetro diferencial Shimadzu - DSC50, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta los 800 °C en una atmósfera de aire y un flujo de 20 mL/min.

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 6 rps 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 calcinado a 350 (Z350), 500 (Z500) y 750 °C (Z750) y seis de forma natural (ZN). 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 2.1. 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.

Tabla 2.1 Dosificación de los componentes para la conformación de los morteros

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

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 suba 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 calcinadas 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. Y es necesario garantizar las resistencias adecuadas para cumplir con los requerimientos de sus prestaciones de servicios.

La determinación de la resistencia a la compresión de las tobas se realizó a través de pruebas de morteros, con 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 de la actividad puzolánica.

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

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

donde:

IAR: índice de actividad resistente

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

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

El método se recoge en la ASTM C 311 y la norma cubana NC TS 527:2011.

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.

2.6 Formulación de los cementos mezclados

El cemento está constituido esencialmente por clínquer y adiciones menores de yeso como fuente de sulfato, que son añadidas durante el proceso de molienda. Las materias primas habituales para la fabricación del clínquer son las arcillas y la roca caliza, que son calcinadas, generalmente en hornos rotatorios, hasta temperaturas cercanas a los 1450 °C y luego enfriadas bruscamente. Las tendencias modernas de producción de cemento apuntan a la creciente incorporación de otros materiales con actividad hidráulica y/o puzolánica, con un menor costo económico y ambiental, en

sustitución de los contenidos de clínquer. Estos cementos adoptan el nombre de “cementos mezclados”.

Los cementos mezclados más producidos son fundamentalmente mezclas binarias de clínquer con otra adición mineral, pero el nivel de remplazo del clínquer, limitado generalmente por el descenso en las resistencias a edades tempranas, puede ser incrementado a través de la adición de otro(s) MCS, que al equilibrar ventajas y desventajas entre sí, complementan las propiedades del aglomerante resultante.

En la literatura se pueden encontrar investigaciones de cementos ternarios que combinan la caliza con otros MCS como escorias, puzolanas naturales y cenizas volantes. Los estudios anteriormente mencionados hacen referencia a la existencia de una interacción entre la alúmina proveniente de las adiciones minerales y los carbonatos.

2.6.1 Preparación de las materias primas y conformación de los morteros

Para determinar la reactividad puzolánica del cemento de base clínquer – caliza – yeso – zeolita calcinada primeramente se prepararon las materias primas para preparar cuatro cementos tres con zeolitas calcinadas a temperaturas 350, 500 y 750 °C, designados con las siglas CZ350, CZ500, CZ750, respectivamente y uno con zeolita natural nombrado CZN, y estos se comparan con probetas de referencias fabricadas con cementos Portland PP-35.

Las muestras de caliza fueron tomadas de una de la planta de procesamiento de áridos de Pílon en Mayarí. Se utilizó clínquer elaborado en la fábrica de cemento Siguaney. El yeso se encuentra con un diámetro de entre 5 y 30 mm y valores superiores al 31 % de SO₃, según las exigencias conciliadas por la Industria de Materiales de la Construcción. La composición química de los referidos materiales se presenta en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Composición química del yeso, clínquer y caliza utilizados.

Material	Composición química								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	PPI	SO ₃	RI	CaCO ₃
Clínquer	20,81	5,01	4,37	65,70	0,90	0,50	0,34	0,21	-
Yeso	8,10	2,03	1,97	30,27	2,81	20,91	31,39	9,91	-
Caliza	3,02	0,94	0,49	51,49	0,71	41,74	-	-	91,90

Las muestras de caliza, clínquer y yeso fueron sometidos a un proceso de molienda de cada una por separado en el molino de bolas de la figura 2.4 hasta lograr valores de finura en el rango de 90 % de pasado por el tamiz de 90 µm. Luego se procedió a la formulación de los cementos según se muestran en la tabla 2.3. Los materiales molidos y formulados se mezclaron durante 3 minutos en el molino de bolas de la figura 2.4.

Tabla 2.3 Formulación de los aglomerantes base clínquer – zeolita calcinada – caliza.

Aglomerantes	Caliza, (g)	Clínquer, (g)	Zeolita calcinada, (g)	Yeso, (g)	Masa Total, (g)
	15 %	49 %	30 %	6 %	
CZ350	67,5	221	135	27,0	450
CZ500	67,5	221	135	27,0	450
CZ750	67,5	221	135	27,0	450

Una vez preparados los cementos se elaboraron 18 probetas (morteros) y seis de referencia con las dosificaciones que se muestran en la tabla 2.4. El procedimiento para la elaboración de los morteros fue similar al empleado para la determinación de

la reactividad puzolánica en morteros CPO – puzolana. Posteriormente, los morteros ya confeccionados y curados a las edades de 7 y 28 días fueron sometidos a pruebas de resistencias a compresión mediante el procedimiento mostrado en el acápite anterior.

Tabla 2.4. Dosificación para la conformación de los morteros

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

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 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.

3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

La utilización de las tobas zeolitizadas de Caimanes como MCS 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, granulométrica 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.

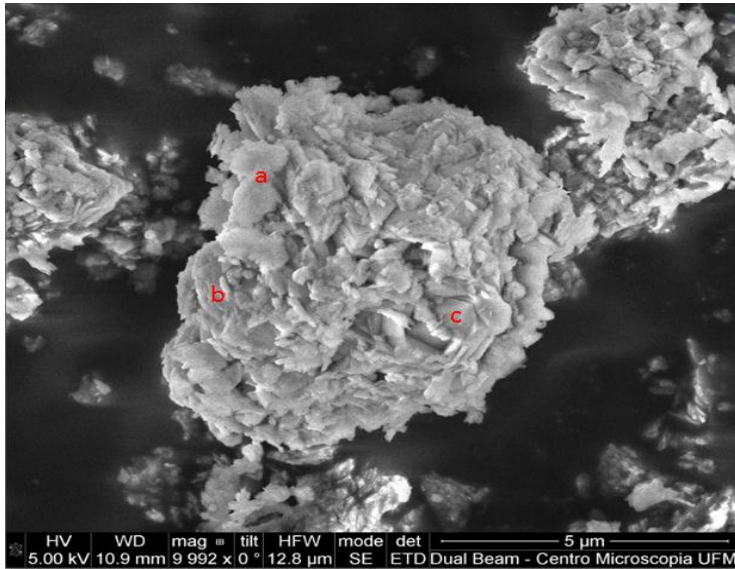


Figura 3.1 Cristales de heulandita dentro de la masa vitroclástica. a) material arcilloso, b) masa vitroclástica y c) cristales de heulandita

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.

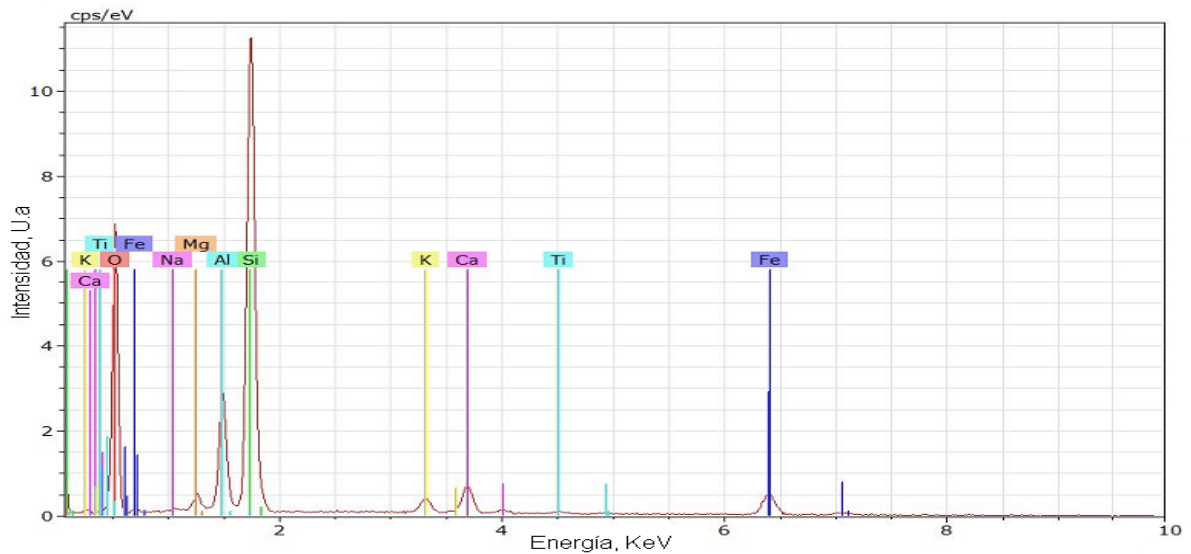


Figura 3.2 Espectro MEB - EDS de la composición química cualitativa superficial de la toba zeolitizada

En la tabla 3.1 se muestra la composición química cuantitativa por FRX de la zeolita del yacimiento Caimanes realizadas por diferentes investigadores en las últimas dos décadas. Se puede apreciar que existe total correspondencia en la composición química donde todos coinciden 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 toba zeolitizada del yacimiento Caimanes en su estado natural

Compuestos	Orozco 1996	Rodríguez et al 2000	Frazaa et al 2007	Almenares 2011	Trabajo actual
SiO_2	59,8	63,2	57,9	68,950	62,12
Al_2O_3	12,32	12,32	14,5	13,570	13,32
Fe_2O_3	2,91	2,66	2,09	4,030	4,99
FeO	0,97	0,39	0,2	-	-
CaO	6,32	3,92	5,99	6,120	5,25
MgO	1,48	1,3	1,05	2,540	1,83
Na_2O	1,42	0,93	0,36	1,830	1,83
K_2O	1,45	1,42	1,2	2,120	2,02
PPI	11	13	15,9	8,570	8,73

La presencia potasio, sodio y calcio en la composición química de la muestra de toba zeolitizada está asociada mayoritariamente con la presencia de minerales del grupo de la zeolita y arcillosos. Estos resultados están en correspondencia con los obtenidos por Frazaa (2007) y Almenares (2011).

Al representar estas composiciones químicas en el diagrama ternario de variación $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (figura 3.3) en el cual se ilustra las composiciones químicas y variabilidad típica de los grupos de materiales cementicios comúnmente usados, se puede predecir que este material al agregarlo al cemento se comportará como MCS pues se encuentra ubicado dentro de la clasificación de rocas volcánicas, con probadas propiedades puzolánicas (Snellings 2011).

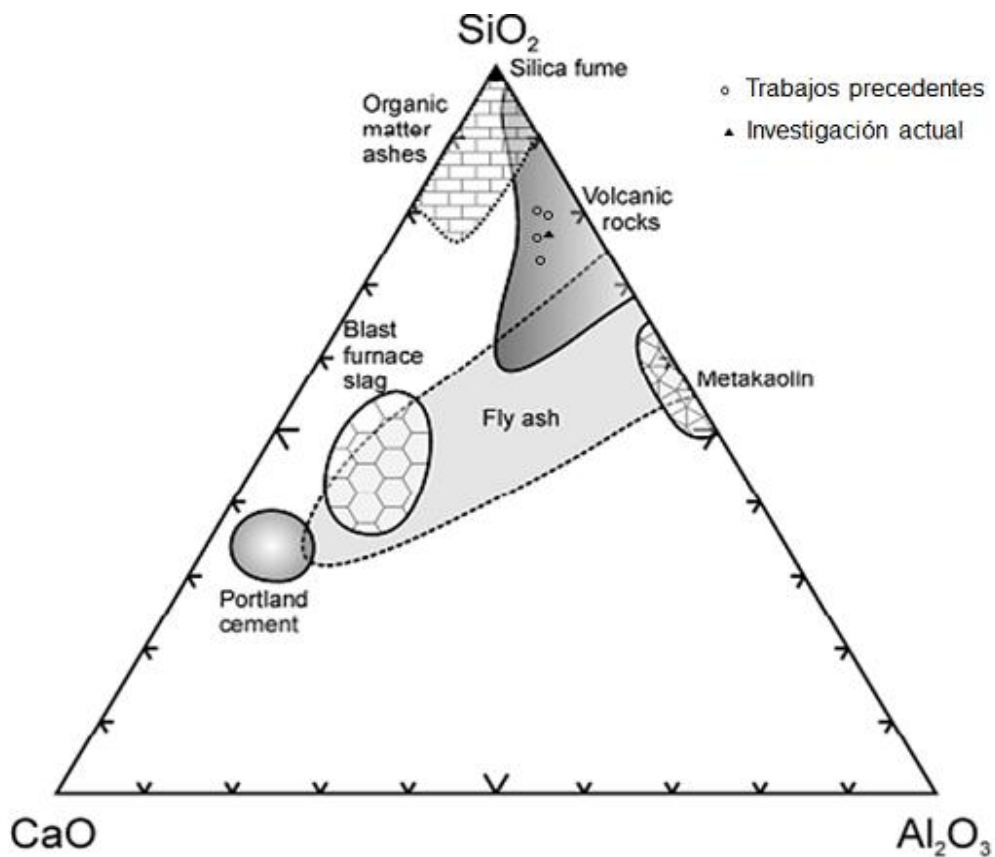


Figura 3.3 Diagrama ternario $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ que agrupa la composición química (en %) de los principales MSC. Fuente: Snellings 2011, con modificación del autor.

Para obtener una referencia del origen y clasificación de estos materiales, los datos de la composición química de los materiales zeolíticos reportados en la tabla 3.1 fueron graficados en un diagrama TAS (Total Alkali Silica) (Figura 3.4), recalculados sobre la base de un 100 % excluyendo las pérdidas por ignición (Le Maitre 2002 y

Snellings 2011). Como resultado se puede clasificar geológicamente como rocas ígneas, de composición dacítica. Según Ramachandran, (1995) y Snellings 2011, los materiales de origen volcánicos que poseen propiedades puzolánicas se encuentran principalmente entre las Dacitas y Ryolitas.

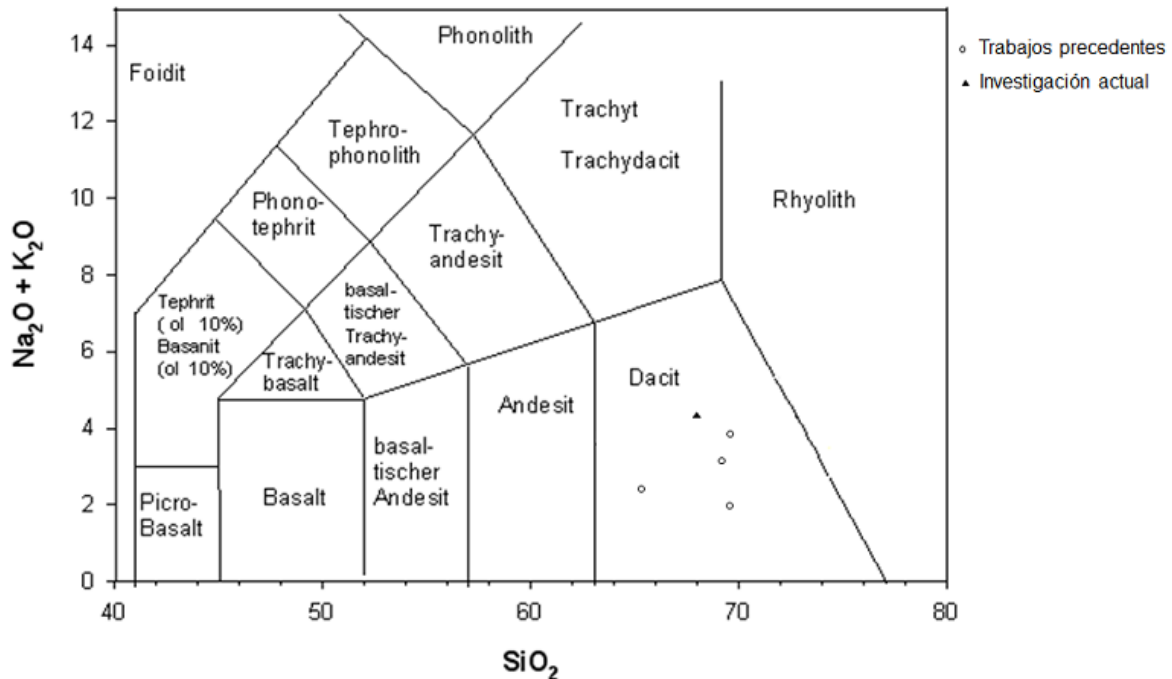


Figura 3.4 Origen del material tobáceo analizado. Fuente: Almenares, 2011, con modificación del autor

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 3.5 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.

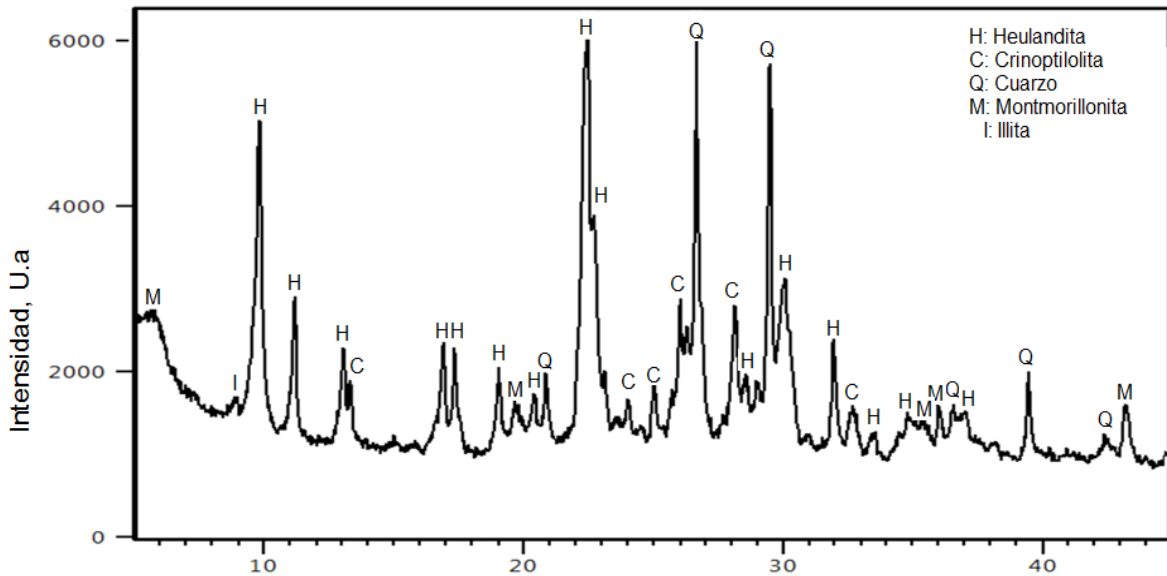


Figura 3.5 Difractograma de la muestra de toba zeolitizada natural

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 3.6).

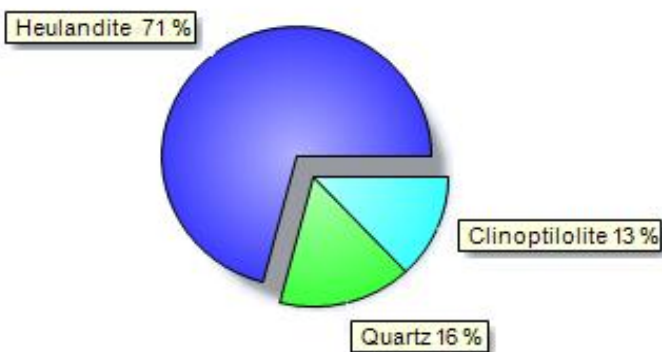


Figura 3.6 Análisis cuantitativo de la muestra de zeolita natural obtenido por DRX empleando el software, High Score Plus.

El espectro FTIR por transmitancia de la muestra de zeolita en su estado natural se muestra en la figura 3.7, en ella se pueden observar las principales vibraciones estructurales presentes en el espectro del material en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} . La vibración más fuerte en la banda de deformación Si-O, Al-O aparece a 458 cm^{-1} , esta corresponde a los materiales zeolíticos, A 1050 cm^{-1} aparece la vibración de tensión asimétrica de los sistemas Si-O, Al-O. Las siguientes vibraciones moleculares aparecen debido a la presencia de agua de enlace de los minerales de zeolita y la contribución de las fases arcillosas presentes en la muestra. El pico que aparece a 3646 cm^{-1} es atribuido a la interacción de agua hidroxilo con los cationes. La vibración a 3444 cm^{-1} es característica del doblamiento de hidrógeno para iones de oxígeno (OH) y el de 1646 cm^{-1} pertenece al agua adsorbida. La descripción de las principales vibraciones moleculares de la zeolita se muestra en la tabla 3.2.

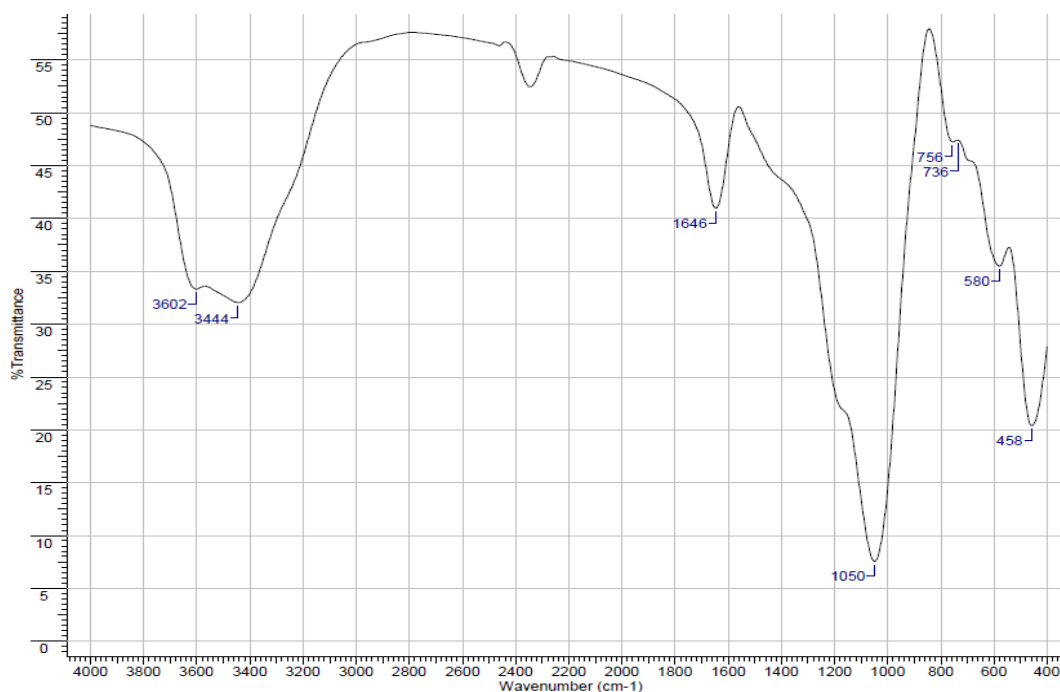


Figura 3.7 Espectrometría Infrarroja de la muestra de zeolita natural

Tabla 3.2 Asignación de las bandas en el espectro FTIR

No.	Posición de la Banda	Asignación de las bandas
1	3602 cm ⁻¹	Estiramiento OH ⁻
2	3444 cm ⁻¹	Unión de H para iones de O
3	1646 cm ⁻¹	Deformación H ₂ O
4	1050 cm ⁻¹	Tensión asimétrica Si-O, Al-O
5	756 cm ⁻¹	Tensión simétrica Si-O, Al-O
6	458 cm ⁻¹	Deformación Si-O, Al-O

En la curva de ATD (figura 3.8) puede verse que entre 30 y 130 °C existen efectos endotérmicos asociados a la deshidratación del sistema. Este efecto va seguido de otros más intensos entre los 200 y 480 °C, característico de la fase zeolítica Heulandita (Gottardi y Galli, 1985 y Habert, 2008). Entre 500 y 700 °C tiene lugar un pico endotérmico que se le atribuye a la descomposición de los componentes de la zeolita que aún quedan como la clinoptilolita que a temperaturas superiores a 450 °C todavía es estable (Habert 2008) y parte de los minerales del grupo de las esmectitas. El efecto exotérmico que aparece de 800 a 850 °C se atribuye a la recristalización de nuevas fases.

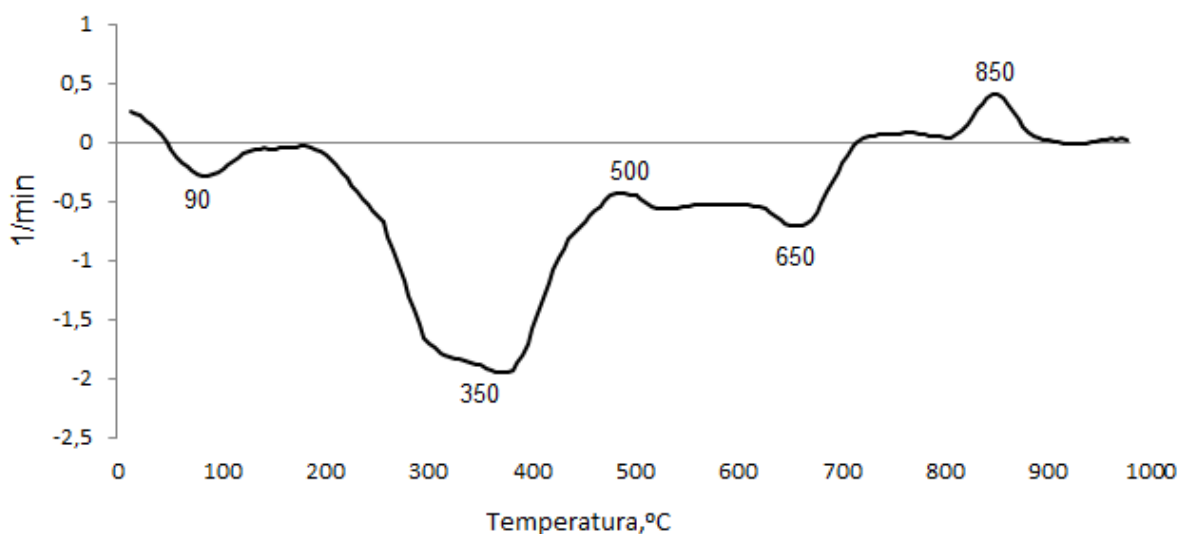


Figura 3.8 Curva de Análisis Térmico Diferencial (ATD) de la muestra de zeolita

De acuerdo al análisis mineralógico y estructural, las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes poseen minerales que pueden ser activadas por calcinación. Las fases zeolíticas presentes en el material son las de mayor potencial de activación, aunque no se descarta la posible contribución de minerales arcillosos del grupo de las esmectitas.

3.2 Caracterización del material tobáceo calcinado

3.2.1 Análisis del material calcinado realizado por DRX

La figura 3.9 muestra los difractogramas de zeolita calcinadas a las temperaturas de 350, 500 y 750 °C. Como se puede ver las transformaciones que sufre la zeolita al ser calcinada a 350 y 500 °C no muestran cambios perceptibles por esta técnica analítica. Se sospecha que las fases comienzan a desordenarse pero no desaparecen, por lo que se recomienda analizar las muestras por Resonancia Magnética Nuclear de manera que se pueda observar los cambios estructurales que experimente la muestra.

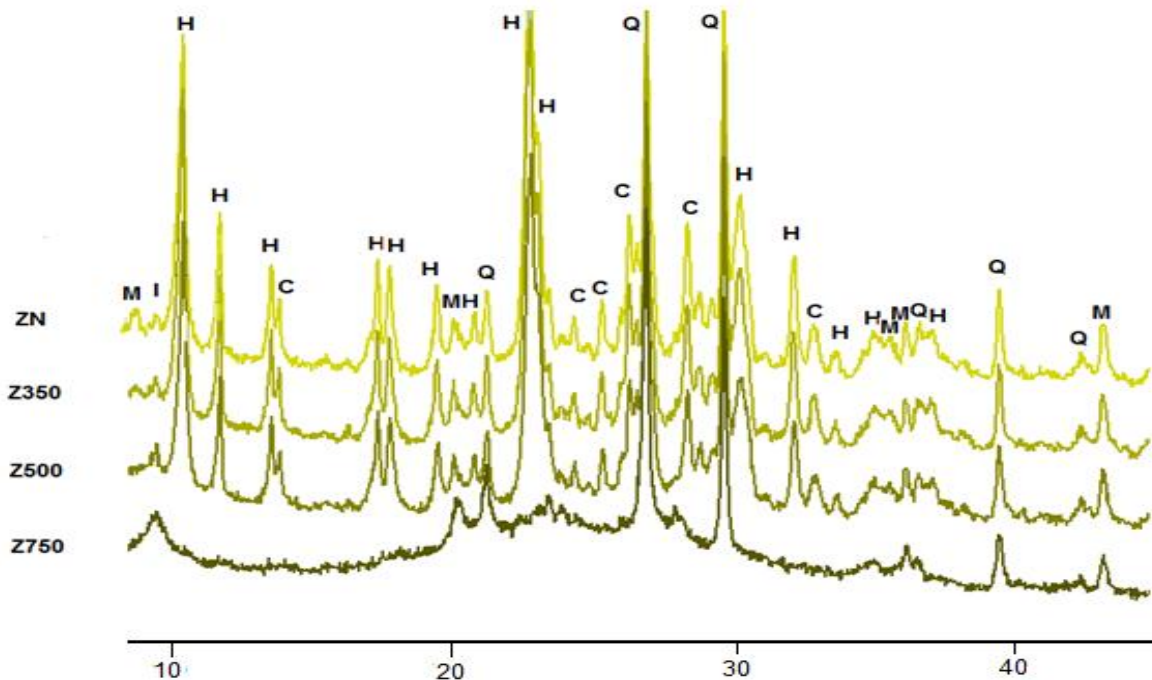


Figura 3.9 Transformaciones de la zeolita durante la calcinación analizadas por DRX.

A 750 °C se muestra una marcada diferencia, donde se puede apreciar que los picos que corresponden a las fases zeolíticas como la heulandita y la clinoptilolita desaparecen quedando solamente los del cuarzo y algunos de los del grupo de las esmecitas (montmorillonita) y el de la Illita. Esto puede traer consigo que las mejores propiedades puzolánicas se encuentren a temperaturas de activación del material a 750 °C, dado por la desaparición de las fases de zeolitas que se han convertido en un material amorfo.

3.2.2 Caracterización granulométrica y morfológica

Se puede apreciar en la figura 3.10 que la zeolita natural es la de distribución granulométrica más fina con un 80 % de su material por debajo de 70 μm y un diámetro máximo de partículas de 452 y diámetro medio de 42 μm . Un poco más grueso se encuentra el material calcinado a 350 °C que el 80 % de su material se encuentra por debajo de 90 μm con tamaños máximos de 517 μm y diámetro medio de 64 μm . Seguidas a estas se encuentran las activadas a 500 °C con el 80 % del material menor de 110 μm y tamaño máximo de partículas de 517 μm y diámetro medio de 71 μm y con una distribución muy semejante a la anterior, la activada a 750 °C posee un tamaño máximo de partículas de 679 μm y diámetro medio de 86 μm .

En la distribución de tamaño de partículas del cemento se observa un material más fino que las tobas calcinadas con un 95 % de cernido en el tamiz 90 μm , no obstante se comporta como el material más grueso hasta los 11 μm , a partir de aquí comienza a superar en finura a la tobas zeolitizadas calcinada a 350, 500 y 750 °C. Este comportamiento puede tener influencia en las resistencias totales de los sistemas, pero no de forma particular debido a que cada mezcla se elabora con el mismo cemento de referencia.

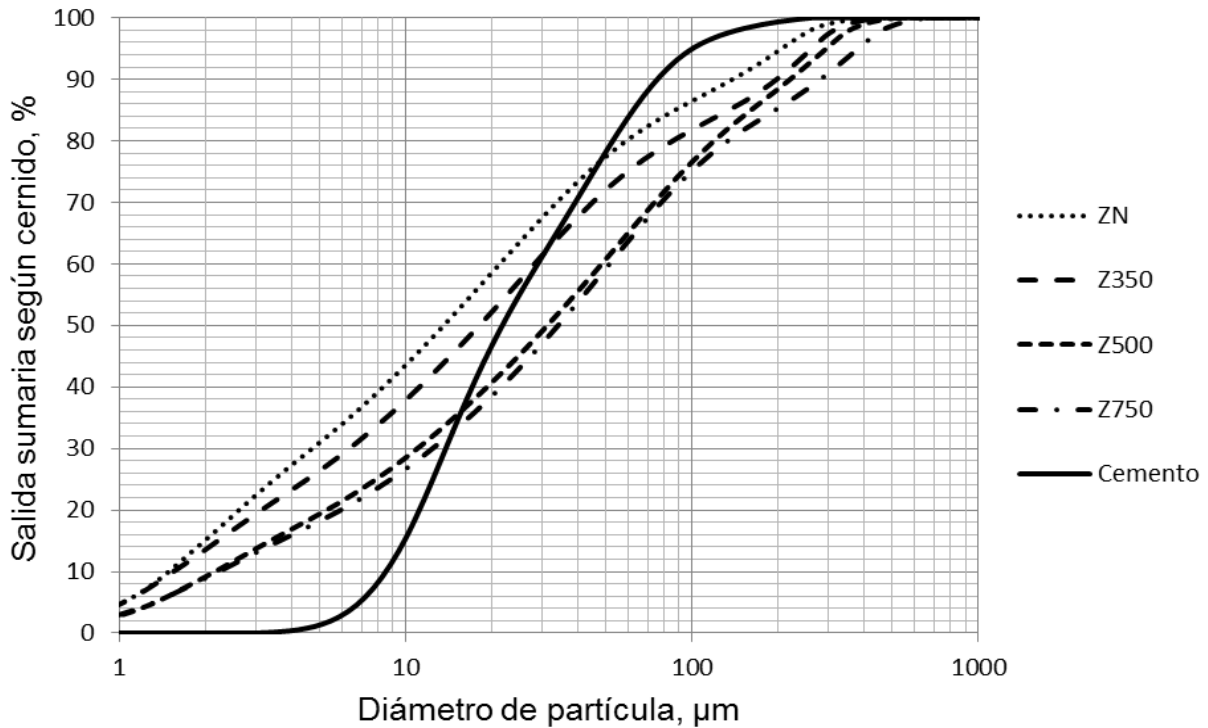


Figura 3.10 Características de tamaño de las tobas zeolitizadas natural y calcinada, y del cemento.

Más información acerca de la morfología de las partículas es aportada por las mediciones el área superficial. Los resultados de la superficie específica que brinda el analizador de partículas HORIBA LA – 910, son 13802, 11016, 8963 y 8785 cm^2/cm^3 para el material natural y los calcinado a 350, 500 y 750 °C, respectivamente. Este comportamiento descendente está vinculado con los fenómenos de aglomeración y vitrificación que ocurren durante el tratamiento término del material (Liebig y Althaus, 1998 y Alujas, 2010). El área superficial del cemento es de 3463 (cm^2/cm^3), su valor es menor que el de la zeolita natural y calcinada, lo que es característico de estos materiales.

En una muestra compuesta por varias poblaciones, el tamaño medio por sí solo no constituye un buen descriptor de los cambios morfológicos que ocurren con la temperatura. En el gráfico de distribución de frecuencias (figura 3.11.) puede observarse para la fracción zeolítica sin calcinar una distribución con tres fracciones

dominantes entre los 0,44 y 4,47; 4,47 y 102, y 102 y 517 μm . A los 350 $^{\circ}\text{C}$, se comporta de forma similar al natural pero ya a partir de 500 $^{\circ}\text{C}$ existe un apreciable desplazamiento de la distribución granulométrica a mayores tamaños de partícula, con un remanente en la región de menor tamaño de partícula. Este remanente, puede ser asignado a minerales más estables térmicamente y con menor tendencia a la aglomeración.

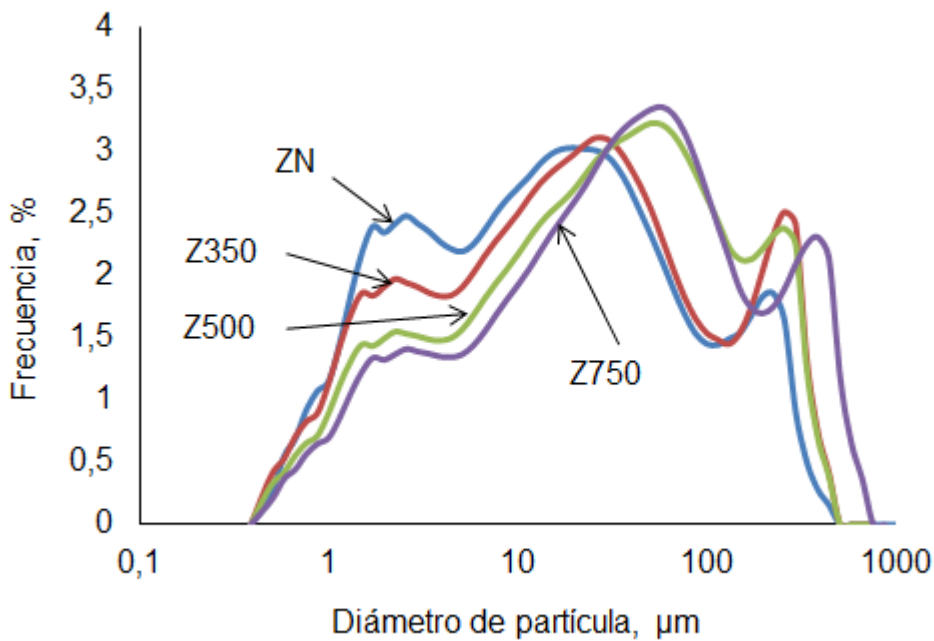


Figura 3.11 Distribución de frecuencia de las muestras de zeolita natural y calcinada

El efecto de la temperatura de calcinación en la distribución granulométrica y en la superficie específica se muestra en la figura 3.12, donde se puede apreciar el aumento del tamaño medio de las partículas con el incremento de la temperatura de calcinación debido a una lenta compactación de las estructuras cristalinas y a un incremento de los procesos de aglomeración de partículas, con el correspondiente decrecimiento del área superficial. El tamaño medio de la distribución mantiene una tendencia gradual al aumento hasta los 750 $^{\circ}\text{C}$, mientras que el área superficial

tiende a disminuir, con un ligero cambio de pendiente entre los 350 y 500 °C para el diámetro medio y de 500 a 750 °C para el área superficial.

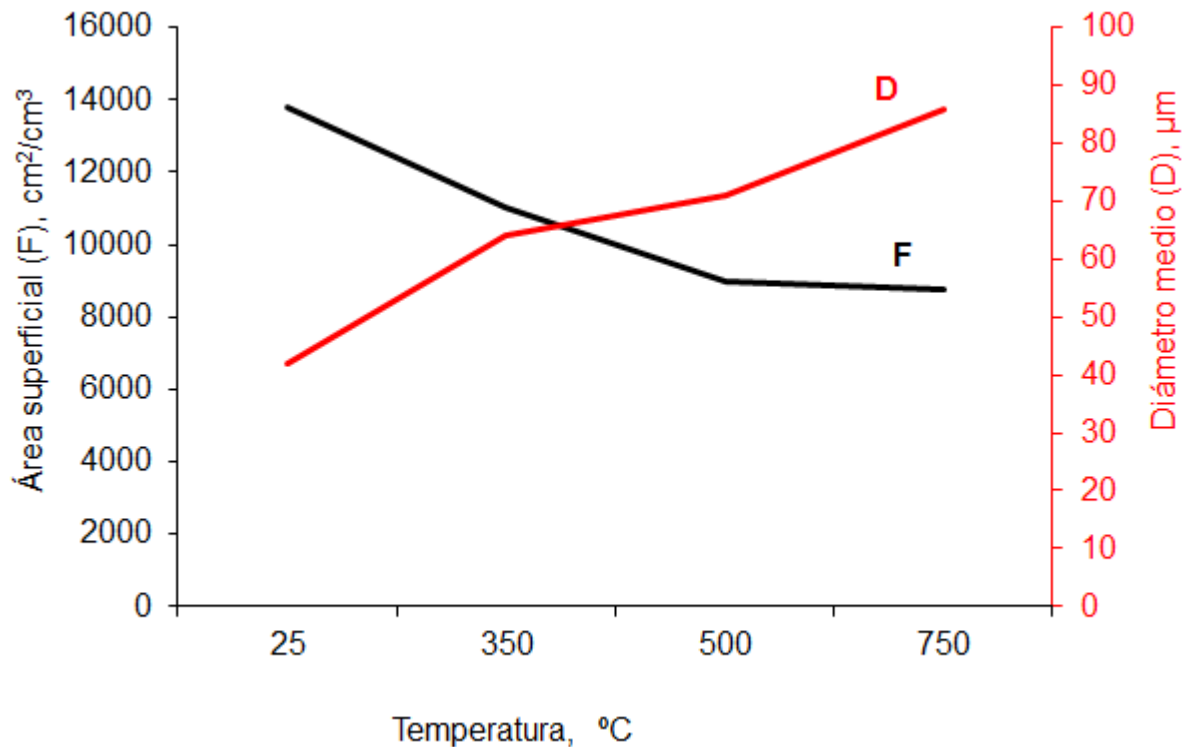


Figura 3.12 Influencia de la temperatura de calcinación en la superficie específica y la diámetro medio de la partícula.

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

En la figura 3.13 se puede observar el desarrollo de la resistencia a la compresión de los morteros con adición de tobas calcinadas y naturales.

Los morteros elaborados con toba zeolitizada calcinada y natural, a la edad de ensayo de 7 días muestran menores resistencias que el patrón, característica correspondiente a este tipo material en su estado natural, sin embargo la resistencia desarrollada por los sistemas calcinados tiene valores superiores al natural, como resultado de su activación. El mejor comportamiento a esta edad lo posee la toba calcinada a 350 °C.

A los 28 días de fraguado las resistencias desarrolladas por los morteros con material tobáceo calcinado son superiores a la referencia, mientras que el natural se mantiene por debajo de esta, lo que indica que se logra mayor reactividad con el proceso de activación térmica.

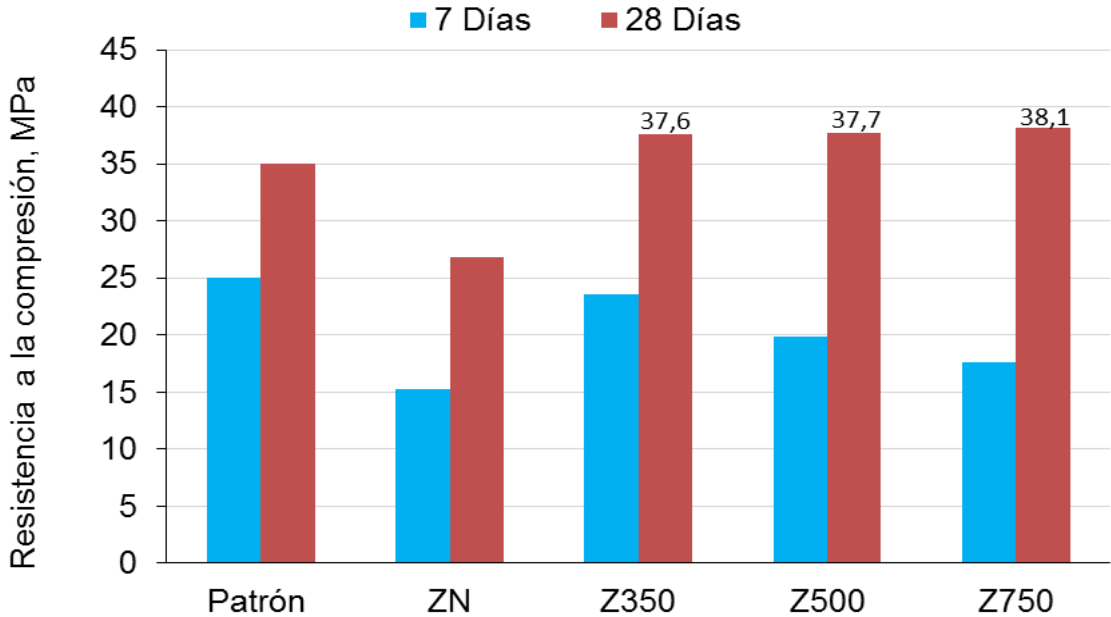


Figura 3.13 Resistencia a la compresión de los morteros con sustitución de 30 % de toba zeolitizada calcinadas por cemento Portland

Como se muestra en la figura 3.14 la resistencia a la compresión de los materiales calcinados, a los 7 días de curado, se reduce en la medida que disminuye la superficie específica, lo que indica que la temperatura de calcinación a la que se alcanza el máximo grado de desorden estructural no se corresponde con la mayor

reactividad puzolánica a edades tempranas. Con el incremento de la temperatura de calcinación se establece un compromiso entre el aumento del desorden estructural y el desplazamiento de la distribución granulométrica hacia tamaños de partícula superiores, y la disminución de la superficie específica.

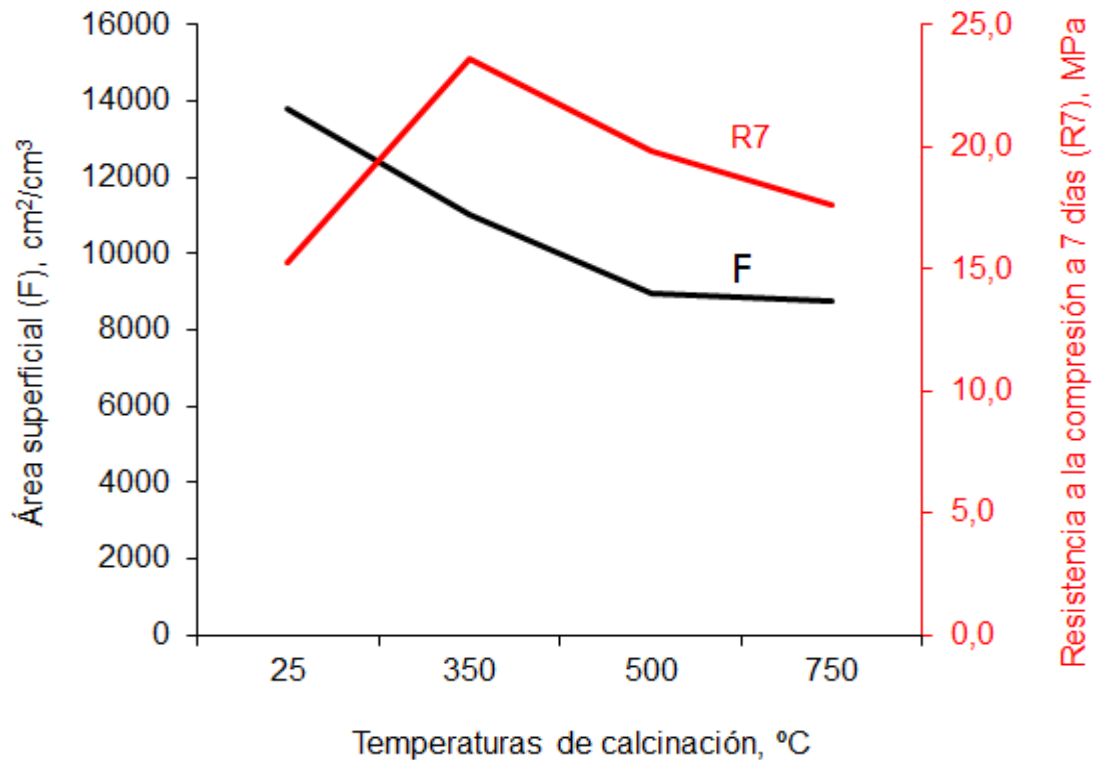


Figura 3.14 Influencia del área superficial sobre la resistencia a los 7 días

El desarrollo de la resistencia mecánica a los 28 días, posee una tendencia al crecimiento con el incremento de la temperatura de activación, comportamiento que está en correspondencia con las transformaciones estructurales de la zeolita durante la calcinación que se observa a través del análisis DRX y ATD. Esto demuestra que existe correlación entre el desorden estructural alcanzado por el material zeolitizado calcinado y su reactividad a la edad de 28 días, aunque la ganancia de resistencia es pequeña.

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 calcinada y natural, 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 calcinada a 350 °C con valores de 94 %, seguido de Z500, Z750 con índices de 79 y 70 % respectivamente. A la edad de 28 días se puede apreciar que el mejor índice corresponde a Z750 seguido de Z500 y Z350 y con valores más discretos pero dentro de la exigencia de la norma se encuentra ZN.

Tabla 3.3 Índice de puzolanidad de los materiales tobáceos

Morteros	Índice de puzolanidad	
	7 días	28 días
Sustitución de 30 %		
ZN	61	77
Z350	94	107
Z500	79	108
Z750	70	109

Se debe enfatizar que la reacción puzolánica prevalece en el tiempo, lo que podría seguir aumentando la actividad a edades superiores a los 28 días; mientras se produzca hidróxido de calcio y exista material activo proveniente de la puzolana, la acción inhibidora de esta persiste, por lo que se puede considerar un proceso de larga duración.

3.4 Comportamiento físico – mecánico de los aglomerantes de base clínquer - toba zeolitizada– caliza

La resistencia a la compresión de los aglomerantes base clínquer - zeolita - caliza se puede observar en la figura 3.15. A edades tempranas (7 días) los sistemas CZ350 y CZ500 poseen resistencias superiores a la referencia. A los 28 días, las resistencias de los sistemas cementicos elaboradas con tobas calcinadas son superiores al patrón; el mejor comportamiento lo presenta el aglomerante CZ750, luego el CZ500 seguido por CZ350 y con resistencias más discretas CZN.

El comportamiento de estos sistemas está en correspondencia con el orden de la actividad puzolánica mostrado por las tobas zeolitizadas, a diferencia de que estos sistemas poseen mayor resistencia mecánica debido a la adición de caliza, la cual contribuye con el desarrollo de la reacción puzolánico. La sinergia entre los componentes activos de la toba zeolitizada, especialmente la alúmina reactiva, con el carbonado de calcio, ayuda a la formación de productos que mejoran e incrementan las propiedades cementicias del sistema, incluso a edades tempranas.

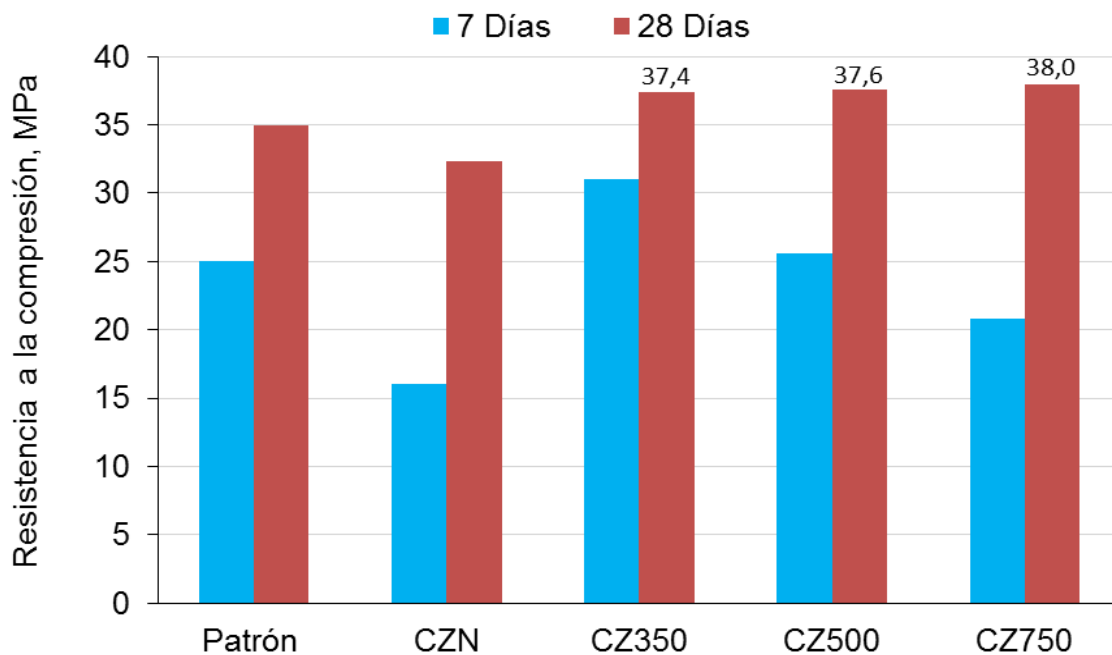


Figura 3.15 Resistencia a la compresión de los morteros

Aunque los mejores valores de resistencia a los 28 días, se obtienen para el aglomerante con adición de toba calcinada a 750 °C, su resistencia está solo ligeramente por encima de los demás sistemas con material calcinado. La activación a menores temperaturas constituye la mejor variante, pues no solo contribuiría a la obtención de mayores resistencias a los 7 días sino que la cantidad de energía necesaria para su activación es notablemente menor.

El comportamiento mostrado por los sistemas CZ350 y CZ500 es similar a un cemento de clasificación PP-35, que exige resistencia a la compresión de 25 y 35 MPa a los 7 y 28 días, respectivamente, mientras que los sistemas CZ750 y CZN, son similares a un PP-25 (NC 95:2011).

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

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.

Las zeolitas naturales se utilizan en fabricación de cementos portland puzolánicos 25 (PP-25) en porcentajes de sustitución de 15 a 30 % alcanzando resistencias a la compresión al cabo de 7 y 28 días de 17 y 25 MPa respectivamente, pero para la producción de PP-35 que adquiere propiedades más elevadas solo permite la sustitución del 3 al 5 % del cemento Portland para alcanzar 25 y 35 MPa de resistencias a edades de curado de 7 y 28 días respectivamente, lo que indica que la reactividad de este material de forma natural es baja.

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, al ser activadas térmicamente, aumenta su reactividad tanto a edades tempranas como a avanzadas. Además se comprueba a escala experimental que al conformar sistemas cementicios como los cementos ternarios de base clínquer – toba zeolitizada calcinada - caliza sus propiedades mecánicas se acrecientan aún más, con porcentajes de sustitución de hasta un 45 %, 15 % más alto que los sistemas PP-25, y con propiedades mecánicas semejantes (incluso superiores) a un sistema de mayor prestación como lo es el caso del PP-35. Lo que sin dudas contribuiría a la sustitución de mayor cantidad de clínquer, y por consiguiente la disminución del impacto ambiental negativo, que genera el proceso de obtención de clínquer, que es uno de los mayores contaminantes en la actualidad.

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 las disminución de casi ¼ de la temperatura de producción del clínquer, lo cual influye notablemente en el ahorro de energía del proceso.

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 350 °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.

Conclusiones del capítulo

- La composición química de la tobas zeolitizadas cumple con la exigida para su utilización como puzolana, pues el contenido total de SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃ es superior al 70 %.

- El material zeolitizado del yacimiento Caimanes se ubica dentro de la clasificación de rocas volcánicas, con probadas propiedades puzolánicas como rocas ígneas de composición dacítica.
- 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 material tobáceo del yacimiento Caimanes posee actividad puzolánica tanto natural como activado térmicamente. Se alcanzan mejores resultados con el material activado.
- El incremento de la temperatura de activación afecta el tamaño del grano y el área superficial y la resistencia a edades tempranas de las tobas calcinadas.
- Los aglomerantes de base clínquer – zeolita calcinada – caliza formulados muestran un comportamiento similar a la de un cemento PP-35.

CONCLUSIONES

La evaluación de los productos de calcinación de las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes permitió obtener un material puzolánico de mayor reactividad y niveles de sustitución de clínquer en el sistema cementicio superior al natural, lo que se fundamenta en que:

- 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 con mayor potencial de activación son la heulandita y la clinoptilolita, aunque no se descarta la contribución de minerales arcillosos del grupo de las esmectitas.
- El área superficial del material calcinado decrece debido a lenta compactación de las estructuras cristalinas y al incremento de los procesos de aglomeración de partículas con el aumento de la temperatura de activación.
- El material tobáceo del yacimiento Caimanes natural y calcinado posee actividad puzolánica. El índice de actividad resistente es superior, en todos los casos, a 75 %, valor mínimo exigido por la norma NC-TS 528: 2007 a los 28 días. En orden de reactividad se presenta Z750 seguido de Z500 y Z350 y con valores más discretos ZN.
- Los aglomerantes base clínquer – toba zeolitizada– caliza CZ350 y CZ500 muestran un comportamiento físico – mecánico similar a la de un cemento de clasificación PP-35, mientras que los sistemas CZ750 y CZN, son similares a un PP-25. El comportamiento de estos sistemas está en correspondencia con el orden de la actividad puzolánica mostrado por las tobas zeolitizadas.

- El material tobáceo de mayor potencial de utilización como fuente de material puzolánico, lo posee el sistema calcinado a 350 °C, pues desarrolla mejor resistencia a edades tempranas y la energía necesaria para la activación es menor que los demás sistemas calcinados.

RECOMENDACIONES

Analizar las muestras de tobas zeolitizadas calcinadas a las diferentes temperaturas por técnicas que se pueda observar los cambios estructurales que experimentan durante el proceso de calcinación.

Realizar ensayos de calorimetría para ajustar los porcentajes de los componentes del sistema clínquer–toba zeolitizada–caliza–yeso para obtener aglomerantes con mejores prestaciones.

Estudiar y proponer la tecnología de explotación de estos materiales puzolánicos para su producción local.

BIBLIOGRAFÍA

1. AHMADI, B. AND SHEKARCHI, M. 2010. Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material. *Cement and Concrete Composites* 32(2): p. 134-141.
2. AITCIN P, C. 2000. Cements of yesterday and today Concrete of tomorrow. *Cement and Concrete Research*, 30.
3. Aitcin, P. 2000. Cements of yesterday and today Concrete of tomorrow. *Cement and Concrete Research*, 30: p. 1349-1359.
4. AL-AKHRAS, N. 2006. Durability of metakaolín concrete to sulfate attack. *Cement and Concrete Research*.
5. 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.
6. 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.
7. AMBROISE, J., MAXIMILIEN, S., AND PERA, J. 1994. Properties of Metakaolin blended cements. *Advanced Cement Based Materials*, 1(4): p. 161-168.
8. ANTONI, M., ROSSEN, J., MARTIRENA, F. y SCRIVENER, K. 2012. Cement substitution by a combination of metakaolín and limestone. *Cement and Concrete Research*.

9. 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.
10. BATISTA, R. and COUTIN D.P. 2013. *Potencialidades de las puzolanas naturales y arcillas caoliniticas como aglomerantes en Cuba.* in *10mo Simposio Internacional de Estructuras, Geotecnia Y Materiales de Construcción.*.. Cayo Santa María
11. BATISTA, R. 2009. El uso de las puzolanas naturales cubanas, una alternativa para el ahorro energetico y el cuidado del medio ambiente. Geociencias. La Habana, Cuba.
12. BENVINDO DA LUZ, A. 1995. Zeolitas: Propriedades e usos industriais. Série tecnología mineral Nº 68. CETEM - CNPq Río de Janeiro. 35 p.
13. BETANCOURT, R. S. 1997. 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.
14. BLANCO, F. 2012. Polímeros y Materiales Compuestos. *In:* OVIEDO, L. D. C. U. D. España.
15. BOSCH, P. Y SCHIFTER, I. 1997. La zeolita una piedra que hierve. Fondo de Cultura Económica de México. 73 p.
16. BRITO, G. L., and DELGADO J.A., GARCÍA, M. 2005. *Estudio preliminar de la potencialidad de algunos minerales cubanos para fabricar biomateriales.* in *VI Congreso de la Sociedad Cubana de Bioingeniería.* Habana: Sociedad Cubana de Bioingeniería.
17. BRUSSELS, 1995. Determination of Strength, European Committee for standardization. EN 196-1, Methods of Testing Cement: Part 1.

18. CABRERA, J. and ROJAS M.F. 2001. *Mechanism of hydration of the metakaolin-lime-water system*. Cement and Concrete Research, **31**
19. 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.
20. 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.
21. CASTELLANOS, J. y SOCA, M. 2002. Zeolita, contribución al desarrollo sostenible. Curso internacional de zeolita y sus aplicaciones. Ecuador. 10 p.
22. 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.
23. COSTA, U. y MASSAZZA, F. (1977). In fluence of thermal treatment on the activity of somenatural pozzolans with lime, Cemento 74 (3) 105–122.
24. 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.
25. 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.
26. 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.

- 27.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
- 28.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.
- 29.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.
- 30.CSI, *Cement Industry Energy and CO₂ Performance "Getting the Numbers Right"*. 2010, World Business Council for Sustainable Development: www.wbcdcement.org. p. 42.
- 31.DE WEERDT, K. and JUSTNES, H. 2008. *Microstructure of binder from the pozzolanic reaction between.* in *First International Conference on Microstructure Related Durability of Cementitious Composites.*. Nanjing: RILEM PRO 61.
- 32.DE WEERDT, K., et al. 2011. *Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash.* Cement and Concrete Research, **41**(3): p. 279–291.
- 33.DE WEERDT, K., et al. 2011. *Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements.* Cement & Concrete Composites, **33**(1): p. 30–38.
- 34.DE LAS CUEVAS, T. J. 1993. *La Industria Cubana de Materiales de Construcción.*, Ministerio de la Industria de Materiales de la Constucción: La Habana.

- 35.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.
- 36.FELDMAN, R., F 1984. Pore Structure Damage in Blended Cements Caused by Mercury Intrusion. *Journal of American Ceramic Society*, 30-33.
- 37.Fernández, L. R. 2009. *Calcined Clayey Soils as a Potential Replacement for Cement in Developing Countries*, in *Faculté Sciences et Techniques de L'Ingenieur*. École Polytechnique Federale de Lausanne: Lausanne. p. 178.
- 38.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
- 39.FRÍAS, M., et al. 2013. *Seawater effect on durability of ternary cements. Synergy of chloride and sulphate ions*. *Composites: Part B*, **46**: p. 173-178.
- 40.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.
- 41.GOTTARDI , G. y G ALLI , E. 1985. *Natural Zeolites*. Springer Verlag- Berlin-Heidelberg-New York- Tokyo, 409 p.
- 42.GHRICI, M., S. KENAI, and Said-Mansour, M. 2007. *Mechanical properties and durability of mortar and nd concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements*. *Cement and Concrete* **29**: p. 542- 549.
- 43.GIANNETTO, G., MONTES, A. y RODRÍGUEZ-FUENTES, G. 2000. *Zeolitas, Características, propiedades y aplicaciones industriales*. Edit. Innovación Tecnológica. Caracas. 351 p.
- 44.GILI, G. 2000. *Cementos. Definiciones, clasificación y prescripciones*. Hormigón armado. Barcelona. 21 p

45. GONZÁLEZ, E., et al. 2009. Sobre las perspectivas actuales de desarrollo de cinco materias primas minerales no metálicas en Cuba in Geociencias 2009. La Habana, Cuba.
46. GOTTARDI, G. 1989. The genesis of zeolites. *Eur. J. Mineral.* 1,4. pp. 477-487.
47. 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.
48. HE, C., MAKOVICKY, E. y OSBAECK, B. 1994. Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin. *Applied Clay Science*, 9(3): p. 165-187.
49. HE, C., MAKOVICKY, E. y OSBAECK, B. 1996. Thermal treatment and pozzolanic activity of Na- and Ca-montmorillonite. *Applied Clay Science*, 10: p. 351-368.
50. HE, C., OSBAECK, B. y MAKOVICKY, E. 1995. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: activation, reactivity assessments and technological effects, *Cement and Concrete Research* 25 1691–1702
51. HENDRIKS, C.A., et al. 1998. Emission reduction of greenhouse gases from the cement industry, in *Fourth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*.: Interlaken.
52. HUMPHREYS, K. M. M. 2002. *Toward a Sustainable Cement Industry. Climate Change*.
53. 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.

54. 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
55. KIRK, V., MATTHEW, A., TANDRE, O., GAURAV, S. y NARAYANAN, N. 2013. Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolín. *Cement & Concrete Composites*.
56. 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.
57. MARTIRENA, F. 2009. Una alternativa ambientalmente compatible para disminuir el consumo de aglomerante de clínquer de cemento Portland: el aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas.
58. MARTIRENA, F., SCRIVENER, K., FERNÁNDEZ, R., ANTONI, M., DÍAZ, A. A., LARA, R.C., OCA, J.M.D.M.D., ANDRÉS, L.M.V., MACHADO, Y.O., ROSSEN, J., ALVAREZ, B.F.M., BERRIEL, S.S., PÉREZ, R.B., BAYON, J.J. y RODRÍGUEZ, A.A.S. 2013. Activación de Arcillas de Bajo Grado para la Producción y Uso de Puzolanas como Sustitutos de clínquer en Sistemas Cementicios Ternarios clínquer-Metakaolín-Carbonato. *In: VILLAS, U. C. D. L.* (ed.). Santa Clara, Cuba.
59. 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.

- 60.MORANTE, F. 2004. Las zeolitas de la costa de Ecuador: geología, caracterización y aplicaciones. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid. 307 p.
- 61.N EMECZ , E. 1981. Clay Minerals. Academia Kiadó, Budapest. 547 p.
- 62.NC/CTN22, NC 96: 2001 *Cemento con adición activa. Especificaciones*. 2011, Oficina Nacional de Normalización Impreso en Cuba.
- 63.O ROZCO , G. & R IZO , R. 1998. Depósitos de zeolitas naturales de Cuba. *Acta Geológica Hispánica*, 33(1-4): 335-349.
- 64.O ROZCO , G. 1996. Caracterización geólogo-mineralógica del yacimiento de tobas zeolitizadas Caimanes, Moa, Holguín. *Minería y Geología*, 13 (3): 27-35.
- 65.ONEI, *Anuario Estadístico de Cuba. CAPÍTULO 11 INDUSTRIA MANUFACTURERA*. 2012: www.onei.cu.
- 66.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.
- 67.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.
- 68.PRICE,L., WORREL,E. 1999. Philipsen Dian. Energy Use and Carbon Dioxide Emissions in Energy-Intensive Industries in Key developing Countries. *Proceedings of the 1990 Earth Technologies Forum*, Washington, DC, September 27-29,.
- 69.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.
- 70.RODRÍGUEZ. L.,– ZNAGA. I., GÓMEZ. I. A. y FUENTES, G. 2002. Natural clinoptilolite as an exchanger of Ni²⁺ and NH⁴⁺ ions under hydrothermal

conditions and high ammonia concentration. *Microporous and Mesoporous Material* 53. 71-81.

71. 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.
72. LE MAITRE R. W., STRECKEISEN A., ZANETTIN B., LE BAS M. J., BONIN. B., BATEMAN P., BELLINI G., DUDEK A., EFREMOVA S., KELLER J., LAMERE J., SABINE P. A., SCHMID R., SORENSEN H., A. WOOLLEY R., "IGNEOUS ROCKS: A. 2002. Classification and Glossary of Terms", *Recommendations of the International Union of Geological Sciences. Subcommission of the Systematics of Igneous Rocks*. Cambridge University Press,. [ISBN 0-521-66215-X](#).
73. RABILERO, A. 1992. *Empleo de los aglomerantes de cal-puzolana en la construcción*, in *Reporte del VII Fórum de Ciencia y Técnica de La Habana*.: La Habana, Cuba.
74. RABILERO, A. 1988. *Las Puzolanas. Cinética de las reacciones*., Stgo de Cuba, Cuba: Editorial Oriente.
75. RAMACHANDRAN, V. S. 1995. *Concrete Admixtures Handbook*. Second Edition, Noyes. 670 p.
76. RAMACHANDRAN, V.S. 2001. *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology*. First ed. Building Materials Science Series, ed. V.S. Ramachandran., William Andrew Publishing/Noyes Publications: New York, U.S.A.
77. ROESSLER, C, STARK, J, DER. 2003. Einfluß von Fließmitteln auf die Hydratation von Portlandement. *Proceedings de la 15 Conferencia "IBAUSIL"*. Weimar, 24-27 septiembre, pp.1-0509-0523

- 78.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.
- 79.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.
- 80.ROSELL, M., GAYOSO, R., CALVO, B. 2002. Zeolita como aditivo mineral activo en hormigones de altas prestaciones. II Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción. Red CYTED XIII-C. 11 p.
- 81.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.
- 82.ROSELL, M. 2010. *Zeolita Natural Cubana del Tipo Clinoptilolita-Heulandita como Material Cementicio Suplementario en Hormigones*, in *Departamento de Ingeniería Civil*.
- 83.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.
- 84.SCHMIDT, M. 2002. Secondary Fuels and Raw Materials for Cement. Benefit for the environment and cost reduction. Presentado en el 5to Simposio Internacional de Estructuras, Geotecnia y Materiales de Construcción. Noviembre de Santa Clara. Cuba
- 85.SERSALE, R. y FRIGIONE. G. 1985. Natural zeolites as constituents of blended cements, *La Chimica e l'industria* 67 (4) 177 –180.
- 86.SHI,C. y DAY,R.L. 2001. Comparison of different methods for enhancing reactivity of pozzolans, *Cement and Concrete Research* 31 813 – 818.

87. SNELLINGS, R; MERTENS, G; CIZER, Ö; ELSEN, J. 2010. Early age hydration and pozzolanic reaction in natural zeolite blended cements: Reaction kinetics and products by in situ synchrotron X-ray powder diffraction. *Cement and Concrete Research* 40 1704 – 1713.
88. SNELLINGS, R, 2011. Mineralogical study of the pozzolanic properties of natural zeolites. Katholieke Universiteit Leuven, Groep Wetenschap & Technologie, Arenberg Doctoraatsschool, W. de Croylaan 6, 3001 Heverlee, België
89. 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.
90. STANTON, T. E., 1950. Use of pozzolans for counteracting excessive concrete expansion resulting from reaction between aggregates and alkalis in cement. En: Symposium on use of pozzolanic materials in mortars and concrete, STP 99, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pa., 178-201.
91. TAYLOR, H.F.W., 1990. *Cement Chemistry*, London: Academic Press: London, U.K. 491.
92. 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
93. TÜRKMENOĞLU, A. G. y TANKUT, A. (2002) Use tuffs from central Turkey as admixture in pozzolanic cements. Assessment of their petrographical properties, *Cement and Concrete Research* 32 629–637.

94. UZAL, B., et al. 2010. Pozzolanic activity of clinoptilolite: A comparative study with silica fume, fly ash and a non-zeolitic natural pozzolan. *Cement and Concrete Research*,. 40(3): p. 398 -404.
95. VANDERLEY, M.J. 2002. On the sustainability of the Concrete. *UNEP Journal Industry and Environment*,
96. 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.
97. VON WEINZSAECKER E, LOVINS A, LOVINS H. 1998. Doubling wealth, halving resources. Reporte al Club de Roma. Earthscan Publication Ltd. London..
98. WORRELL, E. 2009. *Energy Efficiency*. 2 (109).

