

Influencia de la zeolita de Cabo de Gata, Almería, en la evolución del fraguado de morteros de cemento.

Jorge L. Costafreda Mustelier⁽¹⁾, Benjamín Calvo Pérez⁽²⁾

⁽¹⁾ Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid. Calle de Ríos Rosas, 21 28003. Madrid, España, E-mail: costafreda@yahoo.es

⁽²⁾ Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid. Calle de Ríos Rosas, 21 28003. Madrid, España, E-mail: benjamin_calvo@yahoo.es

RESUMEN

La mezcla de cemento portland con agua produce reacciones hidráulicas muy activas, dando lugar a la formación de productos estables, tales como portlandita y tobermorita, a partir de la hidratación de fases minerales anhidras que están en su composición primaria. La presencia de zeolita en morteros de cemento produce ciertas influencias en el comportamiento de esta reacción, favoreciendo la formación de productos igualmente estables y duraderos. El presente trabajo muestra este proceso, por medio de los resultados obtenidos a través de los análisis de Difracción de Rayos X, Fluorescencia de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido en diferentes períodos de tiempo.

Palabras clave: zeolita, mortero, cemento, portlandita, tobermorita

ABSTRACT

The mixing of portland cement with water produces hydraulics reactions very assets, given stables products, such as portlandite and tobermorite through the hydration of anhydrous minerals fazes in their primary composition. The presence of zeolite in mortar of cement produces certain influences on the reaction behaviour allowing, equally, the formation of stables and resistant products. This paper shows this process according to the results obtained by X rays Diffraction (XRD), X rays Fluorescence (XRF) and Sweep Electronic Microscopy (SEM) in different times.

Key words: zeolite, mortar, cement, portlandite, tobermorita.

1. Introducción

Las zeolitas comprenden un grupo de aluminosilicatos cristalinos hidratados de aluminio y cationes alcalinos y alcalino-térreos, con ordenación tridimensional (tectosilicatos). Se caracterizan por poseer una estructura abierta y por su capacidad para incorporar y ceder agua y cationes en su estructura, sin cambios importantes en la misma, (Ueda, S., Murata, Koizumi, M., 1980).

En esta armazón el Al sustituye al Si 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. Constituyen el grupo mineral más variado y extenso de los que forman la corteza terrestre, (Feng, N., Peng, G., 2005).

Al deshidratarse desarrollan, en el cristal ideal, una estructura porosa con diámetros de poro mínimos de 3 a 10 Å, que forman cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua con gran libertad de movimiento, lo que permite el intercambio iónico y la deshidratación reversible.

Existen varios trabajos que destacan el carácter puzolánico de las zeolitas (Calvo, B., Costafreda, J. L., Estévez, E., 2005); (Calvo, B., Estévez, E., Costafreda, J. L., 2005); (Calleja, J., 2002); (Costafreda, J. L., Calvo, B. y Estévez, E., 2007) y (Rosell, M., 2007), evidenciado por su fuerte afinidad en reaccionar con la cal a temperaturas ambientales, en un medio preferentemente acuoso, propiciando la formación y posterior cristalización de silicatos cálcicos hidratados, que se caracterizan por una elevada estabilidad física y química. Esta estabilidad proporciona a las estructuras fabricadas a base de cemento con puzolanas una vida útil prolongada, preservándolas de los ataques de agentes externos en medios altamente agresivos.

La capacidad de intercambio iónico de las zeolitas, combinada con su alta reactividad puzolánica, ejerce una influencia favorable en sus mezclas con cemento pórtland, cuyas características y evoluciones han sido estudiadas a diferentes edades, por varios autores (Costafreda, J. L., Calvo, B. y Estévez, E., 2007). El estudio del comportamiento del sistema de reacción cemento-zeolita natural se ha llevado a cabo por medio de los datos obtenidos de los ensayos físicos-mecánicos, difracción de rayos x, fluorescencia de rayos x y microscopía electrónica de barrido.

Los trabajos de laboratorio se llevaron a cabo en el Laboratorio Centralizado de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid, el Laboratorio Oficial para Ensayos de Materiales de Construcción (LOEMCO), el Centro Técnico para el Desarrollo de Materiales de Construcción (CTDMC) de La Habana, Cuba y la Universidad Federal de Pernambuco, Brasil.

Se estudiaron 10 muestras de zeolitas naturales, procedentes del yacimiento San José-Los Escullos, Cabo de Gata, Almería, al sureste de España ubicado en las coordenadas geográficas: 2° 4' 08" de Longitud Oeste, y a los 36° 46' 42" de Latitud Norte (Calvo, B., Costafreda, J. L., Estévez, E., 2005); (Calvo, B., Estévez, E., Costafreda, J. L., 2005).

Para el trabajo se utilizó una dosificación de 75% cemento de referencia (CEM I 42,5 R) y 25% de zeolita micronizada por debajo de las 63 μ , con lo cual se fabricaron los prismas de probetas. Las condiciones de curado estuvieron sujetas a temperaturas normalizadas para el agua de 20 °C \pm 1 °C, según la norma española UNE-EN 196-1: 2005. Posteriormente, estas probetas fueron estudiadas a través de EFM, DRX, FRX y MEB para 4 edades diferentes: 2, 7, 28 y 90 días.

2. Influencia de la zeolita en la interfase cemento-zeolita natural en base a los datos obtenidos del estudio de las resistencias mecánicas y las variaciones en la composición química de los morteros.

Inmediatamente después de mezclar las muestras de zeolita natural anhidras con el cemento, la arena y el agua comienza la reacción producida por la hidratación (Feng, N., Peng, G., 2005). Entre los 2 y los 7 días, los valores de resistencias mecánicas de los morteros, elaborados con adición de puzolanas son relativamente bajos, al ser comparados con los del cemento de referencia (ver figura 1).

El cemento de referencia, en el intervalo de tiempo de 2 a 7 días, experimenta una rápida reacción hidráulica acusada por el fuerte gradiente que experimenta su curva en el gráfico de la figura 5.1.8, lo cual hace la misma curva se aleje considerablemente de las restantes, cuyo desfase forma el área sombreada representada por **A** (ver figura 1). Esta área, en nuestro caso, está considerada como la diferencia entre los valores de las resistencias mecánicas alcanzados por un material en relación con otros dentro de una mezcla determinada e indica, además, la variabilidad del ritmo de la reacción hidráulica en el tiempo para alcanzar la resistencia dada.

El cemento de referencia sufre su primera variación a los 28 días de fraguado que coincide, según la Norma Europea EN 196-1, con el inicio de las resistencias normales medibles, en dependencia de los destinos de dicho cemento, creándose una nueva tendencia en la dirección de su curva con la formación de un estado de “meseta” ligeramente ascendente. Esto se debe a la acción de neutralización que ejercen las puzolanas empleadas, cuyo mayor efecto es la eliminación de iones de hidróxido de calcio en el sistema de reacción, lo que trae aparejado la disminución de la velocidad de la misma (Quanlin, N., Naiqian, F., 2004). Este proceso ha provocado que al comparar la resistencia del cemento de referencia con las de las muestras de morteros mixtos a la misma edad, se produzca un sensible acercamiento de las curvas en el gráfico, o lo que es lo mismo, de los valores de resistencias mecánicas entre todas las curvas; por otro lado, los valores de resistencias de algunas muestras de mortero han superado a los del cemento de referencia, como es el caso de SJ-7-7 y SJ-12 (ver figura 1).

Los valores de las resistencias mecánicas de todas las muestras de morteros, expresados en las evoluciones de las trayectorias de las curvas, experimentan, en general, un crecimiento paulatino y lento en sentido ascendente que se mantiene invariable a los 7 días, incluso a los 28 días; sus curvas son preferentemente rectas lo que se traduce en un incremento continuo de los valores de resistencia a lo largo del tiempo, esto produce un acercamiento de todas las magnitudes, con la consecuente reducción del área que señala las grandes diferencias entre los valores de resistencias mecánicas, inicialmente conocida como **A**, a los 7 días, y que ahora se le ha denominado con la letra **B**, como expresión de esta diferencia a los 28 días de edad. La posición de este apretado haz, que agrupa a todas las curvas en el área **B**, significa que a esta edad las puzolanas se han vuelto más reactivas, es decir, se acelera su ritmo de reacción a causa de una saturación creciente en $\text{Ca}(\text{OH})_2$. El exceso en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es absorbido por la puzolana lo que trae por consecuencia que aumente la resistencia del mortero por medio de

una cristalización anómala de silicatos tricálcicos y bicálcicos en forma de tobermorita que aportan una resistencia cada vez mayor a la pasta.

Como las densidades de los medios líquido y sólido son totalmente diferentes, esto explica por qué el ritmo de las reacciones entre las fases soluto-disolvente en un medio acuoso es cuantitativamente mayor que en el sistema sólido-sólido del mortero. De este modo, la reacción de las fases cemento-puzolana, en soluciones sobresaturadas en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, son más espontáneas que cuando esta fase tiene lugar en la pasta sólida de cemento con adición de zeolita natural, como es el caso del presente trabajo, donde la difusión de los iones se ve entorpecida por la rigidez del medio por donde difunden.

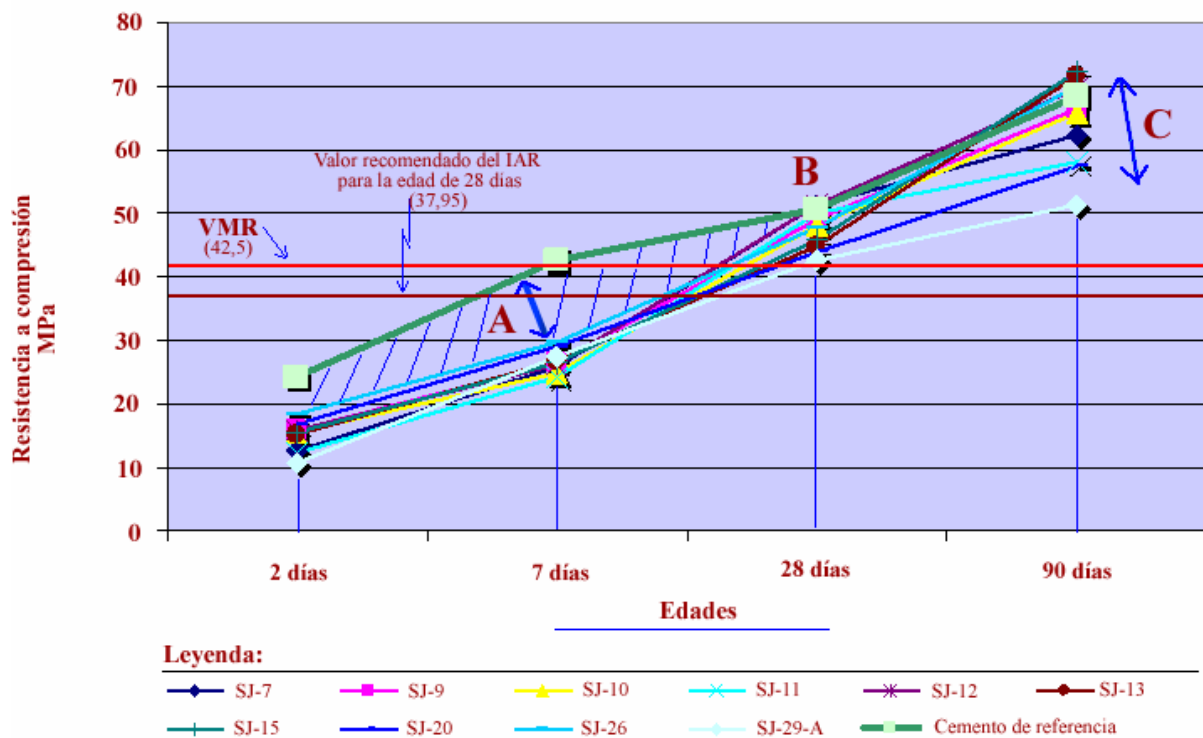


Figura N° 1: Ritmo de las reacciones puzolánicas en la interfase cemento de referencia-puzolanas en el tiempo.

Como se observa en el gráfico de la figura 1, a los 28 días todas las muestras han aumentado su ritmo reactivo, favoreciéndose de esta manera el notable incremento de sus resistencias que superan el valor mínimo de resistencia (**VMR**= 42,5 MPa) exigido por la norma europea EN 196-1 a 28 días, a consecuencia de la acción positiva de las puzolanas en la pasta de cemento.

En la figura 1 es evidente que las curvas que representan a las muestras de mortero SJ-12, SJ-13, SJ-15 y SJ-26-7 superan los valores de la curva que identifica la resistencia mecánica del cemento de referencia a la edad de 90 días, mientras que las curvas que representan a las muestras restantes se posicionan en un entorno próximo a la del cemento. Por otro lado, las curvas de las muestras SJ-20-7 y SJ-29-A-7, a pesar de encontrarse más alejadas, también poseen valores adecuados para esa edad, lo que provoca la divergencia del haz de curvas aumentando el área de rangos de resistencias respecto al cemento de referencia representada por C.

Se han detectado variaciones sensibles en la composición química del cemento de referencia, una vez mezclado éste con las zeolitas de Cabo de Gata; pero al considerar la composición química de esta puzolana, antes y después de su mezcla con el cemento, en presencia de agua,

se ha llegado a la conclusión de que se producen cambios drásticos y manifiestos en su composición. En los párrafos siguientes se presenta, a modo de ejemplo, la composición química de algunas muestras de zeolita anhidra en estado natural y del producto de sus mezclas con cemento, arena normalizada y agua, cuyas variaciones fueron estudiadas a edades de 2, 7, 28 y 90 días.

Como regla general, las puzolanas que se han empleado en el presente trabajo poseen altos contenidos de SiO_2 y Al_2O_3 , además de valores medios de compuestos alcalinos en forma de K_2O y Na_2O , y más subordinadamente CaO , Fe_2O_3 y SO_3 (ver tabla 1).

Con la mezcla de las puzolanas y el cemento Pórtland, se acusa una brusca caída de la cantidad de SiO_2 y Al_2O_3 , y un aumento fuerte de CaO , esto se explica porque en la reacción se ha necesitado cierta cantidad de óxido de silicio y de alúmina para neutralizar el exceso de alcalinidad producida en el proceso de reacción de la interfase cemento-agua; además, este déficit puede ser originado por la formación de tobermorita la cual precisa de una cantidad determinada de SiO_2 y CaO para su coagulación y precipitación.

El exceso de CaO , que comienza a ser más evidente a los 7 días de edad, indicando la presencia de cal libre e iones oxidrilos en solución, también señala la hidratación inicial de silicato tricálcico y en menor cuantía del silicato bicálcico para formar tobermorita.

A los 28 días de edad, la relación inversa en proporción del SiO_2 y el CaO , es decir, la disminución del primero y el aumento del segundo, señalan que se sigue formando tobermorita y portlandita, señala también la cristalización mayor de ésta última, pero también su transformación en tobermorita secundaria, a consecuencia de la reacción con la zeolita, cuya presencia favorece la fijación de la cal libre de la interfase, en su superficie y en los microporos, y contribuyendo a la formación de productos hidratados estables (Rosell, M., Gayoso, R., 2001).

A la edad de 90 días, los datos de la tabla 1 expresan una cristalización abundante de la fase tobermorita-portlandita, con mayor abundancia de la primera; el predominio de tobermorita se manifiesta directamente en los altos valores de resistencias mecánicas registradas para las edades de 28 y 90 días, respectivamente, ya que estos silicatos cálcicos, al hidratarse, cobran gran estabilidad y coherencia en el tiempo. A pesar de que el proceso de hidratación de estos productos es lento, constituye un proceso positivo, ya que sin exceso de velocidad que interfiera en su reacción, el proceso de ganancia de resistencia es uniforme y siempre ascendente, favoreciendo la cristalización óptima de los cristales, los cuales contarán con más volumen de área para su crecimiento libre.

La relación SiO_2/CaO tiene un desarrollo inversamente proporcional, para fijar más cal de la pasta se necesita consumir más sílice, como compuesto ácido que tiene la capacidad de hacer precipitar aquélla en forma de tobermorita. Esta es la razón por la cual a edades tempranas los porcentajes de SiO_2 son más altos y los de CaO más bajos; de hecho, en la composición química de la puzolana pura la relación SiO_2/CaO es considerablemente desproporcionada.

Los bajos contenidos iniciales de CaO de las puzolanas, en comparación con los altos contenidos en este compuesto en el cemento de referencia, hace que éstas sean particularmente reactivas frente al exceso de Ca(OH)_2 que se produce en el sistema, la cantidad absorbida de portlandita puede ser también fijada dentro de los poros y canales de las puzolanas como proceso de compensación eléctrica, así como en sus superficies exteriores en

forma de capas tobermoríticas concéntricas, hecho de vital importancia dado que disminuye notablemente el grado de permeabilidad del mortero. Los compuestos alcalinos de K_2O y Na_2O disminuyen drásticamente en el tramo de edades de 7-28 días, lo cual es ventajoso, ya que la disminución de estos compuestos previene los morteros de la combinación con los silicoaluminatos y del posterior ataque de los álcalis, (Fuentes, L., Martínez, M., 2007) (ver figura 4).

El MgO se mantiene estable y sólo varía en un estrecho margen de 15 décimas para el amplio tramo de edades comprendidas entre 7-90 días; esta situación también puede prevenir los morteros contra el aumento de volumen que suele producirse por la hidratación de este compuesto que provoca la ruptura de la estructura del cemento (ver tabla 1 y figura 4).

El alto contenido de Al_2O_3 que poseen los materiales puzolánicos empleados hace que la interfase cemento-puzolana se convierta en un sistema prácticamente sobresaturado en este compuesto, con lo cual el C_3A procedente del clínker del cemento de referencia no puede reaccionar totalmente, evitándose la formación abundante de etringita; sin embargo, favorece la hidratación paulatina y completa de los silicatos bicálcicos y tricálcicos, este hecho, unido a la acción inhibitoria de la puzolana frente al $Ca(OH)_2$, siempre favorecerá la formación de tobermorita. Así, los aluminatos quedan confinados dentro del entramado de poros de la pasta, sin conexión con la superficie del mortero, lo cual elimina toda posibilidad de reacción en medios yesíferos y sulfatados en general. Según la tabla 1, el contenido en aluminatos varía dentro de un margen de valores muy estrecho, es decir, entre un 0,65% a un 0,3%, lo que muestra una estabilidad aceptable para este compuesto.

La presencia de la puzolana ha hecho que ésta absorba casi totalmente el trióxido de azufre presente en la pasta, así, pues, si se observa la tabla 1 la puzolana, en su estado natural, no contiene este compuesto; sin embargo, a la edad de 7 días la puzolana ha absorbido el 1,23% de este compuesto, que representa el 27,2% del contenido total en el cemento de referencia. A los 28 días de edad han consumido el 24,33% y a los 90 días 26,99%. Si se considera la cantidad total de SO_3 absorbida por la puzolana, para el total de edades analizadas, se tiene que ésta ha fijado cerca del 78,5% del trióxido de azufre que contenía inicialmente el cemento de referencia, siendo el 21,5% restante aquella porción que ha podido reaccionar con los aluminatos.

La relación Na_2O/K_2O en las puzolanas es de 4,27%, en comparación con la existente en el cemento de referencia, la cual es 1,5%, esto indica que en el proceso de reacción las puzolanas, como intercambiadores iónicos, han cedido gran parte del sodio y del potasio que contenía inicialmente a la pasta, y han tomado de ella hierro y trióxido de azufre; esto convierte la interfase en un medio reactivo con fuerte carácter difusivo. Entre tanto, en la interfase cemento-puzolana natural, sigue cristalizando y precipitando capas de tobermorita que cubren otros cristales formados con anterioridad; la deposición de neogeneraciones cristalinas tobermoríticas, junto al efecto de las puzolanas, favorece también la formación de un entorno hermético de gran resistencia y estabilidad, tanto química como física, que actúan en el sellado progresivo de todos los intersticios intracristalinos gracias al crecimiento lento de los silicatos cálcicos hidratados, haciendo que los morteros sean inatacables en medios agresivos.

En las tablas 1 y 2 se presentan ejemplos de las variaciones en los porcentajes en óxidos referidos a una de las muestras de puzolana natural (SJ-7) utilizada en el presente trabajo, y a sus mezclas en morteros de cemento para las edades de 7, 28 y 90 días. Se observa que en la

muestra de puzolana pura los contenidos de SiO₂, Al₂O₃ y CaO son 68,30%, 11,95 y 1,15, respectivamente. Al ser mezcladas con el cemento de referencia y la arena normalizada, convirtiéndose en morteros, se produce un sensible descenso del contenido de SiO₂ (48,61%) a los 7 días; a los 28 días (47,29%) y (42,71%) a los 90 días. La Al₂O₃ tiende a descender a los 7 días (5,25%), a los 28 días (4,60%) y (4,91%) a los 90 días. El CaO, experimenta, en cambio, un incremento a los 7 días (31,13%), a los 28 días (32,49%) y (37,11%) a los 90 días.

El cemento de referencia (CEM-REF), sin agregados y en fase anhidra, exhibe contenidos de SiO₂ = 17,45 %, Al₂O₃ = 5,59 % y de CaO = 64,04 %. Al mezclarse con arena normalizada y agua (no se empleó zeolita natural en la mezcla) se produjo un sensible descenso del contenido de SiO₂ (47,29 %) a los 7 días, (45,17 %) a los 28 días y (38,26 %) a los 90 días. La Al₂O₃ tiene variaciones de 3,56 % a los 7 días; 3,10 % a los 28 días y 3,33 % a los 90 días; mientras que el CaO, adquiere los siguientes valores de contenido: 34,81 % a los 7 días, 37,12 % a los 28 días y 42,09 % a los 90 días (ver tabla 2 y figura 3).

La suma de los porcentajes de los compuestos SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ en la composición química de las muestras de zeolita natural es igual al 82%, este valor supera en un 12% al valor mínimo (70%) exigido por las normas ASTM. Por otro lado, el contenido de Al₂O₃ en las puzolanas de Cabo de Gata están dentro del rango (11,6-14,7%), considerados por esta norma como valores bajos; esta característica, unida a su alta reactividad puzolánica, aporta al cemento puzolánico mejor resistencia a los sulfatos. Sin embargo, cuando el contenido en Al₂O₃ es superior al 16% estas resistencias son menores.

La variación en la composición química de la puzolana natural citada en el párrafo anterior, de sus mezclas en morteros a las distintas edades, así como del cemento de referencia, propiamente dicho, se presenta a continuación en las tablas 1 y 2, así como en las figuras 2, 3 y 4, que resumen lo explicado en las páginas precedentes.

Tabla N° 1: Composición química de la muestra de puzolana (zeolita natural) SJ-7, y de sus mezclas con cemento, arena normalizada y agua a la edad de 7, 28 y 90 días.

MUESTRA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	Cl	Ti O ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	MnO
SJ-7 ¹	68,30	11,95	1,38	2,89	1,29	1,56	1,15	0,082	0,083	-	-	-
SJ-7-7 ²	48,61	5,25	1,18	0,163	0,531	3,94	31,13	-	0,181	0,107	1,23	0,128
SJ-7-28 ³	47,29	4,60	1,20	0,162	0,546	4,18	32,49	-	0,189	0,098	1,10	0,128
SJ-7-90 ⁴	42,71	4,91	1,25	0,146	0,617	4,70	37,11	-	0,229	0,096	1,22	0,153

(1) muestra de zeolita natural (SJ-7).

(2) mortero compuesto de cemento, arena y zeolita natural a la edad de 7 días.

(3) mortero compuesto de cemento, arena y zeolita natural a la edad de 28 días.

(4) mortero compuesto de cemento, arena y zeolita natural a la edad de 90 días.

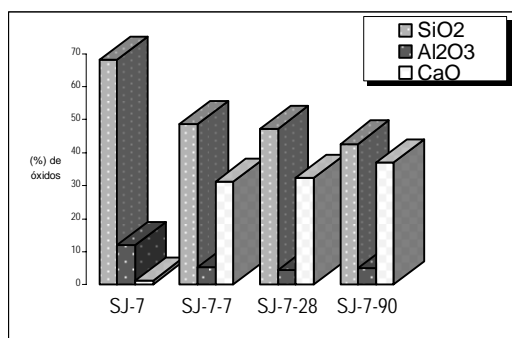


Figura N° 2: Variación de los porcentajes de SiO₂, Al₂O₃ y CaO en morteros a las edades de 7, 28 y 90 días en referencia con la muestra de zeolita SJ-7.

Tabla N° 2: Composición química del cemento de referencia y de sus mezclas con arena normalizada y agua a la edad de 7, 28 y 90 días (no contiene puzolana natural).

MUESTRA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	Cl	Ti O ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	MnO
CEMREF ¹	17,45	5,59	1,37	0,091	0,641	3,35	64,04	-	0,326	0,072	4,52	0,094
CEMREF-7 ²	47,29	3,56	0,83	-	0,492	4,69	34,81	-	0,174	0,107	1,42	0,140
CEMREF-28 ³	45,17	3,10	0,761	0,041	0,530	4,22	37,12	-	0,184	0,108	1,40	0,132
CEMREF-90 ⁴	38,26	3,33	0,553	-	0,575	5,08	42,09	-	0,190	0,094	1,48	0,140

- (1) muestra de cemento de referencia puro (CEMREF).
- (2) mortero compuesto de cemento y arena normalizada sin zeolita natural a la edad de 7 días.
- (3) mortero compuesto de cemento y arena normalizada sin zeolita natural a la edad de 28 días.
- (4) mortero compuesto de cemento y arena normalizada sin zeolita natural a la edad de 90 días.

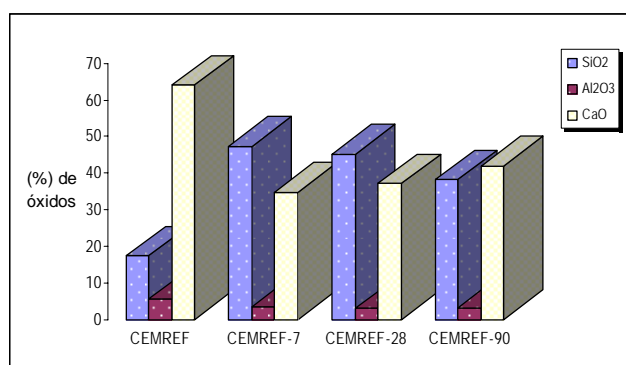


Figura N° 3: Variación de los porcentajes de SiO₂, Al₂O₃ y CaO en morteros compuestos por cemento Portland sin zeolita natural, a las edades de 7, 28 y 90 días.

Las variaciones experimentadas por el resto de compuestos, tales como: NaO, K₂O, MgO, TiO₂, MnO, Fe₂O₃, P₂O₅ y el SO₃, se consideran en la figura 4.

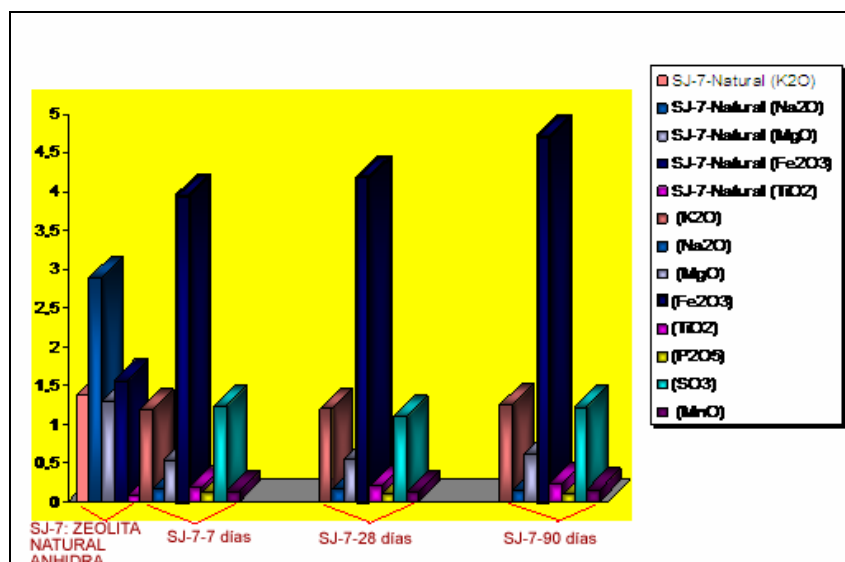


Figura N° 4: Comportamiento de los contenidos de los óxidos con abundancia minoritaria en relación a las zeolitas en estado natural y en la interfase cemento-puzolana a diferentes edades.

3. Influencia de la zeolita en la interfase cemento-zeolita natural en base a los datos obtenidos del estudio de difracción de rayos x a 7, 28 y 90 días.

A los 7 días de fraguado se detectaron los picos característicos de los principales productos de hidratación. Los más notables corresponden a portlandita, tobermorita y pequeñas trazas de etringita. Los picos más intensos corresponden al cuarzo contenido en el árido normalizado. En la figura 5 se ha elegido el ejemplo de la muestra de zeolita natural SJ-7, inicialmente sin mezclar en el mortero de cemento y arena normalizada, y posteriormente mezclada a diferentes edades (SJ-7-7, SJ-7-28 y SJ-7-90). Se ha representado también el cemento portland de referencia (CEMREF) en estado anhidro y sin agregados.

La muestra de zeolita (SJ-7) muestra las reflexiones de los picos principales de la mordenita, así como varios picos secundarios de esta especie mineral. El cemento de referencia, por su parte, exhibe diferentes reflexiones de picos característicos de las especies cristalinas anhidras que componen su clínker inicial; entre las especies que conforman dicho clínker se observa silicato bicálcico (belita), silicato tricálcico (alita), aluminato tetracálcico y yeso.

Siete días después de efectuarse la mezcla del cemento-arena normalizada con la zeolita, en presencia de agua, se detectan los primeros cambios; gran parte de la mordenita reacciona activamente en la pasta con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ procedente de la reacción entre el cemento y el agua, se verifica la desaparición del primer pico principal ($d\text{Å}=9,06$) de la mordenita que ocupaba la posición $2\theta=9,760^\circ$, se produce la disminución drástica de la reflexión del segundo pico ($d\text{Å}=3,48$) que se localizaba anteriormente en la posición $2\theta=25,650^\circ$, mientras que el tercer pico ($d\text{Å}=3,22$), cuya reflexión se ubicaba en $2\theta=27,675^\circ$, ha quedado enmascarado por la intensa reflexión del cuarzo. Por otro lado, varios picos secundarios, ubicados hacia las posiciones crecientes de 2θ , han disminuido su área basal y sus extremos se tornan más agudos, indicando un proceso de recristalización.

A esta edad se destacan tres picos de portlandita, dos de ellos bien desarrollados; el primero de éstos destaca, de forma aislada, en $2\theta=18,025$ con intensidad relativa de 5.97% y una amplitud basal de $0,120^\circ$. Es el pico de máxima intensidad que se registra a esta edad, el resto de las reflexiones de este mineral se encuentra en las posiciones $2\theta=34,085^\circ$ y $54,840^\circ$.

Las reflexiones de la tobermorita a los 7 días de edad, a diferencia de la portlandita, muestran picos más bien pequeños, de poco desarrollo, testimonio de una lenta velocidad de coagulación y cristalización; sin embargo, muestran mayores valores de intensidad dados por la gran calidad de su organización cristalina fruto de un proceso de cristalización controlado por condiciones físico-químicas óptimas. A esta edad se han detectado cinco picos de mineral tobermorita.

Es evidente que la tobermorita se ha formado a expensas de la hidratación de los silicatos bicálcicos y tricálcicos, evidenciado por sus reflexiones en las actuales posiciones de 2θ , donde se encontraban, inicialmente, los minerales anhidros calcosilicatados del cemento de referencia. El pico con mayor desarrollo para la tobermorita está ubicado en la posición $2\theta=29,385^\circ$.

A esta edad se ha hidratado y disuelto casi todo el yeso que formaba parte del clínker del cemento Portland de referencia; sólo persiste un pico yuxtapuesto a la mordenita en la posición $2\theta=36,535^\circ$. La formación de un pequeño pico de etringita en la posición $2\theta=42,420^\circ$

indica el desenlace limitado de la reacción del yeso con el aluminato tricálcico, cuyas reflexiones ya no son visibles a esta edad por su rápida reactividad y solubilidad en presencia de agua.

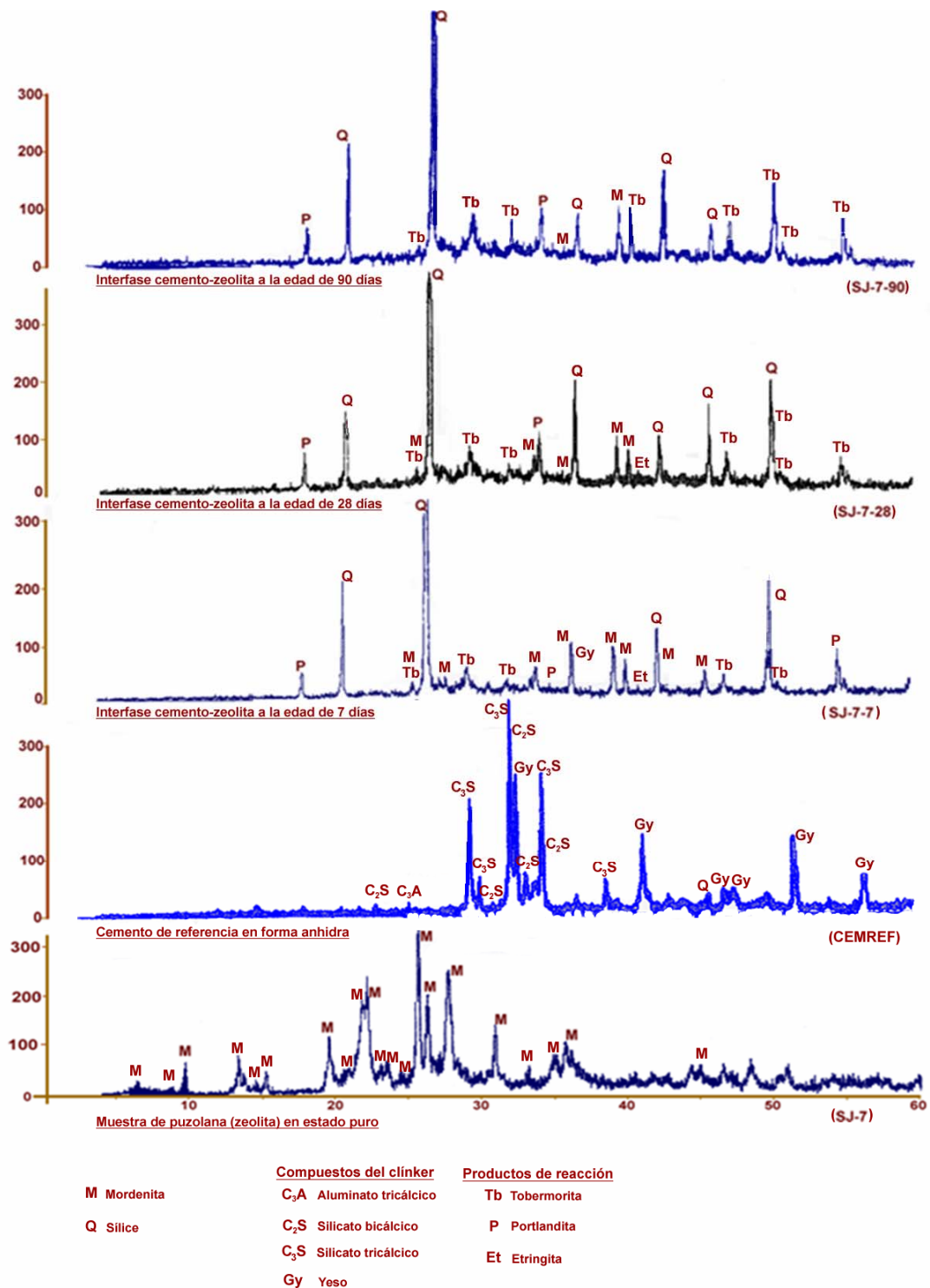


Figura N° 5: evolución de las especies minerales en el tiempo para la muestra SJ-7, partiendo de su estado puro (sin mezcla con el mortero) y a través de su mezcla con el mortero y su fraguado a la edad de 7, 28 y 90 días.

Las reflexiones del cuarzo acusan su origen en el árido empleado (arena normalizada) en la mezcla, y sus intensas manifestaciones persisten en todas las edades. Asimismo, la sílice pudo haberse formado también a partir de la aparición de fases silicatadas de origen secundario con fuerte carácter cristalino.

A los 28 días de edad, se ha acentuado el crecimiento de los picos de tobermorita, fundamentalmente en las posiciones $2\theta=29,385^\circ$ y $47,040^\circ$, indicando una persistencia en el proceso de hidratación de la alita y la belita con la producción continua de tobermorita. En la posición $2\theta=50,090^\circ$ ha surgido un nuevo pico de tobermorita, y en $2\theta=54,840^\circ$ ha desaparecido el pico de la portlandita, surgiendo en su lugar un nuevo pico de tobermorita, esto puede deberse a la reacción del módulo mordenita-portlandita formando CSH como producto de reacción estable.

A esta edad es aún visible el pequeño pico de etringita en $2\theta=42,420^\circ$, lo que indica el control activo de la zeolita en la reacción, que se manifiesta en la inhibición del desarrollo de sales de candlot en la pasta.

El resto de reflexiones de picos de portlandita persisten, perfilándose con mayor detalle morfológico e intensidad relativa, indicando un mayor grado de desarrollo de su cristalinidad en el mortero.

Varios picos de mordenita han desaparecido a esta edad, y los que aún persisten han disminuido su extensión vertical e intensidad relativa.

A la edad de 90 días, el grado de cristalización, acusado por las especies minerales que se encuentran en la pasta, experimenta un aumento apreciable en las intensidades de las reflexiones. La tobermorita refleja un desarrollo evidente con respecto a edades más tempranas y se reporta la aparición de un nuevo pico de este mineral en la posición $2\theta=40,270^\circ$, que reemplaza al anterior pico de mordenita fijado en este punto a la edad de 28 días.

La portlandita ha continuado el desarrollo de su cristalización, pero sin la aparición de nuevos picos. La presencia de portlandita a edades superiores es favorable ya que contribuye al mantenimiento del pH básico del mortero y a la protección de las armaduras metálicas de las estructuras (Fuentes, E., Martínez, M., 2007) y (Gili, G., 2000).

La presencia de mordenita a esta edad convierte a este mineral en una especie de “*reserva reactiva*”, que controla el desarrollo de portlandita y etringita, y ejerce un papel regulador de los niveles de humedad y pH del mortero, facilitando la correcta hidratación de los silicatos cálcicos en la mezcla.

Como dato final de este análisis se puede añadir que la presencia mayoritaria de la tobermorita en las fases finales de fraguado del mortero (28 y 90 días), aporta las siguientes propiedades a los morteros estudiados: resistencia mecánica elevada, resistencia química notable, una vez hidratados, ante los agentes externos tales como aguas marinas y zonas de yacimientos yesíferos y ganancia de resistencias finales a los 28 días de edad que oscilan entre el 30-80% del total de resistencia final.

4. Influencia de la zeolita en la interfase cemento-zeolita natural en base a los datos obtenidos del estudio de microscopía electrónica de barrido a 2, 7, 28 y 90 días.

A los dos días, la fase hidratada más importante y abundante es la tobermorita gel, la cual constituye una matriz de morfología sacaroidal y granulosa de poca adherencia. Es evidente el hábito marcadamente xenomórfico de los cristales de alita, como consecuencia del proceso de reacción e hidratación en la interfase pasta-agua, convirtiéndose, de forma progresiva, en tobermorita y portlandita (ver figura 6).

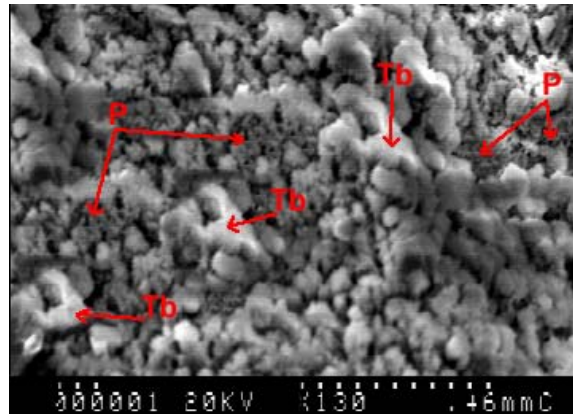


Figura N° 6: microfotografía de la muestra de mortero con puzolana (zeolita natural) SJ-7-2 a 2 días, mostrando la formación de tobermorita a partir de C_3S (alita). A esta edad, los cristales anhidros no han reaccionado completamente con el agua por lo que muestran un aspecto sacaroidal donde los cristales se van uniendo progresivamente unos con otros.

El predominio de la coloración gris clara y blanca de los cristales de tobermorita indica el alto grado de hidratación de este mineral, consecuencia de su alta capacidad reactiva en presencia de agua. Esta reactividad es más acentuada hacia los bordes, ya que son los lugares por donde se produce la primera toma de contacto en el sistema cristal-agua. La pobre manifestación de la portlandita se debe a la acción inhibitoria de la zeolita sobre el $Ca(OH)_2$ en la pasta que impide la cristalización y precipitación masiva de este mineral; los cristales de portlandita a esta edad adquieren formas alargadas, aciculares, tabulares de simetría hexagonal y de pequeños tamaños, ocupando las posiciones vacías entre los megacristales de tobermorita (ver figura 6).

A esta edad la pasta posee una cohesión muy pobre, sin grandes valores de resistencias mecánicas; existen abundantes espacios intragranulares vacíos, lo que explica la pobre formación de la capa de gel que rellena dichos espacios y une los cristales para dar coherencia. Esta característica confiere al mortero una alta permeabilidad, dada por la cantidad de poros e intersticios entre los individuos cristalinos solidificados. A los 2 días de fraguado no se reporta aún la reacción de la belita, ya que su proceso de hidratación es lento en comparación con la alita.

A los siete días, la matriz formada por la tobermorita acusa una cohesión y adherencia mayor que a la edad de dos días, cerca del 50% de los cristales han unido sus aristas con los cristales vecinos y han formado una matriz prácticamente continua. La presencia de megacristales de tobermorita indican un proceso de cristalización en condiciones de curado óptimas, con los requerimientos químicos adecuados en la interfase para facilitar su desarrollo; sin embargo, a esta edad dista mucho de existir resistencias mecánicas notables, pues, debido a la disposición de los cristales, aún existen gran predominio de poros e intersticios intragranulares que acusan

la fragilidad estructural del mortero. A pesar de esto, los contornos de los cristales siguen siendo visibles formando una gran agrupación de individuos que se van apretando unos con otros con el tiempo, pero a esta edad hay poca cohesión debido a que no se han unido del todo. Esta agrupación le da un aspecto sacaroidal, de racimos y pseudoestratiforme.

En todas las muestras de morteros, analizadas en el presente trabajo para a la edad de 7 días, se ha encontrado un desarrollo de las fases tobermorita y portlandita que forman la matriz principal en todos los casos (ver figura 7).

La tobermorita aparece con las aristas redondeadas y con hábitos xenomórficos, se ha perdido completamente la condición idiomórfica del mineral original (alita) que la caracteriza en su estado anhidro, indicando la persistencia de la reacción desencadenada desde los bordes hacia el interior de los cristales a la edad de 7 días, en muchos casos hay testimonios de este mecanismo de reacción con la aparición de fases de bordes caracterizadas por la disposición zonal de franjas cromáticas que aportan al cristal una tonalidad gris clara hacia la periferia y otra más oscura hacia el interior del cristal, indicando que la zona interior, más densa, aún no ha terminado de hidratarse a esta edad.

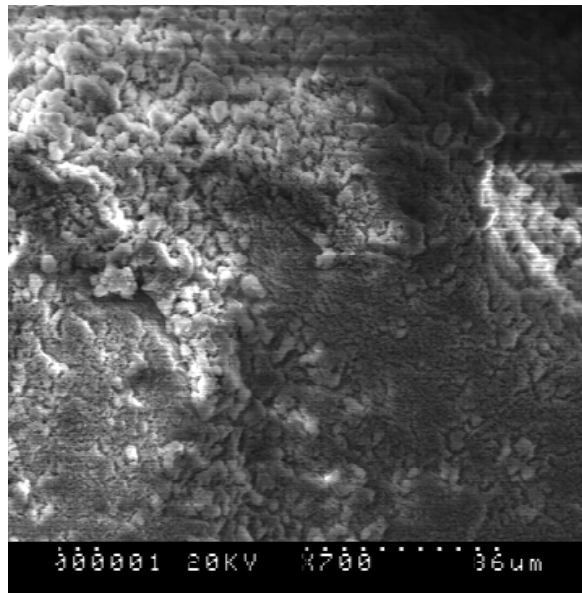
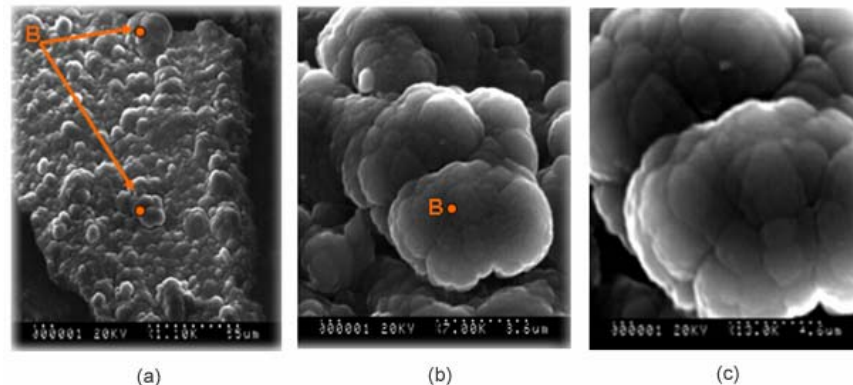


Figura N° 7: microfotografía de la muestra de mortero con puzolana (zeolita natural) SJ-7-7 a 7 días, mostrando la formación de tobermorita a partir de C_3S (alita). A esta edad, los cristales anhidros no han reaccionado completamente con el agua por lo que muestran un aspecto sacaroidal donde los cristales se van uniendo progresivamente unos con otros.

A esta edad se encuentran otras especies minerales, como la belita, cuya presencia significa que su reacción es lenta, comparado con la alita.

La belita aparece en forma de racimos redondeados, esféricos y hábitos globular. Sus rasgos zonales explican por sí solos que el proceso de reacción se va verificando desde los bordes hacia el interior creando una zonación característica, donde las partes oscuras permanecen aún en régimen anhidro, mientras que las más claras se encuentran saturadas en agua (ver figuras 8 b y c). La presencia de belita a la edad de 7 días es un proceso normal en las mezclas comunes del cemento portland con agua, lo que indica que es un producto secundario de reacción que hace su aparición varios días después de iniciarse la reacción dada su baja reactividad frente al H_2O con respecto a la alita (Feng, N., Peng, G., 2005); (Fu, Y., Ding, J. y Beaudoint, J., 1996); (Valdez Tamez, P., Das Roy, T. Villarreal, R., 2004). Sin embargo, la

gran cantidad de este mineral cristalizado a esta edad en forma de individuos esferoidales es una señal evidente del papel favorable ejercido por la zeolita, que inhibe la presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pero facilita la reacción, dentro de ciertos límites, de la C_3S para dar lugar a tobermorita secundaria.



Figuras N° 8 (a), (b) y (c): microfotografía de la muestra de mortero con puzolana (zeolita natural) SJ-7-7 a 7 días. En (a) se muestra la formación de una matriz mayormente a base de hidratación de belita (B) (C_2S) con formación de tobermorita gel; en (b) y en (c) especímenes de belita con mayor aumento (7.000 y 10.000 aumentos, respectivamente). En (c) se aprecia nítidamente el proceso de hidratación del silicato bicálcico, donde las zonas claras son las más hidratadas, siendo las zonas oscuras las partes del mineral que conserva todavía su condición anhidra.

La diferencia entre los índices de reacción hidráulica de la alita y la belita viene dada porque en ésta última el proceso de hidratación, en los primeros tiempos, no ha provocado cambios morfológicos, si se le compara con sus hábitos cristalinos en condición anhidra cuando forma parte del clínker portland; mientras que la alita, dado su alto nivel de hidratación transforma su idiomorfismo característico en una neotextura xenomórfica secundaria. Otro rasgo importante entre estos minerales radica en el hecho de que la estructura de la alita es menos densa que la de la belita, lo cual determina que el grado de hidratación, y por consiguiente de reactividad, de aquélla sea notablemente superior al de ésta.

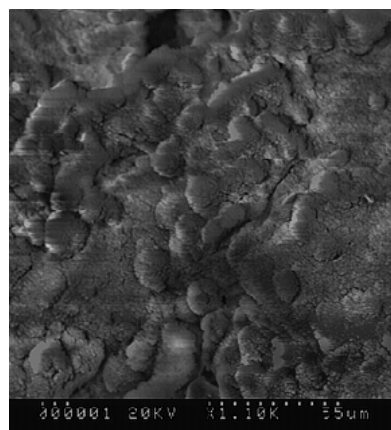


Figura N° 9: microfotografía de la muestra de mortero con puzolana (zeolita natural) SJ-9-7 a 7 días de edad. Se observa la integración de los cristales globulares de belita en la matriz de tobermorita donde pierden casi por completo su esfericidad característica.

En la figura 9 se observa una matriz tobermorítica, en la cual los cristales de tobermorita se encuentran en plena fase de apilamiento, aportando cohesión al mortero y dando a la matriz una textura continua de tipo granular-xenomórfica, perdiéndose, casi completamente, su esfericidad inicial en la medida en que se compactan progresivamente entre sí. Se destacan,

alrededor de los bordes de los cristales, las líneas de unión intracristalinas en fase de aproximación creciente.

A la edad de siete días se observa la presencia de dos tipos de tobermorita, una primaria, que forma grandes cristales xenomórficos, y otra secundaria, originada como producto de la reacción de las fases puzolana-portlandita; ésta última se caracteriza porque sus cristales, de igual morfología xenomórfica, poseen un menor diámetro, sin embargo, su reducido tamaño aporta con el tiempo mayor estabilidad estructural al mortero (Rosell, M., 2007).

La portlandita, a esta edad, es más cristalina y sus cristales se han desarrollado mejor que a edades inferiores; no obstante, no se reporta la cristalización cuantitativa de nuevos especímenes. Como aspecto importante a destacar se menciona el hecho que la portlandita originada a través del complejo de reacción de la C_3S desarrollan un grado de cristalización mayor que las originadas durante la hidratación del silicato bicálcico, adquiriendo temperaturas de deshidratación por encima de los $50^{\circ}C$, lo que se traduce en mayor estabilidad física de los morteros.

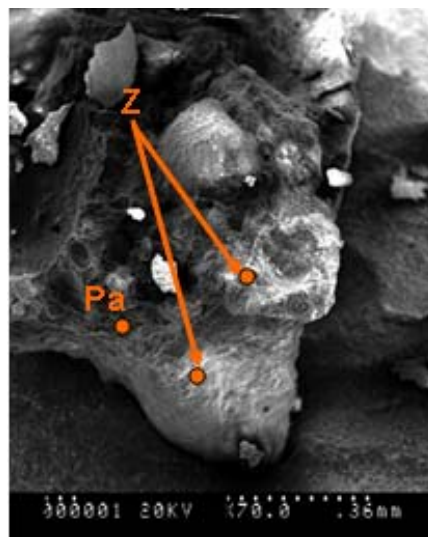


Figura N° 10: microfotografía de la muestra de mortero con puzolana (zeolita natural) SJ-7-7 a 7 días en la que se aprecia, a 170 aumentos, la combinación de los granos de zeolitas (Z) con la pasta (Pa); nótese la reacción en la fase de borde que hace indistintos los límites de la fase árido-pasta.

A la edad de 28 días el proceso de fraguado es más avanzado y la compactación de la fase árido-pasta ha alcanzado un grado de madurez, adherencia y cohesión superiores. En la figura 11 se observa cómo el grano de árido (A) ha desarrollado su reacción con la pasta, siendo imposible distinguir la mayor parte de sus bordes que se han fusionado mutuamente a través de un proceso progresivo de difusión.

A esta edad continúa verificándose el desarrollo de las fases tobermorita-portlandita, con un predominio casi absoluto de este tipo de matriz compacta, densa y continua aportando mayor resistencia mecánica al mortero. En la figura 11 se observa la evolución de la portlandita, mostrando hábitos tabulares, hexagonales y alargados; predomina una textura reticular en los puntos donde la intersección entre los cristales se verifica según un plano normal entre ellos.

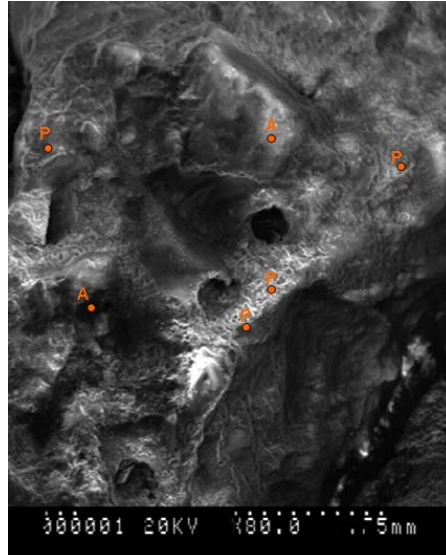


Figura N° 11: microfotografía de la muestra de mortero con puzolana (zeolita natural) SJ-9-28 a 28 días, mostrando la interrelación de las fases árido-pasta (A), así como la cristalización de portlandita (P).

Sin embargo, a la edad de 28 días, es posible observar aún el mineral belita dada su lenta capacidad reactiva (ver figura 12), aunque conserva su esfericidad característica, se hace evidente una mutación morfológica que le aporta una textura típica granular-xenomórfica, con rasgos angulosos, subangulosos, subredondeados, alargados y dendriformes; esto se debe al proceso de transformación del silicato bicálcico en tobermorita secundaria e indica, además, el desarrollo del proceso de hidratación de este mineral en el tiempo.

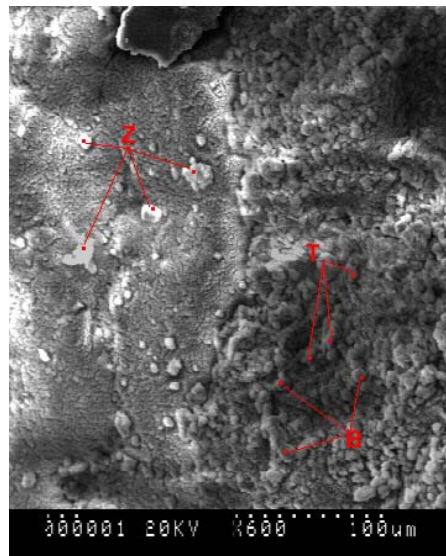


Figura N° 12: microfotografía de la muestra de mortero con puzolana (zeolita natural) SJ-9-28 a 28 días, mostrando el proceso de hidratación de la belita y su transformación en tobermorita. En (T), tobermorita de neoformación a partir de la hidrólisis de la belita primaria anhidra; en (B), individuos esferoidales de belita semihidratados; y (Z), granos de mordenita en reacción con la matriz.

La zeolita muestra rasgos de reacción con la pasta, evidenciado por ciertos cambios de matices en su coloración. La mayor parte de este mineral ha reaccionado con la pasta dando lugar a la formación de tobermorita secundaria que ha precipitado alrededor de ella por medio de capas concéntricas continuas de gran estabilidad (ver figuras 10 y 12).

A la edad de 90 días la morfología de la matriz de tobermorita-portlandita cambia radicalmente de aspecto, adquiriendo una textura mayormente masiva y compacta, siendo dificultoso determinar los límites dados por las aristas de los cristales. Los granos de la fase árido se han fundido prácticamente en su totalidad con la matriz criptocristalina, denotando una cohesión importante que confiere gran resistencia mecánica al mortero. Persisten zonas cristalizadas constituidas, fundamentalmente, por megacristales bien desarrollados que han soldado sus aristas hasta formar una matriz continua (ver figura 13).

Es posible observar el límite de las capas formadas como resultado de la unión de cristales durante el proceso de fraguado, estas capas se disponen de forma longitudinal, o se cruzan entre sí formando una malla coherente, y suelen dejar huellas en forma de paleofrentes de homogeneización (Pfr). Esta disposición aporta mucha solidez a la estructura (ver figura 13).

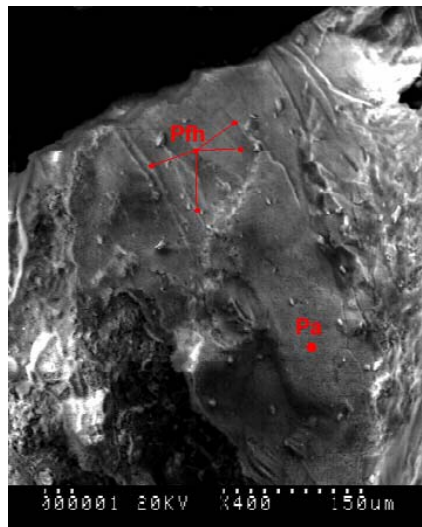


Figura N° 13: microfotografía de la muestra de mortero con puzolana (zeolita natural) SJ-7-90 a 90 días, mostrando el proceso de fusión y cristalización total de la pasta (Pa) a través de los paleofrentes de homogeneización (Pfr) de la pasta tobermorítica. En el estado actual, dicha pasta muestra una fuerte tendencia criptocristalina de gran cohesión.

A esta edad es imposible también reconocer minerales de hidratación tardía como la belita, lo cual demuestra que su reacción hidráulica se ha completado totalmente, quedando unida a la armazón de la estructura del cemento en forma de tobermorita.

Los cristales de portlandita han adquirido grandes dimensiones, como consecuencia de una cristalización creciente en condiciones de curado adecuadas. Se encuentran en disposición paralelas a subparalelas, a veces cruzándose entre sí, mostrando fuerte tendencia al idiomorfismo. Los cristales de tobermorita han adquirido gran desarrollo hasta fundir sus aristas con los cristales vecinos creando una matriz continua de aspecto criptocristalino de gran cohesión y resistencia mecánica (ver figura 14).

Las figuras 15 (a) y (b) representan el ejemplo de la muestra de mortero SJ-26-90 a la edad de 90 días de fraguado, donde se observa el grado de cristalización y compactación alcanzado por ésta. Los cristales de portlandita (P) han adquirido gran desarrollo y muestran un marcado idiomorfismo; la pasta (Pa) ha adquirido texturas microcristalina a criptocristalina tras asimilar completamente a los agregados del mortero, y persisten en ocasionales halos de reacción (Hr) remanentes que indican aquellos puntos específicos donde no se ha completado totalmente el proceso de reacción hidráulica. Por último se observan los frentes de

homogeneización (Fh) de la pasta que los límites concéntricos de las capas tobermoríticas en el momento de su cristalización y solidificación total.

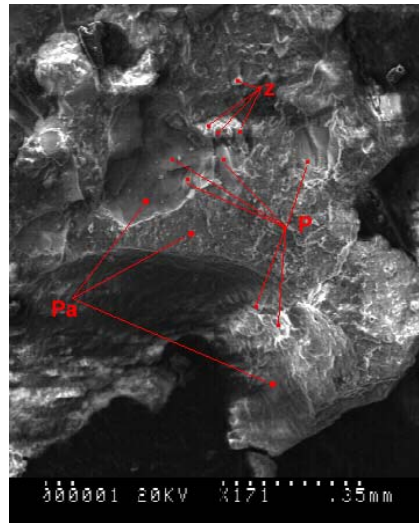


Figura N° 14: microfotografía de la muestra de mortero con puzolana (zeolita natural) SJ-9-90 a 90 días: poniendo de relieve la textura fuertemente compacta y la adherencia de la pasta (Pa) tobermorítica; además, se observa el gran desarrollo cristalino alcanzado por los cristales idiomórficos de portlandita (P) y los granos de zeolitas (Z) que aún persisten dentro de la pasta a esta edad.

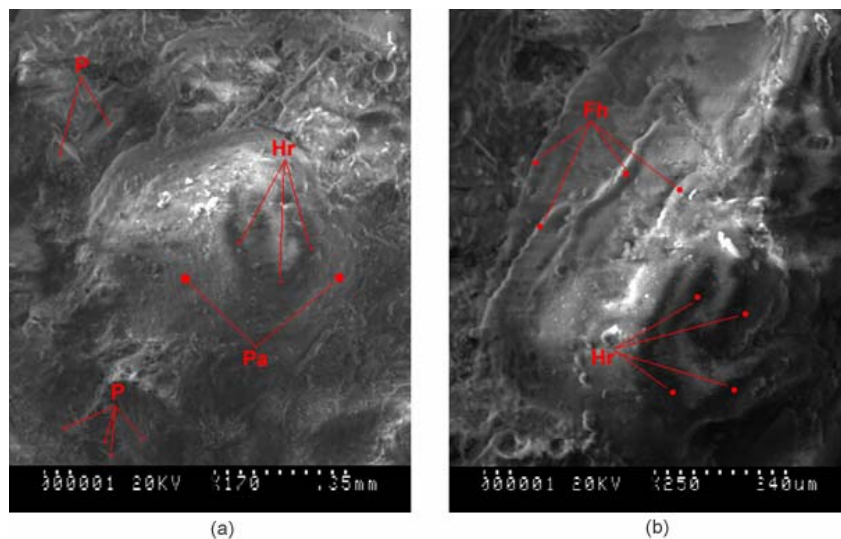


Figura N° 15: microfotografía de la muestra de mortero con puzolana (zeolita natural) SJ-26-90 a 90 días de edad. (P) cristales de portlandita; (Pa) pasta; (Hr) halos de reacción hidráulica remanentes; y (Fh) frentes de homogeneización progresiva de la pasta.

5. Conclusiones

Los morteros preparados con adición de zeolita natural, exhiben valores bajos de resistencias iniciales a edades tempranas (2 y 7 días); sin embargo, el cemento de referencia sin adiciones, para este intervalo de tiempo, adquiere resistencias cuyos valores duplican los de los morteros con adición de puzolana, demostrándose que la presencia de zeolita natural produce una evidente ralentización de los mecanismos que rigen la reacción hidráulica, postergando 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, superando en ocasiones las resistencias del cemento de referencia.

La zeolita en la interfase cemento-puzolana favorece el proceso de formación de tobermorita y estimula la cristalización de la variedad secundaria de este mineral como producto de reacción de la fase zeolita-portlandita. El efecto de ralentización provocado por la zeolita natural puede considerarse como un proceso positivo que permite la coagulación y cristalización del CSH en condiciones físico-químicas óptimas. La formación abundante de tobermorita aporta gran estabilidad y resistencia al mortero y a las diversas estructuras de cementos de este tipo.

La zeolita es capaz de controlar, en la interfase cemento-puzolana natural, diversas variables, tales como el pH, la humedad y la velocidad de reacción, y su carácter como intercambiador iónico ejerce profundas influencias en el equilibrio interno de la pasta.

La reacción activa de la zeolita con los demás componentes del mortero está evidenciada en los estudios de difracción de rayos x, a través de los cuales se ha determinado que algunos de sus picos principales y secundarios desaparecen y/o se retraen drásticamente, disminuyendo sus valores de intensidad relativa y perdiendo su cristalinidad por cambios de fases. Según estos estudios, se confirman la tobermorita y la portlandita como las principales fases de neoformación cristalina, siendo la primera de ellas la más abundante; la organización cristalina de estas especies aumentan en la medida que aumenta el tiempo. La fase etringita, prácticamente insignificante a 7 y 28 días, ha desaparecido completamente a los 90 días, evitándose así la presencia de este mineral de alta capacidad reactiva frente a los sulfatos.

La información aportada por microscopía electrónica de barrido a edades tempranas (2 y 7 días), indica que las fases mineralógicas formadas (tobermorita-portlandita) forman una matriz porosa, sin adherencia ni cohesión, predominando abundantes espacios libres entre los cristales; sin embargo, a edades superiores (28 y 90 días) tienden a unirse fuertemente entre sí, originando una matriz compacta. La diferencia entre el grado de adherencia que experimenta la matriz a edades tempranas y avanzadas determina, sustancialmente, la variabilidad de los valores de resistencias químicas y físico-mecánicas posteriores del mortero.

6. Bibliografía

1. Calvo, B., Costafreda, J. L., Estévez, E. (2005) Caracterización preliminar de las zeolitas del yacimiento "Los Murcianos" Almería. *V Congreso Internacional de Geoquímica. Soria (España)*. 10 pp.
2. Calvo, B., Estévez, E., Costafreda, J. L. (2005). Estudio de las propiedades puzolánicas de materiales de origen volcánico ubicados en la zona sureste de España. *V Congreso Internacional de Geoquímica. Soria (España)*. 10 pp.
3. Calleja, J. (2002). Normas españolas UNE 2002 para cementos. *Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones (IECA)*. 51 pp.
4. Cambroner, L., Alique, O., Moraño, A. y Ruiz-Román, J. M. (2002). Estudio sobre la aplicabilidad de materiales volcánicos de carácter ácido procedentes de El Salvador como material de construcción. *VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos. Gandia*. 7 pp.

5. Cambronero, L., Moraño, A. (2001). Obtención de morteros de cemento reforzados con fibra natural mediante la aplicación de la norma UNE-EN 196-1. *Primeras Jornadas Iberoamericanas sobre Caracterización y Normalización de Materiales de Construcción. Programa CYTED Madrid*. pp 1-4.
6. Costafreda, J. L., Calvo, B. y Estévez, E. (2007). Propiedades y aplicaciones de las rocas zeolitizadas de Cabo de Gata, Almería España. *2ª Convención Cubana de Ciencias de la Tierra*. 18 pp.
7. Feng, N., Peng, G. (2005). Applications of natural zeolite to construction and building materials in China. *Elsevier Cement and concrete Materials*, 19 579-584 pp.
8. Feng, N., Feng, X. Hao, T. y Xing, F. (2002). Effect of ultrafine mineral powder on the charge passed of the concrete. *Elsevier Cement and concrete Research*, 32 623-627 pp.
9. Fu, Y., Ding, J. y Beaudoint, J. (1996). Zeolite-based additives for high alumina cement products. *Elsevier Advn cem bas mat*, 1996; 3:37-42.
10. Fuentes, E., Martínez, M. (2007). fabricación de morteros industriales para la construcción. *2ª Convención Cubana de Ciencias de la Tierra*, pp.1-10.
11. Gili, G. (2000). Cementos. Definiciones, clasificación y prescripciones. *Hormigón armado, Barcelona*. 21 pp.
12. Quanlin, N., Naiqian, F. (2004). Effect of modified zeolita on the expansion of alkaline silica reaction. *Elsevier Cement and concrete Research*, 35 1784-1788 pp.
13. Rosell, M. (2007) Influencia del tamaño de partícula de zeolita en su actividad puzolánica. *2ª Convención Cubana de Ciencias de la Tierra*, pp.1-9.
14. Rosell, M., Ganoso, R. (2001). Utilización de la zeolita como material de construcción. Experiencia cubana. *Red CYTED XIII-C*. 10 pp.
15. Rosell, M. (2006). Zeolitas naturales cubanas. Reactividad puzolánica. Uso en adiciones para hormigones. *Tesis Doctoral*, 123 pp.
16. Ueda, S., Murata, Koizumi, M. (1980). Crystallization of mordenite from aqueous solutions. *American mineralogist*, Vol. 65, pp. 1012-1019.
17. Valdez Tamez, P., Das Roy, T. Villarreal, R. (2004). Evaluación de la velocidad de hidratación en sistemas puzolanas naturales-portlandita. *Ciencia UANL*, vol. VII, N° 2. Abril-junio.
18. Velázquez, M., Rodríguez, T., Alonso, J. A. (2007). Aplicaciones de los productos adsorbentes especiales a partir de las zeolitas naturales en la protección del medio ambiente. *2ª Convención Cubana de Ciencias de la Tierra*, pp. 1-9.