

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía



**Cementos y hormigones sostenibles a
partir de materiales naturales no
calcinados como material cementante
suplementario**

TESIS DOCTORAL

Presentada para optar al título de Doctor por:

Leticia Presa Madrigal

Máster Universitario en Ingeniería de Minas y Grado en Ingeniería
Geológica

Madrid, 2024



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y
Energía

**Doctorado en Investigación, Modelización y Análisis del
Riesgo en Medio Ambiente**

**Cementos y hormigones sostenibles a
partir de materiales naturales no
calcinados como material cementante
suplementario**

TESIS DOCTORAL

Presentada para optar al título de Doctor por:

Leticia Presa Madrigal

Máster Universitario en Ingeniería de Minas y Grado en Ingeniería
Geológica

Bajo la dirección de:

Dr. Domingo Alfonso Martín Sánchez

Madrid, 2024

Título: Cementos y hormigones sostenibles a partir de materiales naturales no calcinados como material cementante suplementario

Autor: Leticia Presa Madrigal

Programa de Doctorado: Investigación, Modelización y Análisis del Riesgo en Medio Ambiente

Dirección de tesis:

Dr. Domingo Alfonso Martín Sánchez, Profesor Contratado Doctor, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía de la Universidad Politécnica de Madrid (Director)

Revisores externos:

Tribunal de tesis:

Fecha de defensa:

Abstract

The construction industry is considered a strategic sector due to its importance in the economy, its export capacity, and its roots in local communities, where it provides quality employment. It is currently based primarily on the use of Portland cement, a building material obtained by calcining a mixture of limestone and clays at high temperatures. Large amounts of carbon dioxide are produced during the calcination process, which is problematic from an environmental standpoint, as carbon dioxide is one of the main greenhouse gases.

Emissions from the production of Portland cement are mainly due to two sources. First, the burning of fuels to achieve the calcination temperature, and second, the decarbonization reaction that occurs during the calcination of limestone. Limestone, a calcium carbonate, transforms into calcium oxide when calcined, releasing large amounts of CO₂.

Major efforts are being made in the cement industry to reduce these emissions. One strategy focuses on natural inorganic materials that enhance the properties of the cementitious mixture through their hydraulic or pozzolanic activity, or both, known as supplementary cementitious materials. These materials reduce the amount of calcium oxide in the cement, known as the clinker factor, and therefore decrease the direct emissions generated during calcination.

Among the supplementary cementitious materials are pozzolans, aluminosilicates of natural origin that do not have hydraulic properties but, when finely ground, react with the calcium hydroxide in cement in the presence of water, providing resistance and improving some properties of the cement.

The main objective of the present work is to investigate different non-calcined natural materials as supplementary cementitious materials to obtain more sustainable cementitious products. For this purpose, different varieties of natural zeolites and other vitreous or zeolitized materials have been studied to replace various percentages of cement in mortars and concretes.

The materials used were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and X-ray fluorescence (XRF). Mortar and concrete specimens were subjected to compressive strength tests at different ages to assess their mechanical properties.

Additionally, ultrasonic wave velocity tests, monitoring the setting temperature of the concrete specimens, and the complex conductivity (CC) geophysical method to monitor the cement products are used to enhance the understanding of cement reactions.

The results indicate that pozzolanic materials are optimal raw materials for sustainable cement and mortar production. Despite a decrease in mechanical strength, the reduction in emissions and improvement of other properties make these materials a viable option from an economic, technological, and environmental perspective.

Resumen

La industria de la construcción se considera un sector estratégico, por su importancia en la economía, su capacidad exportadora, y su arraigo en las comunidades locales en las que ofrece empleo de calidad. En la actualidad está basada principalmente en el uso de cemento Portland, un material de construcción que se obtiene a partir de la calcinación de la mezcla de caliza y arcillas a alta temperatura. Durante este proceso de calcinación se producen grandes cantidades de dióxido de carbono, lo que supone un problema desde un punto de vista medioambiental, ya que es considerado uno de los principales gases de efecto invernadero.

Las emisiones procedentes de la elaboración del cemento Portland son debidas principalmente a dos fuentes: la quema de combustibles para obtener la temperatura de calcinación y la reacción de descarbonatación que se produce durante la calcinación de la caliza, una roca rica en carbonato cálcico que al ser calcinada se transforma en óxido de calcio, desprendiendo grandes cantidades de CO_2 .

En la industria cementera se están realizando grandes esfuerzos para reducir estas emisiones. Una de las estrategias se centra en el uso de materiales naturales inorgánicos que contribuyen a la mejora de las propiedades de la mezcla cementicia a través de su actividad hidráulica, puzolánica, o ambas, denominados materiales cementantes suplementarios. Con el uso de estos materiales se reduce la cantidad de óxido de calcio presente en el cemento, conocido como factor clínter, y por lo tanto, las emisiones directas generadas en la calcinación.

Dentro de los materiales cementantes suplementarios se encuentran las puzolanas, aluminosilicatos de origen natural o artificial que no poseen propiedades hidráulicas, pero, que finamente molidas reaccionan con el hidróxido de calcio del cemento en presencia de agua y proporcionan resistencia y mejora en algunas propiedades del cemento.

El principal objetivo del presente trabajo es el estudio de diferentes materiales naturales no calcinados como material cementante suplementario, para la obtención de productos cementicios más sostenibles. Para ello, se han estudiado diferentes variedades de zeolitas naturales y otros materiales vítreos o zeolitizados para sustituir diferentes porcentajes de cemento en morteros y hormigones.

Los materiales utilizados se han caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX) y/o fluorescencia de rayos X (FRX). Se han elaborado probetas de mortero y hormigón con sustituciones de parte del cemento por estos materiales. Sobre estas probetas se han realizado ensayos de resistencia a compresión a diferentes edades, 7, 28 y 90 días en el caso de las probetas de mortero y 28, 9 y 180 días en las probetas de hormigón, llegando a la edad de 2 años de curado en dos de las mezclas estudiadas.

Adicionalmente, se han realizado ensayos de velocidad de las ondas ultrasónicas, se ha monitorizado la temperatura de fraguado de las probetas de hormigón y se ha utilizado el método geofísico de conductividad compleja (CC), como métodos de monitorización de los productos del cemento para aumentar el conocimiento de las reacciones del cemento.

A raíz de los resultados obtenidos se puede observar que los materiales puzolánicos en su mayoría son una materia prima óptima para la obtención de cementos y morteros sostenibles. A pesar de que el incremento de las resistencias mecánicas de las probetas de morteros y hormigones es más lento que en las probetas de cemento portland el descenso de las emisiones y la mejora de otras propiedades hacen de estos materiales una opción viable desde un punto de vista económico, tecnológico y ambiental.

Tabla de Contenido

<i>Abstract</i>	<i>v</i>
<i>Resumen</i>	<i>vii</i>
<i>Lista de Figuras</i>	<i>xii</i>
<i>Lista de Tablas</i>	<i>xix</i>
<i>Abreviaturas y Acrónimos</i>	<i>xxi</i>
1. Introducción	1
1.1. Justificación de la investigación / Research justification	1
1.2. Objetivos / Objectives	3
1.3. Estructura	5
2. Estado del arte	7
2.1. Industria del cemento	8
2.1.1. Introducción	8
2.1.2. Historia del cemento	10
2.1.3. Proceso de fabricación	13
2.1.4. Tipos de cemento	16
2.1.5. Química del cemento	18
2.1.6. Producción mundial y emisiones de dióxido de carbono	22
2.1.7. Retos de la industria cementera	27
2.1.8. Estrategias de mitigación	28
2.2. Materiales puzolánicos	31
2.2.1. Definición	31
2.2.2. Clasificación	32
2.2.3. Causas de la actividad puzolánica	35
2.3. Zeolitas	36
2.3.1. Definición	36
2.3.2. Clasificación	37
2.3.3. Propiedades y aplicaciones	40
2.4. Cementos con adiciones puzolánicas	43
2.4.1. Morteros con adiciones puzolánicas	45
2.4.2. Hormigones con adiciones puzolánicas	48
3. Materiales	51
3.1. Pozolanas naturales procedentes del arco insular volcánico de la república de Cuba	52
3.2. Pozolanas naturales procedentes de territorio español	61

3.2.1.	Zeolitas naturales procedentes del vulcanismo del neógeno en Cabo de Gata, Almería	61
3.2.2.	Ceniza volcánica procedentes del vulcanismo reciente de la isla de La Palma.....	67
3.3.	Zeolitas naturales de la provincia Basin and Range del Suroeste de Estados Unidos.....	70
4.	Métodos	79
4.1.	Preparación de las muestras.....	79
4.2.	Caracterización de los materiales	79
4.2.1.	Microscopía electrónica de barrido.....	80
4.2.2.	Difracción de rayos X.....	82
4.2.3.	Fluorescencia de rayos X.....	86
4.3.	Análisis de puzolanidad	88
4.4.	Elaboración de las probetas.....	89
4.5.	Resistencias mecánicas	91
4.6.	Ultrasonidos.....	92
4.7.	Monitorización de la temperatura de fraguado	95
4.8.	Polarización Inducida Espectral	98
5.	Resultados e interpretación	101
5.1.	Puzolanas naturales procedentes del arco insular volcánico de la república de Cuba.....	101
5.1.1.	Caracterización de las muestras	101
5.1.2.	Ensayos químicos de puzolanidad	108
5.1.3.	Resistencia mecánica	109
5.2.	Zeolitas naturales procedentes del vulcanismo del neógeno en Cabo de Gata, Almería.....	116
5.2.1.	Caracterización de las muestras	116
5.2.2.	Análisis químicos de puzolanidad	125
5.2.3.	Resistencia mecánica	126
5.3.	Ceniza volcánica procedentes del vulcanismo reciente de la isla de La Palma.....	134
5.3.1.	Caracterización de las muestras	134
5.3.2.	Ensayos químicos de puzolanidad	135
5.3.3.	Resistencia mecánica	136
5.4.	Zeolitas naturales de la provincia Basin and Range del Suroeste de Estados Unidos.....	144
5.4.1.	Caracterización de las muestras	145
5.4.2.	Resistencia mecánica	146
5.4.3.	Caracterización de las probetas de mortero.....	149
5.4.4.	Polarización inducida espectral	151
5.5.	Velocidad de las ondas ultrasónicas	158
5.6.	Resultados de ensayos sobre probetas de hormigón	166
5.6.1.	Resistencias mecánicas.....	169
5.6.2.	Monitorización de la temperatura de fraguado en probetas de hormigón	176
5.6.3.	Velocidad de las ondas ultrasónicas en probetas de hormigón	185

5.7. Cálculo de la huella de carbono	191
6. Conclusiones / Conclusions	201
7. Futuras líneas de investigación	205
Referencias	207

Lista de Figuras

Figura 2.1 Proceso de fabricación del cemento. (fuente: Oficemen)	15
Figura 2.2 Productos de la familia de los cementos comunes con su designación y composición, según UNE-EN 197-1: 2011.....	16
Figura 2.3 Diagrama de las fases de hidratación del cemento. <i>Elaborado a partir de Kondo, R. (1968); Monteagudo, S. M. (2014)</i>	21
Figura 2.4 Producción de los principales países productores de cemento (fuente: https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2024/mcs2024-cement.pdf).....	22
Figura 2.5 Emisiones de CO ₂ por países. Fuente EDGAR-UE	23
Figura 2.6 Objetivo a 2030. Alcanzar un nivel de reducción de emisiones de CO ₂ de un 43% (Oficemen, 2020).....	29
Figura 2.7 Clasificación de las puzolanas naturales. Elaboración propia a partir de Massazza F. Chemistry of pozzolanic additions and mixed cements, 1976.	33
Figura 2.8 Clasificación de las puzolanas artificiales. Elaboración propia a partir de Massazza F. Chemistry of pozzolanic additions and mixed cements, 1976.	34
Figura 2.9 Unidades de construcción secundarias y sus símbolos en la estructura de la zeolita (Ren, X., et al., 2020, adaptado de Smith, 1988).	38
Figura 2.10 Ejemplos de uniones que forman cadenas en la estructura zeolítica. Figura tomada de International Zeolite Association	39
Figura 3.1 Ubicación de los yacimientos estudiados.....	51
Figura 3.2 Ubicación de los puntos de muestreo de las puzolanas naturales de origen cubano.	55
Figura 3.3 Ubicación del Yacimiento “Guaramanao” y puntos de muestreo (Google Earth).	55
Figura 3.4 Ubicación del Yacimiento “Cerro Las cuevas” y puntos de muestreo (Google Earth).	56
Figura 3.5 Ubicación del Yacimiento “Loma Blanca” (Google Earth).....	57
Figura 3.6 Ubicación del Yacimiento “El Picáo” y puntos de muestreo (Google Earth).	58

Figura 3.7 Ubicación del Yacimiento “Caimanes” (Google Earth).	59
Figura 3.8 Ubicación de la zona de estudio en Cabo de Gata, Almería. (Google earth)	61
Figura 3.9 Imagen aérea del yacimiento. (Google Earth).....	63
Figura 3.10 Puntos de muestreo dentro del yacimiento (Google earth)	65
Figura 3.11 Ubicación de las muestras del Volcán de la Palma (Google earth).	67
Figura 3.12 Ubicación de la zona de recogida de las cenizas volcánicas (Google earth).....	69
Figura 3.13 Mapa de las provincias y subprovincias geológicas en la zona conterminal de Estados Unidos (USGS, 2007).....	71
Figura 3.14 Ubicaciones de las muestras procedentes de Estados Unidos	72
Figura 4.1 Ejemplo de recubrimiento de muestras para su caracterización con microscopía electrónica de barrido.....	81
Figura 4.2 Equipo de Microscopía electrónica de barrido con detectores SE, BSE y EDX, del Samuel Roberts Noble Microscopy Laboratory (Oklahoma University).	82
Figura 4.3 Representación del fenómeno de difracción. (Tomada de Baskaran, S., 2010).....	84
Figura 4.4 Muestra micronizada para DRX (izquierda) y ejemplos de portamuestras para preparar el material para su análisis (derecha)	85
Figura 4.5 Interior de un equipo de difracción de rayos X (Instituto de Catálisis y Petroquímica, CSIC).	85
Figura 4.6 Equipo de fluorescencia de rayos X (CAI Técnicas Químicas, Universidad Complutense de Madrid).....	87
Figura 4.7 Gráfico de representación de los resultados del análisis de puzolanidad.	88
Figura 4.8 Elaboración de probetas de mortero según norma UNE-EN 196-1:2018.	89
Figura 4.9 Elaboración de probetas de mortero cilíndricas	89
Figura 4.10 Elaboración de probetas de hormigón	90
Figura 4.11 Equipo de medición de las ondas ultrasónicas.....	95
Figura 4.12 Diagrama conceptual del sistema de comunicación y operación de la plataforma IoT.....	97
Figura 4.13 Diagrama esquemático del montaje utilizado para el seguimiento de probetas de mortero con conductividad compleja.	100

Figura 5.1 Microscopía electrónica de barrido de dos muestras de tobas vítreas del yacimiento El Picáo.	101
Figura 5.2 Microscopía electrónica de barrido de dos muestras de vidrio volcánico de la región de Guaramanao.	102
Figura 5.3 Microscopía electrónica de barrido de las muestras de tobas zeolitizadas del yacimiento de zeolitas Loma Blanca.	103
Figura 5.4 Difractograma de la muestra ZSA-M-1.....	104
Figura 5.5 Microscopía electrónica de barrido de las muestras de tobas riolíticas del yacimiento de Cerro las Cuevas.....	104
Figura 5.6 Microfotografías electrónicas tomadas en muestras de tobas riolíticas del yacimiento de Cerro las Cuevas, detalle de los planos de fractura.	105
Figura 5.7 Microscopía electrónica de barrido de las muestras de tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes.	105
Figura 5.8 Difractograma de la muestra Zeo-1.....	106
Figura 5.9 Representación gráfica de los resultados de superficie específica.	107
Figura 5.10 Representación de los resultados de los ensayos de puzolanicidad.	108
Figura 5.11 Resultados de la resistencia a compresión a 7 días de fraguado.	109
Figura 5.12 Resultados de la resistencia a compresión a 28 días de fraguado.	110
Figura 5.13 Representación gráfica de los resultados de la resistencia a compresión a 90 días de fraguado.	110
Figura 5.14 Representación gráfica de los resultados a compresión a 7, 28 y 90 días de fraguado.....	111
Figura 5.15 Representación gráfica de los resultados de la resistencia a flexión a 7 días de fraguado.	112
Figura 5.16 Representación gráfica de los resultados de la resistencia a flexión a 28 días de fraguado.	113
Figura 5.17 Representación gráfica de los resultados de la resistencia a flexión a 90 días de fraguado.	113
Figura 5.18 Representación gráfica de los resultados a compresión a 7, 28 y 90 días de fraguado.....	114

Figura 5.19 Microscopía electrónica de barrido de las muestras de zeolita natural mostrando cristales de mordenita.....	117
Figura 5.20 Microfotografías de la muestra B-01	118
Figura 5.21 Microfotografías de alta resolución de la muestra Sin-01	118
Figura 5.22 Representación de los resultados de difracción de rayos X	119
Figura 5.23 Resultados de pérdida de masa a 400°C y pérdida por calcinación	122
Figura 5.24 Resultados del análisis termogravimétrico de las muestras de zeolita.....	123
Figura 5.25 Resultados del análisis químico de puzolanidad de las muestras de zeolita de Cabo de Gata.	125
Figura 5.26 Resultados de resistencia a compresión a 7 días de las muestras de mordenita.....	126
Figura 5.27 Resultados de resistencia a compresión a 28 días de las muestras de zeolita de Cabo de Gata.	127
Figura 5.28 Evolución de las resistencias a compresión de las muestras de zeolita de Cabo de Gata.	128
Figura 5.29 Resultados de resistencia a flexión a 7 días de las muestras de zeolita de Cabo de Gata.	129
Figura 5.30 Resultados de resistencia a flexión a 28 días de las muestras de zeolita de Cabo de Gata.	129
Figura 5.31 Evolución de las resistencias a flexión de las muestras de zeolita de Cabo de Gata.....	130
Figura 5.32 Resistencia a compresión a 7 días de diferentes dosificaciones de zeolita de Cabo de Gata.....	131
Figura 5.33 Resistencia a compresión a 28 días de diferentes dosificaciones de zeolita de Cabo de Gata.	131
Figura 5.34 Evolución de la resistencia a compresión de diferentes dosificaciones de zeolita de Cabo de Gata.....	132
Figura 5.35 Resultados del ensayo químico de puzolanidad de las muestras de ceniza volcánica de La Palma.	136
Figura 5.36 Resultados de resistencia a flexión a 7 días de las cenizas volcánicas de La Palma	137

Figura 5.37 Resultados de resistencia a flexión a 28 días de las cenizas volcánicas de La Palma	137
Figura 5.38 Resultados de resistencia a flexión a 90 días de las cenizas volcánicas de La Palma	138
Figura 5.39 Evolución de la resistencia a flexión de las cenizas volcánicas de La Palma.....	138
Figura 5.40 Resultados de resistencia a compresión a 7 días de las cenizas volcánicas de La Palma	139
Figura 5.41 Resultados de resistencia a compresión a 28 días de las cenizas volcánicas de La Palma	140
Figura 5.42 Resultados de resistencia a compresión a 7 días de las cenizas volcánicas de La Palma	140
Figura 5.43 Evolución de la resistencia a compresión de las cenizas volcánicas de La Palma	141
Figura 5.44 Muestra cilíndrica en un prensa de resistencia a compresión uniaxial	145
Figura 5.45 Microscopía electrónica de barrido de A) cemento Portland; B) ASH; C) CHA; D) CLI-Ca y E) CLI	146
Figura 5.46 Resultados de la resistencia a la compresión de las probetas de mortero con sustituciones de ASH; CHA; CLI-Ca y CLI a los 7 días de curado.....	147
Figura 5.47 Resultados de la resistencia a la compresión de las probetas de mortero con sustituciones de ASH; CHA; CLI-Ca y CLI a los 28 días de curado	148
Figura 5.48 Evolución de la resistencia a compresión de las probetas de mortero con sustituciones de ASH; CHA; CLI-Ca y CLI.....	148
Figura 5.49 Evolución del peso de las probetas de mortero durante el proceso de hidratación.	149
Figura 5.50 Microscopía electronica de barrido de los morteros con sustituciones de ASH; CHA; CLI-Ca y CLI a 28 días de curado. (P- Portlandita; M - Monosulfoaluminato calcico hidratado; S - Arena; C-S-H – Silicato cálcico hidratado).....	150
Figura 5.51 Resultados de la polarización inducida espectral de las probetas ensayadas.	153
Figura 5.52 Conductividad real e imaginaria a 1 y 28 días	154

Figura 5.53 Tiempo de relajación de las muestras.....	155
Figura 5.54 Relación entre resistencia a compresión y velocidad de las ondas ultrasónicas. La línea azul representa la tendencia exponencial de los valores y las líneas discontinuas rojas representan los límites fijados con una confianza del 95%.....	160
Figura 5.55 Relación entre resistencia a compresión y velocidad de las ondas ultrasónicas. de zeolita natural. La línea azul representa la tendencia exponencial de los valores, y las líneas discontinuas rojas representan los límites establecidos con un 95% de confianza.....	162
Figura 5.56 Relación entre resistencia a compresión y velocidad de las ondas ultrasónicas. La línea discontinua azul representa la tendencia lineal de los valores, y las líneas discontinuas rojas representan los límites establecidos con un 95% de confianza.	163
Figura 5.57 Materiales utilizados en la elaboración de probetas de hormigón.	166
Figura 5.58 Análisis granulométrico de los áridos utilizados para la elaboración de las probetas de hormigón. a) Árido fino, b) Árido grueso.	168
Figura 5.59 Resistencia a compresión de las probetas de hormigón de las muestras de referencia y Z25.....	170
Figura 5.60 Evolución de la resistencia a compresión de las probetas de hormigón de las muestras de referencia y Z25.	171
Figura 5.61 Resistencia a compresión de las probetas de hormigón de las muestras de referencia y Z15.....	172
Figura 5.62 Resistencia a compresión de las de las probetas de hormigón de las muestras CII, CII-Z25, CII-Z10 Y CII-UFC10.....	173
Figura 5.63 Resultados de resistencia a compresión de las probetas de hormigón.	174
Figura 5.64 Roturas satisfactorias y no satisfactorias (Ley Urzaiz, J., et al., 2019)	175
Figura 5.65 probetas de hormigón Z25 con roturas no satisfactorias	175
Figura 5.66 Probeta de hormigón de referencia con rotura satisfactoria	176
Figura 5.67 Primeras 72 h de fraguado prueba 1.	177
Figura 5.68 Primeras 72 h de fraguado prueba 2.	178
Figura 5.69 Primeros 28 días de fraguado prueba 1	179

Figura 5.70 Primeros 28 días de fraguado prueba 2.	179
Figura 5.71 Comparación de los valores de temperatura obtenidos durante la monitorización de la muestra 1.....	180
Figura 5.72 Comparación de los valores de temperatura obtenidos durante la monitorización de la muestra 2.....	180
Figura 5.73 Comparación de los valores de temperatura obtenidos durante la monitorización de la muestra 3.....	180
Figura 5.74 Comparación de los valores de temperatura obtenidos durante la monitorización de la muestra 4.....	181
Figura 5.75 Comparación de los resultados de monitorización de todas la muestras a 180 días de curado	182
Figura 5.76 Resultados de resistencia a compresión a 28 días de las muestras monitorizadas.	182
Figura 5.77 Resultados de resistencia a compresión a 90 días de las muestras monitorizadas.	183
Figura 5.78 Resultados de resistencia a compresión a 180 días de las muestras monitorizadas.	183
Figura 5.79 Evolución de la resistencia a compresión de las muestras monitorizadas.	184
Figura 5.80 Resistencia a compresión vs UPV en las probetas de hormigón.....	185
Figura 5.81 Resistencia a compresión vs UPV en las probetas de hormigón elaboradas con CEM I.	186
Figura 5.82 Resistencia a compresión vs UPV en las probetas de hormigón elaboradas con CEM II.....	187

Lista de Tablas

Tabla 3.1 Relación de muestras procedentes del archipiélago cubano.	60
Tabla 3.2 explotaciones nacionales en Estados Unidos de zeolita natural.....	72
Tabla 3.3 Descripción, procedencia y composición mineralógica de las muestras procedentes de Estados Unidos.	77
Tabla 4.1 Dosificación de referencia para la fabricación de probetas de hormigón.....	90
Tabla 5.1 Resultados de los ensayos de análisis químico de los componentes.	106
Tabla 5.2 Parámetros de celda unitaria calculados.....	121
Tabla 5.3 Porcentaje de cristalinidad y contenido en mordenita calculados	122
Tabla 5.4 Composición química calculada a partir de la fluorescencia de rayos X. Costafreda, J.L. (2008).....	124
Tabla 5.5 Mejora porcentual de la resistencia a compresión.....	128
Tabla 5.6 Dosificaciones de las probetas de mortero con sustituciones de cenizas volcánicas de La Palma.	134
Tabla 5.7 Resultados de los análisis químicos obtenidos por fluorescencia de rayos X + ICP/AES (Sodio).	135
Tabla 5.8 Resultados de la composición química de las muestras de cenizas volcánicas de La Palma	135
Tabla 5.9 Dosificaciones de las probetas elaboradas con zeolitas de origen estadounidense.....	144
Tabla 5.10 Análisis químicos de las muestras naturales de origen estadounidense.....	146
Tabla 5.11 Relación de muestras utilizadas para el ensayo de velocidad de las ondas ultrasónicas (UPV).	158
Tabla 5.12 Resultados de resistencia a compresión y velocidad de las ondas ultrasónicas.....	159
Tabla 5.13 Resultados obtenidos para el análisis estadístico de regresión exponencial.....	160
Tabla 5.14 Resultados obtenidos para el análisis estadístico de regresión lineal.	164

Tabla 5.15 Resultados de la fluorescencia de rayos X de los materiales utilizados en la elaboración de probetas de hormigón.	166
Tabla 5.16 Sustituciones en % en peso respecto a la dosificación original de las probetas de hormigón.	169
Tabla 5.17 Factores de emisión por combustible	191
Tabla 5.18 Requerimiento energético en la fabricación de clínker	192
Tabla 5.19 Factores de emisión de CO ₂ relativos a la descarbonatación durante la fabricación de cemento.....	193
Tabla 5.20 Factores de emisión de los diferentes materiales utilizados	194
Tabla 5.21 Estimación de las emisiones del mortero de referencia.	194
Tabla 5.22 Estimación de las emisiones del mortero de cemento tipo II con un 25% de sustitución	195
Tabla 5.23 Estimación de las emisiones del hormigón de cemento tipo I.....	195
Tabla 5.24 Estimación de las emisiones del hormigón de cemento tipo I con un 10% de sustitución.	196
Tabla 5.25 Estimación de las emisiones del hormigón con cemento tipo I y un 15% de sustitución.	196
Tabla 5.26 Estimación de las emisiones del hormigón con cemento tipo I y un 15% de sustitución del cemento y 20% de sustitución del árido grueso.	197
Tabla 5.27 Estimación de las emisiones del hormigón con cemento tipo I y un 25% de sustitución.	197
Tabla 5.28 Estimación de las emisiones del hormigón con cemento tipo II	198
Tabla 5.29 Estimación de las emisiones del hormigón con cemento tipo II y un 10% de sustitución.	198
Tabla 5.30 Estimación de las emisiones del hormigón con cemento tipo II y un 15% de sustitución	199
Tabla 5.31 Estimación de las emisiones del hormigón con cemento tipo II y un 25% de sustitución.	199

Abreviaturas y Acrónimos

UPM	Universidad Politécnica de Madrid
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Barrido)
DRX	Difracción de Rayos X
FRX	Fluorescencia de Rayos X
CC	Conductividad Compleja
MCS	Materiales Cementantes Suplementarios
GEI	Gases de Efecto Invernadero
UNE-EN	Una Norma Española – Europäische Norm (Norma Europea)
CE	Certificación Europea
CEM	Cemento
CSH	Silicatos Cálcicos Hidratados
CASH	Silicoaluminatos de Calcio Hidratados
CAH	Aluminatos de Calcio Hidratados
CH	Hidróxido de Calcio
CMNUCC	Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático
COP	Conferencias de las partes (Conference of the Parties)
UE	Unión Europea
PNIEC	Plan Nacional Integrado de Energía y Clima
FC	Factor de clínker
GNR	Getting the Numbers Right
IZA	International Zeolite Association
SBU	Secondary Building Units (Unidades de construcción secundarias)
OPC	Ordinary Portland Cement
FA	Fly Ash (Cenizas volantes)
ASR	Reacción Álcali-Sílice
ZN	Zeolita Natural

a/c	Relación agua cemento
IGN	Instituto Geográfico Nacional
VA	Volcanic Ash
SFG	Santa Fe Group (Grupo Santa Fe)
ODS	Objetivos de Desarrollo Sostenible
TEM	Transmission Electron Microscopy
BSE	Backscattered Electrons
SE	Secondary electron
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
EDXRF	Fluorescencia de Rayos X por Dispersión de Energía
WDXRF	Fluorescencia de Rayos X por Dispersión por longitud de onda
CEN	Comité Europeo de Normalización
UPV	Ultrasonic Pulso Velocity (Velocidad de las ondas ultrasónicas)

1. Introducción

1.1. Justificación de la investigación / Research justification

A causa de la acumulación de gases de efecto invernadero en la atmósfera, la temperatura global está aumentando, causando graves daños al medioambiente, motivo por el cual los gobiernos están implementando medidas para reducir estas emisiones, especialmente las emisiones de CO₂. Europa es uno de los principales impulsores de estas medidas y para el año 2050 ha marcado el objetivo de lograr la descarbonización completa de la industria. Esto supondrá grandes inversiones por parte de las empresas para mejorar la eficiencia de sus procesos. En la industria cementera, aproximadamente el 60% de las emisiones de CO₂ que se producen en la fabricación del cemento Portland es debida a la reacción de calcinación del carbonato cálcico en la sinterización de clínker (León-Velez y Guillén-Mena, 2020). Para reducir estas emisiones, se tiene que disminuir la cantidad de clínker del cemento, para lo cual se necesita encontrar materiales no carbonatados que lo sustituyan.

Históricamente se han utilizado diferentes materiales puzolánicos como sustitutos parciales del cemento, entre ellos las cenizas volantes procedentes de centrales térmicas, pero el cierre de estas y el aumento en las previsiones de la demanda, ha generado la necesidad de encontrar materiales que sustituyan a los utilizados convencionalmente, para lograr cumplir con los objetivos de neutralidad climática.

En este escenario se engloba esta Tesis Doctoral, cuyo objetivo es caracterizar diferentes materiales puzolánicos, específicamente materiales zeolitizados, para su utilización como Materiales Cementantes Suplementarios (MCS).

A través de esta investigación se pretende establecer una metodología de estudio que sea extensiva a diferentes tipos de materiales y así facilitar el estudio de los posibles MCS. Como complemento a esta metodología se han realizado diferentes ensayos no destructivos sobre los materiales estudiados, de forma que permitan conocer ciertas características sin alterar permanente sus propiedades físicas, químicas, mecánicas o dimensionales.

The cement industry has encountered a significant challenge in recent decades. Due to the accumulation of greenhouse gases in the atmosphere, global temperatures are rising, which has prompted governments to take measures to reduce greenhouse emissions. Europe is one of the main drivers of these reductions and wants to achieve complete decarbonization of the cement industry by 2050. Companies invest heavily in improving the efficiency of their processes. However, a large part of the CO₂ emissions produced in the manufacture of Portland cement is due to the calcination reaction of calcium carbonate in clinker sintering (León-Velez and Guillén-Mena, 2020). The amount of clinker in cement must be reduced to decrease these emissions, which requires finding non-carbonate materials to replace it.

Historically, different pozzolanic materials have been used as partial substitutes for cement, including fly ash from thermal power plants, but the closure of these plants and the increase in demand forecasts have generated the need to find materials to replace those used conventionally, in order to meet climate neutrality objectives.

The objective of this Doctoral Thesis is to study the properties and characterize different pozzolanic materials, specifically zeolitized materials, for their use as Supplementary Cementitious Materials (SCM).

This research aims to establish a study methodology that can be extended to different types of materials and thus facilitate the study of possible SCMs. Additionally, to determine the characteristics without permanently altering their properties, different non-destructive tests were performed.

1.2. Objetivos / Objectives

El objetivo principal del presente trabajo es caracterizar yacimientos de materiales naturales no calcinados procedentes de diferentes regiones, y establecer su calidad para su valorización como materiales cementantes suplementarios en la elaboración de cementos sostenibles, a través de una metodología de estudio que sea replicable en futuras investigaciones.

Para lograr esta meta se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Seleccionar zonas de estudio de materiales con potencial para ser usados como materiales cementantes suplementarios.
- Realizar una campaña de muestreo para obtener muestras representativas.
- Ejecutar una campaña de laboratorio para la caracterización integral de las muestras, y establecer sus propiedades mineralógicas, químicas, físicas y puzolánicas en laboratorios especializados.
- Plantear los resultados de laboratorio con su correspondiente interpretación, argumentando la idoneidad de las muestras.
- Comprobar a partir de los resultados obtenidos la adecuación de los materiales a lo establecido en la normativa.
- Ampliar el conocimiento sobre los procesos y el comportamiento de los cementos con adiciones puzolánicas.
- Estudiar el potencial de reducción de CO₂ de los materiales de estudio y su implicación en la consecución de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS).

The main objective of this work is to characterize deposits of uncalcined natural materials from different regions and establish their quality for valorization as supplementary cementitious materials in the elaboration of sustainable cement through a study methodology that can be replicated in future research.

The following specific objectives are proposed to achieve the main objective:

- Select study areas of materials that can be used as supplementary cementitious materials.
- To carry out a sampling campaign to obtain representative samples.
- Execute a laboratory campaign for the integral characterization of the samples and establish their mineralogical, chemical, physical, and pozzolanic properties in specialized laboratories.
- Present the laboratory results with their corresponding interpretation, arguing the suitability of the samples.
- To verify from the obtained results the adequacy of the materials to the established in the regulations.
- To extend the knowledge about the processes and behavior of cement with pozzolanic additions.
- To study the CO₂ reduction potential of the study materials and their implication in achieving the Sustainable Development Goals (SDG).

1.3. Estructura

Esta Tesis Doctoral se estructura de la siguiente manera:

En el Capítulo 2 se realiza una revisión bibliográfica sobre el estado del conocimiento, en el que se estudia la situación actual de la industria del cemento y se describen las diferentes materias primas que lo componen, incluyendo las adiciones utilizadas para lograr una reducción de las emisiones resultantes de su proceso de fabricación.

En el Capítulo 3 se presentan los materiales utilizados durante la investigación, así como la historia geológica de las zonas de procedencia de estos materiales.

En el Capítulo 4 se detallan las técnicas escogidas para caracterización de los materiales y los ensayos realizados sobre los diferentes materiales cementicios.

El Capítulo 5 muestra los resultados experimentales alcanzados. Este capítulo, al igual que el anterior, se organiza en función de las diferentes ubicaciones de procedencia de los materiales naturales puzolánicos que han sido estudiados.

Finalmente, en el Capítulo 6 se presentan las conclusiones finales de la tesis y recomendaciones para futuros trabajos.

2. Estado del arte

El uso del cemento como material de construcción tiene una larga trayectoria dentro de la historia de la humanidad. Su uso está extendido en todo el mundo y ha permitido construir estructuras resistentes y duraderas desde hace siglos. El consumo de cemento se puede relacionar con el desarrollo de los países, pues construir las infraestructuras necesarias para una sociedad avanzada requiere de grandes cantidades de este material.

En la actualidad la industria de la construcción está basada principalmente en el uso de cemento Portland, un material de construcción que se obtiene a partir de la calcinación de la mezcla de caliza y arcillas a alta temperatura. Durante este proceso de calcinación se producen grandes cantidades de dióxido de carbono, lo que supone un problema desde un punto de vista medioambiental, ya que el dióxido de carbono es uno de los principales gases de efecto invernadero (Valencia, 2014).

Las emisiones de CO₂ durante la elaboración del cemento Portland son debidas principalmente a la quema de combustibles para obtener la temperatura necesaria para la calcinación y a la reacción de descarbonatación que se produce durante la calcinación de la caliza, un carbonato cálcico que al ser calcinado se transforma en óxido de calcio, desprendiendo grandes cantidades de CO₂.

Debido a las nuevas normativas resultantes de las diferentes cumbres climáticas, la industria cementera necesita reducir sus emisiones de efecto invernadero, y a pesar de los grandes esfuerzos que se están realizando en mejorar la eficiencia de los procesos, las emisiones resultantes de la descarbonatación de la caliza no se pueden evitar sin reducir el contenido de caliza en el proceso de fabricación del cemento.

Para lograrlo se necesitan materiales cementantes suplementarios que posean propiedades puzolánicas, es decir, que, a pesar de no poseer propiedades hidráulicas, al ser finamente molidos y en presencia de agua, reaccionan con el hidróxido de calcio del cemento durante la hidratación del cemento, pudiendo aportar con ello resistencia a largo plazo.

Los materiales que pueden ser utilizados como MCS son muy diversos, y existen muchas variables que pueden afectar al comportamiento de los cementos que los incorporan, tales como la temperatura de hidratación, la relación agua/cemento, el

porcentaje de sustitución, la superficie específica del MCS, su composición química, etc.

Por este motivo es importante realizar un estudio metodológico para caracterizar los materiales y los cementos resultantes, con el fin de garantizar la calidad de los cementos con nuevas adiciones.

2.1. Industria del cemento

2.1.1. Introducción

El cemento moderno es un conglomerante hidráulico, que se define como un material inorgánico finamente molido que, cuando entra en contacto con el agua, forma una pasta que fragua y endurece por medio de reacciones y procesos de hidratación y que, una vez endurecido, conserva su resistencia y estabilidad incluso bajo el agua. El endurecimiento hidráulico del cemento se debe principalmente a la hidratación de los silicatos de calcio, aunque también pueden participar en este proceso de endurecimiento otros compuestos químicos como los aluminatos (UNE-EN 196-1: 2018).

El cemento se compone principalmente de clínker, el cual se obtiene por la sinterización de una mezcla específica de materias primas, normalmente expresados en forma de óxido (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3).

Es importante indicar que, al clínker obtenido, se le agrega aproximadamente un 2% de yeso para regular el fraguado. Este yeso reacciona con el aluminato tricálcico para formar una sal expansiva llamada etringita, que hace que el fraguado se concluya aproximadamente en 45 minutos.

Dosificado y mezclado apropiadamente, el cemento con agua y áridos produce lo que se denomina mortero (mezclado con árido fino) u hormigón (mezclado con árido fino y árido grueso), los cuales deben presentar trabajabilidad, alcanzar unos niveles de resistencias preestablecidos y, además, poseer una estabilidad de volumen a largo plazo, entre otras características (UNE-EN 196-1: 2018).

El cemento es el material más utilizado junto con los áridos en el mundo de la construcción, debido a sus propiedades que confieren a las estructuras una durabilidad y resistencia superior al resto de materiales. La industria del cemento se considera un sector estratégico, por su importancia en la construcción de infraestructuras, su capacidad exportadora, su implicación en las soluciones

ambientales y su arraigo en las comunidades locales en las que ofrece empleo de calidad.

La industria cementera ha experimentado un impacto mundial debido al cambio climático, que ha provocado un aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), especialmente de dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) y óxido nitroso (N_2O), alcanzando niveles históricos desde la era preindustrial. Estas emisiones se consideran una de las causas del calentamiento global observado a partir de la segunda mitad del siglo XX.

La contaminación ambiental derivada de estas emisiones no sólo afecta al planeta, sino que también tiene un impacto significativo en la salud y la vida humana, con cifras que muestran que 3,2 millones de personas murieron prematuramente en 2022 por enfermedades relacionadas con la contaminación atmosférica (OMS, 2023).

Centrándose en la industria de la construcción, se observa que consume el 40% de la energía primaria, es responsable del 33% de las emisiones de CO_2 y es una de las actividades con mayor consumo de materias primas, en torno al 60% (León-Velez, A. y Guillén-Mena, V., 2020; Zabalza, I., et Al., 2011; Zhang, J., et Al., 2014; Mercader, M. P.; et Al., 2012).

En la industria cementera, el CO_2 es producido por cuatro fuentes diferentes. La mayor parte de las emisiones (casi el 50%-60%) se debe a la descomposición de la roca caliza (CaCO_3) para producir clínker (CaO), que es el principal componente de la fórmula del cemento. El 30%-40% del CO_2 total se genera por la combustión de combustibles fósiles en la unidad de piroprocesamiento (precalentador, calcinador, horno), mientras que el resto de las emisiones son el resultado del consumo de electricidad en los molinos y enfriadores de aire (Benhelal, E., et al., 2012).

En este contexto, la industria cementera es uno de los mayores emisores de CO_2 a nivel industrial, siendo responsable del 5% al 8% de las emisiones globales. (Moretti, L. y Caro, S, 2017; Salas, D. A, 2016).

2.1.2. Historia del cemento

El cemento actual es el sucesor de una línea de materiales con una historia que se remonta muchos siglos atrás. Un primer hecho destacado, es el descubrimiento de restos de hormigón con cal como aglutinante en un suelo construido hace 9000 años en Yiftah El, al oeste de Jerusalén (Jahren, P., y Sui, T., 2017).

Otro ejemplo se puede encontrar en la provincia de Shaanxi, China. Estudios recientes (Li, J., y Zhang, B., 2019) indican que la cal quemada y sin quemar se utilizaba en China desde hace 5000 años. Los investigadores hallaron paredes y suelos de mortero de cal en diversas estructuras.

En Europa en la época prerromana, se ha encontrado a orillas del río Danubio, en la zona de la antigua Yugoslavia, el suelo de una cabaña de hormigón que puede datarse históricamente en torno al año 5600 a.C. (Morris, M., 1987).

Al otro lado del Atlántico, se cree que el hormigón ya era producido por las culturas precolombinas en Suramérica hacia el 2500 a.C. (Rivera-Villarreal, R., y Krayner, S., 1996).

Por último, existen pruebas de que los antiguos egipcios mezclaban yeso quemado con arena para fabricar morteros de albañilería (Lea, F. M., 1970). Además, las primeras ilustraciones de lo que se considera una obra de hormigón se encuentran en Egipto y pueden datarse en torno a 1950 a.C.

Sin embargo, el mayor avance en el uso del cemento vino de la mano de los griegos y los romanos, quienes producían cales hidráulicas añadiendo a la pasta de cal cenizas volcánicas finas o minerales volcánicos triturados. Los romanos utilizaban los yacimientos ubicados en el actual municipio de Pozzuoli (Italia), por ello actualmente todos estos materiales se conocen como puzolanas (Hall, C., 1976).

Tras los avances llevados a cabo por los romanos, los cementos de cal y puzolana fueron los únicos disponibles para trabajar en contacto con el agua desde esta época hasta el siglo XIX (McCarthy, M. J., y Dyer, T. D., 2019).

En los siglos XVIII y XIX se producen grandes avances sobre la comprensión de la naturaleza de los cementos. En el año 1757, John Smeaton, ingeniero civil británico, examinando varias mezclas descubrió que la calidad del cemento dependía de la roca caliza y de las impurezas de arcilla que contenía (Morris, M. D., 2003). Pero no fue Smeaton, sino Louis Joseph Vicat, ingeniero y científico francés, quien estableció en 1818 la importancia de la cal y la sílice en la producción

de cementos hidráulicos en sus estudios científicos sobre innumerables mezclas artificiales de calizas y arcillas (Vicat, L. J, 1837).

Años más tarde, en 1824, Joseph Aspdin presentó una patente titulada "An Improvement in the Modes of Producing an Artificial Stone" en la que se mencionaba por primera vez el nombre de cemento Portland. Por esta razón, que esta fecha es considerada como el origen del cemento Portland, ya que es la primera vez que aparece publicada esta denominación. Sin embargo, Aspdin en su patente no especificaba ni las cantidades de arcilla y caliza que se debían utilizar, ni la temperatura de cocción, por lo que no se puede saber si el cemento de Aspdin debe considerarse cemento Portland, tal y como se concibe en la actualidad.

Pese a todo, en 1841 la compañía londinense Maude llegó a un acuerdo para fabricar el cemento patentado por Aspdin. Esta empresa británica demostró que el nuevo cemento era casi dos veces más resistente a la compresión que los mejores cementos romanos disponibles.

Así, mediante las pruebas comparativas llevadas a cabo en esta década de 1840, se demostró públicamente la superioridad de los cementos Portland sobre los demás cementos calcáreos. Fue entonces cuando, por un lado, comenzó la producción en varios lugares de Europa, y por otro, la mejora empírica gradual del proceso y del material cobró velocidad.

El desarrollo de métodos de ensayo sólidos, especialmente para determinar la resistencia, desempeñó un papel importante, al igual que el perfeccionamiento de los métodos de análisis químico de las materias primas y los cambios en el diseño de los hornos (Butler, D. B., 1913). Sin embargo, la comprensión de la naturaleza de las reacciones del cemento, tanto la composición y las relaciones de fase en el clínker como los detalles de las reacciones de hidratación, ha sido algo más reciente, por lo que la ciencia de los materiales del cemento y el hormigón sigue siendo un área de estudio activa e importante hoy en día.

Los avances en el conocimiento se han producido gracias a una serie de métodos experimentales, como la microscopía electrónica de barrido, la difracción de rayos X, el análisis térmico diferencial y demás técnicas de caracterización que se han ido perfeccionando en el último siglo.

En los primeros años, la producción de cemento Portland fue una empresa primitiva, incluso para los estándares de la época. El material tardó bastante tiempo en utilizarse en el día a día de la construcción y la ingeniería civil, y no se

aprovecharon todas sus posibilidades hasta que se desarrollaron las técnicas y la teoría estructural de la construcción con hormigón armado.

Así, el cemento Portland no se produjo en Estados Unidos hasta 1871, año en el que se concedió la patente estadounidense a David O. Saylor (Lesley, R. W., 1898). Anteriormente, se utilizaba el cemento hidráulico natural, que había sido descubierto ya en 1818 en el estado de Nueva York, y más tarde en otros estados de la costa Este, así como en Kentucky e Illinois. El motivo principal podría ser que las rocas de cemento natural abundaban mucho más en estas zonas que en Europa. Esos cementos naturales se utilizaron en grandes proyectos de construcción de canales de aquellos años, como por ejemplo en el Canal de Erie en la década de 1820.

La importación de cementos Portland europeos en EEUU comenzó a finales de la década de 1860. En aquella época, la industria europea estaba bien asentada y el producto era fiable, por lo que rápidamente el cemento Portland importado de Europa se ganó un buen nombre. Sin embargo, a finales del siglo XIX, el mercado estadounidense de cementos se expandió con tanta rapidez que la industria autóctona del cemento Portland logró imponerse al material importado.

2.1.3. Proceso de fabricación

El cemento actual, conocido como cemento Portland, se fabrica calcinando una mezcla de roca caliza y arcillas finamente molidas a una temperatura lo suficientemente alta como para que se produzca una fusión parcial (Gan, M.S.J., 1997). El producto resultante es un clínker multifásico complejo, que se muele junto con un pequeño porcentaje de yeso hasta obtener un polvo de gran superficie específica, obteniendo lo que se denomina como cemento Portland.

En la actualidad, todas las plantas de nueva construcción son plantas de proceso seco con precalentadores de ciclón y precalcinadores, y se consideran de última generación (Pé-Ferrer Carpintero, L. Á., 2018). El proceso de fabricación del cemento comprende las siguientes etapas principales (figura 2.1):

- Extracción y preparación de las materias primas

La materia prima para la elaboración del cemento (caliza, arcilla, arena, mineral de hierro y yeso) se extrae de canteras o minas subterráneas y, dependiendo de la resistencia y ubicación del material, se aplican diferentes sistemas de explotación y equipos.

- Trituración primaria y clasificación del material

Una vez extraída, la materia prima es reducida a tamaños que puedan ser procesados por los molinos de crudo y se traslada a la fábrica mediante cintas transportadoras o camiones para su almacenamiento en el parque de pre-homogeneización.

- Homogeneización

La etapa de homogeneización puede ser por vía húmeda o por vía seca, dependiendo de si se usan corrientes de aire o agua para mezclar los materiales.

- Molienda en crudo

En el molino vertical se tritura el material a través de la presión que ejercen sus rodillos sobre una mesa giratoria. A partir de ahí, la materia prima (harina o crudo) se almacena en un silo para incrementar la uniformidad de la mezcla.

- Precalentador de ciclones

Los precalentadores de ciclón se disponen en torres de uno a seis precalentadores que alcanzan alturas de hasta 120 m. El crudo pasa por los precalentadores de arriba abajo, mientras que la corriente de gases de combustión (calientes) del horno

pasa por los precalentadores en contracorriente. De este modo, la materia prima se calienta y el agua restante se vaporiza.

- Precalcinador

El crudo entra en el precalcinador, donde alcanza la temperatura necesaria para impulsar la reacción de calcinación, que es de unos 900 °C. En el precalcinador, la materia prima alcanza niveles de calcinación del 90%. Para garantizar un aporte suficiente de energía térmica, en el precalcinador se consume combustible, que representa entre el 60% y el 70% del consumo total (Markewitz, P., et al. ,2019). Un conducto de aire terciario suministra al precalcinador aire de combustión procedente del enfriador de clínker (CEMCAP, 2016). En esta parte, el carbonato de calcio (calcáreo) se separa en óxido de calcio y dióxido de carbono (CO₂).

- Producción del clínker (Horno rotatorio)

A medida queceniza volcánicaavanzando en el interior del horno, la temperaturaceniza volcánicaaumentando hasta alcanzar los 1500°C. El óxido de calcio reacciona con los silicatos y forma silicatos de calcio (Ca₂Si y Ca₃Si). Se forma también una pequeña cantidad de aluminato tricálcico (Ca₃Al) y Ferroaluminato tetracálcico (Ca₄AlFe).

A la salida del horno, el clínker se introduce en el enfriador, que inyecta aire frío del exterior para reducir su temperatura de los 1400°C a los 100°C.

- Molienda del clínker y fabricación del cemento

El clínker producido se muele solo o junto con aditivos para formar cemento molido fino. Los aditivos u otros componentes del cemento (como arena de cuarzo, yeso, etc.) se muelen y trituran por separado y luego se mezclan con el clínker.

Se producen distintos tipos de cemento (con diferentes propiedades químicas y mecánicas) ajustando las fases de mezcla. Tras la mezcla, el producto se almacena y se envía.

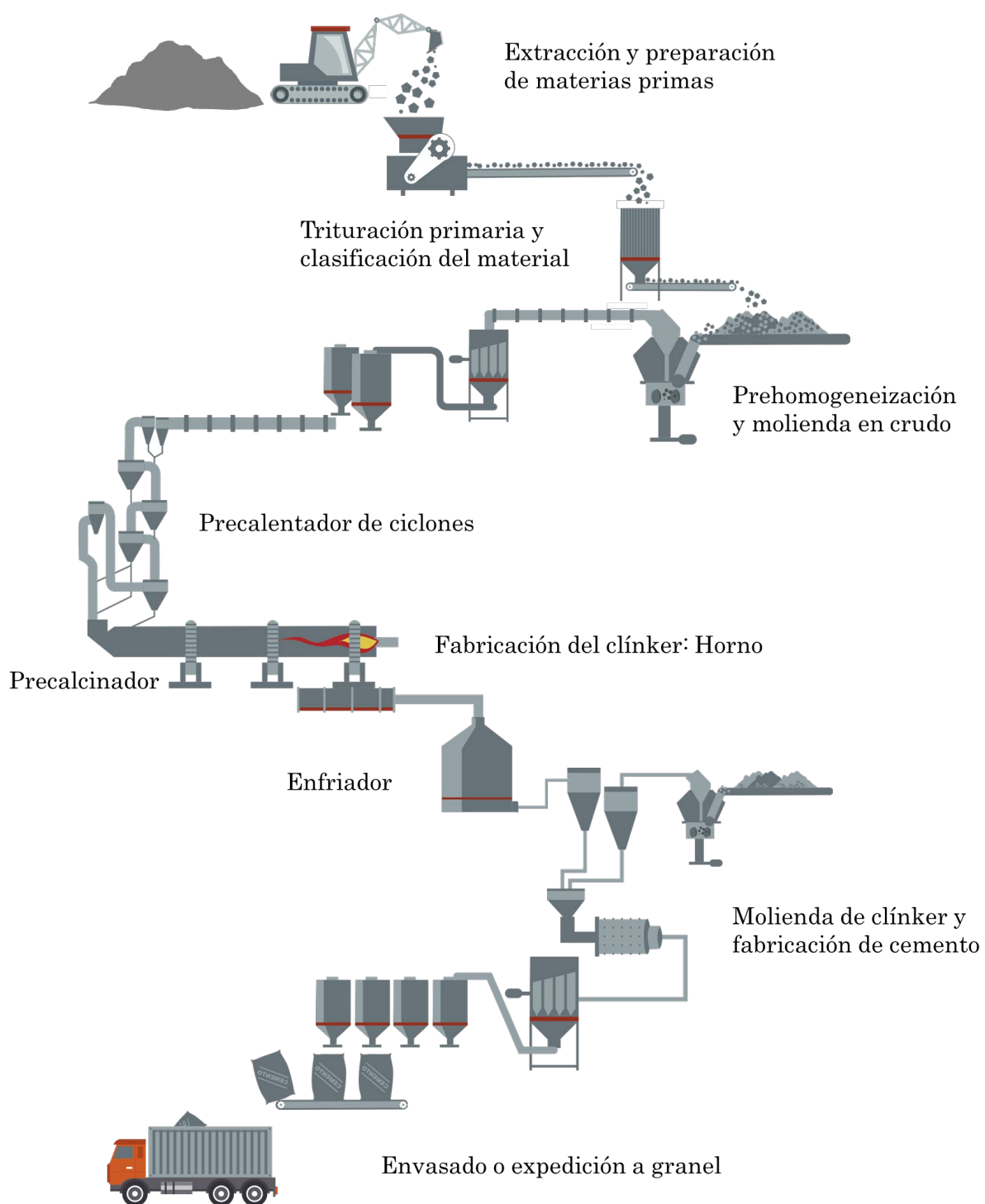


Figura 2.1 Proceso de fabricación del cemento. (fuente: Oficemen)

2.1.4. Tipos de cemento

La norma UNE-EN 197-1: 2011, establece la composición de las familias de los cementos comunes sujetos al marcado CE. En la figura 2.2, se pueden observar las diferentes familias con la composición en masa en función del tipo de cemento. Se incluyen 27 cementos comunes y 7 cementos comunes resistentes a los sulfatos, así como 3 cementos de horno alto de baja resistencia inicial de los cuales dos son resistentes a los sulfatos.

Tipos	Denominación	Designación	Composición (proporción en masa ^{1) 5)}											Componentes minoritarios
			Componentes principales											
			Clínter K	Escoria de horno alto S	Humo de sílice D ²⁾	Puzolana		Cenizas volantes		Esquistos calcinados T	Caliza ⁴⁾			
Natural P	Natural calcificada Q	Silíceas V				calcáreas W	L	LL						
CEM I	Cemento pórtland	CEM I	95-100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
	Cemento pórtland con escoria	CEM II/A-S	80-94	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/B-S	65-79	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
	Cemento pórtland con humo de sílice	CEM II/A-D	90-94	—	6-10	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/A-P	80-94	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	0-5	
	Cemento pórtland con puzolana	CEM II/B-P	65-79	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/A-Q	80-94	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/B-Q	65-79	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/A-V	80-94	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	0-5	
	Cemento pórtland con ceniza volante	CEM II/B-V	65-79	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/A-W	80-94	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	0-5	
		CEM II/B-W	65-79	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	0-5	
	Cemento pórtland con esquistos calcinados	CEM II/A-T	80-94	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	0-5	
		CEM II/B-T	65-79	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	0-5	
		CEM II/A-L	80-94	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	0-5	
		CEM II/B-L	65-79	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	0-5	
	Cemento pórtland con caliza	CEM II/A-LL	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	0-5	
		CEM II/B-LL	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	0-5	
		Cemento pórtland compuesto ³⁾	CEM II/A-M	80-88	12-20									0-5
CEM II/B-M			65-79	<----- 21-35 ----->									0-5	
CEM III	Cemento de horno alto	CEM III/A	35-64	36-65	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM III/B	20-34	66-80	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM III/C	5-19	81-95	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
CEM IV	Cemento puzolánico ³⁾	CEM IV/A	65-89	—	<----- 11-35 ----->					—	—	—	0-5	
		CEM IV/B	45-64	—	<----- 36-55 ----->					—	—	—	0-5	
CEM V	Cemento compuesto ³⁾	CEM V/A	40-64	18-30	—	<---- 18-30 ---->			—	—	—	—	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-49	—	<----- 31-49 ----->			—	—	—	—	0-5	

Figura 2.2 Productos de la familia de los cementos comunes con su designación y composición, según UNE-EN 197-1: 2011.

Como se puede observar, existen 5 tipos principales de cementos designados con números romanos (I a V).

El cemento Portland se designará con las siglas CEM I, seguidas de la clase de resistencia (32,5 - 42,5 - 52,5) en MPa, la letra (R) si es de alta resistencia inicial o la letra (N) si es de resistencia inicial normal.

Los cementos Portland con adiciones se designarán con las siglas CEM II seguidas de una barra (/) y de la letra que indica el subtipo A o B (en función del porcentaje de clínker y de adiciones) separada por un guion (-) de la letra identificativa del componente principal empleado como adición del cemento, es decir:

- S: escoria de horno alto.
- D: humo de sílice.
- P: puzolana natural.

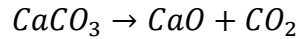
- Q: puzolana natural calcinada.
- V: ceniza volante silíceas.
- W: ceniza volante calcárea.
- T: esquistos calcinados.
- L: caliza con un contenido en carbono orgánico total menor o igual a 0,5% en masa.
- LL: caliza con un contenido en carbono orgánico total menor o igual a 0,2% en masa.

En el caso de que se utilice una combinación de los componentes anteriores se designará con la letra M, indicando además entre paréntesis las letras identificativas de los componentes principales empleados como adición. A continuación, se indica la clase de resistencia (32,5 - 42,5 - 52,5), la letra R si es de alta resistencia inicial o la letra N si es de resistencia inicial normal, al igual que en los cementos tipo I.

Los cementos de horno alto, puzolánicos y compuestos se designarán con las siglas CEM III, CEM IV y CEM V, respectivamente, seguidas de una barra (/) y de la letra que indica el subtipo (A, B o C), en su caso. Cuando se trate de cementos puzolánicos tipo IV o cementos compuestos tipo V, se indican las letras identificativas de los componentes principales empleados como adición. A continuación, se reflejará la clase de resistencia (32,5 - 42,5 - 52,5) y, seguidamente, y la letra R si se trata de un cemento de alta resistencia inicial, la letra N en el caso de ser de resistencia inicial normal y la letra L si es de baja resistencia inicial.

2.1.5. Química del cemento

Durante la fabricación del cemento se produce el clínker, que se obtiene durante la calcinación del carbonato cálcico. Este proceso es el más crítico a la hora de estudiar las emisiones de la industria cementera, ya que la mayor cantidad de emisiones de CO_2 se genera durante la producción de clínker. Para obtener clínker, se calcina la roca caliza, produciéndose la siguiente reacción:

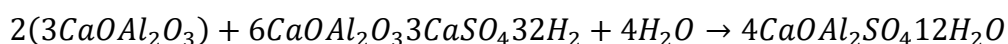
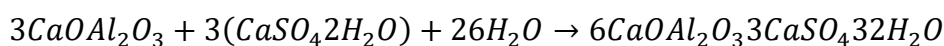
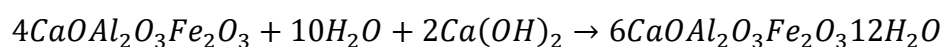
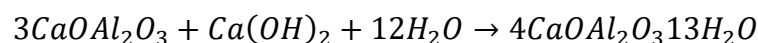
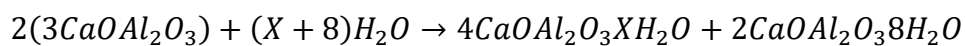
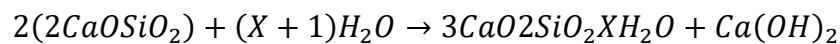
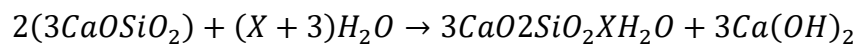


El óxido de calcio reacciona con sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3) y óxido de hierro (Fe_2O_3) presentes en las arcillas para formar las siguientes fases anhidras del cemento:

1. Alita, Silicato tricálcico (C_3S) 3CaOSiO_2
2. Belita, Silicato bicálcico (C_2S) 2CaOSiO_2
3. Celita, Aluminato Tricálcico (C_3A) $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$
4. Felita, Ferroaluminato Tetracálcico (C_4AF) $4\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$
5. Cal libre, óxido de calcio, CaO

Una vez que se han obtenido las fases anhidras, se añade yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a la mezcla, que funciona como regulador del fraguado. La resistencia del cemento se produce fundamentalmente por la presencia de los geles CSH (silicatos cálcicos hidratados) en cuya formación intervienen principalmente las fases C_3S y C_2S , por lo que se considera que son las fases que mayor aporte tienen en la ganancia de resistencia, mientras que la menor contribución a las resistencias es la de los aluminatos, siendo el que menos aporta el ferroaluminato tricálcico (C_4AF) (Taylor, 2003).

Los productos de hidratación del cemento se forman a partir de las fases del cemento mediante procesos de hidratación de acuerdo a las siguientes reacciones (Tennis y Jennings, 2000):



Según las expresiones anteriores, se pueden encontrar los siguientes componentes principales:

- Silicatos de calcio hidratados (gel CSH) $CaO_2SiO_2XH_2O$
- Aluminatos de calcio hidratados (CAH) $CaOAl_2O_3XH_2O$
- Ferroaluminatos de calcio hidratados $CaOAl_2O_3Fe_2O_3XH_2O$
- Hidróxido de calcio (Portlandita o CH) $Ca(OH)_2$
- Trisulfoaluminatos de calcio (Etringita) $3CaOAl_2O_33CaSO_332H_2O$

Los aluminatos y ferroaluminatos de calcio forman con el yeso compuestos tales como monosulfoaluminato de calcio (AFm) y etringita (AFt). Por otro lado, si existe un exceso de alúmina se favorecerá la formación de silicoaluminatos de calcio hidratados (CASH).

Aunque se han realizado innumerables estudios sobre el comportamiento y la formación de los materiales cementosos, no existe una teoría única sobre los procesos de hidratación de dichos materiales, por lo que el campo de la química del cemento sigue siendo objeto de investigación en la actualidad. Sin embargo, el proceso de hidratación del cemento puede resumirse como sigue (Viera, S. M. M., y Silvia, M., 2014):

En los primeros minutos se produce una rápida disolución de sulfatos y aluminatos que reaccionan para formar un gel rico en aluminio en la superficie del grano. La etringita comienza a nuclearse sobre este gel y crece en forma de barras cortas. Además, se produce la hidratación del C_3S . Se trata de un proceso en el que las temperaturas aumentan rápidamente y se produce un cambio en la composición de la fase líquida.

Durante las primeras 4 horas se produce el periodo de inducción, en el que disminuye la concentración de silicatos, pero aumenta la de iones Ca hasta que se alcanza un nivel de sobresaturación. Se forman núcleos CH y CSH, los primeros productos de hidratación, que pueden alterar el fraguado y la trabajabilidad.

La siguiente fase, que comienza entre las primeras 4 y 12 horas de hidratación, es la fase de aceleración. Se produce una rápida reacción química y el C_3S produce gel CSH en la superficie de la etringita previamente formada. El gel generado se denomina "CSH exterior", porque crece desde la superficie del grano de cemento hacia el espacio libre que lo rodea. También comienza a formarse CH y disminuye la concentración de calcio. La rápida formación de hidratos provoca una disminución de la porosidad. La masa pasa de un estado plástico a un estado rígido.

En la etapa de post-aceleración, tras 12 horas de hidratación, los productos de hidratación CH y CSH continúan formándose en un proceso determinado por difusión. Se produce la polimerización de posibles silicatos y un desarrollo continuo de la resistencia, acompañado de la aparición de adherencias entre la pasta y los agregados hasta que se alcanza el punto de cohesión, que se caracteriza porque los granos comienzan a unirse, ocupando los huecos que los separan. La resistencia final y las propiedades mecánicas dependerán de la morfología del sistema hidratado. Este es el momento de mayor liberación de calor y coincide con el final del tiempo de fraguado.

La segunda etapa de la formación del gel CSH se produce hacia el interior del grano de cemento, después de 18 horas, donde se forma una pequeña cantidad de gel, que se denomina "CSH interior". Es probable que los granos de cemento se hayan llenado con una solución coloidal concentrada. El C_3A sigue reaccionando con el yeso y se produce el alargamiento de las agujas de etringita.

Tras 13 días de aceleración puede observarse como el C_3A reacciona con la etringita y se forma monosulfoaluminato. El gel CSH interior sigue creciendo hasta convertirse en grano de cemento. Tras dos semanas de hidratación, la formación del gel CSH interior es muy pronunciada. El gel CSH exterior tiene claramente un aspecto fibroso, mientras que el gel interior es masivo y aparentemente carece de una estructura definida. En las pastas de cemento maduras se pueden encontrar tres regiones distintas de gel CSH: gel CSH exterior, gel CSH interior y un núcleo central que se forma durante el periodo final de difusión.

En términos generales se puede decir que, hasta los 3 días de edad, el desarrollo de resistencias se debe a la hidratación de C_3S y C_3A ; hasta los 7 días a la mayor hidratación de C_3S ; hasta los 28 días, se debe principalmente a C_3S , con pequeña contribución de C_2S ; y finalmente después de 28 días, a la hidratación de C_2S .

Se podrían diferenciar 5 etapas que tienen lugar durante el proceso de hidratación: reacción inicial, inducción, aceleración, post-aceleración y período final de reacción lenta, como se puede observar en la figura 2.3.

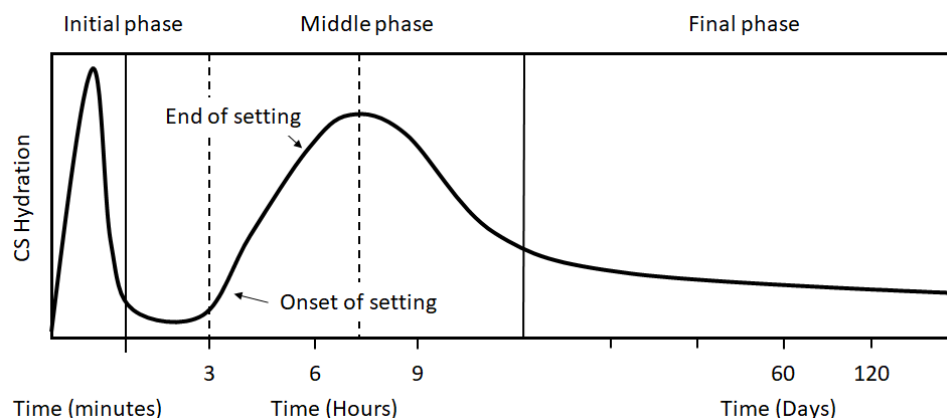


Figura 2.3 Diagrama de las fases de hidratación del cemento. *Elaborado a partir de Kondo, R. (1968); Monteagudo, S. M. (2014)*

En cuanto al sistema bicomponente de agua y cemento, la fijación y el estado del agua siguen siendo objeto de debate, pero las principales categorías se siguen atribuyendo al estudio de Powers y Brownyard (1948). Estas categorías se dividen en los siguientes tipos:

1. Agua de constitución: Se refiere al agua de cristalización o químicamente combinada, formando parte de la materia sólida en la pasta endurecida (grupos OH).
2. Agua adsorbida: Se refiere al agua unida físicamente por fuerzas superficiales o por fuerzas de Van der Waals.
3. Agua capilar: Agua libre en el sistema o que ocupa el espacio más allá del alcance de las fuerzas superficiales de la fase sólida.

Esta clasificación tiene poca utilidad práctica, ya que todavía no se ha ideado ninguna forma de separar el contenido total de agua en tales divisiones, pero este enfoque permite definir el agua evaporable (tipo 2 y 3) y el agua no evaporable (tipo 1). El agua no evaporable es una forma indirecta de determinar el grado de hidratación, que se define como la relación entre la cantidad de cemento reaccionado y el peso de cemento original.

2.1.6. Producción mundial y emisiones de dióxido de carbono

La industria cementera europea representa un pequeño porcentaje de la industria mundial. La producción mundial de cemento ha ido aumentando y se ha mantenido por encima de los 4000 millones de toneladas métricas en los últimos cinco años, situándose en 2023 en 4100 Mt, igualando la producción del año 2022. Los principales productores de cemento son China, India, Vietnam y Estados Unidos (figura 2.4).

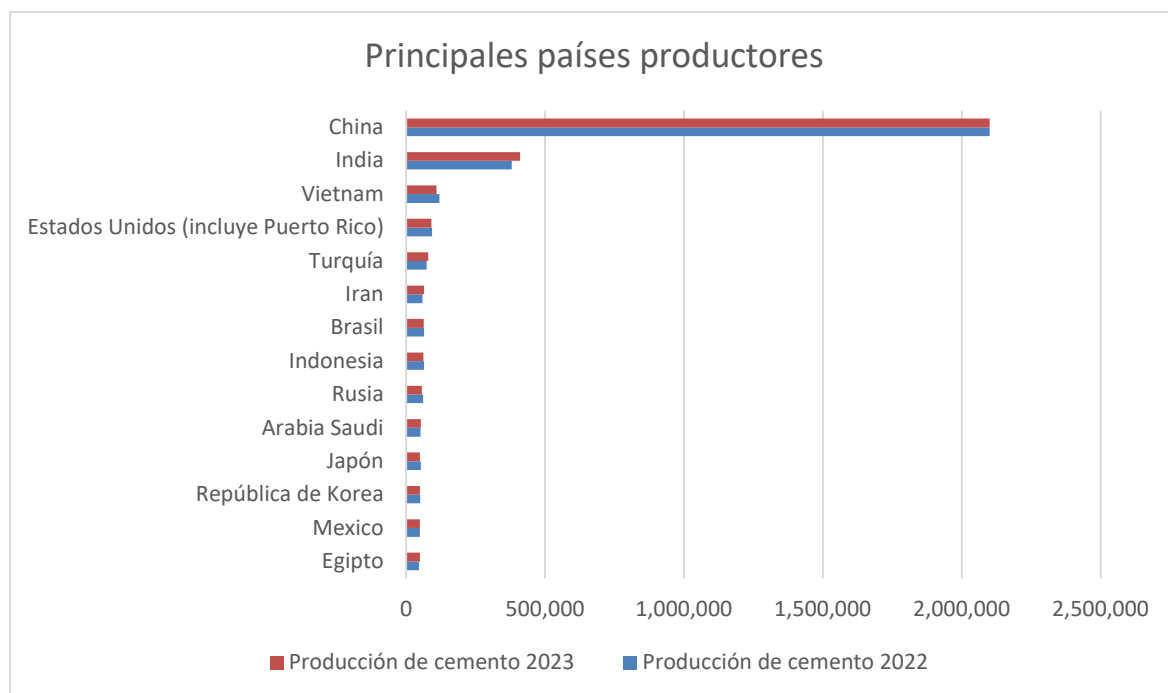


Figura 2.4 Producción de los principales países productores de cemento (fuente: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2024/mcs2024-cement.pdf>).

China es el país que produce la mayor cantidad con diferencia, más del 50% de la producción total. En términos de demanda por región, Asia-Pacífico, que produce la mayor cantidad de cemento, representa aproximadamente el 75% de la demanda total (Kim, J. H et al., 2022).

Esta producción está asociada a problemas medioambientales derivados del proceso de fabricación del cemento. En 1990, la industria cementera emitió 576 millones de toneladas de CO₂ (Le Quéré, C., et al., 2018), pero en 24 años la emisión se multiplicó por más de tres y ascendió a 2083 millones de toneladas en 2014.

El cuidado y el respeto hacia el medioambiente es uno de los problemas que más inquieta a la población, siendo el cambio climático producido por las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) una de las grandes preocupaciones de la sociedad actual. El dióxido de carbono (CO₂) es el gas que más influye en este proceso,

considerándose la causa inmediata del fenómeno del calentamiento global (Ballesteros, H.B., y Aristizábal, G. L., 2007). La concentración de dióxido de carbono en la atmósfera aumenta desde el año 1970 y se espera que esta tendencia continúe en las próximas décadas (figura 2.5), provocando un incremento de la temperatura (Mahmoud et al., 2009; Dias y Arroja, 2012; Rl-Shazly, H. H., 2024).

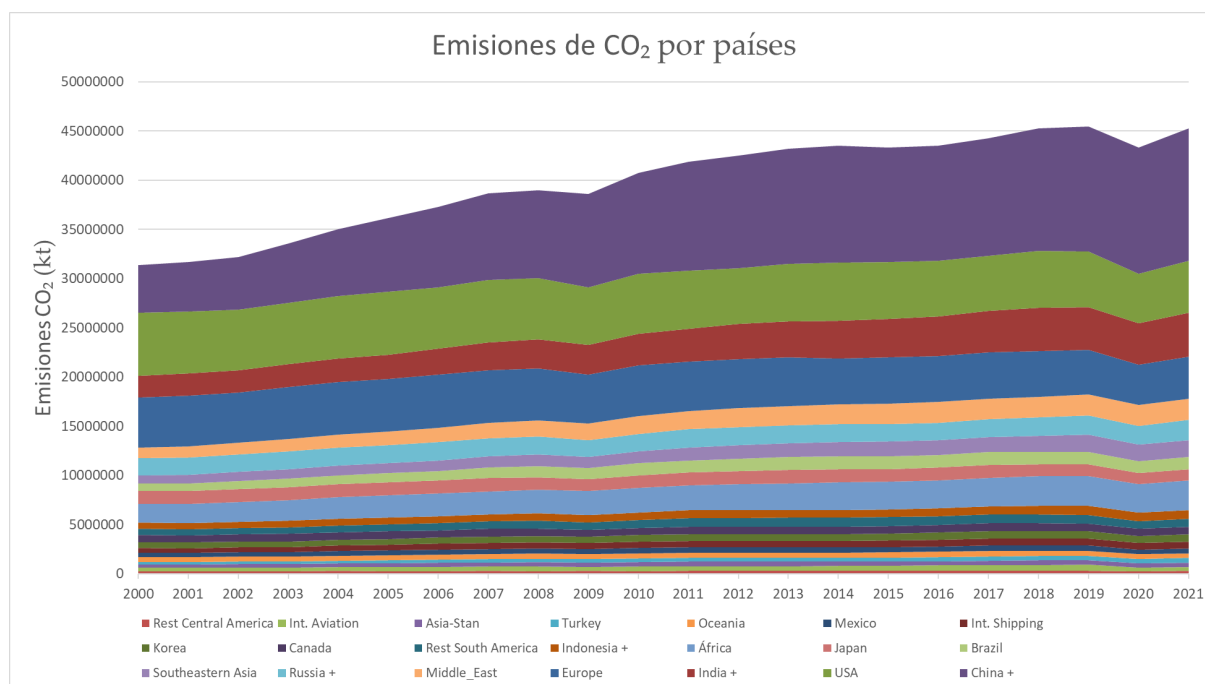


Figura 2.5 Emisiones de CO₂ por países. Fuente EDGAR-UE

El calentamiento global de 1,5°C y 2°C se superará durante el siglo XXI a menos que se produzcan en las próximas décadas profundas reducciones de las emisiones de CO₂ y de otros gases de efecto invernadero. (IPCC 2023).

A raíz de esta preocupación, se celebró en 1992 la Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), tras la cual se han realizado cumbres anuales denominadas Conferencias de las partes, COP por sus siglas en inglés, donde se reúnen los 197 países que ratificaron el acuerdo. La COP es la reunión de ,áximo nivel de los órganos de negociación del régimen internacional de cambio climático, y en ella se adoptan decisiones vinculantes para las partes.

Las más destacadas son la COP3 de 1997, en la que se firmó el Protocolo de Kioto de reducción de las emisiones, y la COP21 de 2015, en la que se firmó el Acuerdo de París, mediante el cual los gobiernos acordaron mantener el aumento de la temperatura media mundial por debajo de 2°C con respecto a los niveles preindustriales, y proseguir los esfuerzos para limitar ese aumento a 1,5°C. El Acuerdo de París entró en vigor el 4 de noviembre de 2016, cuando se cumplió la

condición de ratificación por al menos 55 países, los cuales representan como mínimo el 55 % de las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero. Es importante indicar que todos los países de la UE han ratificado el acuerdo.

En consonancia con este compromiso, los países de la UE han acordado aunar esfuerzos para convertirse en la primera economía climáticamente neutra de aquí a 2050. Tal como exige el acuerdo, la UE presentó su estrategia de reducción de emisiones a largo plazo y sus planes climáticos actualizados en 2020, comprometiéndose a reducir las emisiones de la UE como mínimo en un 55 % de aquí a 2030, con respecto a los niveles de 1990 (Consejo Europeo, 2023).

En concordancia con la nueva estrategia europea, el sector industrial, dado que es uno de los mayores consumidores de energía y recursos, se está sometiendo a una transformación de los procesos hacia una mayor eficiencia para conseguir reducir las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera. En la Estrategia Industrial para Europa (Comisión Europea, 2021) destaca el principal reto al que se enfrentarán las industrias de la UE, la neutralidad en carbono (Sanjuán, M. A., et al., 2020).

Dentro de estas industrias afectadas por la necesidad de reducir las emisiones se encuentra el sector cementero. El proceso de producción de cemento consume mucha energía y genera contaminantes atmosféricos como CO₂, CO, CH₄, óxido de azufre (SO_x), óxido de nitrógeno (NO_x) y partículas (PM) (Ishak, S. A., y Hashim, H., 2015), siendo responsable de entre el 5% y el 8% de las emisiones globales de CO₂ (Moretti, L. y Caro, S, 2017; Salas, D. A, et al., 2016).

En China, la industria del cemento está estrechamente relacionada con el desarrollo de la economía nacional. En los últimos 10 años, con un rápido impulso de desarrollo, ha llegado al primer puesto mundial en producción. Sin embargo, como sector industrial tradicional, la industria de fabricación de cemento tiene las características típicas de alto consumo de energía, elevadas emisiones y dependencia de los recursos, acarreando inevitablemente una serie de problemas de contaminación ambiental, lo que supone un lastre para la mejora de la eficiencia medioambiental de la industria china.

En términos de control de la contaminación atmosférica, la industria de fabricación de cemento se ha convertido en el tercer objeto de vigilancia más importante, junto con la energía térmica y el transporte (Tu, H. et al., 2022). Es urgente que el estado chino formule las medidas reguladoras pertinentes para guiar el desarrollo saludable y sostenible de la industria cementera. El refuerzo de la gobernanza

medioambiental por parte del gobierno chino ha mejorado en cierta medida la eficiencia medioambiental de la industria de fabricación de cemento, pero el nivel de eficiencia global no es alto y aún queda mucho por mejorar.

La industria cementera de la India, por su parte, desempeña un papel fundamental en el crecimiento de la economía, pero sus operaciones tienen graves consecuencias negativas para el medio ambiente. Es uno de los principales contribuyentes a las emisiones gaseosas, así como a la descarga de fuentes puntuales como dióxido de carbono, dióxido de nitrógeno, dióxido de azufre y emisiones de polvo, que tienen una influencia negativa en el medio ambiente. La industria fue catalogada como "Industria de Categoría Roja" por la Junta Central de Control de la Contaminación en 2014 (Kudtarkar, S., 2018). Las prácticas de gestión de residuos en la industria cementera india son deficientes, pero se están incorporando prácticas como el coprocesamiento, que reducen las emisiones de carbono y fomentan la eficiencia energética en el futuro. (Dasgupta, D., y Das, S., 2021; Barwal A. y Rubina C., 2016).

Según el Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks, la industria cementera es el primer proceso industrial emisor de CO₂ en territorio estadounidense, con una emisión de 41,9 millones de toneladas métricas de equivalente en 2022 (EPA, 2024).

Sin embargo, hace años que la industria del cemento trabaja activamente en la mejora de su comportamiento ambiental. Las emisiones directas de dióxido de carbono del cemento disminuyeron de 815 a 679 kg CO₂/t cemento entre 1990 y 2018 en España, mientras que la suma de las emisiones directas e indirectas fue de 729 kg CO₂/t cemento en 2018. consiguiendo reducir sus emisiones totales de CO₂ alrededor de un 27% respecto a las de 1990 (Oficemen, 2020).

En Europa, las emisiones directas disminuyeron de 783 a 667 kg CO₂/t cemento (15%) entre 1990 y 2018. Por otro lado, las emisiones globales de GEI en la Unión Europea disminuyeron un 23% y la economía creció un 61% en ese periodo de tiempo, mientras que las emisiones globales de GEI se redujeron un 2% de 2017 a 2018. Además, la Unión Europea legislará para reducir las emisiones globales de GEI en al menos un 40% en comparación con las emisiones de GEI de 1990 para 2030.

Además, la industria cementera europea se ha sumado al plan de la Unión Europea y a los objetivos europeos del Green Deal (Comisión Europea, 2024). El Green Deal o Pacto Verde Europeo es un paquete de iniciativas políticas cuyo objetivo es situar

a la UE en el camino hacia una transición ecológica, con el objetivo último de alcanzar la neutralidad climática de aquí a 2050. El objetivo es transformar la Unión Europea en una economía moderna, eficiente en el uso de los recursos y competitiva, garantizando que se hayan dejado de producir emisiones netas de gases de efecto invernadero en 2050.

En consecuencia, es necesario establecer un marco político adecuado para promover nuevos procedimientos y tecnologías que permitan a la industria cementera una gran reducción de las emisiones de dióxido de carbono (Sanjuán, M.A., 2016). Dicha reducción del 40% de las emisiones de CO₂ para 2030 y del 100% para 2050, será realizada por el sector cementero a lo largo de la cadena de valor del cemento y del hormigón.

2.1.7. Retos de la industria cementera

El principal reto al que se enfrenta la industria cementera moderna es alcanzar la neutralidad de carbono en toda la cadena de valor del cemento y el hormigón para 2050, además de implementar un plan de acción de economía circular (Spani, R. C., 2020), en el que se promueva la reducción del uso de recursos naturales y generación de residuos, así como el aumento de la circularidad.

La transición hacia la neutralidad de carbono exige esfuerzos de todas las partes interesadas. Este reto exigirá una adaptación innovadora, no solo en el sector del cemento, sino también en los del hormigón y la construcción. Se pretende reducir las emisiones de carbono en cada etapa del ciclo de vida del cemento Portland y del hormigón, utilizando las técnicas adecuadas, para actuar en coherencia con la política europea del Green Deal y alcanzar las emisiones cero en 2050 (Sanjuán, M. A., et al., 2020).

La industria española, como parte de la UE, también se encuentra actualmente en una situación de renovación. El Gobierno español está llevando a cabo este plan de transformación de acuerdo a dos proyectos. Por un lado, ha aprobado la Ley 7/2021, de 20 de mayo, de cambio climático y transición energética, con el objetivo primordial de asegurar el cumplimiento de los retos aceptados en el Acuerdo de París. Para ello, se busca facilitar la descarbonización de la economía española y su transición a un modelo circular, de modo que se garantice el uso racional y solidario de los recursos, así como promover la adaptación a los impactos del cambio climático y la implantación de un modelo de desarrollo sostenible que genere empleo decente y contribuya a la reducción de las desigualdades.

Por otro lado, se está trabajando en el Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC) 2021-2030, que persigue una reducción de un 23% de las emisiones de gases de efecto invernadero respecto a 1990. Este objetivo de reducción implica eliminar una de cada tres toneladas de gases de efecto invernadero que se emiten actualmente (Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, 2020).

Se puede observar, con los datos anteriores la necesidad incipiente que existe de encontrar e implementar nuevas medidas de control de contaminación en la industria de la construcción, ya que los mayores productores mundiales no cuentan con las medidas necesarias para garantizar, no solo la reducción de las emisiones de CO₂, sino también el resto de las emisiones que en ocasiones pueden provocar grandes consecuencias ambientales.

2.1.8. Estrategias de mitigación

El sector del cemento desempeñará un papel importante en la transición hacia una industria neutra en carbono. Como se ha podido comprobar, el aporte de la industria cementera a las emisiones de CO₂ globales es considerable, pero el margen de reducción de las emisiones es amplio. Es necesario evaluar la necesidad de aplicar medidas nuevas e innovadoras en la industria cementera para conseguir la neutralidad de carbono en 2050.

Para disminuir las emisiones de GEI en la industria del cemento, la sustitución de combustibles fósiles por fuentes de energía menos contaminantes es una vía prometedora. Pero como se ha comentado anteriormente solo alrededor del 40% de las emisiones totales de CO₂ de una fábrica de cemento se producen a través de la quema de combustibles fósiles. Por lo tanto, las mejoras en los procesos y la sustitución de combustibles fósiles por fuentes de energía renovables por sí solas presentan un potencial limitado para seguir reduciendo las emisiones de GEI en el futuro.

Por lo tanto, para conseguir una reducción significativa de las emisiones en las fases de producción del clinker y del cemento, la industria cementera necesitará disponer de nuevas materias primas (figura 2.6), tal y como se remarca en la Hoja de ruta de la industria cementera española para alcanzar la neutralidad climática en 2050 (Oficemen, 2020)

El uso de estos materiales, conocidos como materiales cementantes suplementarios, puede ahorrar una gran cantidad de combustible y emitir menos CO₂, ya que con su uso se reduce la proporción de clinker utilizado en el cemento o factor de clinker (FC). La producción de clinker consume 3,70 MJ/tonelada y emite 0,79 ton- CO₂/tonelada (Benhelal, E. et al., 2021). Según los datos registrados por Getting the Numbers Right (GNR), el factor de clinker se situó en el 83% en 1990 y se redujo al 76% en 2006. En Europa el FC fue del 77,3% en 2021, un 0,6% menos que en 2020, y se prevé que se reduzca hasta alcanzar el 71% en 2050 (GCCA, base de datos Getting the Numbers Right). Para lograr esta reducción será necesaria la incorporación de MCS.

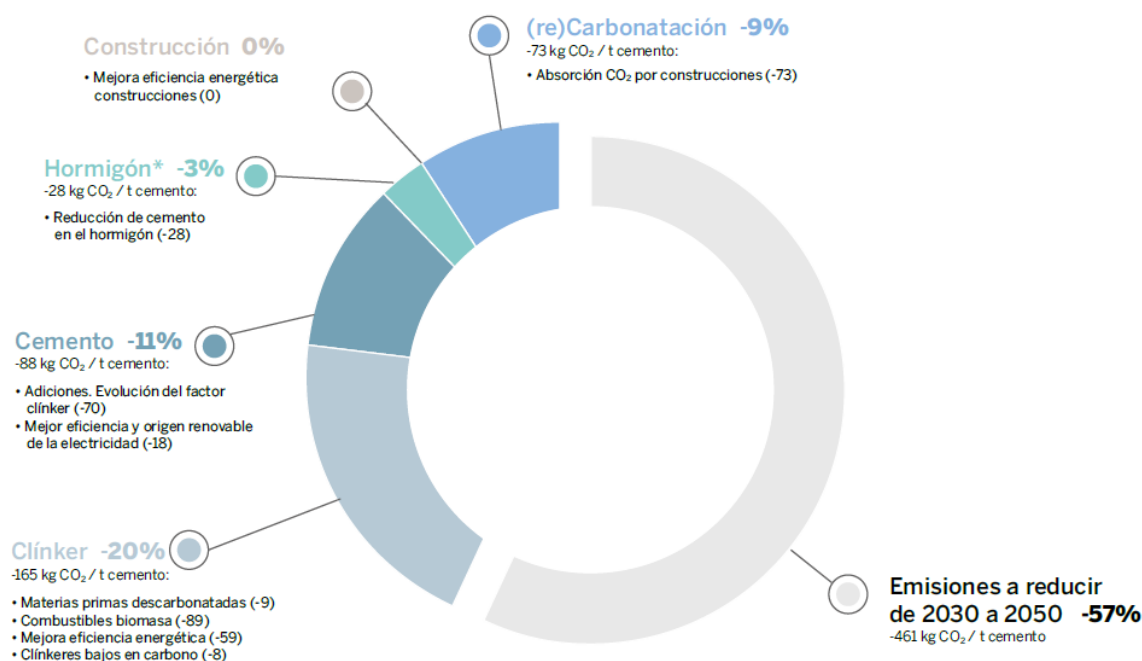


Figura 2.6 Objetivo a 2030. Alcanzar un nivel de reducción de emisiones de CO₂ de un 43% (Oficemen, 2020).

Actualmente, la mayoría de materiales que pueden ser usados como MCS son muy baratos y a veces gratuitos, por lo que se prevé que su precio aumente entre el 30% y el 70% respecto del actual para 2030 y 2050 respectivamente.

El principal reto de la sustitución del clínter en la industria cementera se debe a la escasez de materiales adecuados en zonas regionales e internacionales. A título de ejemplo, la producción de sustancias de alta demanda, como la escoria granulada de alto horno y las cenizas volantes, fue solo de 1000 millones de toneladas al año en 2007 y 2008, lo que es insuficiente en función de las demandas de todo el mundo y el alto consumo de uso en las plantas de cemento (Schneider et al., 2011).

La utilización de materiales alternativos también se ha considerado como una forma eficaz de reducir el CO₂. En estos casos, estos materiales son principalmente residuos y subproductos industriales, por lo que la economía de sustitución no es un problema importante (Sanjuán, M. A., et al., 2016). Sin embargo, la disponibilidad de materiales en el futuro y la falta de una legislación adecuada podrían ser los principales obstáculos. Además, los problemas técnicos relativos a las emisiones de otras formas de contaminación, así como la reducción de la calidad del cemento, pueden suponer un impedimento.

El uso de materiales puzolánicos naturales como MCS es una de las estrategias más prometedoras, debido a su disponibilidad geográfica y su bajo coste.

Por último, dentro del Plan de Acción para la Economía Circular de la Comisión Europea, se incluye la eliminación de carbono a través del almacenamiento a largo plazo en productos como la mineralización en materiales de construcción (CEMBUREAU, 2020). A lo largo de la vida de las estructuras de hormigón, se produce la carbonatación de la superficie por la interacción del dióxido de carbono de la atmósfera con el óxido de calcio libre del cemento. Esta carbonatación se acentúa durante la demolición de las estructuras, comportándose como un sumidero de CO₂. Es necesario, por tanto, calcular la carbonatación que se produce, con el fin de conocer la cantidad de CO₂ que se almacena en este proceso.

2.2. Materiales puzolánicos

2.2.1. Definición

Los materiales puzolánicos son materiales que, a priori, no poseen propiedades hidráulicas, pero finamente molidos y en presencia de agua son capaces de reaccionar, en condiciones normales de temperatura, con el hidróxido de calcio del cemento para formar compuestos estables con propiedades hidráulicas. (Fuentes, E. y Martínez, M. 2007)..

No se consideran como puzolanas aquellos otros materiales inertes que, en determinadas condiciones, pueden dar lugar a compuestos hidráulicos. Por ejemplo, no se considera material puzolánico al cuarzo, a pesar de que, finamente molido y mezclado con cal, forma silicatos cálcicos hidratados por tratamiento en autoclave.

La actividad puzolánica se refiere a la cantidad máxima de hidróxido de calcio con la que la puzolana puede combinar y la velocidad con la cual ocurre esta reacción.

Puzolana + Cal + Agua = Silicatos y aluminatos de calcio hidratados

La actividad puzolánica se ve influenciada por diferentes factores como la composición mineralógica de la muestra que determinará la naturaleza y proporción de las fases reactivas. También influye la superficie específica de las muestras, pues el aumento de la superficie específica facilita que se produzcan las reacciones, así como la relación cal/puzolana de la mezcla, y la temperatura de la reacción.

La principal reacción es propiciada por la disolución de la sílice amorfa que reacciona con el hidróxido de calcio para formar geles CSH secundarios. La alúmina también se disuelve en el medio con alto pH, y aunque una pequeña cantidad se incorporara al gel CSH, la mayoría reacciona para formar fases CAH y CASH.

2.2.2. Clasificación

Los materiales puzolánicos pueden clasificarse según su origen en dos grandes grupos, puzolanas naturales y artificiales. Las puzolanas naturales son aquellas que proceden de diferentes ambientes geológicos, mientras que las puzolanas artificiales son materiales de origen natural que han sufrido un tratamiento o bien subproductos industriales.

Puzolanas naturales

Los materiales puzolánicos naturales están constituidos principalmente por rocas eruptivas y en particular efusivas y volcánicas, y dentro de éstas, por extrusivas, como los depósitos piroclásticos, cuyos materiales están enriquecidos en fases vítreas, representados esencialmente por ignimbritas (Martín, D.A., et al., 2023), obsidianas, pumita, tobas y cenizas volcánicas (Martín, D.A., et al., 2023). Dentro de esta agrupación se encuentran variedades de rocas de composición ácida y textura porfídica, entre las que se distinguen riolitas y fonolitas. También se consideran productos secundarios de alteración las puzolanas, principalmente vidrios alterados hidrotermalmente y zeolitas procedentes de la alteración aloquímica de rocas volcánicas. Por último, se incluye una amplia gama de sedimentos clásticos como cherts y esquistos opalinos, diatomitas, pizarras y esquistos (Massazza, F., 1976).

Las puzolanas naturales de origen mineral son producto de la transformación del polvo y cenizas volcánicas que son aptos para sufrir acciones endógenas (zeolitización y cementación) o exógenas (argilización), de las cuales las primeras son favorables y las segundas desfavorables. El origen volcánico de las puzolanas naturales es determinante de su estructura. La estructura de las rocas, que se han originado por el enfriamiento de grandes masas de lava, depende de la velocidad con la que se ha producido el fenómeno. Algunos investigadores han demostrado que minerales como la fluorita en cuya composición está presente el calcio, presentan actividad puzolánica sin ser sometidas al proceso de calcinación (Martín, D.A., et al., 2021). También han demostrado su capacidad como puzolana ciertas arcillas no calcinadas, que son capaces de reaccionar y aportar resistencias mecánicas considerables (Costafreda, J.L. y Alfonso Martin, D., 2021)

También existen puzolanas naturales de origen orgánico, rocas sedimentarias abundantes en sílice hidratada y formadas en yacimientos o depósitos que en su origen fueron submarinos, por acumulación de esqueletos y caparazones silíceos de

animales (infusorios radiolarios) o plantas (algas diatomeas) (Costafreda, J.L., et al., 2023).

Se debe mencionar el papel de las arcillas caoliníticas como puzolanas, las cuales son capaces de sustituir al cemento portland en morteros, aportando valores de resistencias mecánicas significativamente altos (Astudillo, B., et al., 2023).

Todas las propiedades de las puzolanas naturales, y en particular aquellas que las hacen especialmente aptas para su aprovechamiento en la industria del cemento, dependen fundamentalmente de su composición y de su textura, las cuales a su vez están íntimamente relacionadas con su origen y formación.

En la figura 2.7 se muestra la clasificación de las principales puzolanas naturales.

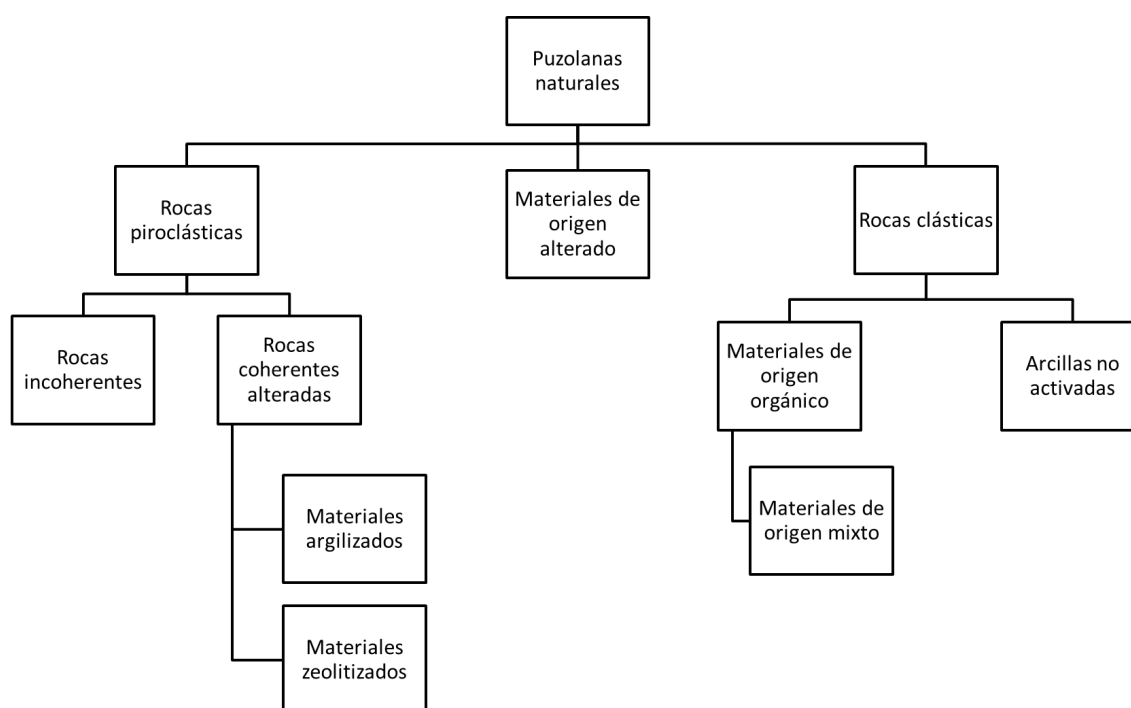


Figura 2.7 Clasificación de las puzolanas naturales. Elaboración propia a partir de Massazza F. Chemistry of pozzolanic additions and mixed cements, 1976.

Puzolanas artificiales

Se definen éstas como materiales que deben su condición a un tratamiento, por lo general térmico. Dentro de esta condición cabe distinguir dos grupos principales. Por un lado, el formado por materiales naturales silicatados de naturaleza arcillosa y esquistosa, que adquieren el carácter puzolánico por sometimiento a procesos térmicos, y por otro, el constituido por subproductos de determinadas operaciones industriales que, en virtud de su naturaleza y de las transformaciones sufridas en

las mismas, adquieren las propiedades puzolánicas. Las puzolanas artificiales más importantes son arcilla y lodos calcinados, humo de sílice (SF), cenizas volantes (CV) o de combustible pulverizado (PFA), escoria de altos hornos granulada y molida (GGBFS), ceniza de cáscara de arroz (RHA) y materiales activados térmicamente (Quanlin, N. y Naiqian, F. 2005, Ekolu et al 2006; Naghizadeh y Ekolu 2017).

En la figura 2.8 se muestra la clasificación de las principales puzolanas artificiales.

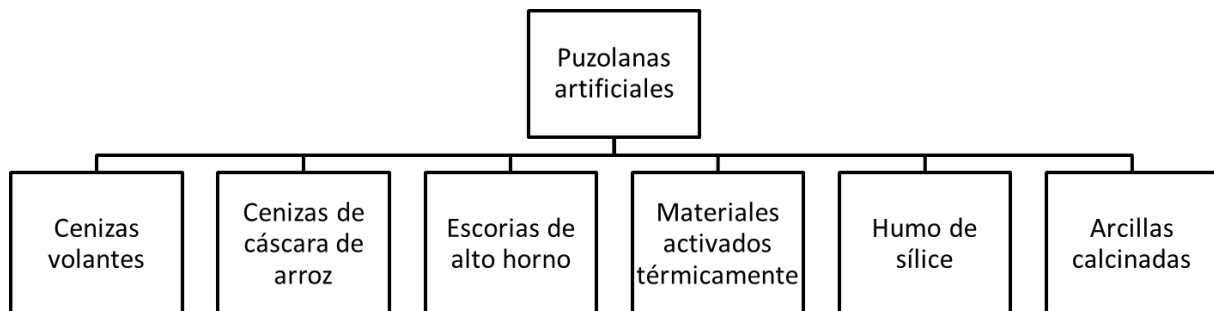


Figura 2.8 Clasificación de las puzolanas artificiales. Elaboración propia a partir de Massazza F. Chemistry of pozzolanic additions and mixed cements, 1976.

2.2.3. Causas de la actividad puzolánica

La actividad puzolánica se ha atribuido tanto a los componentes amorfos como a los cristalinos con altos contenidos en sílice, especialmente a la sílice activa que se encuentra formando compuestos (Yu, Q., et al., 1999).

La reactividad de las puzolanas tanto naturales como artificiales, depende además de su composición química y mineralógica, y de las fases amorfas o vítreas presentes, de su gran superficie reactiva, de la capacidad de intercambio iónico, de la presencia de compuestos alcalinos y alcalinotérreos, del grado de condensación de grupos como SiO_4 o AlO_4 , entre otros (de Luxán, M. P., & de Rojas, M. I. S., 1985).

La actividad puzolánica se basa en la presencia de sílice y alúmina que reaccionan con la cal. Ambas reacciones deben considerarse de forma conjunta, pues la presencia de alúmina favorece la acción puzolánica, al implicar su presencia un mayor contenido de álcalis, que se fija parcialmente en los nuevos productos resultantes de la reacción puzolánica (Sepulcre, A., 2005).

Las estructuras zeolíticas son atacados por la cal más rápidamente que las puzolanas totalmente vítreas y muy cristalinas, debido a que la ruptura de la estructura reticular y de los enlaces químicos es más fácil en las estructuras zeolíticas que en las vítreas, dando lugar a una participación de la sílice y de la alúmina (Calleja, J., 1977).

2.3. Zeolitas

2.3.1. Definición

Dentro del grupo de las puzolanas naturales se encuentran las zeolitas y materiales zeolitizados. Este grupo mineralógico fue definido en 1756 por el geólogo y mineralogista Axel F. Crondstedt, quien agrupó las propiedades y características comunes a todos los componentes de dicho grupo. Tras descubrir que la estilbita, de origen volcánico, desprendía vapor de agua al ser calentada y decidió nombrar al grupo de minerales como zeolitas, de las palabras griegas zeo (hervir) y lithos (piedra) (Costafreda, J.L., 2011).

Smith (1963) definió una zeolita como *“un aluminosilicato con una estructura de almacén que encierra cavidades ocupadas por grandes iones y moléculas de agua, ambos con una considerable libertad”*.

Se definen las zeolitas, por tanto, como aluminosilicatos cristalinos basados en una estructura tridimensional rígida formada por silicio y aluminio en coordinación tetraédrica a través de átomos de oxígeno compartidos. Esta estructura forma cavidades, canales y poros en los que se encuentran cationes metálicos y moléculas de agua. (Passaglia, E., y Sheppard, R. A., 2001). Tienen una composición similar a la de las arcillas, que también son aluminosilicatos porosos, pero se diferencian en su estructura pues las arcillas presentan una estructura laminar basada en planos de iones, oxígeno e hidroxilos, en la que los grupos tetraédricos comparten tres de sus cuatro oxígenos formando capas (Cortés, A. C., 2009).

La génesis de las zeolitas está asociada a la alteración principalmente del vidrio u otros materiales volcánicos en diversos entornos geológicos, en condiciones geoquímicas y de temperatura variables. Los modelos genéticos propuestos para los depósitos de zeolitas incluyen la meteorización, la diagénesis en sistemas hidrológicos abiertos o cerrados, los sistemas hidrotermales de baja temperatura, los entornos magmáticos primarios y los cráteres de impacto.

Las especies de zeolita más comunes, que pueden aparecer en depósitos explotables, son clinoptilolita-heulandita, mordenita, chabazita, analcima y phillipsite. Los yacimientos de zeolita explotables están muy extendidos en muchos países de todo el mundo (Marantos, I., et al., 2012).

Su gran disponibilidad geográfica y su bajo coste las convierten en uno de los materiales puzolánicos más interesantes.

2.3.2. Clasificación

Las zeolitas constituyen el grupo mineral más variado y extenso de los que forman la corteza terrestre (Bosch, P. y Schifter, I. 1997). Se han encontrados más de 256 estructuras de zeolitas de las cuáles 67 estructuras son naturales según la Commission on Natural Zeolites de la International Zeolite Asociation (IZA).

En 1968 Meier, W.M propuso una clasificación estructural de las zeolitas basada en la existencia de 8 unidades de construcción secundarias, separando las zeolitas en los siguientes grupos:

- Filipsitas
- Mordenita
- Faujasitas
- Analcimas
- Chabacitas
- Heulanditas
- Natrolitas
- Laumontitas

En la sexta edición del Atlas of Zeolite framework types (Baerlocher, C et al., 2007) publicada por la IZA y dedicada a Walter M. Meier, coautor del Atlas y cofundador de la IZA Structure Commission, se recogen todas las estructuras zeolíticas encontradas, las cuales se denominan a partir de un código de tres letras.

Para describir las estructuras de las zeolitas se recurre a las unidades de construcción secundarias (Figura 2.9), que son las agrupaciones de tetraedros TO₄ (unidades de construcción primarias) más pequeñas con las que se pueden construir todas y cada una de las diferentes estructuras. Estas unidades de construcción secundarias (SBU) pueden contener hasta 16 átomos T.

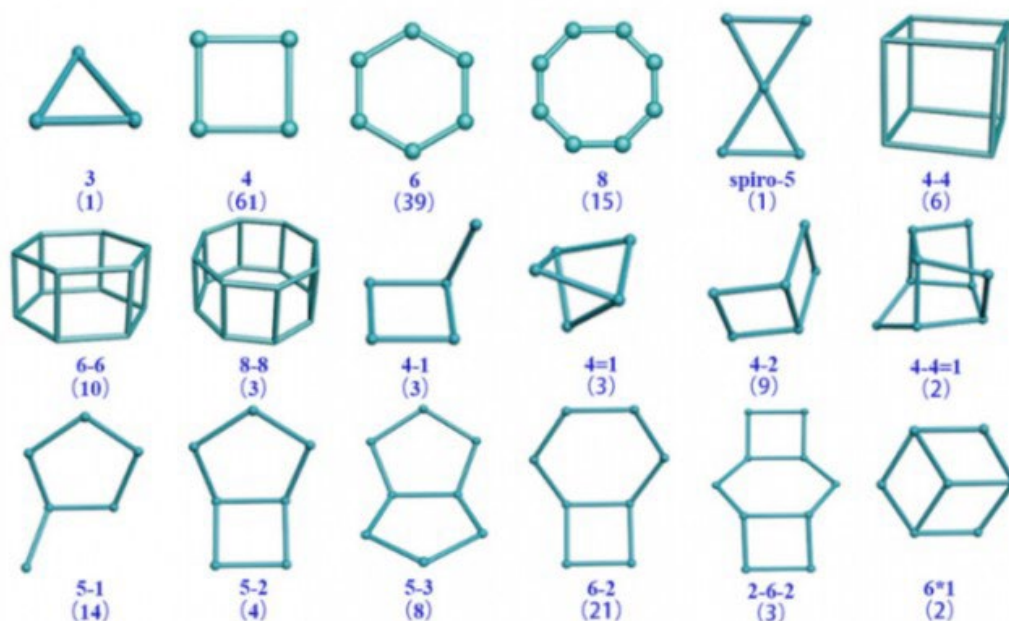


Figura 2.9 Unidades de construcción secundarias y sus símbolos en la estructura de la zeolita (Ren, X., et al., 2020, adaptado de Smith, 1988).

Por combinación de estas unidades se forman redes tridimensionales, (unidades estructurales terciarias) entre las que se encuentran las cavidades, canales y cadenas, que forman la estructura de la zeolita (Figura 2.10).

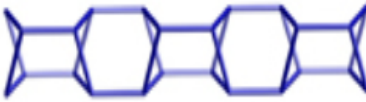
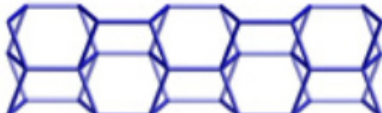
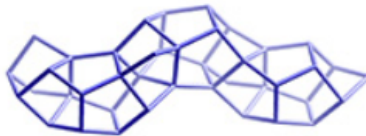
<i>double zigzag chain</i>	<i>dzc</i>	
<i>double crankshaft chain</i>	<i>dcc</i>	
<i>double sawtooth chain</i>	<i>dsc</i>	
<i>narsarsukite chain</i>	<i>nsc</i>	
<i>double narsarsukite chain</i>	<i>dnc</i>	
<i>pentasil chain</i>	<i>pen</i>	

Figura 2.10 Ejemplos de uniones que forman cadenas en la estructura zeolítica. Figura tomada de International Zeolite Association

Según el número de tetraedros que conforman los poros se pueden clasificar las zeolitas en:

- Zeolitas de poro pequeño: Canales delimitados por anillos de 8 tetraedros.
- Zeolitas de poro medio: Canales delimitados por anillos de 10 tetraedros.
- Zeolitas de poro grande: Canales delimitados por anillos de 12 tetraedros.
- Zeolitas de poro ultragrande: Canales delimitados por anillos de más de 12 tetraedros.

2.3.3. Propiedades y aplicaciones

Las zeolitas han sido estudiadas desde hace mucho tiempo por sus extensas aplicaciones industriales en diferentes disciplinas científicas, como la química, la ingeniería de materiales o las ciencias medioambientales y farmacéuticas (Martucci, A., et al., 2012, Khaleque, A., et al., 2020, Zhang, Q., Yu, J., & Corma, A., 2020).

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados cristalinos microporosos, con una estructura tridimensional compuesta de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al$) con átomos de O que conectan los tetraedros vecinos formando canales interconectados que contienen moléculas de agua móviles y cationes alcalinos (sodio, potasio, litio y cesio) y/o alcalinotérreos (calcio, estroncio, bario y magnesio) (Tschernich, 1992). La sustitución del silicio por aluminio en el armazón de la zeolita deja una carga negativa en el armazón que tiene que ser neutralizada por algunos cationes alcalinos y/o alcalinotérreos (Costafreda J.L., 2011a).

Entre las características generales de las zeolitas están las siguientes:

- Diámetro de poro: 2 a 12 ángstroms.
- Diámetro de cavidades: 6 a 12 ángstroms.
- Superficie interna: Varios cientos de m^2/g .
- Capacidad de intercambio catiónico: 0 a 650 meq/100g.
- Capacidad de adsorción: $<0,35 \text{ cm}^3/g$.
- Estabilidad térmica: Desde 200° hasta más de $1000^\circ C$.

Relación Si/Al

La sustitución de átomos de Si(IV) por átomos de Al(III) en el armazón estructural, es lo que provoca un desequilibrio eléctrico y la consiguiente presencia de cationes metálicos en la zeolita. Por lo que la relación de Si/Al es determinante a la hora de conferir contenido catiónico a la zeolita.

Las zeolitas sintéticas que se han desarrollado en los últimos tiempos tienen relaciones Si/Al que sobrepasan en mucho las relaciones Si/Al de las zeolitas naturales. De las zeolitas naturales, la más silíceas es la mordenita, cuya relación Si/Al puede estar entorno a 5,5.

Cationes intercambiables

La estructura de silicio, aluminio y oxígeno de la zeolita es rígida, pero los cationes metálicos no estructurales no son parte integrante de este armazón, sino que se

encuentran fuera de él. Estos cationes son bastante móviles y fáciles de reemplazar por otros cationes, por lo que se les llama cationes intercambiables. Esta propiedad de los cationes es importante, ya que, al modificar el tamaño, carga o cantidad de éstos, se modifican también la sección transversal y la dirección de los canales y cavidades de la zeolita, y esto supone que modifica la capacidad de la zeolita de absorber determinadas moléculas. Además, un cambio en la ocupación de estos cationes modifica enormemente las propiedades catalíticas propias de cada zeolita.

Poros, canales y cavidades

Los poros, canales o cavidades, hacen referencia a la propiedad más determinante de una zeolita en cuanto a su destino para diferentes aplicaciones. La estructura zeolítica tiene una red de cavidades de tamaño molecular, formando un sistema de canales a lo largo de toda la estructura. Estas redes son las que posibilitan la adsorción de moléculas huéspedes por parte de las zeolitas. El factor que determina si una molécula puede o no ser adsorbida/absorbida por una zeolita es el tamaño o apertura de poro hacia el interior. Todas las zeolitas son microporosas, con un tamaño de poro del orden de ángstroms (Å) (Cortés, A. C., 2009).

Las zeolitas son utilizadas en diversas aplicaciones debido a sus características fisicoquímicas singulares, como las propiedades de intercambio iónico, adsorción-desorción y la catálisis. En los últimos años se han logrado avances significativos en las aplicaciones de estos adsorbentes inorgánicos en diferentes industrias, como la agricultura, la acuicultura, el tratamiento de aguas y aguas residuales, la purificación del aire y la petroquímica. Los poros y canales intercristalinos de las zeolitas discriminan entre moléculas de distinto tamaño, lo que se conoce como características de tamiz molecular (Cortés, A. C., 2009).

Las zeolitas naturales y sintéticas se encuentran entre los intercambiadores de cationes inorgánicos más importantes. Los cationes alcalinos y alcalinotérreos del interior de los poros y canales de la estructura de aluminosilicato con carga negativa pueden ser sustituidos por otros cationes con diferente selectividad en función del tamaño y la densidad de carga del catión entrante. Esta característica única convierte a las zeolitas en una trampa muy eficaz para la eliminación selectiva de diferentes especies catiónicas del medio acuoso (Ghasemi et al., 2018). La eficacia de la zeolita en la eliminación de contaminantes puede alcanzar el 96% en el caso de los metales pesados, el 90% en el de los compuestos fosfóricos, el 96% en el de los tintes, el 80% en el de los compuestos nitrogenados y el 89% en el de los orgánicos (Magalhães et al., 2022).

La síntesis y las propiedades de adsorción de las zeolitas fue iniciada por Richard M. Barrer (1948). Tras su trabajo pionero, los investigadores de Union Carbide desarrollaron procedimientos para la preparación de las primeras zeolitas sintéticas que encontrarían aplicaciones industriales en el refinado del petróleo.

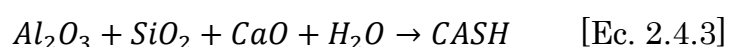
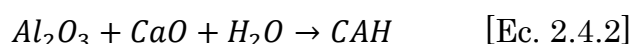
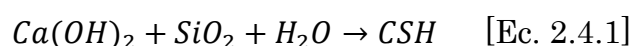
Desde entonces, se han comercializado unas 20 estructuras zeolíticas diferentes para su utilización en procesos industriales. Tradicionalmente, las principales aplicaciones de las zeolitas sintéticas son los detergentes, los adsorbentes/desecantes y la catálisis. Se calcula que el mercado mundial actual de zeolitas sintéticas ronda los 2000 millones de dólares anuales.

Las zeolitas son de suma importancia para la industria química, por ser un material nanoporoso que ofrece elevadas áreas superficiales, gran actividad y proporcionan selectividad de forma/tamaño. Por ello, son muy valoradas como catalizadores heterogéneos con carácter selectivo de forma/tamaño en diversas reacciones. Las zeolitas también pueden desempeñar un papel activo en la búsqueda del cambio de materias primas como catalizadores que proporcionan la selectividad necesaria hacia las sustancias químicas base (Yilmaz y Müller, 2009).

Pero son sus propiedades puzolánicas las que convierten a las zeolitas en un material con un gran potencial dentro de la industria cementera. Gracias a la reactividad de las zeolitas con el hidróxido de calcio del cemento, se logra un aporte de resistencias a edades tardías, y una mejora en las propiedades de los cementos como la resistencia a los sulfatos y al agua de mar (Costafreda, J.L., et al., 2011b).

2.4. Cementos con adiciones puzolánicas

Una vez mezcladas con cemento Portland ordinario (OPC), las puzolanas reaccionan con el hidróxido de calcio (CH) formado durante la hidratación del cemento para generar fases secundarias de silicato cálcico hidratado (CSH), aluminatos de calcio hidratados (CAH) y silicoaluminatos cálcicos hidratados (CASH) (Neville 1981; Ding y Li 2002; Sepulcre, A., 2005), según las reacciones simplificadas:



El hidróxido de calcio es el componente más débil de la fase cemento y no aporta resistencia al sistema. Al combinarse con la sílice de los materiales puzolánicos que consiguen geles CSH secundarios, con una relación Ca/Si menor, mejoran la durabilidad y las propiedades resistentes del cemento a largo plazo (Mardani-Aghabaglou et al., 2014).

Además, está bien establecido que, con el uso de puzolanas se reducen significativamente los niveles de permeabilidad y se mitigan diversos procesos de deterioro (Valipour et al., 2013).

Una de las ventajas más significativas que se obtiene con la adición de materiales puzolánicos en cementos es la mejora de la resistencia a los ácidos y a los sulfatos, que puede relacionarse con un mayor contenido de aluminatos cálcicos hidratados (Mather, K., 1980; Janotka, I., y Krajči, L., 2008; Dhole, R., et al., 2011; Zhang, D., et al., 2020).

La densidad de empaquetamiento (la proporción del espacio relleno del sistema) se ve influenciado por el tamaño de partícula del material puzolánico, ya que depende de la relación entre el diámetro de las partículas del material puzolánico y el de las partículas de cemento, y los materiales puzolánicos poseen un menor tamaño de partícula (Zhang, C., et al., 1996). Se produce, por tanto, una redistribución de los poros capilares que provoca un valor menor en la porosidad.

La densidad específica del material puzolánico es menor que la del cemento, por lo que el producto resultante de la mezcla de estos será más ligero (Torres, M. L., & García-Ruiz, P. A., 2009).

También favorece la formación de monosulfoaluminatos de calcio hidratados, una fase metaestable de la etringita, mediante la reacción de los silicatos de calcio hidratados con la etringita formada durante el proceso de hidratación.

Los beneficios medioambientales y económicos de la mezcla de puzolanas con cemento han sido ampliamente investigados (Rodríguez, O., et al., 2013; Sabador Azorín, E., 2013; Yagüe, S., et al., 2020; Frías Rojas, M., et al., 2021; Ganon, F., Bobet, et al., 2022; Langollo, Y. T., et al., 2024). Sin embargo, no existe en estas investigaciones un consenso en cuanto a la reducción de emisiones que se consigue con la adición de puzolanas en el cemento.

En las últimas décadas, la mezcla de puzolanas con cemento Portland ha suscitado gran interés dentro de la investigación. Debido a la gran variedad de materiales puzolánicos que existen, es importante estudiar las propiedades de los morteros y hormigones que contienen adiciones de puzolanas, ya que cada variedad aportará diferentes mejoras o causará distintos efectos en las propiedades de los materiales finales.

2.4.1. Morteros con adiciones puzolánicas

La adición de puzolana puede producir una reducción de la resistencia a la edad temprana y también del calor de hidratación (Addis 1998).

Influencia del material puzolánico en la demanda de agua del sistema

En la pasta fresca, el agua puede dividirse en dos partes. Una es el agua de relleno, que llena los huecos entre las partículas y no contribuye a la fluidez de la pasta. La otra es el agua de la capa superficial, que forma una película en la superficie de las partículas. La fluidez de la pasta depende del grosor de la película de agua. La cantidad de agua de relleno está relacionada con la densidad de empaquetamiento del sistema (Mehdipour, I., & Khayat, K. H., 2019).

La adición de material puzolánico afecta a la densidad de empaquetamiento del sistema, por lo que puede alterar la cantidad de agua de relleno. La cantidad de agua en la capa superficial está relacionada con la superficie específica del sistema.

El material puzolánico, con una superficie específica mayor que la del cemento, aumenta la cantidad de agua en la capa superficial. Si la superficie específica del material puzolánico no es muy grande, su adición disminuye la cantidad de agua de relleno, pero aumenta la cantidad de agua en la capa superficial. En general, la cantidad total de agua no cambia. Si la superficie específica del material puzolánico es muy grande, por ejemplo, humo de sílice, aunque el agua de llenado se puede reducir, la cantidad total de agua se incrementa debido a la importante demanda de agua en la capa superficial, que aumenta en gran medida.

Se sabe que el superplastificante puede disminuir la demanda de agua, pero esta disminución se produce en el agua de la capa superficial, no en el agua de relleno. Por lo tanto, el efecto del superplastificante es limitado. En otras palabras, existe una proporción máxima de disminución de agua.

Para el cemento puro, la proporción máxima es baja porque el agua en la capa superficial es menor. Para el cemento que contiene puzolana, la relación máxima y mínima entre el agua y el cemento está relacionada con la superficie específica y el contenido de puzolana.

Las zeolitas naturales tienen una elevada demanda de agua, por lo que puede ser necesario aumentar el ratio agua/cemento para lograr una adecuada trabajabilidad (Colella et al., 2001; Marantos et al., 2020). La mayor demanda de agua de las mezclas está relacionada con la presencia de numerosos poros pequeños en la estructura vesicular de la puzolana. Las mezclas que contienen más del 10% de

zeolita natural pueden requerir el uso de un plastificante para que la mezcla alcance una trabajabilidad similar a la de referencia (Marantos et al., 2020).

Influencia del material puzolánico en las resistencias mecánicas de los morteros

Como se ha indicado anteriormente, la adición de material puzolánico influye en la demanda de agua y, por tanto, en la resistencia. Para la misma fluidez, la adición de puzolana aumenta en gran medida la demanda de agua y, por lo tanto, reduce la resistencia, especialmente a los 7 días.

Con el superplastificante, la función de relleno de los materiales puzolánicos será completa y aumentará la resistencia.

Con la misma relación a/c (agua/cemento), la adición de un 10% de humo de sílice aumenta la resistencia a la flexión y la resistencia a la compresión a los 3 días, 7 días y 28 días, respectivamente. El efecto del papel de relleno del material puzolánico es evidente y significativo.

En la bibliografía se pueden encontrar resultados contradictorios sobre el efecto de la zeolita natural sobre el desarrollo de la resistencia temprana. Sicakova et al., (2017) reporta un aumento en la resistencia a la compresión del hormigón tras la sustitución del OPC por un 15% de zeolita natural (ZN). Por el contrario, Yilmaz et al., (2007) encontraron que mezclas de hormigón que contenían 5, 10, 20 y 40% de ZN mostraron menores valores de resistencia a la edad temprana en relación con la mezcla de referencia. Posteriormente, sin embargo, la resistencia a la compresión a los 28 días de las mezclas de 10, 20 y 40 ZN/OPC aumentó en un 15,9, 22,3 y 4,1% respectivamente (Yilmaz et al., 2007).

Un estudio realizado por Najimi et al., (2012) mostró que la incorporación de zeolita en OPC mejoró significativamente las propiedades de durabilidad de los morteros. Se mezclaron proporciones variables de 0, 10, 20 y 30% de ZN con CEM I 52,5N OPC y se compararon con los del mortero con un 30% de cenizas volantes (FA). La mezcla de zeolita con OPC dio lugar a una reducción de la trabajabilidad de las mezclas. En consonancia con los efectos típicos de puzolanas comunes, la zeolita dio menor resistencia de edad temprana pero un mayor desarrollo de la resistencia a compresión tardía similar al del mortero de referencia. La puzolana ZN redujo significativamente la contracción por secado de las probetas. Los morteros que contenían entre un 20 y un 30% de ZN mostraron una reducción significativa de la expansión debida a la reacción álcali-sílice (ASR) y fueron más eficaces en el control de la ASR que el mortero con un 30% de FA. Los morteros que contenían del 20 al

30% de ZN fueron más eficaces en el control del ataque que la mezcla con un 30% de AF.

Temperatura de reacción de hidratación del cemento con puzolanas

Durante la hidratación de las fases anhidras del cemento se producen reacciones exotérmicas que provocan un incremento de temperatura en la pasta de cemento. Como las reacciones de hidratación se producen más intensamente durante las primeras horas o días de curado, casi el 50% del calor total se libera en los primeros 3 días y alrededor del 80% en los primeros 7 días (Soria, F., 1980), estabilizándose con el tiempo. Sin embargo, en las primeras horas se observan variaciones significativas de temperatura, lo que puede causar retracciones y, en consecuencia, agrietamientos en estructuras que utilizan grandes volúmenes de hormigón o mezclas con alto contenido de cemento (Springenschmid, R., 1991).

La cantidad de calor liberado durante la hidratación del cemento está determinada por la proporción de sus diversos componentes. El aluminato tricálcico y la cal libre son los que más calor generan, con 207 cal/g y 279 cal/g respectivamente, mientras que el silicato bicálcico genera menos calor, con 62 cal/g (Soria, F., 1980). Por esta razón, al incorporar puzolanas para fabricar cementos con bajo calor de hidratación, es fundamental seleccionar adecuadamente los materiales adicionales (Massazza, F., 1980; Roy, D.M., 1989; Sánchez de Rojas, M. I., et al., 1993).

2.4.2. Hormigones con adiciones puzolánicas

Son muchas las investigaciones sobre el efecto de la zeolita como puzolana en la mejora de la durabilidad y las propiedades mecánicas del hormigón. Los resultados de estos estudios muestran que el uso de zeolita como material cementante suplementario mejora las propiedades mecánicas del hormigón.

Por lo general, los hormigones que contienen cementos con sustituciones de zeolita obtienen valores de resistencia a la compresión y a la flexión temprana, a 7 e incluso 28 días, inferiores a los hormigones de referencia. Sin embargo, mezclas con zeolita natural se comportan mejor que las mezclas de referencia a edades tardías, 90 días en adelante, debido al hecho de que se produce CSH secundario adicional por la continuación de la reacción puzolánica (Ahmadi, B. y Shekarchi, M., 2010; Mumpton, F.A., 2018; Ramezani pour, A.A. et al., 2013)

La sustitución de zeolita puede reducir la exudación y la segregación de las mezclas debido a la mayor superficie y a la alta capacidad de adsorción de la zeolita en comparación con el cemento Portland (Ranjbar, M. M., et al. 2013; Sabet, F. A., et al., 2013).

El uso de zeolitas en hormigones también tiene un efecto en la abrasión del hormigón. Se ha podido observar que la resistencia a la abrasión a los 90 días de hormigones con ciertas sustituciones de zeolitas fue superior en comparación con las mezclas de referencia, mientras que no se observaron mejoras significativas para otras mezclas (Zolghadri, A., et al., 2022).

También se ha demostrado que la adición de zeolitas aumenta la resistencia química en ambientes ácidos, mejora la resistividad eléctrica, reduce la permeabilidad, disminuye la difusión de cloruros en ambientes marinos y previene la reacción álcali-sílice (Najimi, M., et al., 2012; Samimi, K., et al., 2018; Ahmadi, B., y Shekarchi, M., 2010; Dousti, A., et al., 2013; Karakurt, C., y Topçu, İ. B., 2011).

Aunque la sustitución tiene efectos positivos, también produce efectos negativos como el aumento de la dilución y el mayor volumen de pasta. Al igual que en el caso de los morteros, con el uso de materiales puzolánicos en los hormigones se produce una mayor demanda de agua o, en su caso, de aditivo reductor de agua, lo que puede conducir a una disminución en las resistencias.

El nivel óptimo de sustitución de zeolita se encuentra entre el 10% en términos de resistencia a la compresión, resistencia a la flexión, resistencia a la abrasión y resistencia al impacto (Zolghadri, A., et al., 2022).

En otras palabras, un mayor nivel de sustitución de zeolita no aportó beneficios adicionales porque se produce un efecto de dilución cuando el contenido de cemento Portland disminuye debido a la sustitución parcial del cemento por ZN. Esta reducción del contenido de cemento Portland conduce a productos de hidratación más bajos y, por lo tanto, afecta negativamente a las propiedades mecánicas.

3. Materiales

Para realizar la investigación se han estudiado materiales con propiedades puzolánicas de diferentes enclaves y composiciones. En la figura 3.1, se muestran las ubicaciones de los yacimientos que han sido estudiados y que serán descritos en los siguientes apartados.



- A** Arco insular volcánico de la república de Cuba
- B** Vulcanismo del neógeno en Cabo de Gata, Almería
- C** Vulcanismo reciente de la isla de La Palma
- D** Provincia Basin and Range del Suroeste de Estados Unidos

Figura 3.1 Ubicación de los yacimientos estudiados

3.1. Puzolanas naturales procedentes del arco insular volcánico de la república de Cuba

Historia geológica

Cuba se encuentra en el extremo noroccidental del Mar Caribe, marcando la entrada al Golfo de México. Geológicamente, el archipiélago cubano tiene un origen volcánico y volcanosedimentario, pero ha evolucionado hacia un cinturón plegado y acrecionado en el margen sur de la Placa Norteamericana (Iturralde-Vinent, M., 2016).

La geología de Cuba refleja una historia compleja, estrechamente ligada a la evolución del Caribe occidental. Se pueden distinguir dos niveles estructurales principales: el substrato plegado y el neoautóctono. El substrato plegado está compuesto por diferentes tipos de terrenos, fragmentos de las placas de Norteamérica, del Caribe y posiblemente del Pacífico, que abarcan desde el Neoproterozoico hasta el Eoceno Superior. El neoautóctono incluye rocas y estructuras formadas a partir del Eoceno Superior, principalmente en el lugar que ocupa actualmente Cuba, como parte del margen pasivo meridional de la Placa Norteamericana. Estudiar el substrato plegado proporciona información sobre la formación y evolución del Caribe, mientras que analizar el neoautóctono ayuda a comprender la historia de evolución y consolidación del actual archipiélago cubano (Iturralde-Vinent, M., 2016).

Cuba es un territorio rico en recursos geológicos que ha dado lugar a la formación de numerosos yacimientos de puzolanas zeolíticas formadas a partir de procesos volcánicos, sedimentarios y tectónicos a lo largo de millones de años.

La formación de las zeolitas en Cuba está estrechamente ligada a la actividad volcánica que ha caracterizado la historia geológica del archipiélago. Durante el Cretácico y el Paleoceno-Eoceno, Cuba experimentó una intensa actividad volcánica, dando lugar a la formación de numerosos volcanes y depósitos de cenizas volcánicas. Estos depósitos, compuestos principalmente por materiales vítreos y lavas basálticas, proporcionaron las condiciones ideales para la posterior formación de zeolitas.

Con el tiempo, estos depósitos volcánicos fueron enterrados y sometidos a procesos de diagénesis y metamorfismo, que contribuyeron a la alteración y recristalización de los materiales originales. La interacción con aguas subterráneas ricas en

minerales disueltos fue crucial para la formación de las zeolitas, ya que proporcionaron los elementos necesarios para su crecimiento y cristalización.

Las zeolitas se encuentran principalmente en asociación con tobas vitrocrystaloclasticas y tufitas de origen volcánico. Estos depósitos son ricos en vidrio volcánico y minerales arcillosos, que actúan como precursoras de las zeolitas. La clinoptilolita y la mordenita son las zeolitas más comunes en los yacimientos cubanos, aunque también se han identificado otras especies, como la heulandita y la analcima.

Estos yacimientos se distribuyen en tres regiones principales: occidental, central y oriental, cada una con características geológicas distintivas y una variedad de recursos puzolánicos (Costafreda Mustelier, J L , et al., 2018).

En la región occidental, las puzolanas están estrechamente relacionadas con las secuencias volcanosedimentarias de la cuenca de retroarco, que se extienden desde Bahía Honda hasta Matanzas. Los yacimientos en la Provincia de Pinar del Río, en particular en las regiones de Bahía Honda y El Mariel, están insertos en la Formación Orozco del Cretácico Superior y son reconocidos por su contenido de puzolanas de alta calidad (Orozco, 1996).

En la Provincia de La Habana, se han identificado yacimientos en Campo Florido y Canasí, asociados a las formaciones Chirino, La Trampa y Orozco, donde también se encuentran puzolanas con potencial industrial significativo (Iturralde-Vinent, 1996).

La región central de Cuba alberga yacimientos notables cerca de Santa Clara, como los yacimientos Piojillo y Tasajeras, vinculados a la Formación Hilario del Cretácico Superior. Estos yacimientos son reconocidos por su categoría industrial y su importancia en la producción de puzolanas utilizadas en la construcción y la industria cementera (Iturralde-Vinent, 1996).

En la región oriental, los primeros hallazgos de puzolanas zeolíticas se dieron en la provincia de Camagüey, con presencia de heulandita y analcima. Destaca el yacimiento San José del Chorrillo, que forma parte de la Formación Contramaestre del Cretácico Superior y contiene clinoptilolita y mordenita (Iturralde-Vinent, 1996).

En la provincia de Holguín, se identifican yacimientos en San Andrés, Tacajó, Santa Lucía y Cabo Lucrecia, asociados principalmente a la Formación Loma

Blanca y a las formaciones Haticos y Vigía del Paleoceno Inferior-Medio (Pentelényi y Garcés, 1988).

Uno de los yacimientos más destacados en la región oriental es el yacimiento Caimanes, ubicado en el extremo nororiental de Cuba, cerca de los municipios Moa y Sagua de Tánamo. Aquí, se encuentran puzolanas con una fase minoritaria de mordenita, acompañadas de cuarzo, montmorillonita y vidrio volcánico (Orozco, 1996; Frazao-Ndumba, 2007).

En general, los yacimientos de puzolanas en Cuba representan una importante fuente de materiales para la industria de la construcción, siendo utilizados en la fabricación de cementos, morteros y hormigones. La diversidad geológica y la distribución estratégica de estos yacimientos hacen de Cuba un enclave significativo en la exploración y explotación de recursos puzolánicos en el Caribe.

Descripción de los materiales utilizados

En el reconocimiento geológico de la región se tomaron un total de 13 muestras naturales de 5 puntos diferentes. Adicionalmente se recogieron tres muestras de puzolanas artificiales (escoria siderúrgica) procedentes de rechazos de la planta Empresa Siderúrgica ACINOX (Aceros inoxidables) de las Tunas.

En la figura 3.2 se puede observar la ubicación de cada uno de los yacimientos.



Figura 3.2 Ubicación de los puntos de muestreo de las puzolanas naturales de origen cubano.

Punto 1. Yacimiento de Guaramanao, Holguín.

El yacimiento está expuesto en superficie mediante una pequeña corta de operaciones mineras artesanales. La litología consiste en una toba vítrea de color gris a verde pálido, con tonos amarillentos y granulometría algo gruesa, dispuesta en estratos tableados bien definidos. Se observan pequeñas vesículas rellenas de zeolita. Existe una componente carbonatada ya que reacciona con el ácido clorhídrico. Se tomaron dos muestras de tobas vítreas (GM1 y GM2) que se pueden observar en la figura 3.3.



Figura 3.3 Ubicación del Yacimiento “Guaramanao” y puntos de muestreo (Google Earth).

Punto 2. Yacimiento Cerro Las Cuevas, Holguín.

Estructura volcánica de aproximadamente 2 kilómetros de diámetro y 180 metros de cota máxima. Se observa material tobáceo de composición riolítica y grano fino. Se tomaron 2 muestras de tobas riolíticas (CVM-1 y CVM-2-3), como se observa en la figura 3.4.

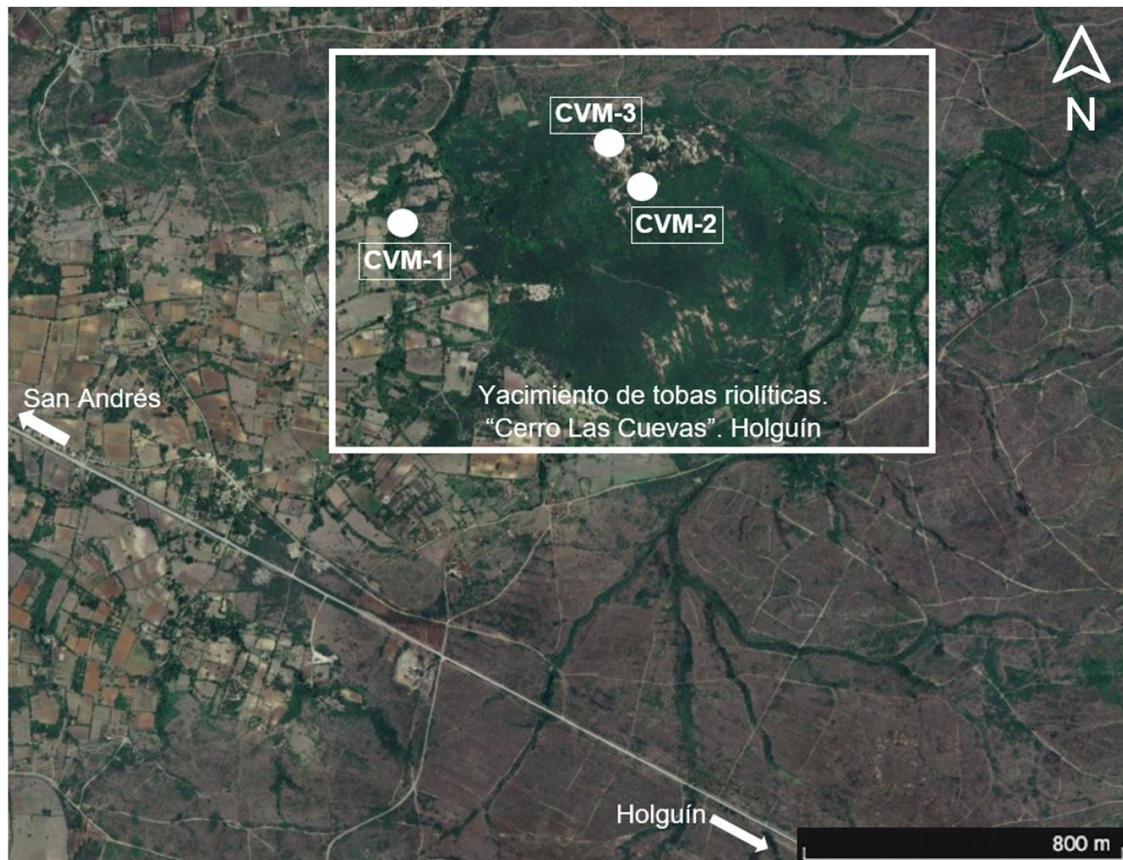


Figura 3.4 Ubicación del Yacimiento “Cerro Las cuevas” y puntos de muestreo (Google Earth).

Punto 3. Yacimiento de Loma Blanca, Holguín.

Yacimiento de toba zeolitizada vitroclástica constituida fundamentalmente por clinoptilolita-mordenita de color blanco a verde pálido, con pátinas de óxido de hierro. El yacimiento se encuentra en explotación por la empresa estatal Geominera Oriente. Se tomó una muestra de toba zeolitizada (ZSA M-1), como se observa en la figura 3.5.



Figura 3.5 Ubicación del Yacimiento “Loma Blanca” (Google Earth).

Punto 4. Yacimiento El Picáo (toba volcánica), Sagua de Tánamo-Moa (Cuba).

Se observaron sistemas de fracturas conjugadas sobre los materiales tobáceos y presencia de pátinas de oxidación tipo pirolusita. Se distinguen dos facies, una más masiva y otra más tableada, con presencia de arcillas y variaciones granulométricas. Aparecen muestras de mano relictas de tipo calcedonia. También hay evidencias de calizas. Por último, se observa un afloramiento de toba zeolitizada de color verde pálido. Se tomaron 3 muestras de tobas vítreas (PM-1-2, PM-3 y PM-4) y una muestra de toba zeolitizada (ZPM-1) como se observa en la figura 3.6.



Figura 3.6 Ubicación del Yacimiento “El Picáo” y puntos de muestreo (Google Earth).

Punto 5. Yacimiento “Caimanes”, Moa, Holguín.

Se observa una mineralización de color verde claro a blanco y grano muy fino, y aspecto compacto con pequeñas fisuras en las que se presentan pátinas de óxidos de hierro. Se trata de zeolita vinculada con las formaciones Mícara y Sabaneta (Orozco, G. 1996), representada mayoritariamente por clinoptilolita-heulandita cálcicas, ligeramente potásicas y una fase minoritaria compuesta por mordenita (15%). Se tomó una muestra de toba zeolitizada (ZEO-1), como se observa en la figura 3.7.



Figura 3.7 Ubicación del Yacimiento “Caimanes” (Google Earth).

La relación de materiales muestreados con su denominación, recurso y zona de muestreo se recoge en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Relación de muestras depuzolanas naturales procedentes del arco insular volcánico de la república de Cuba.

NOMBRE	RECURSO	ZONA
PM-1-2	Tobas vítreas	El Picáo
PM-3 (A-B-C))	Tobas vítreas	El Picáo
PM-4	Tobas vítreas	El Picáo
ZPM-1	Toba zeolitizada	El Picáo
ZEO-1	Toba zeolitizada	Caimanes
CVM-1	Perlita	Cerro las cuevas
CVM-2-3	Toba riolítica	Cerro las cuevas
ZSA M-1	Toba zeolitizada	Loma Blanca
GM-1	Vidrio volcánico	Guaramanao
GM-2	Suelo desarrollado sobre tobas vítreas	Guaramanao
Es-1	Escoria siderúrgica	Las tunas
Es-2	Escoria siderúrgica	Las tunas
Es-3	Escoria siderúrgica	Las tunas

3.2. Puzolanas naturales procedentes de territorio español

Se han estudiado muestras de origen natural en dos ubicaciones del territorio español que serán descritas en los siguientes apartados.

3.2.1. Zeolitas naturales procedentes del vulcanismo del neógeno en Cabo de Gata, Almería

La zona de estudio está ubicada entre los municipios de Rodalquilar, Los Escullos y San José de Níjar, en la provincia de Almería, España. (Figura 3.8).



Figura 3.8 Ubicación de la zona de estudio en Cabo de Gata, Almería. (Google earth)

Historia geológica

Se pueden distinguir tres unidades principales en la zona de estudio:

- Unidad Frailes (FR-1). Compuesta principalmente de rocas volcánicas de tipo andesitas-dacitas anfibólicas con fenocristales de plagioclasa, hornblenda, opacos y ortopiroxenos. Se presenta a veces como lapilli fino y cenizas bentonitizadas, que son explotados en el Cerro de La Palma y en el barranco de Cala Higuera (Fúster, J. M. et al. 1965; Soler, J. F. 1987).
- Complejo de Rodalquilar. Compuesto principalmente de dacitas-riolitas con fenocristales de cuarzo, plagioclasa, biotita y hornblenda. Es una parte

integrante de la zona interna de las cordilleras béticas, que se caracteriza por la coexistencia de materiales volcánicos, sedimentarios neógenos y de neoformación cuaternarios (Carta Magna IGME, 1983). En este complejo se encuentran tobas dacíticas de color blanco, formadas por una matriz de ceniza y lapilli de poca densidad, bentonitizadas (Sánchez, V. 1968).

- Unidad Frailes (FR-2). Compuesta por andesitas basálticas piroxénicas con fenocristales de plagioclasa, ortopiroxeno, clinopiroxeno y opacos (Bordet, P., 1985)

Las variedades litológicas de origen ígneo proceden de dos episodios sucesivos de actividad volcánica. En el primer episodio se encuentran rocas volcánicas calcoalcalinas, andesitas y dacitas con sus variedades brechosas y tobáceas, depositadas principalmente en ambientes submarinos. El segundo consiste en materiales de ambiente subaéreo, dispuestos discordantemente sobre el anterior, compuesto de dacitas biotítico-anfibólicas y sus variedades tobáceas. (Costafreda, J.L. 2008).

El límite superior de toda la secuencia volcánica está delimitado por la discordancia basal del Messiniense y la edad del volcanismo se estima neogénica postorogénica, dentro del escenario de las Cordilleras Béticas. Se observa una marcada actividad transgresiva-regresiva del mar por la presencia de formaciones sedimentarias intercaladas ricas en fósiles. Los materiales más característicos son las margas, calcarenitas y tobas fosilíferas, depositadas en periodos de poca o nula actividad volcánica en el Mioceno Medio-Superior, en condiciones submarinas (Costafreda, J.L. 2008).

La cobertera sedimentaria neógena está constituida por materiales clásticos y bioclásticos miocénicos y pliocénicos de facies de talud; mientras que el Cuaternario posee litotipos de facies continental. (Costafreda, J.L. 2008).

Según los trabajos de Arribas, A. (1992), la caldera de Los Frailes es la estructura geológica más antigua que existe en el entorno geológico de Cabo de Gata, aproximadamente 14,4 millones de años.

Se trata de una megaestructura de forma circular, con un diámetro aproximado de unos 5 kilómetros. Sus límites periféricos culminan en las localidades de San José, El Pozo de los Frailes y Los Escullos (Figura 3.9).



Figura 3.9 Imagen aérea del yacimiento. (Google Earth)

Según Rytuba, J. J. et al. (1990), esta estructura se erigió sobre antiguos domos subyacentes y edificios estratovolcánicos, originados por el enfriamiento de coladas andesíticas y dacíticas, acompañadas por brechas y volcanosedimentos piroclásticos, lo que implica una formación relacionada con la erupción violenta de una colada piroclástica de composición dacítica.

El desarrollo y evolución geológica de la caldera comienza con una conformación topográfica, en cuyo conjunto todas las unidades litológicas yacían en las proximidades del Mar Mediterráneo (Arribas, A. 1992). La erupción de las ignimbritas produjo un colapso definitivo de la caldera y propició la irrupción del mar, que cubrió completamente la superficie de aquella y amplias zonas aledañas.

Las subsiguientes erupciones, constituidas mayormente por domos, favorecieron la formación de islotes dispersos que correspondieron con las partes apicales de los domos, lo que significa que aquellas aguas eran poco profundas. La acción erosiva del oleaje peneplanizó la superficie de las tierras emergidas, originándose una amplia plataforma denudativa que se extendía allende la caldera, desde el Cerro Garbanzal (Hoja Carboneras) hasta la línea de costa actual (Costafreda, J.L. 2008).

La actividad volcánica posterior consistió en intrusiones y extrusiones dómicas, cuyo potencial pasivo no originó nuevos colapsos, y posteriormente cambió el ritmo efusivo a erosivo y sedimentario, siendo las partes emergidas las afectadas por los

procesos denudativos. Con la aparición del nuevo ciclo volcánico, se produjeron erupciones de material piroclástico, que desestabilizaron la caldera y causaron su colapso, dando lugar a abundantes aportes de material tobáceo que ocuparon el techo de la caldera.

La mayor parte de los puntos de emisión estaban próximos al borde meridional y del centro de la caldera, mientras que las tobas, dada su menor densidad se depositaron en áreas exteriores de los bordes de la caldera y de los centros de emisión. El proceso de erupción se caracterizó por la alternancia de materiales tobáceos finos lapillíticos y de materiales piroclásticos gruesos y muy gruesos, produciéndose una estratificación estratovolcánica bien caracterizada, con predominio de los materiales gruesos.

Otro factor que destaca es el buzamiento exterior de las tobas intermedias (Arribas, A. 1992) y parte de las unidades inferiores, lo que indica un esfuerzo ascendente, posiblemente provocado por incremento de la presión de la cámara magmática, la intrusión de un domo casi frío o el diapiatismo posterior a la erupción de las ignimbritas y anterior a la deposición de los sedimentos de playa suprayacentes.

A finales del Neógeno, se produjo una subsidencia regional que afectó a los terrenos de la caldera, así como al entorno próximo, para producirse posteriormente un nuevo levantamiento de casi 200 metros por encima del nivel del mar.

El evento geológico posterior consistió en la erupción y emplazamiento de las andesitas piroxénicas que rellenan la parte superior de la caldera de Los Frailes, cuyos focos de emisión estuvieron emplazados muy cerca del centro de la caldera. Con estas erupciones se formaron secuencias de brechas del frente de la riada lávica y encima de ellas mantos de flujos de potencia variable, que a su vez sobrecorrieron los depósitos de arenas marinas, cuya friabilidad favoreció el proceso de deformación plástica a causa de la relativamente alta temperatura y presión hidrostática. La abundancia de las emisiones volcánicas marcó el final de la sedimentación marina, quedando toda el área de la caldera cubierta por materiales de naturaleza andesítica, que marcan la topografía imponente de la caldera en donde predomina actualmente un marcado proceso de erosión y sedimentación (Costafreda, J.L. 2008).

El yacimiento es el resultado de una alteración hidrotermal en dos episodios de rocas ignimbríticas en condiciones confinadas, posiblemente por haber sido recubierta la ignimbrita original por coladas andesíticas posteriores.

Lo anteriormente expuesto concuerda con la interpretación de García-Romero, E. et al (2008) que sostiene que la alteración hidrotermal de los materiales ignimbríticos ha originado dos tipos de materiales diferentes: zeolitas y bentonitas, estando su disposición controlada por la facturación de la zona. Las zeolitas son mordenitas muy ricas en sílice. Las bentonitas son montmorillonitas con cantidades variables de sílice amorfa. Las génesis de ambos materiales responden a dos procesos diferentes de alteración.

La formación de la zeolita no supone una variación de la composición química global de la roca, por lo que las ignimbritas debieron quedar confinadas y alterarse a mordenita mediante un proceso de alteración hidrotermal consistente en desvitrificación e hidratación de la ignimbrita, mientras que, posteriormente, tuvo lugar un proceso de alteración en un sistema abierto ocasionado por la circulación de fluidos a favor de las fracturas, los cuales lixiviaron parte de los elementos alcalinos y alcalino-térreos de las ignimbritas y aportaron otros, como magnesio, necesarios para la formación de las esmectitas.

Descripción de los materiales utilizados

En la figura 3.10 se puede observar los puntos en los que se tomaron las muestras estudiadas.

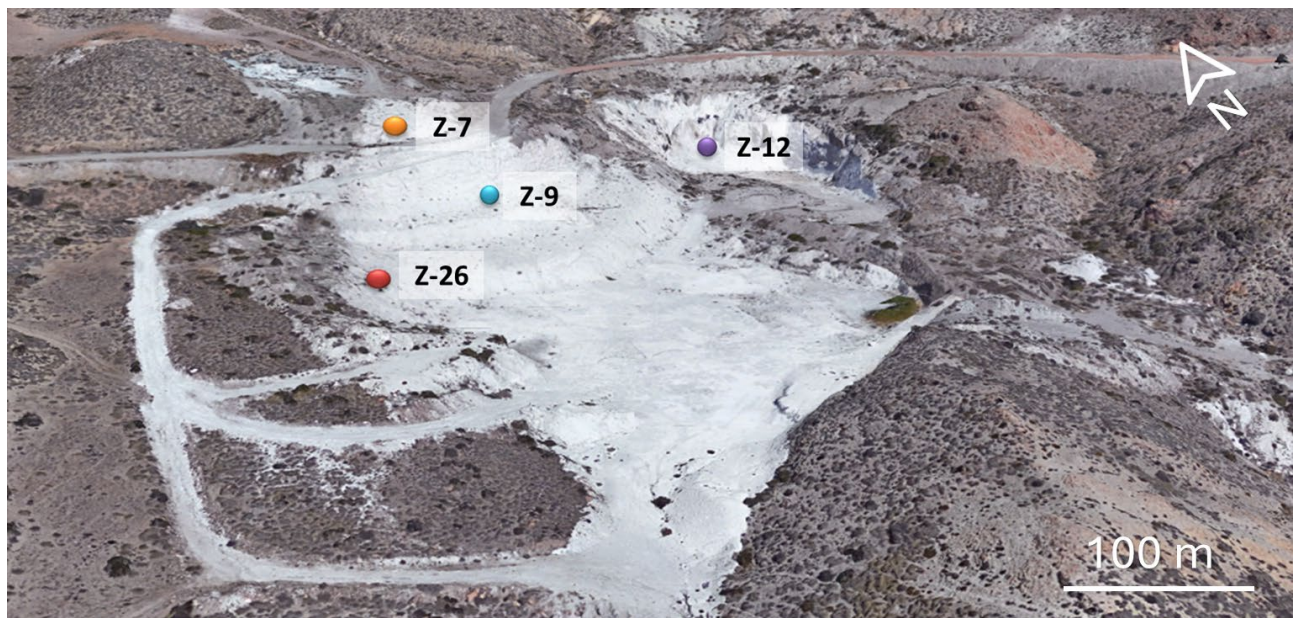


Figura 3.10 Puntos de muestreo dentro del yacimiento (Google earth)

Las muestras Z-9 y Z-12 proceden del área del yacimiento San José-Los Escullos, donde la existencia de afloramientos de rocas zeolíticas y sus contactos con el

encajante era más evidente. Las muestras se tomaron de la parte norte del yacimiento (frente de explotación antiguo). Por su parte, las muestras Z-7 y Z-26 pertenecen a la parte central del yacimiento.

Además, se tomó una muestra de bentonita (B-01) del encajante del yacimiento con el fin de comparar las muestras de mordenita natural con esta última.

3.2.2. Ceniza volcánica procedentes del vulcanismo reciente de la isla de La Palma

Historia geológica

La Palma es una isla que forma parte del archipiélago canario situado en la Provincia de Santa Cruz de Tenerife, Islas Canarias, España. Se encuentra ubicado en el océano Atlántico al noroeste de África (figura 3.11).



Figura 3.11 Ubicación de las muestras del Volcán de la Palma (Google earth).

En la isla de La Palma se pueden identificar dos dominios volcánicos distintos: el dominio Taburiente, ubicado en el tercio norte y caracterizado por su forma redondeada, y el dominio Dorsal, que se extiende de forma alargada desde Taburiente hasta la punta sur de la isla.

El Dominio Taburiente se destaca por su relieve troncocónico y su planta semicircular, alcanzando una altura actual de hasta 2426 metros en el Roque de los Muchachos. Su característica más notable es la Caldera de Taburiente, una gran depresión central de origen erosivo. Este dominio se formó a partir de la superposición de grandes estratovolcanes cuyos cráteres se han ido sucediendo por reactivación progresiva en el mismo lugar.

Durante las sucesivas etapas volcánicas subaéreas, se acumularon materiales hasta alturas que superaron los 3000 metros, resultando en la forma circular

característica de este dominio. El ascenso de esta formación por encima del nivel del mar fue seguido por la intrusión de gabros y diques, interpretados como cámaras magmáticas y conductos de emisión de erupciones posteriores.

La construcción del complejo Taburiente culminó con un colapso masivo, conocido como deslizamiento de Aridane, en el flanco sur. Este evento dio lugar a la formación del volcán Bejenado. En la actualidad, el Dominio Taburiente se encuentra inactivo, ya que la actividad volcánica migró hacia el sur a través de la fisura eruptiva de la Dorsal o Cumbre Vieja (IGN, s.f.).

Por otro lado, el Dominio de la Dorsal corresponde a la mitad sur de la isla y está estructurado por un eje eruptivo de dirección norte-sur. Se distinguen dos sectores principales: Cumbre Nueva y Cumbre Vieja. Cumbre Nueva es un sector con una altura regular en torno a los 1400 metros, mientras que Cumbre Vieja constituye una estructura volcánica que se reactivó a través del rift N-S. Esta zona había experimentado seis erupciones en los últimos 500 años, siendo las dos últimas en el siglo XX. La actividad volcánica en la Dorsal de Cumbre Vieja se caracteriza por la emisión de coladas básicas alcalinas y depósitos piroclásticos estrombolianos (Vera, J.A., 2004).

El 19 de septiembre de 2021 comenzó la erupción volcánica más reciente del archipiélago Canario en el parque natural de Cumbre vieja, ubicado en la isla de La Palma. Esta erupción fue anticipada por las autoridades españolas, que habían estado vigilando la isla en busca de signos de agitación. La erupción duró 85 días y fue similar a otras erupciones históricas en cuanto a sus características geológicas. Sin embargo, lo que hizo que este acontecimiento fuera diferente fue la amplia atención que recibió debido al número de personas afectadas y al interés del público por seguir el acontecimiento en tiempo real.

El entorno geológico del archipiélago canario, así como la diversidad geológica de este enclave, ofrece una fuente de recursos geológicos prácticamente inagotable. Durante las erupciones volcánicas se emiten lava, gases y enormes cantidades de material piroclástico proyectado a grandes distancias. En la última erupción de La Palma se expulsaron entre 8 y 9 millones de metros cúbicos de ceniza, según el Instituto Volcanológico de Canarias.

Descripción de los materiales utilizados

Cuatro muestras de aproximadamente 5 kg de ceniza volcánica (VA) procedentes de la erupción volcánica de Cumbre Vieja (figura 3.12), fueron tomadas mediante muestreo selectivo de tipo litogeoquímico de fragmentos, desde los grandes

depósitos formados en el piamonte del volcán. Las muestras recolectadas tienen textura amorfa, criptocristalina, afírica, concoide, con fuerte tendencia a la fragmentación, la disgregación y la friabilidad. En el momento del muestreo estaban totalmente secas y carentes de humedad.



Figura 3.12 Ubicación de la zona de recogida de las cenizas volcánicas (Google earth)

3.3. Zeolitas naturales de la provincia Basin and Range del Suroeste de Estados Unidos

Estados Unidos ocupa una parte importante del sur de Norteamérica y cuenta con una gran diversidad geológica (figura 3.13). El núcleo del continente es un bloque estable de rocas metamórficas e ígneas formado por media docena de placas de corteza continental en distintos momentos del Precámbrico. La mayor parte de este bloque de corteza continental, denominado cratón norteamericano, ha permanecido estable durante gran parte del tiempo geológico posterior. Sin embargo, partes del margen oriental del cratón fueron deformadas y metamorfizadas durante la formación del sistema montañoso de los Apalaches, y extensas partes del cratón en el oeste se han visto afectadas por plegamientos, fallas y levantamientos durante la formación del sistema montañoso de la Cordillera. Amplias zonas del cratón fueron cubiertas por sedimentos depositados en mares poco profundos que lo bañaron durante el Paleozoico y el Mesozoico y por materiales erosionados de las tierras altas que se desarrollaron a lo largo de sus márgenes.

A efectos descriptivos, Estados Unidos puede dividirse en cuatro provincias principales:

1. Región interior central, que comprende el cratón y su barniz de rocas sedimentarias poco alteradas.
2. Los sistemas montañosos de los Apalaches y Ouachita, que limitan el cratón por el este y el sur.
3. Las llanuras costeras de los Estados del Sur y del Sureste, compuestas por rocas mesozoicas y terciarias que bañan el margen sureste de los Apalaches, cubren en gran parte el sistema montañoso de Ouachita y bañan directamente las tierras bajas interiores de la Región Central Interior en el valle del Misisipi.
4. El sistema montañoso de la Cordillera, que flanquea el cratón por el oeste y se extiende hasta la costa del Pacífico.

Cada uno de ellos puede dividirse a su vez en subprovincias y cinturones que comparten historias geológicas similares y presentan características.



Figura 3.13 Mapa de las provincias y subprovincias geológicas en la zona conterminal de Estados Unidos (USGS, 2007).

Dentro de esta diversidad geológica existen numerosas reservas de materiales de interés, entre los que se encuentran minerales y rocas industriales como las Zeolitas. Existen siete empresas que explotan comercialmente diez minas de zeolita en seis estados (tabla 3.2). Las tres empresas principales representan aproximadamente el 80% de la producción nacional total.

Se estima que en 2022 se vendieron 79000 toneladas de zeolitas naturales en Estados Unidos, cuyos usos domésticos fueron, en orden descendente de cantidad estimada, alimentación animal, control de olores, purificación de agua, usos finales no especificados (como derretimiento de hielo, enmienda del suelo y césped sintético), lecho para mascotas, portador de fertilizantes, tratamiento de aguas residuales, filtración de aire y absorbente de gas, absorbente de aceite y grasa, portador de fungicidas o pesticidas, acuicultura y desecante. Las aplicaciones de alimentación animal, control de olores y depuración de aguas representaron alrededor del 70% del tonelaje de ventas nacionales (USGS, 2023).

Tabla 3.2 Explotaciones nacionales en Estados Unidos de zeolita natural.

State and company	Type of zeolite
Arizona:	
St. Cloud Mining Co. ²	Chabazite.
UOP LLC	Do.
California:	
KMI Zeolite Inc.	Clinoptilolite.
St. Cloud Mining Co.	Do.
Idaho:	
Bear River Zeolite Co.	Do.
PDZ Co., LLC	Do.
New Mexico, St. Cloud Mining Co.	Do.
Oregon:	
PDZ Co., LLC	Do.
Teague Mineral Products	Do.
Texas, Zeotech Corp.	Do.
Do. Ditto.	

¹Table includes data available through March 12, 2020.

²St. Cloud Mining Co. operates two natural zeolite mines in Arizona.

En esta investigación se han utilizado diferentes zeolitas naturales procedentes de tres estados de Norteamérica, proporcionados por las empresas concesionarias de los diferentes yacimientos. En la figura 3.14 se muestran las ubicaciones de los diferentes materiales.



Figura 3.14 Ubicaciones de las muestras procedentes de Estados Unidos

Zeolitas de Arizona (Bowie) (Rasmussen, J. C., 2012)

La diversidad geomorfológica de Arizona es el resultado de una historia geológica muy compleja. El entorno se creó a partir de medios que van desde someros y cálidos mares y dunas generadas por procesos eólicos, hasta violentas erupciones volcánicas.

Los numerosos episodios orogénicos y la intrusión de rocas ígneas en las profundidades de la corteza con sus correspondientes vetas de depósitos minerales han creado la abundancia de especies minerales que se encuentran en Arizona.

La historia geológica de Arizona comienza cuando una serie de arcos volcánicos de islas similares a las hawaianas colisionaron con el cratón norteamericano (núcleo continental que constituye la antigua Norteamérica), conocido como Laurentia, y se soldaron permanentemente.

En Arizona se encuentran: la Provincia de la Cuenca, la Cordillera del suroeste de Arizona y la Provincia de la Meseta del Colorado del norte de Arizona, con una zona de transición.

La topografía actual de montañas y valles de Arizona se creó como resultado de la perturbación de la Cuenca y la Cordillera. Cuando la losa en subducción quedó cortada por el movimiento de deslizamiento de la falla de San Andrés y el límite de transformación, la losa siguió descendiendo sin una fuerza motriz que la empujara. Al faltar parte de la losa descendente, la losa suprayacente se hundió y partes del terreno suprayacente se hundieron a lo largo de fallas normales pronunciadas.

Este hundimiento dio lugar a la provincia topográfica Basin and Range. Esta ruptura permitió la intrusión de basalto procedente de las profundidades del manto, que carece en gran medida de mineralización metálica. Sin embargo, en las cuencas se depositaron minerales útiles para la industria (como depósitos de sal bajo Phoenix, yeso en los valles de San Pedro y Verde, arcillas y zeolitas en la zona de Bowie).

Los minerales de zeolita se encuentran en tres formas principales:

1. Como relleno de vacuolas en basalto.
2. Tobas clásticas, aglomerados, tobas soldadas y pórfidos que han sido alterados a minerales de zeolita, intercalados en secciones gruesas de rocas volcánicas: Los minerales de zeolita que predominan en estos depósitos son clinoptilolita y mordenita.

3. Lechos de tobas vítreas alteradas y depositadas por el agua intercalados en secciones de relleno de cuencas y lechos lacustres: Estos depósitos incluyen chabacita, erionita, clinoptilolita, filipsita y analcita.

Zeolitas del desierto de Amargosa California/Nevada (Ash Meadows) (Castor, S. B., 2006)

El desierto de Amargosa abarca 6700 kilómetros cuadrados a lo largo de la frontera entre California y Nevada, al noreste del Parque Nacional del Valle de la Muerte. El desierto se extiende unos 90 km en dirección NO-SE entre las Bare Mountains (norte) y las Spring Mountains (sur). Se trata de una cuenca estructural de tendencia noroeste en la provincia fisiográfica de la cuenca y la cordillera. El desierto de Amargosa ocupa una zona situada entre las estructuras de la cuenca y la cordillera con tendencia norte, al noreste, y las estructuras con tendencia noroeste del cinturón Walker Lane, al suroeste.

El cinturón de Walker Lane es una zona de topografía diversa y fallas de deslizamiento causadas principalmente por la extensión de finales del Terciario a la actualidad (Schweickert, R. A., y Lahren, M. M., 1997). El tectonismo creó cordilleras y valles de tendencia noroeste en la región del Valle de la Muerte, al suroeste.

El fondo del valle está cubierto por más de 100 metros de aluvión, sobre el que subyacen estratos carbonatados del Cámbrico al Devónico, con cuarcitas y argilitas menores intercaladas con el basamento de caliza y dolomita. El desierto nororiental, cerca de Yucca Mountain, está marcado por afloramientos tobáceos del Terciario al Cuaternario (Walker y Eakin, 1963).

En el extremo sur se encuentra Ash Meadows, en cuyas colinas subyacen las rocas del Paleozoico inferior (Cámbrico). Las rocas más antiguas se encuentran en la Formación Bonanza King, que es principalmente dolomita con algo de caliza. Algunas partes de la unidad contienen capas limosas a arenosas (Cornwall, 1972). Las rocas de esquisto y carbonato de la Formación Nopah recubren la Formación Bonanza King en el extremo norte de las colinas.

Las tobas riolíticas y las rocas sedimentarias de edad miocena y pliocena afloran en la parte sur de Ash Meadows. Estas rocas pueden formar parte de depósitos volcánicos del suroeste de Nevada (Sawyer et al., 1994), y también pueden incluir

rocas más jóvenes. Están ampliamente zeolitizadas y se encuentran recubiertas por limolitas, carbonatos lacustres y tobas (Fleck, 1970).

Zeolitas de Nuevo México (Harrison, R. W., y Cikoski, C. T., 2012)

Las rocas más antiguas encontradas en Nuevo México son granito y rocas metamórficas del Proterozoico, con una edad aproximada entre 1800 y 1000 millones de años, visibles hoy como los núcleos de cadenas montañosas. Durante el Paleozoico Temprano, mares poco profundos cubrieron el sur de Nuevo México y la parte norte del estado fue ampliamente erosionada. Durante el Paleozoico Tardío, los mares cubrieron Nuevo México, llenando cuencas entre cadenas montañosas con orientación norte-sur que desde entonces se han erosionado por completo. Las rocas depositadas durante el Paleozoico en Nuevo México son principalmente calizas marinas, con areniscas depositada por playas.

Durante el Período Jurásico, tres ambientes sucesivos incluyeron un gran mar de arena similar al Sáhara de hoy, un gran mar interior salado y llanuras de inundación tropicales cálidas. Los niveles del mar subieron y bajaron y en ocasiones cubrieron casi por completo Nuevo México durante el Período Cretácico. Gran parte del pantano costero y la vegetación forestal del Cretácico se han transformado en abundantes depósitos de carbón y gas encontrados en el noroeste de Nuevo México.

Hace entre 35 y 25 millones de años, Nuevo México fue un lugar de grandes volcanes, debido procesos tectónicos que formaron las actuales Montañas Mogollon, Montañas Datil, Sierra Negra, Sierra Blanca y el Monte Shiprock. Hace unos 20 millones de años, cuando las placas tectónicas del Pacífico y Norteamérica comenzaron a moverse, todo el suroeste comenzó a separarse en largas cuencas norte-sur. Estas cuencas y cadenas montañosas paralelas se conocen hoy como la "Cuenca y Cordillera" e incluyen parte del suroeste y sur-centro de Nuevo México. Al mismo tiempo, comenzó a formarse la falla del Río Grande y a crear el paisaje del corredor central norte-sur del estado.

A lo largo del flanco oeste de la falla del Río Grande se encuentra ubicado el cuadrángulo de Winston. Las rocas volcánicas terciarias asociadas con este campo dominan la estratigrafía de la Sierra Negra, y también se encuentran a lo largo de los márgenes sur y sureste del cuadrángulo. La mitad oriental del cuadrángulo se encuentra dentro del graben de Winston, una cuenca extensional en la cual se han acumulado sedimentos y volcanes locales desde el Oligoceno tardío (Cikoski et al.,

2012). El relleno sedimentario de la cuenca de la falla se correlaciona con el Grupo Santa Fe (SFG) (Baldwin 1963; redefinido por Hawley et al., 1969).

El SFG se divide en unidades inferiores, medias y superiores, basadas en los volcanes intercalados y una discordancia angular (Harrison, 1994).

El SFG inferior incluye un conjunto de tobas de flujo piroclástico asociadas a rocas clásticas tipo conglomerados de cantos rodados intercalados con areniscas pétreas más ricas en ceniza. Los gravels son predominantemente riolitas con andesitas dispersas.

La unidad media del SFG se divide en facies gruesas y finas. La primera está dominada por cantos rodados gruesos y conglomerados en lechos ricos en matriz, en general moderadamente bien cementados. Los gravels son predominantemente de composición riolítica, pero con hasta un 20% de clastos andesíticos. La facies fina está dominada por limolitas arenosas y areniscas limosas. Las imbricaciones de cantos rodados sugieren un paleoflujo predominantemente hacia el este para la facies gruesa, pero a lo largo del lado oriental del cuadrángulo hay direcciones locales de imbricación de cantos rodados hacia el sur y oeste.

Localmente, en el extremo sur de la extensión de la facies fina, justo al norte de las minas de zeolita, hay lutitas con un contenido significativo de arcilla intercaladas con las limolitas y areniscas, además de las propias zeolitas. Esto puede reflejar la presencia de un lago o playa durante este período de tiempo, consistente con la sugerencia de Bowie y Barker (1986) de que un lago sódico en esta área podría ser la causa de la alteración de zeolita del SFG inferior y la toba de Little Mineral Creek vista a lo largo del South Fork Creek.

Descripción de los materiales utilizados

Como se ha mencionado anteriormente, se han utilizado cuatro muestras de zeolitas de génesis natural, procedentes de distintos lugares de Norteamérica, proporcionados por las empresas concesionarias de los diferentes yacimientos: tres de ellas facilitadas por la empresa St. Cloud Mining y una adquirida a la empresa KMI Zeolite INC. En la tabla 3.3 se puede observar la descripción de las muestras, su procedencia y la composición mineralógica de las mismas.

Tabla 3.3 Descripción, procedencia y composición mineralógica de las muestras procedentes de Estados Unidos.

Nombre	Descripción	Origen	Composición mineralógica (XRD)
ASH	Ash Meadows. Puzolana de ceniza natural de Toba vítrea	Mine Run, Nevada	Heulandita, cuarzo y fase amorfa
CLI	Clinoptilolita (NM-Ca)	Winston, New Mexico	Clinoptilolita y cuarzo
CHA	Chabacita. (Azub-Na)	Bowie, Arizona	Clinoptilolita, chabacita y sílice
CLI-Ca	Clinoptilolita de alta pureza (97%)	Amargosa Valley, Nevada	Clinoptilolita-Ca y cuarzo

4. Métodos

La realización de los diferentes ensayos se llevó a cabo en las instalaciones del Laboratorio Oficial de Ensayos de Materiales de Construcción (LOEMCO), el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICP-CSIC), Centro de Asistencia a la Investigación (CAI) Técnicas Químicas de la Universidad Complutense de Madrid y los laboratorios de Near Surface Geophysics, Samuel Roberts Noble Microscopy y Donald G. Fears structural engineering de Oklahoma University (OU).

4.1. Preparación de las muestras

Para la realización de los ensayos programados fue necesario realizar una preparación previa para garantizar que las muestras se encuentran en condiciones óptimas para su estudio.

Se realizó la reducción del tamaño de las muestras naturales que inicialmente se encontraban en fragmentos grandes o con tamaños de partícula inadecuados.

Para las muestras que se encontraban en fragmentos, se realizó una primera fase con ayuda de una machacadora de mandíbulas, que proporciona una granulometría de 3 centímetros de tamaño máximo. La granulometría se redujo a un tamaño máximo de 1 centímetro con una segunda machacadora de mandíbulas.

Una vez que se obtuvo un tamaño inferior a 1 centímetro y para las muestras que inicialmente se encontraban en forma granular, se realizó una última fase de reducción de tamaño consistente en la molienda del material utilizando un molino vibratorio, para obtener muestras con una granulometría inferior a 63 micrómetros.

4.2. Caracterización de los materiales

Para caracterizar los diferentes materiales utilizados durante la investigación se utilizaron diversas técnicas de caracterización, que aparecen descritas en los siguientes apartados.

4.2.1. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido, SEM por sus siglas en inglés (Scanning Electron Microscopy), es una técnica de microscopía avanzada que utiliza electrones en lugar de luz para obtener imágenes de alta resolución. Mediante este tipo de microscopio es posible aumentar imágenes de muestras hasta niveles muy superiores a los del microscopio óptico, por encima de 100.000 aumentos.

Esta técnica es ampliamente utilizada en investigación de materiales debido a su alta resolución y capacidades de analizar características morfológicas, estructurales y químicas de las muestras bajo estudio (Penagos, J. I. C. 2013).

Principios básicos

Los conceptos básicos para desarrollar la microscopía electrónica de barrido fueron propuestos por Knoll en 1935, tres años después de que Ruska y Knoll lo hicieran para el microscopio electrónico de transmisión (TEM). Sin embargo, no fue hasta 1965 cuando se lanzó el primer SEM por parte de Cambridge Instrument Co. Desde entonces hasta la fecha, este tipo de microscopía ha avanzado rápidamente convirtiéndose en una técnica imprescindible en distintos tipos de estudio, tanto sobre material biológico como en el campo inorgánico (Renau-Piqueras, J., y Faura, M., 1994).

El sistema de formación de una imagen en microscopía electrónica de barrido se basa en la emisión de un haz de electrones a partir de una fuente, comúnmente un filamento de tungsteno o un cañón de emisión. El haz es dirigido hacia la muestra mediante un conjunto de lentes magnéticas y barre la superficie de la muestra línea por línea.

Se produce una interacción entre el haz de electrones y la muestra, que genera dos tipos de señal:

- Electrones retrodispersados (BSE): Electrones que interaccionan con los átomos de la muestra y se dispersan hacia atrás. Los BSE proporcionan información sobre la composición y la topografía de la muestra. Las áreas más densas aparecerán más brillantes en la imagen.
- Electrones secundarios (SE): Electrones liberados de la superficie de la muestra, debido a la interacción con el haz de electrones primarios, que proporcionan información detallada sobre la topografía de la superficie y la textura de la muestra. Las áreas elevadas pueden aparecer más brillantes.

Estas señales son medidas por los detectores correspondientes y a partir de la cantidad de electrones detectados (ya sean secundarios o retrodispersados), se genera una imagen de manera digital, representada en escala de grises. Los electrones secundarios son más intensos y superficiales, mientras que los retrodispersados son más profundos y tiene información del número atómico.

Los equipos que cuentan con detector EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) permiten realizar un análisis por dispersión de rayos X, que proporciona la identificación elemental e información composicional semicuantitativa de la muestra de estudio.

Descripción del procedimiento

A pesar de tratarse de una técnica avanzada, el procedimiento a seguir es relativamente sencillo.

Se pueden analizar muestras molidas o pequeños fragmentos de muestra.

En caso de que las muestras no sean conductoras, estas deben someterse a un proceso de recubrimiento o coating (figura 4.1), generalmente con oro, iridio o platino, para evitar la acumulación de cargas eléctricas en su superficie, lo cual puede distorsionar la imagen.



Figura 4.1 Ejemplo de recubrimiento de muestras para su caracterización con microscopía electrónica de barrido.

Una vez que las muestras han sido preparadas, se introducen en la cámara de vacío y tras preparar el equipo (figura 4.2) se procede a la toma de imágenes.



Figura 4.2 Equipo de Microscopía electrónica de barrido con detectores SE, BSE y EDX, del Samuel Roberts Noble Microscopy Laboratory (Oklahoma University).

4.2.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es un método de ensayo no destructivo para analizar la estructura de los materiales cristalinos. La DRX se utiliza a menudo para identificar compuestos minerales y metálicos dentro de un material sólido o verificar la composición de un material, por lo que dentro de la caracterización de materiales es una de las técnicas más utilizadas.

Principios básicos

La difracción de rayos X ha permitido estudiar las estructuras atómicas de materiales cristalinos y el subsecuente desarrollo de numerosas técnicas de caracterización de materiales. Este fenómeno fue descubierto por Max von Laue en 1912 (Sanz Hervás, A., 1995).

Dos investigadores ingleses, W. H. Bragg y W. L. Bragg, utilizaron el descubrimiento de Laue para confirmar el modelo hipotético de sal gema de Barlow, iniciando así el primer análisis de difracción de rayos X de cristales individuales. El laboratorio de Bragg se convirtió en la escuela y centro de desarrollo de este nuevo método, y en 1915 recibieron el Premio Nobel de Física al demostrar la utilidad del fenómeno que había descubierto Von Laue. Tras estos descubrimientos se han realizado muchos estudios y se han logrado grandes

avances, permitiendo que la técnica de difracción de rayos X haya sido ampliamente utilizada en la caracterización de materiales (Eckert, M., 2012).

Su aplicación fundamental es la identificación cualitativa y cuantitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina con una estructura cristalográfica definida, que permite obtener la información de la interacción entre los rayos X y los cristales basada en la difracción producida por un conjunto de átomos en una estructura ordenada. La difracción de los rayos X por materiales cristalinos es, esencialmente, un proceso de dispersión coherente (Betancourth, D., et al., 2010).

La difracción de rayos X se fundamenta en la interferencia constructiva que se produce cuando los rayos X difractados por un material sólido cristalino están en fase y se refuerzan entre sí, dando lugar a un pico de intensidad. La distancia entre los planos en los que se encuentran los átomos que conforman el sólido cristalino es constante y se conoce como distancia interplanar. Cuando el haz de rayos X, de longitud de onda similar a la distancia interplanar, incide sobre el cristal, se produce una interferencia constructiva exclusiva de determinadas direcciones, en función del ángulo de incidencia.

La coincidencia en la fase requiere que la diferencia del camino recorrido por los haces que interfieren constructivamente sea un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación incidente (Betancourth, D., et al., 2010), y ésta se conoce como la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta \quad [\text{Ec.4.2.1}]$$

Siendo:

- n , el orden de difracción y puede tomar cualquier valor entero compatible con el valor $\text{Sen}\theta$
- θ , el ángulo formado entre la superficie de la muestra y la radiación incidente
- λ , su longitud de onda
- d , la distancia interplanar de la familia de planos que producen la interferencia constructiva

Este fenómeno se puede observar en la Figura 4.3.

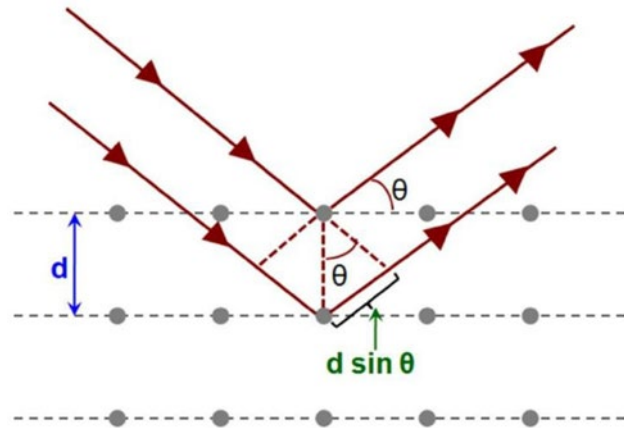


Figura 4.3 Representación del fenómeno de difracción. (Tomada de Baskaran, S., 2010). Cada familia de planos atómicos paralelos entre sí se denota por los índices de Miller (hkl).

Las interferencias constructivas producidas por la difracción de los rayos que se encuentran en fase son registradas, dando como resultado una serie de picos de intensidad en función del ángulo de incidencia, que componen el difractograma, característico de cada material. Cada uno de estos picos representa una familia de planos (hkl) que aparecen en el difractograma en un ángulo (2θ) determinado. A partir de estos datos se realiza el indexado del difractograma, identificando los picos característicos, lo que permite la identificación del material analizado. A través del difractograma se pueden identificar componentes cristalinos, calcular parámetros de red e identificar fases de la muestra.

Descripción del procedimiento

Para realizar el análisis de rayos X de una muestra es necesario que esta se encuentre en forma de polvo, por lo que los materiales sólidos se muelen o micronizan (figura 4.4) hasta obtener un polvo fino. Con ese polvo se forman las pastillas que se colocarán en el portamuestras para su ensayo en el difractómetro (figura 4.5).

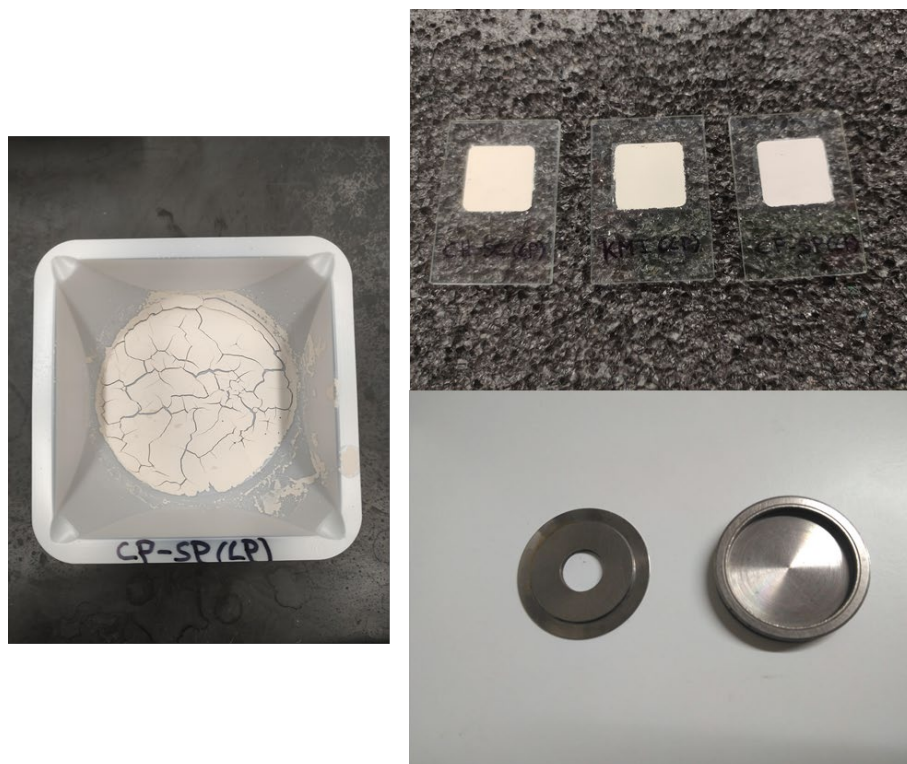


Figura 4.4 Muestra micronizada para DRX (izquierda) y ejemplos de portamuestras para preparar el material para su análisis (derecha)



Figura 4.5 Interior de un equipo de difracción de rayos X (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC).

4.2.3. Fluorescencia de rayos X

La fluorescencia de rayos X permite conocer la composición química de una amplia variedad de tipos de muestras, entre los que se encuentran sólidos, líquidos, lodos y polvos sueltos.

Principios básicos

La fluorescencia de rayos X es una técnica analítica utilizada para determinar la composición elemental de los materiales. Es no destructiva y fiable, no requiere o requiere muy poca preparación de la muestra y es adecuada para muestras sólidas, líquidas y en polvo. Se basa en la detección de los rayos X característicos o rayos X fluorescentes generados cuando se irradia una muestra. Cuando los rayos X irradiados interfieren con la muestra, producen un estado de excitación en el átomo forzando la salida de un electrón de la capa interna; este hueco es ocupado por un electrón de la capa externa generando una radiación característica (rayos X fluorescentes) que es medida por los detectores. Estos rayos X fluorescentes poseen energías características para cada tipo de elemento, lo que permite realizar análisis cualitativos utilizando la ley de Moseley y análisis cuantitativos utilizando la intensidad (número de fotones) de cada energía de rayos X (Acquafredda, P., 2019).

Los sistemas de FRX generalmente se dividen en dos grupos principales: los sistemas de dispersión por longitud de onda (WDXRF) y los sistemas de dispersión de energía (EDXRF). La diferencia entre ambos radica en el sistema de detección.

Descripción del procedimiento

Para el análisis de las muestras de este estudio se ha utilizado un espectrómetro de WDXRF, en el que el tubo de rayos X que actúa como fuente irradia una muestra directamente y la radiación secundaria emitida por la muestra se hace incidir sobre un cristal de análisis, cuyo espaciado d es conocido y su posición es variable (Costafreda, J.L., 2008). En función de d y 2θ se refleja una única longitud de onda (λ), de manera que conociendo dichos valores es posible conocer a qué elemento pertenece dicha longitud de onda (figura 4.6).



Figura 4.6 Equipo de fluorescencia de rayos X (CAI Técnicas Químicas, Universidad Complutense de Madrid)

4.3. Análisis de puzolanicidad

Principios básicos

La actividad puzolánica se refiere a la cantidad máxima de hidróxido de calcio con la que la puzolana puede combinar y la velocidad con la cual ocurre esta reacción. Esta se determina por comparación entre la cantidad de hidróxido de calcio que contiene una disolución acuosa, en contacto con el cemento hidratado, y la cantidad de hidróxido de calcio necesaria para obtener una disolución acuosa, saturada y de la misma alcalinidad que la anterior (UNE-EN 196-5: 2011).

Descripción del procedimiento

Las muestras de estudio han sido ensayadas según la Norma UNE-EN 196-5:2011.

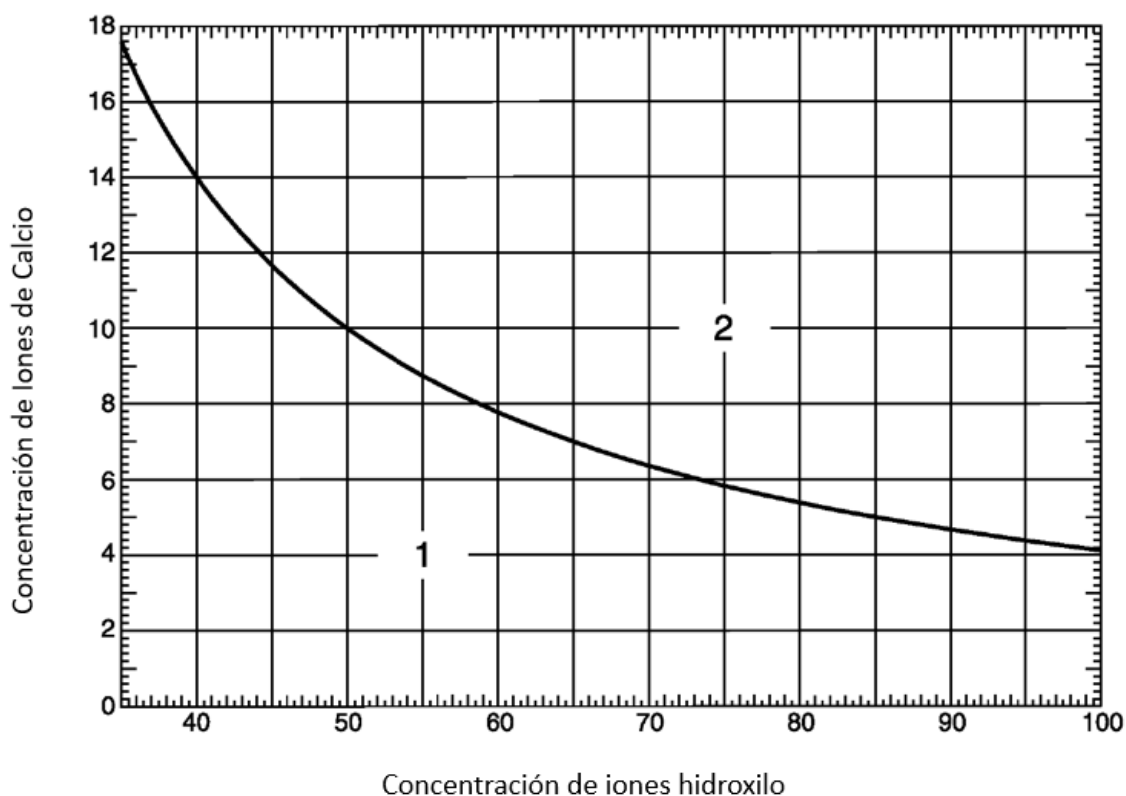


Figura 4.7 Gráfico de representación de los resultados del análisis de puzolanicidad.

El ensayo se considera positivo si a los 8 días la concentración de hidróxido de calcio en disolución es inferior a la concentración de saturación (UNE-EN 196-5:2011). Los resultados se situarán entonces por debajo de la isoterma de solubilidad a 40°C (área 1 de la figura 4.7).

4.4. Elaboración de las probetas

Se elaboraron probetas de mortero y hormigón para evaluar principalmente sus propiedades mecánicas. La elaboración de las probetas de mortero para el estudio de los materiales procedentes de Cuba y de España se realizó siguiendo las indicaciones descritas en la norma UNE-EN 196-1:2018 (figura 4.8): Probetas prismáticas de dimensiones 40 mm x 40 mm x 160 mm, compuestas de una parte en masa de cemento, tres partes en masa de arena normalizada CEN, y media parte de agua (relación agua/cemento de 0,50).



Figura 4.8 Elaboración de probetas de mortero según norma UNE-EN 196-1:2018.

Para el estudio de los materiales procedentes de Estados Unidos se elaboraron probetas cilíndricas de 50 mm x 100mm (figura 4.9), compuestas de una parte en masa de cemento, tres partes en masa de arena normalizada CEN, y media parte de agua (relación agua/cemento de 0,50).



Figura 4.9 Elaboración de probetas de mortero cilíndricas

Las probetas de hormigón se elaboraron siguiendo las indicaciones descritas en la norma UNE-EN 12390-2:2020 (figura 4.10): probetas cilíndricas de 15 x 30 cm, elaboradas a partir de la siguiente dosificación para 1m³ de hormigón (tabla 4.1):

Tabla 4.1 Dosificación de referencia para la fabricación de probetas de hormigón

Material	Cantidad (Kg)
Agua	202.25
cemento	361.17
AG	910.95
AF	1152.50
Masa total	2626.87
Masa aditivo	2.89



Figura 4.10 Elaboración de probetas de hormigón

4.5. Resistencias mecánicas

Una de las propiedades más importantes que se debe conocer en la investigación de materiales cementantes son sus resistencias mecánicas. Dentro de estas, los ensayos más usuales en morteros son los de resistencia a flexión y resistencia a compresión, mientras que, en el caso de los hormigones, por lo general solo se realiza el ensayo a compresión.

Resistencia a compresión

La resistencia a la compresión se refiere a la capacidad de un determinado material para soportar cargas de aplastamiento. Se aplica una fuerza en la parte superior e inferior de una muestra de ensayo, hasta que la muestra se fractura, midiendo el esfuerzo máximo que puede soportar un material bajo una carga de aplastamiento, hasta su rotura.

Para realizar el ensayo es necesario elaborar probetas cilíndricas o cúbicas y esperar un tiempo de curado, que suele ser de 7 y 28 días, aunque se pueden realizar ensayos a mayores edades. Una vez que las probetas cumplen el tiempo de curado, se colocan entre los dos platos de una prensa de ensayos de compresión y se aplica una carga vertical hasta que se fractura. La velocidad de carga debe ser conocida y adecuada, ya que una velocidad de carga demasiado baja puede provocar fluencia.

La prensa proporcionará el valor de la carga máxima o carga de rotura que ha soportado la probeta. Una vez finaliza el ensayo se utiliza la siguiente fórmula para calcular la resistencia a compresión (UNE-EN 196-1: 2018):

$$F = P/A \quad [\text{Ec, 4.5.1}]$$

Donde:

- F = Resistencia a la compresión (MPa)
- P = Carga máxima (carga de rotura) aplicada a la probeta (N)
- A = Área de la sección transversal de la probeta que resiste la carga (mm²)

Resistencia a flexión

La resistencia a la flexión es un parámetro mecánico de los materiales que se define como su capacidad para resistir la deformación bajo carga. Las propiedades de flexión se calculan utilizando un equipo de flexión de tres puntos, en la que la muestra se apoya en ambos extremos y la carga se aplica en el centro de la muestra.

La tensión máxima aplicada en el lado de tracción de la muestra para romperla se conoce como resistencia última a la flexión del material. Para realizar el ensayo de flexión se deben elaborar probetas prismáticas (UNE-EN 196-1: 2018).

4.6. Ultrasonidos

La velocidad de los pulsos de ultrasonidos es una técnica de análisis no destructiva que proporciona información sobre el estado interno de una estructura.

Principios básicos

El método de ensayo de ultrasonidos se basa en el fenómeno físico de la propagación de ondas en un medio material. Es un método que se utiliza frecuentemente cuando se quiere determinar la uniformidad de un elemento, su espesor y su módulo elástico de Young o de Coulomb.

Una de las aplicaciones de los ensayos por ultrasonidos es la evaluación de la resistencia a la compresión de morteros y hormigón basada en la velocidad de los impulsos ultrasónicos (UPV). Las pruebas UPV son un método no destructivo de fácil aplicación para calcular la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas. Estos valores pueden correlacionarse con la resistencia a la compresión de los morteros y el hormigón medida con ensayos de compresión directa. En general, la resistencia a la compresión y la velocidad medida tienen una correlación, en la que un aumento de la velocidad se traduce en valores elevados de resistencia a la compresión (Bogas, J. A., et al., 2013). .

El principio básico consiste en la medición del tiempo que tarda un impulso ultrasónico (20 y 150 kHz) en recorrer la distancia entre un transductor emisor Tx y un transductor receptor Rx, ambos acoplados al material de estudio (UNE 83308: 1986).

Mediante un transductor electroacústico se genera un impulso de vibración longitudinal. Después de recorrer una determinada distancia L , un segundo transductor recibe la señal y, por medio de un circuito electrónico, se mide el tiempo de tránsito o de propagación del impulso a través del material.

Para evaluar la calidad del cemento a partir de la velocidad de los pulsos de ultrasonido, es necesario que esta medida se haga con gran exactitud, para lo que se utiliza un equipo que genera pulsos convenientes y mide el tiempo exacto de duración de la transmisión (tiempo de tránsito) que la muestra experimenta. La

distancia que los pulsos viajan en el material (longitud de las probetas) debe ser conocida para poder calcular la velocidad como sigue:

$$V = l/t \quad [\text{Ec. 4.6.1}]$$

Donde:

- V =*Velocidad del pulso*
- l = *longitud recorrida*
- t =*tiempo de tránsito*

La determinación de la velocidad de propagación de ultrasonidos se ha realizado según la Norma UNE-EN ISO 16810: 2014.

Muchos factores influyen en los modelos establecidos para predecir la resistencia a la compresión del hormigón a partir de la UPV. Algunos de estos factores incluyen la naturaleza del cemento, la influencia del tamaño de los áridos, la relación agua-cemento y el uso de aditivos activos (Carcaño, R. G. S., et al., 2004). El UPV disminuye con el incremento de la relación agua-cemento y aumenta con el incremento del tamaño del árido y con el aumento de la rugosidad superficial de los áridos (Güçlüer, K., 2020).

Otro factor que hay que considerar es la influencia de la mesoestructura del hormigón en la propagación de las ondas. La compleja mesoestructura heterogénea, por ejemplo, en una losa de hormigón, afecta a los desplazamientos asociados al movimiento de las ondas, lo que provoca imprecisiones en el modelo de propagación de ondas. La discrepancia entre los valores reales y teóricos aumenta con la proporción de los áridos y la granulometría de los mismos (Zima, B., y Kędra, R., 2020).

La relación entre la velocidad del pulso ultrasónico y las características elásticas del material se expresa en la siguiente ecuación

$$c = \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1-\mu}{(1+\mu)(1-2\mu)}} \quad [\text{Ec. 4.6.2}]$$

Donde:

- c es la velocidad de propagación.
- E es el módulo de Young,
- ρ es la densidad del material.

- μ es el coeficiente de Poisson.

Dado que existe una correlación entre el módulo de Young de un material y su resistencia a la compresión, también existirá una correlación entre esta resistencia y el UPV, si el resto de magnitudes implicadas se suponen invariables (Guerrero, A. G., 1981).

Diversos investigadores han demostrado que la relación entre la resistencia a la compresión y la UPV puede estimarse mediante la siguiente relación exponencial (Kheder, G.F., 1999; Nash't, I.H., et al., 2012; Hamid, R., et al., 2010; Omer, S.A., et al., 2015):

$$F_c = A \times e^{B \times UPV} \quad [\text{Ec. 4.6.3}]$$

Donde:

- F_c es la resistencia a la compresión (MPa).
- UPV es la tasa de pulsos ultrasónicos (km/s).
- A y B son constantes empíricas.

Sin embargo, se han realizado pocos estudios sobre la relación entre UPV y la resistencia a la compresión en cemento, morteros u hormigón puzolánico. (Madandoust, R. y Mousavi, S.Y., 2012; Rao, S.K., 2016). A través de los resultados del ensayo UPV y de la resistencia a compresión, se propuso la siguiente relación entre ambos parámetros:

$$F_c = 1.526 \times e^{0.761 \times UPV} \quad [\text{Ec. 4.6.4}]$$

El uso de adiciones naturales con diferentes composiciones químicas altera el comportamiento de las mezclas producidas en comparación con los materiales sin adiciones, siendo este comportamiento más significativo a mayores edades de curado (Ranjbar, M.M., et al., 2013). No existe un consenso ni una fórmula unificada para utilizar el UPV en la predicción de la resistencia a compresión, a pesar de los grandes beneficios que esto aportaría, ya que son muchos los factores que influyen en la correlación entre el UPV y los ensayos de compresión tradicionales.

Descripción del procedimiento

Para la realización del ensayo se han utilizado dos palpadores y pasta de contacto como medio de acoplamiento. El equipo de ultrasonidos utilizado es un UPV E48 marca CONTROLS (figura 4.11).



Figura 4.11 Equipo de medición de las ondas ultrasónicas

4.7. Monitorización de la temperatura de fraguado

Principios básicos

El curado del hormigón está estrechamente relacionado con la temperatura de fraguado; como ya se ha explicado, las reacciones de los productos de hidratación del cemento son exotérmicas, por lo que existen una relación entre la cantidad de calor liberado durante la hidratación del cemento y la proporción de sus diversos componentes.

El concepto de madurez se utiliza para describir el efecto combinado de la temperatura y la edad en el desarrollo de la resistencia del hormigón. Sin embargo, la precisión y la viabilidad de la relación madurez-resistencia siguen siendo

controvertidas debido a la falta de consenso científico sobre la compatibilidad entre la madurez y la cinética de hidratación del cemento (Zhang, J., et al., 2008). Existen dos funciones para el cálculo de la madurez de un hormigón. La primera es la función de madurez de Nurse-Saul, en la cual se asume que la ganancia de resistencia es una función lineal de la temperatura, por lo que no puede ser utilizada cuando el rango de temperatura es variable. Por eso surgió el concepto de edad equivalente derivado de la función de Arrhenius (Hansen, P. F., y Pedersen, E. J., 1977), que se ha utilizado principalmente como función de madurez para describir la sensibilidad a la temperatura de la reacción de los materiales cementosos.

Sin embargo, ambas funciones requieren conocer parámetros específicos del material, por lo que no pueden ser utilizadas directamente sobre nuevos materiales con adiciones sin realizar un estudio previo sobre su comportamiento térmico.

Descripción del procedimiento

Para la monitorización de temperatura, se utilizó el sensor comercial DS18B20, un termómetro digital con una resolución de 9 a 12 bits, memoria de 64 bits (equivalente a 8 bytes) para almacenar el identificador de cada sensor y compatible con Arduino. El rango de valores de temperatura que puede medir desde $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $125\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una precisión de $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ desde $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $+85\text{ }^{\circ}\text{C}$; fuera de este rango, la variación podría ser mayor.

El sensor está fabricado en acero inoxidable, tiene 6 mm de diámetro y 30 mm de longitud. El comportamiento del sensor fue previamente analizado por el Laboratorio de Ensayos y Calibración (LECEN) de la ETSIME-UPM, donde se obtuvo el certificado de calibración de ENAC.

Además, se utilizó un sensor ambiental BME280 para verificar que las condiciones fueran adecuadas para el curado de las muestras.

El protocolo de comunicación permite controlar varios sensores distribuidos en un área amplia con un solo microprocesador. La transmisión de datos se llevó a cabo mediante una conexión Wi-Fi.

Los datos se transmitieron mediante conexión Wi-Fi a la plataforma IoT, conocida como Tellus IoT, que permite el almacenamiento en la nube y la visualización en tiempo real de los datos generados por el proyecto (Figura 4.12). Esta infraestructura IoT permite la gestión efectiva de datos en tiempo real para

optimizar los procesos, convirtiéndose en el núcleo digital para la toma de decisiones informada y actualizada.



Figura 4.12 Diagrama conceptual del sistema de comunicación y operación de la plataforma IoT.

4.8. Polarización Inducida Espectral

La polarización inducida espectral (SIP, por sus siglas en inglés) es una técnica geofísica empleada activamente para evaluar las características resistivas y capacitivas de los suelos a bajas frecuencias (por debajo de 10 kHz), en respuesta a un campo eléctrico aplicado (Binley y Slater, 2020; Kemna et al., 2012).

Principios básicos

El subsuelo conduce la corriente eléctrica a través de la conducción de iones y electrones. Sin embargo, en suelos con concentraciones mínimas de minerales metálicos, la conducción de electrones suele considerarse despreciable. La conducción iónica, que comprende vías de conductividad electrolítica (σ_{ele}) y superficial (σ_{surf}) a través del espacio poroso interconectado del medio poroso, se modela típicamente en paralelo (Lesmes y Frye, 2001; Waxman y Smits, 1968). La conductividad eléctrica medida (σ) para suelos cercanos a la superficie se determina como (Waxman y Smits, 1968; Weller et al., 2013),

$$\sigma = \sigma_{ele} + \sigma_{surf} \quad [\text{Ec. 4.8.1}]$$

σ_{ele} pertenece a los iones dentro del electrolito libre que ocupan los poros y está influenciada por la química del fluido de los poros (específicamente, la concentración iónica y la composición), así como por factores geométricos de los poros (como la porosidad, el factor de formación y la conectividad). σ_{surf} es una propiedad eléctrica compleja relacionada con los iones dentro de la doble capa eléctrica (EDL) en la interfaz entre los granos y el fluido en la red porosa. Está regulada por parámetros geométricos (por ejemplo, área superficial, distribución del tamaño de los granos o poros, factor de formación) y la química de la EDL (incluida la densidad de carga superficial y la densidad iónica superficial). En particular, la conductividad superficial depende poco de las propiedades del fluido de los poros. Para abordar de forma exhaustiva tanto la conducción como el almacenamiento de carga (polarización) en la EDL, la ecuación anterior puede ampliarse para incorporar la conductividad superficial compleja (σ_{surf}^*), como se demuestra en los estudios de Kemna et al. (2012), Lesmes y Frye (2001), Waxman y Smits (1968) y Weller et al. (2013). Sumando las vías de conducción electrolítica y superficial, la conductividad compleja medida resultante (σ^*) es,

$$\sigma^* = \sigma_{ele} + \sigma_{surf}^* = \sigma_{ele} + \sigma'_{surf} + i\sigma''_{surf}. \quad [\text{Ec. 4.8.2}]$$

La parte real de σ^* representa la suma de los términos electrolíticos y de conducción superficial, mientras que la parte imaginaria representa los mecanismos de almacenamiento de carga que ocurren en la EDL

$$\sigma' = \sigma_{ele} + \sigma'_{surf} \quad [\text{Ec. 4.8.3}]$$

$$\sigma'' = \sigma''_{surf} \quad [\text{Ec. 4.8.4}]$$

Los parámetros SIP, incluyendo la magnitud de la conductividad ($|\sigma|$) y el desplazamiento de fase (ϕ), se evalúan comúnmente a través de un dispositivo de 4 electrodos. Dos electrodos se emplean para la inyección de corriente, mientras que los otros dos se utilizan para la medición del potencial. Los componentes real (σ') e imaginario (σ'') de σ^* pueden obtenerse a partir de los parámetros $|\sigma|$ y ϕ medidos, como indican Binley y Slater (2020) y Kemna et al. (2012).

$$\sigma^* = \sigma' + i\sigma'' = |\sigma|e^{i\phi} \quad [\text{Ec. 4.8.5}]$$

donde

- $i = \sqrt{-1}$.
- $\sigma' = |\sigma| \cos(\phi)$, en S/m.
- $\sigma'' = |\sigma| \sin(\phi)$, en S/m.

Los modelos fenomenológicos, empíricos y mecanicistas (Nordsiek y Weller, 2008; Schwarz, 1962; Ustra et al., 2016; Weigand y Kemna, 2016) demuestran que la geometría de los poros del medio poroso puede predecirse a partir de la dependencia de la frecuencia de las mediciones SIP. En particular, el tiempo de relajación característico (τ_{peak}), que se mide en la frecuencia de pico observada (f_{peak}) en los espectros de desplazamiento de fase, describe la escala de tiempo de la difusión de iones en el EDL (Schwarz, 1962),

$$\tau_{peak} = \frac{1}{2\pi f_{peak}} \quad [\text{Ec. 4.8.5}]$$

El SIP ha demostrado ser capaz de monitorizar procesos de ingeniería (Slater et al., 2021), incluyendo la estabilización del suelo mediante minerales naturales (Placencia-Gómez et al., 2023; Saneiyan et al., 2018), la producción de biocemento mediante precipitación de carbonatos inducida por microbios (Saneiyan et al., 2019, 2021), así como la deformación y el fallo del suelo (Saneiyan y Slater, 2021b, 2021a).

Descripción del procedimiento

Para el ensayo SIP fue necesario diseñar soportes para medir las muestras mientras se curaban en agua, asegurando que los sensores no entraran en contacto con el agua para evitar errores en las mediciones. Estos soportes se fabricaron con la ayuda de una impresora 3D. Se fabricaron dos tipos de soportes, los exteriores que contienen los electrodos AB (emisores de corriente) y los soportes intermedios que contienen los electrodos MN (medida de corriente). La figura 4.13 muestra el esquema con la disposición de los sensores y los soportes. Para evitar que los electrodos exteriores entraran en contacto con el agua, se utilizó una pasta hidrófuga para sellar el contacto entre las probetas y los soportes. Del mismo modo, se controló que el nivel de agua no entrara en contacto con los electrodos MN.

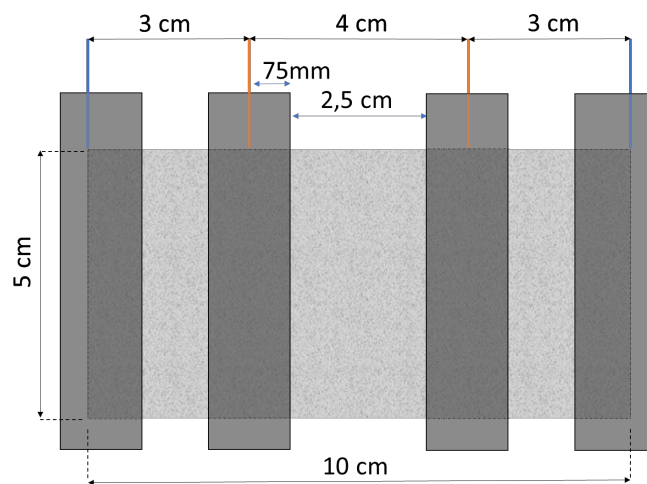


Figura 4.13 Diagrama esquemático del montaje utilizado para el seguimiento de probetas de mortero con conductividad compleja.

5. Resultados e interpretación

El presente capítulo tiene la finalidad de mostrar, describir y analizar los resultados obtenidos en los diferentes ensayos de laboratorio que se han realizado sobre los materiales de estudio.

5.1. Puzolanas naturales procedentes del arco insular volcánico de la república de Cuba

5.1.1. Caracterización de las muestras

Yacimiento El Picáo:

Se pueden observar masas irregulares desarrolladas de esmectitas cuyo origen posiblemente se haya dado a partir de la alteración del vidrio volcánico. También se observan cristales de clinoptilolita y mordenita singenéticos con la formación de esmectitas, lo que indica que se habrían originado de igual manera a partir de la alteración del vidrio volcánico (figura 5.1). En la figura 5.1b) se observa con mayor aumento la alteración del vidrio con formación de clinoptilolita y esmectita.

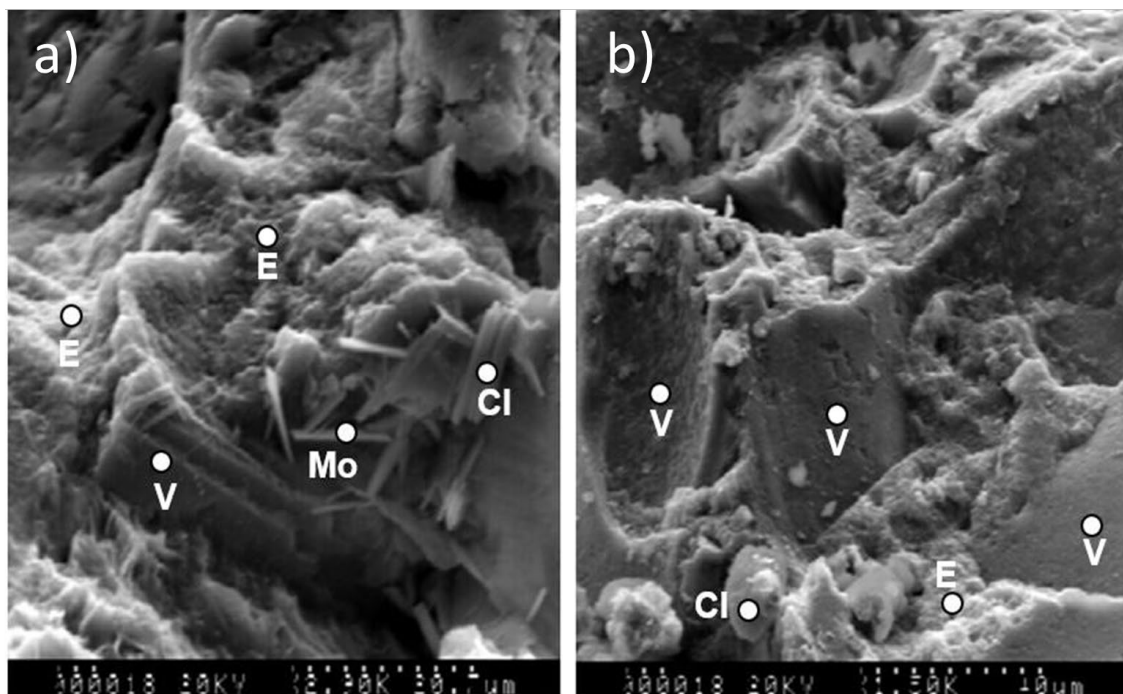


Figura 5.1 Microscopía electrónica de barrido de dos muestras de tobas vítreas del yacimiento El Picáo.

Yacimiento Guaramanao:

Se puede observar (figura 5.2a) vidrio volcánico (V) en fase de alteración, con formación de esmectita (E), junto con algunos cristales de mica (Mi) alterándose a arcilla. Se encuentra también esmectita (E) con un incipiente desarrollo en la superficie de los clastos vítreos. Aparece también una fase más avanzada de alteración a esmectita con formación subordinada de mordenita (Mo) (figura 5.2b).

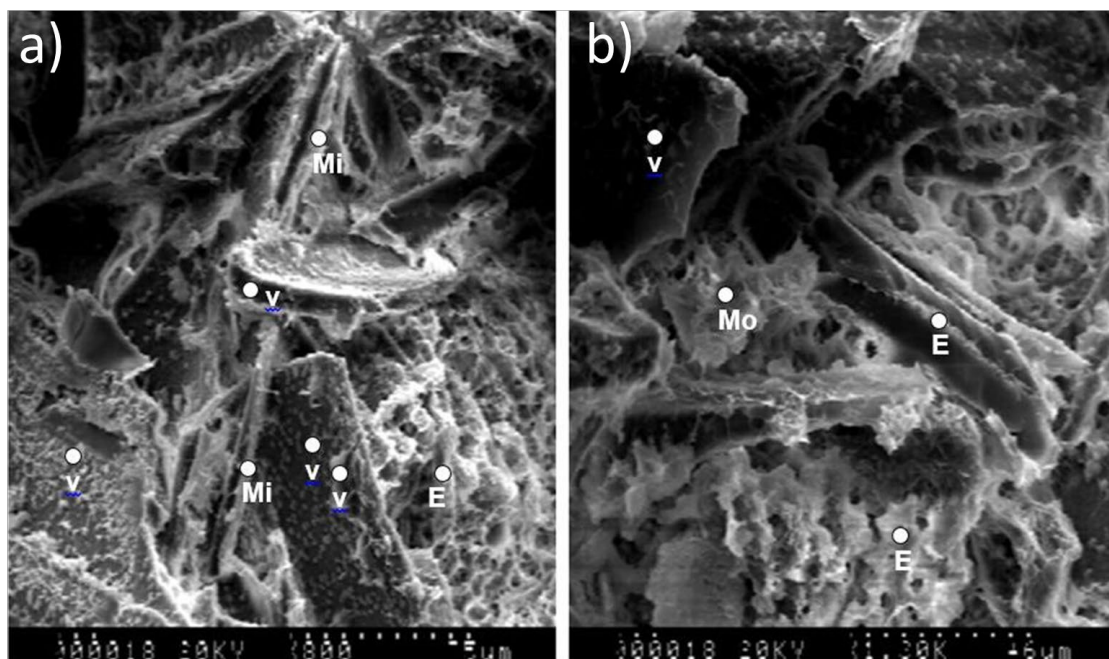


Figura 5.2 Microscopía electrónica de barrido de dos muestras de vidrio volcánico de la región de Guaramanao.

Yacimiento Loma Blanca, San Andrés:

Se puede observar un entrecrecimiento de masas irregulares de esmectita (E) con cristales de clinoptilolita así como un crecimiento de mordenita (Mo) incipiente (figura 5.3a). Se observa una vacuola (Vc) desarrollada en un vidrio (V) en la que se ha formado una mineralización radial de mordenita (Mo) como relleno, que nos indica dos etapas de desarrollo la primera, a partir de un núcleo de aspecto pseudobotroidal; la segunda, se ha desarrollado a expensas de la anterior, formando una profusa mineralización en forma de cúpula cóncava con aspecto de hongo.

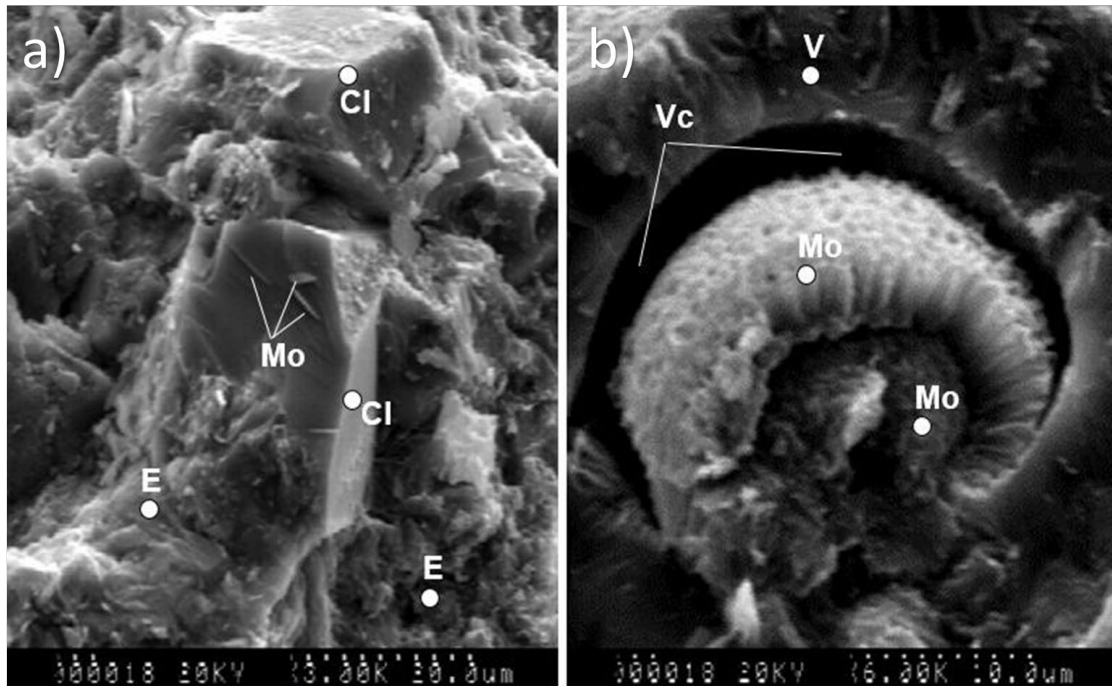


Figura 5.3 Microscopía electrónica de barrido de las muestras de tobas zeolitizadas del yacimiento de zeolitas Loma Blanca.

Se realizó el ensayo de difracción de rayos X para estudiar la composición mineralógica de una de las muestras (ZSA-M1) del yacimiento Loma Blanca, observándose dos fases principales; una se trata de la paragénesis clinoptilolita-mordenita y la otra es una fase exclusiva de mordenita (figura 5.4).

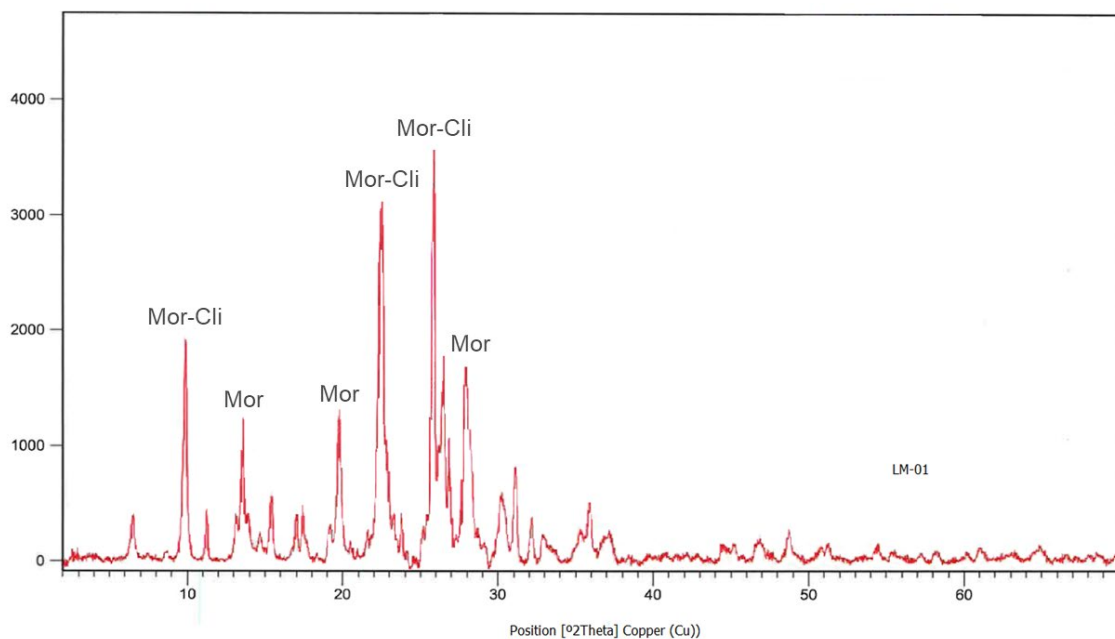


Figura 5.4 Difractograma de la muestra ZSA-M-1.

Yacimiento Cerro Las Cuevas:

Las muestras analizadas están compuestas casi en su totalidad por sílice, y está afectada por un gran número de pequeñas grietas diaclasas, que tal vez representan las condiciones de un emplazamiento de una lava prácticamente fría. Se observa también una morfología porosa vesicular producida por la lixiviación, tal vez relacionada por procesos hidrotermales más tardíos que corroyeron parte de la matriz; posiblemente se trata de los mismos procesos hidrotermales que favorecieron la deposición de cobre y oro en la periferia proximal del macizo riolítico.

Posiblemente el proceso de alteración hidrotermal haya afectado la roca en dos niveles: argílico moderado a avanzado, dada la presencia de la estructura oquerosa residual que presenta la matriz silíceea.

En la figura 5.5 (a) y (b) se observan los ejemplos descritos, donde también se aprecia la presencia de mica.

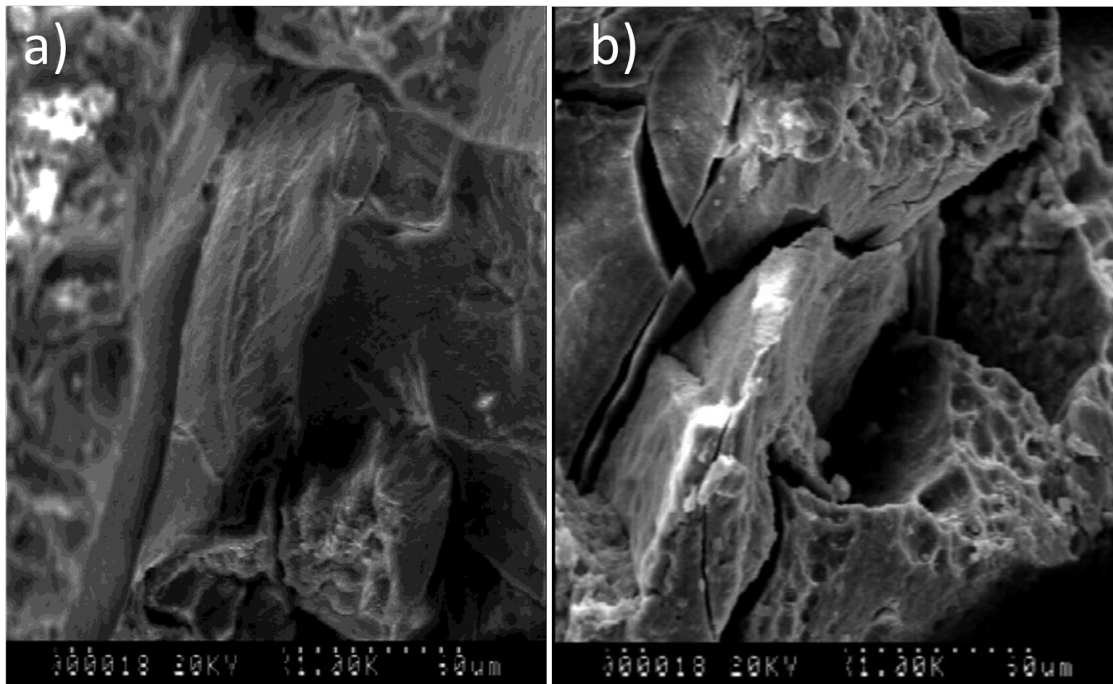


Figura 5.5 Microscopía electrónica de barrido de las muestras de tobas riolíticas del yacimiento de Cerro las Cuevas.

En las figuras 5.6a) se puede apreciar una estructura porosa, parcialmente lixiviada y planos de fractura definidos que pueden relacionarse con planos de movimiento. En esos planos y oquedades se observa oligoclasa, cuarzo y minerales arcillosos. Se observa desarrollo de masas arcillosas irregulares formando

agregados vermiculares con presencia de caolinita, formadas posiblemente por alteración de la plagioclasa sódica o de la oligoclasa propiamente dicha, relleno de los poros de la roca (figura 5.6b).

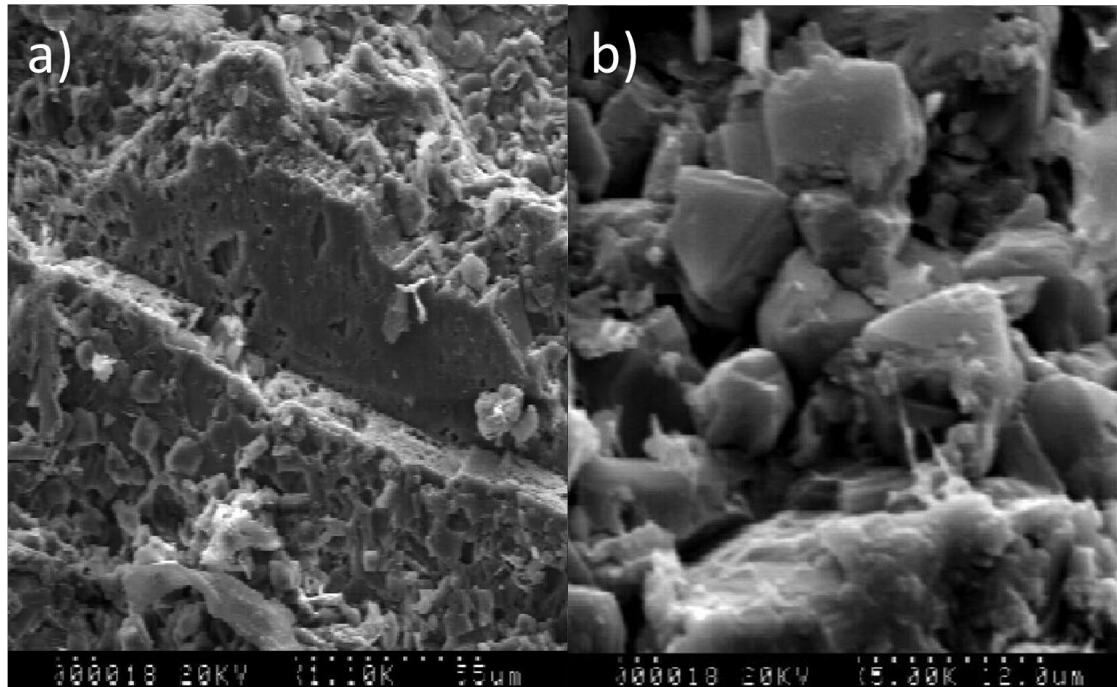


Figura 5.6 Microfotografías electrónicas tomadas en muestras de tobas riolíticas del yacimiento de Cerro las Cuevas, detalle de los planos de fractura.

Yacimiento Caimanes:

Las muestras procedentes de este yacimiento constituyen una toba donde coexisten masas irregulares de esmectitas y microcristales de mordenita, al parecer formados a partir de vidrio volcánico y feldespatos alterados (figura 5.7).

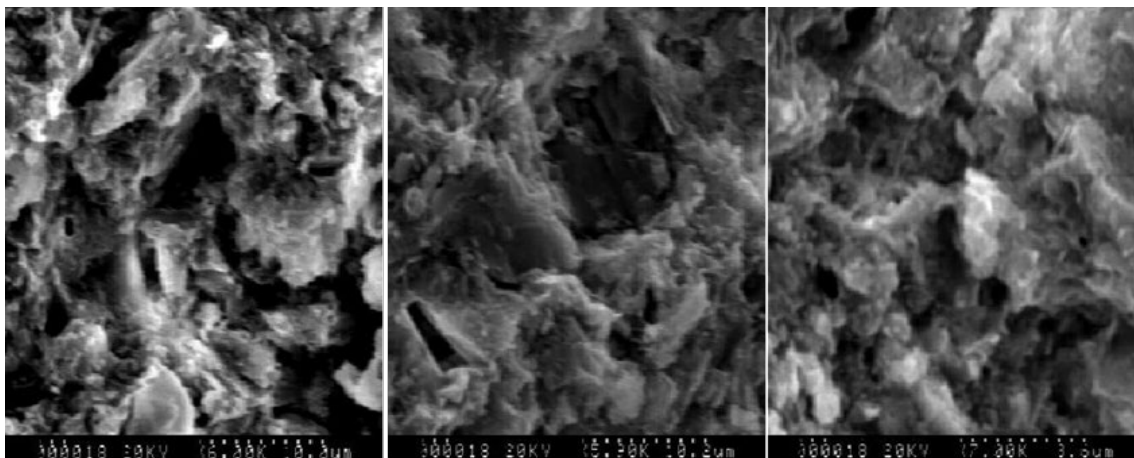


Figura 5.7 Microscopía electrónica de barrido de las muestras de tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes.

En el difractograma de la muestra Zeocaimanes-1 se observa una fase mineral principal de heulandita y una subordinada compuesta por cuarzo y calcita (ver figura 5.8).

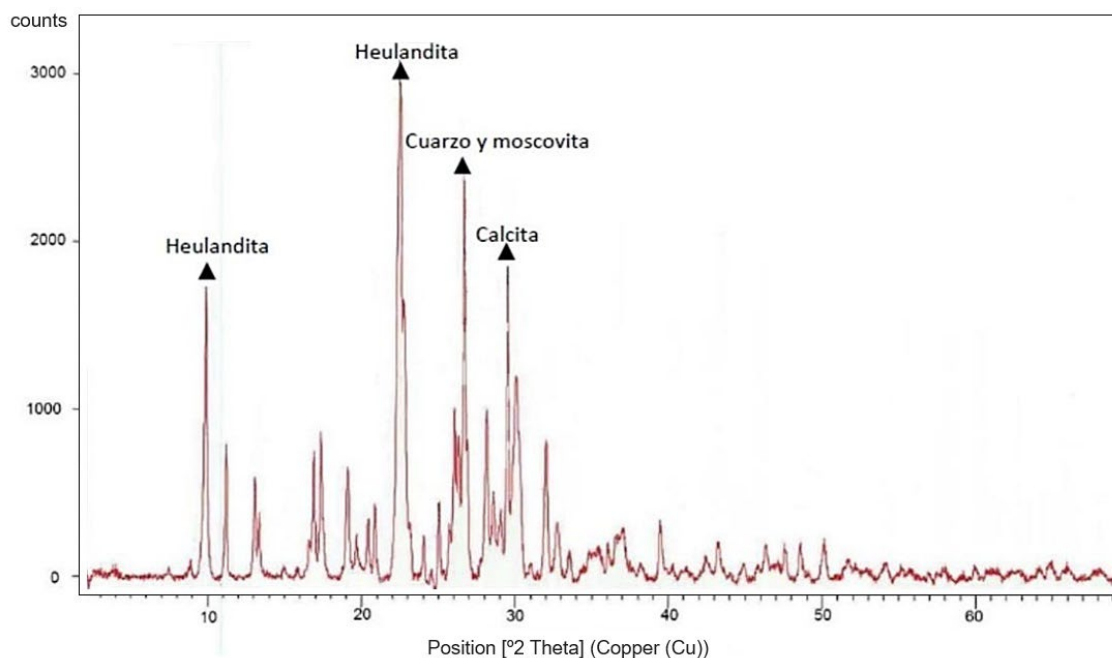


Figura 5.8 Difractograma de la muestra Zeo-1.

5.1.1.1. Análisis químicos específicos

La tabla 5.1 muestra los resultados del análisis químico de las muestras ensayadas.

Tabla 5.1 Resultados de los ensayos de análisis químico.

Muestra	SiO ₂ total	MgO	CaO total	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂ (r)	CaO(r)	RI	PC	SiO ₂ / (CaO+MgO)
PM-1-2	58.55	2.62	5.92	4.83	13.38	52.41	2.74	13.91	9.96	10.9
ZEO-1	56.96	1.46	8.31	5.7	11.32	49.98	1.58	9.99	13.34	18.7
CVM-2-3	70.9	0.43	2.21	1.42	14.52	13.93	1.69	85.24	0.95	33.4
GM-1	65.86	0.92	3.16	3.32	11.16	40.79	0.95	36.23	8.11	35.2

(r) reactivo; RI, residuo insoluble; PC, Pérdida por calcinación

A partir de los resultados obtenidos se puede establecer el carácter mayoritariamente cálcico de las muestras. En general los valores de sílice, alúmina y pérdida por calcinación son elevados y el residuo insoluble es bajo. Estos

resultados indican un potencial carácter puzolánico, ya que la sílice reactiva es elevada en todas las muestras de estudio, a excepción de la muestra CVM-2-3.

5.1.1.2. Superficie específica

Uno de los factores que influyen en la reactividad de los materiales puzolánicos con los componentes del cemento es la superficie específica. Cuanto mayor sea la superficie específica mayor será la reactividad de las muestras.

Como se puede observar en la figura 5.9, los valores de superficie específica de las muestras son muy diferentes entre sí, a pesar de haber sido sometidas al mismo proceso de reducción de tamaño. Esto puede deberse a la propia naturaleza de las muestras, que poseen diferentes grados de tenacidad. Estos valores se encuentran comprendidos entre 3904 cm²/gr, (PM-3) y 4274 cm²/gr (CVM-2/3), mientras que la muestra de referencia presenta un valor de superficie específica de 4158 cm²/gr.

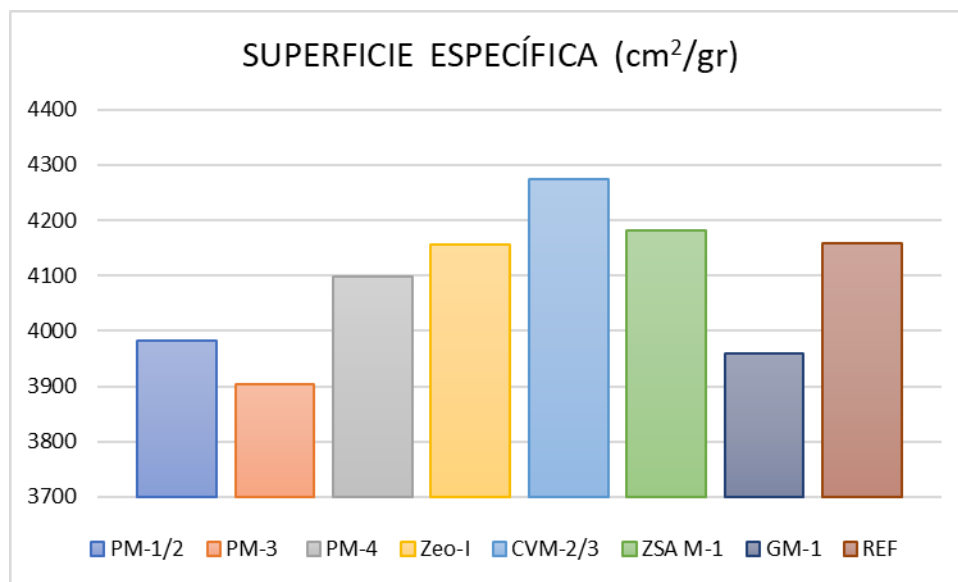


Figura 5.9 Representación gráfica de los resultados de superficie específica.

5.1.2. Ensayos químicos de puzolanidad

La figura 5.10 muestran los resultados y la valoración de los ensayos químicos de puzolanidad realizados a 8 días, para muestras con las relaciones de 25% de material puzolánico y 75% de cemento de referencia.

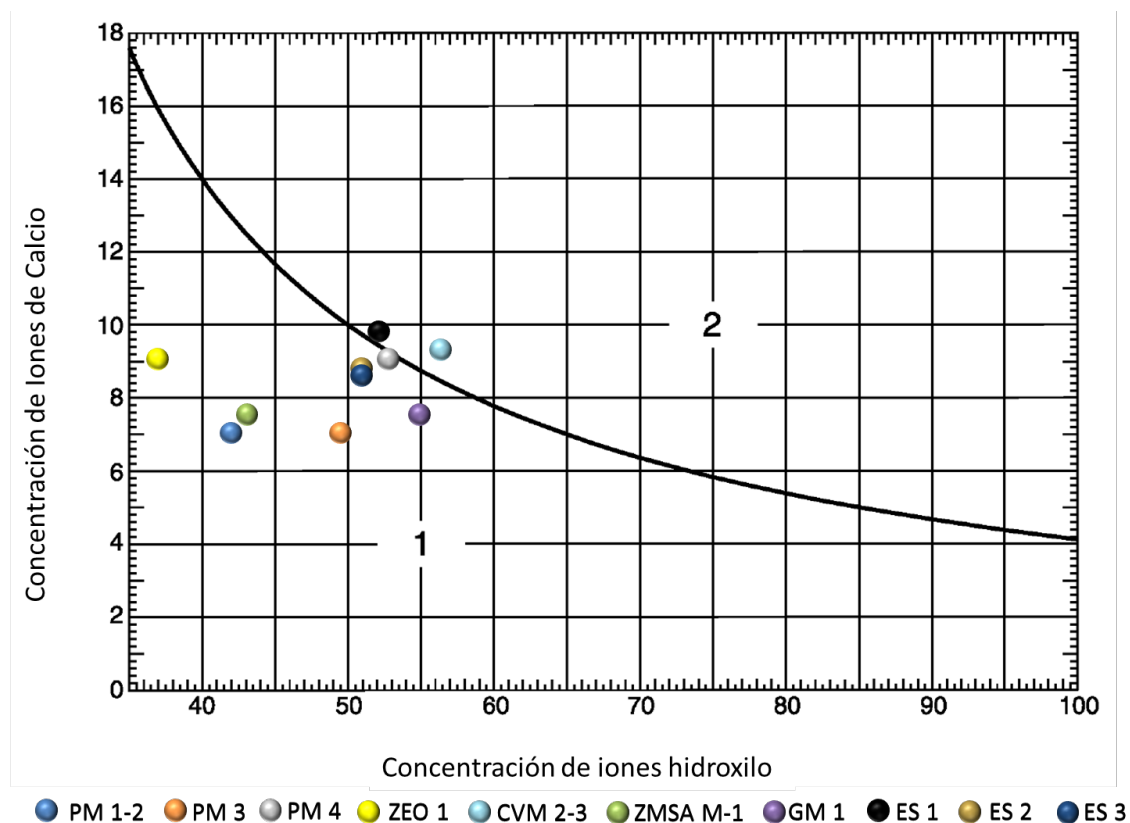


Figura 5.10 Representación de los resultados de los ensayos de puzolanidad.

Los ensayos de puzolanidad sitúan todas las muestras, a excepción de las muestras CVM-2, CVM-3 y ES-1, por debajo de la isoterma de solubilidad a 40 °C, lo que infiere un elevado carácter puzolánico. En el análisis químico de los componentes las muestras CVM-2-3 muestran un bajo porcentaje de sílice reactiva, por lo que los resultados obtenidos en el análisis de puzolanidad son coherentes.

5.1.3. Resistencia mecánica

La figura 5.11 muestra los resultados de la resistencia a compresión a la edad de 7 días, de las probetas elaboradas con relaciones de 25% de material puzolánico y 75% de cemento de referencia.

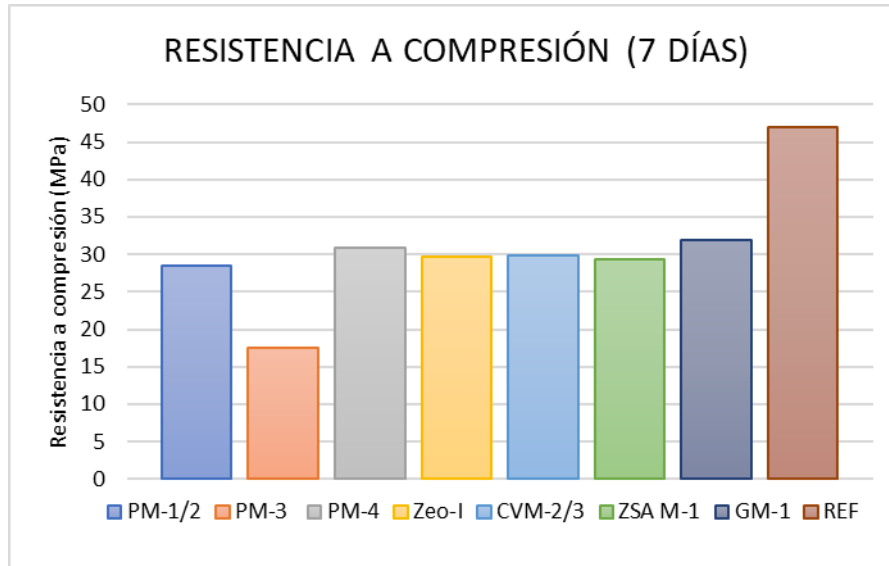


Figura 5.11 Resultados de la resistencia a compresión a 7 días de fraguado.

Según los resultados de resistencia a compresión a 7 días las muestras se encuentran entre 17,5 y 31,9 MPa, siendo la de menor valor la muestra PM-3 y la de mayor la muestra GM-1. La muestra de referencia se encuentra por encima de los valores obtenidos por el resto de muestras con un valor de 47 MPa, valor que duplica con creces el menor valor de las muestras de estudio; esta diferencia entre las resistencias iniciales es debida a la gran reactividad hidráulica que presenta el cemento de referencia, mientras que los materiales con características puzolánicas tienden a ralentizar la reactividad hidráulica con la consecuente ralentización de la ganancia de resistencia de las probetas. La resistencia máxima tenderá a alcanzarse en un periodo más prolongado de tiempo en los cementos puzolánicos.

La figura 5.12 muestra los resultados de la resistencia a compresión a la edad de 28 días, de probetas elaboradas con relaciones de 25% de material puzolánico y 75% de cemento de referencia.

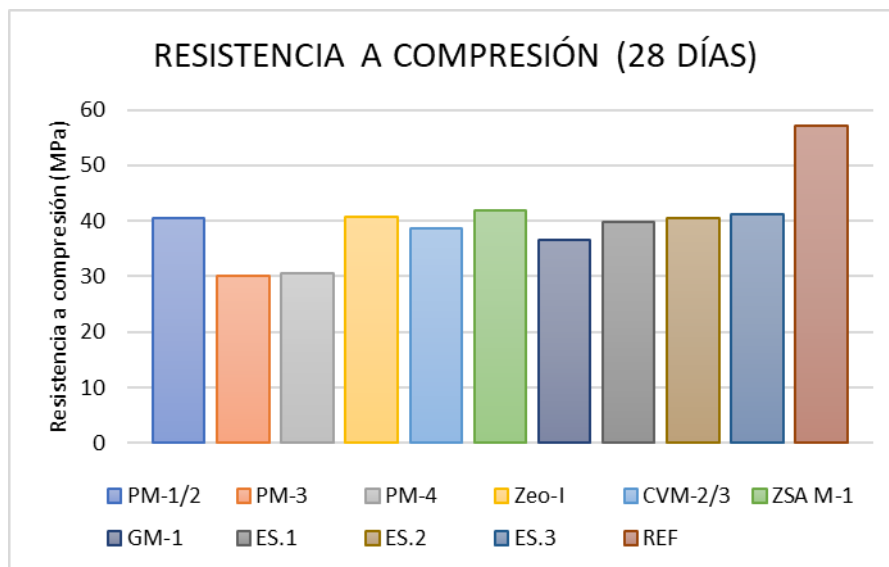


Figura 5.12 Resultados de la resistencia a compresión a 28 días de fraguado.

A los 28 días de fraguado las resistencias obtenidas se encuentran entre 30,0 MPa para la muestra PM-3 y 41,9 MPa para la muestra ZSA M-1, y se observa que los valores de resistencia son superiores a los obtenidos en el ensayo a 7 días. La resistencia a compresión de la muestra de referencia se encuentra por encima de los valores obtenidos por las muestras de estudio, con un valor de 57,1 MPa.

La figura 5.13 muestra los resultados de la resistencia a compresión a la edad de 90 días, de probetas elaboradas con relaciones de 25% de material puzolánico y 75% de cemento de referencia.

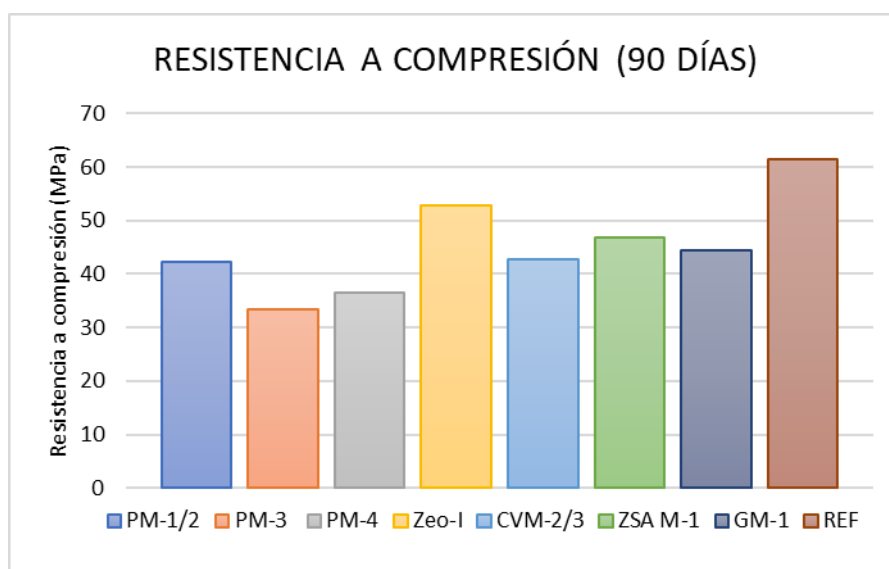


Figura 5.13 Representación gráfica de los resultados de la resistencia a compresión a 90 días de fraguado.

A los 90 días se consiguen unas resistencias a compresión comprendidas entre los 33,37 MPa de la muestra PM-3 y los 52,9 MPa de la muestra Zeocaimanes-1; la muestra de referencia tiene una resistencia a compresión a esta edad de 61,4 MPa, superior al resto de muestras. A esta edad se consiguen los valores más elevados lo que demuestra que la resistencia aumenta según avanza el fraguado de las probetas.

La figura 5.14 muestra los resultados de la resistencia a compresión a todas las edades ensayadas, de probetas elaboradas con relaciones de 25% de material puzolánico y 75% de cemento de referencia.

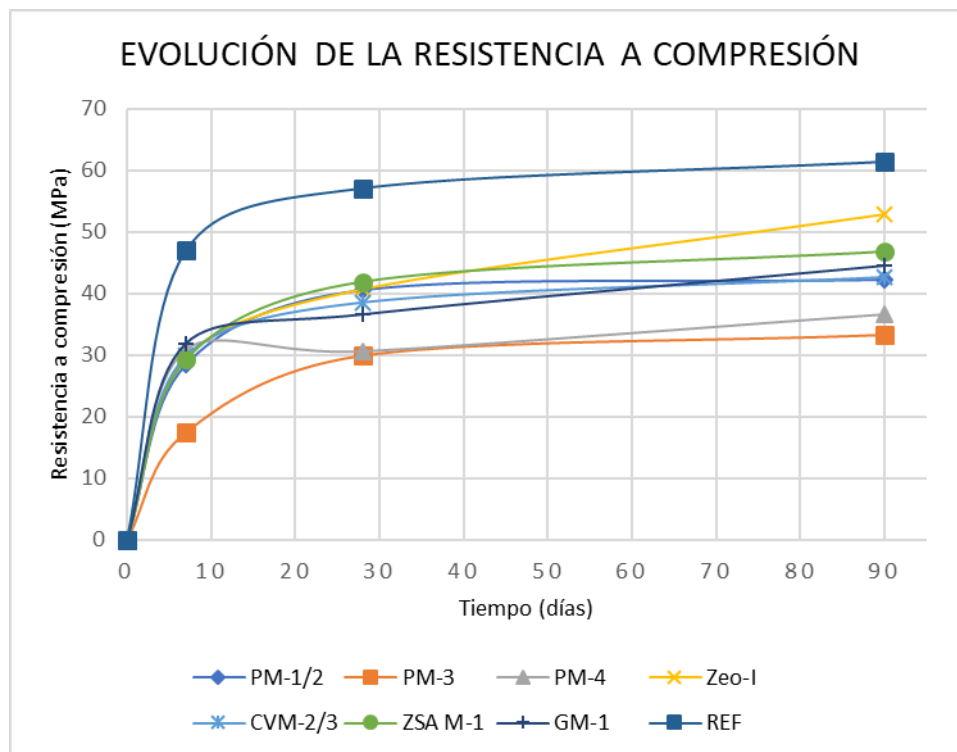


Figura 5.14 Representación gráfica de los resultados a compresión a 7, 28 y 90 días de fraguado.

Los incrementos de la resistencia a compresión desde los 7 a los 90 días de fraguado van desde el 14,3 %, en la muestra PM-4 (tobas vítreas de El Picáo), hasta el 47,7 %, en la muestra PM-3. En la muestra de referencia se obtiene un valor de incremento de resistencia a compresión del 23,4%. Se puede observar en la muestra PM-3 que, a pesar de obtener el mayor incremento de resistencia, es la muestra con valores absolutos de resistencia a compresión más bajos. El mayor incremento se produce en el periodo entre los 7 y los 28 días de curado para todas las muestras excepto para la muestra ZEO-1 que obtiene prácticamente el mismo aumento en el periodo de 28 a 90 días de curado.

La figura 5.15 muestra los resultados de la resistencia a la flexión a los 7 días, de probetas elaboradas con relaciones de 25% de material puzolánico y 75% de cemento de referencia.

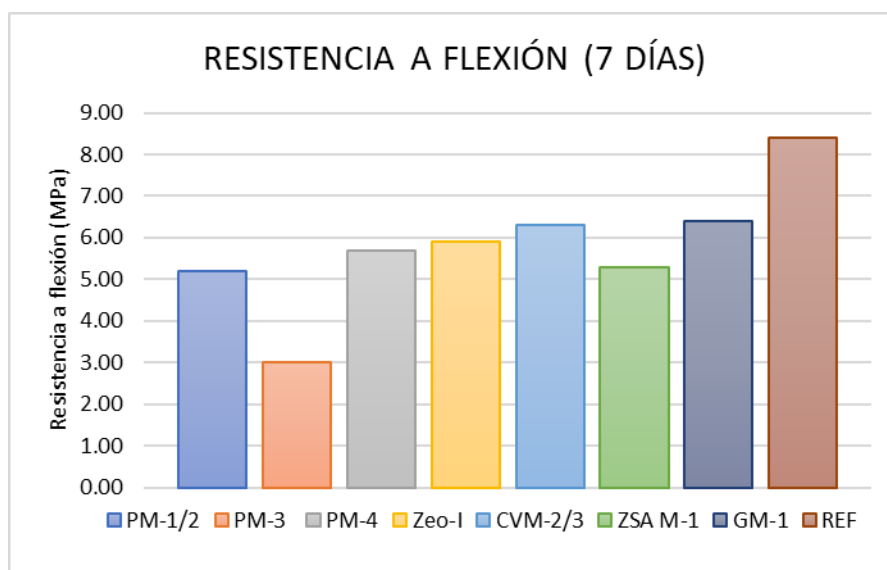


Figura 5.15 Representación gráfica de los resultados de la resistencia a flexión a 7 días de fraguado.

En cuanto a la resistencia a flexión, a los 7 días de fraguado se obtienen valores entre los 3,0 y 6,4 MPa, siendo el de menor valor el correspondiente a la muestra PM-3 y el de mayor valor a la muestra GM-1. La muestra de referencia muestra un valor de resistencia a flexión de 8,4 MPa.

La figura 5.16 muestra los resultados de la resistencia a la flexión a los 28 días, de probetas elaboradas con relaciones de 25% de material puzolánico y 75% de cemento de referencia.

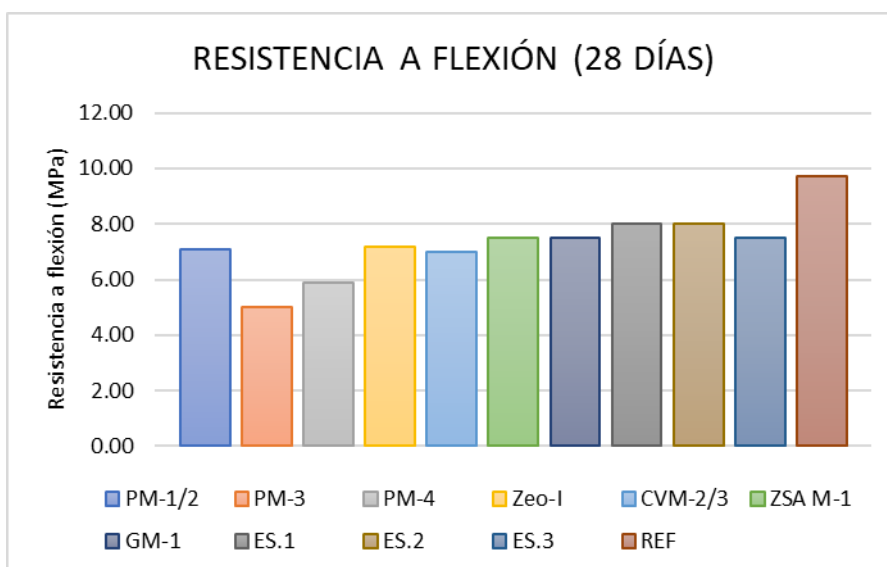


Figura 5.16 Representación gráfica de los resultados de la resistencia a flexión a 28 días de fraguado.

A los 28 días los valores se encuentran entre 5,0 y 7,5 Mpa, correspondiendo el valor más bajo a la muestra PM-3 y el más alto a las muestras ZSA M-1 y GM-1. Para la muestra de referencia se obtiene una resistencia a flexión de 9,7 MPa.

La figura 5.17 muestra los resultados de la resistencia a la flexión a los 90 días, de las probetas elaboradas con relaciones de 25% de material puzolánico y 75% de cemento de referencia.

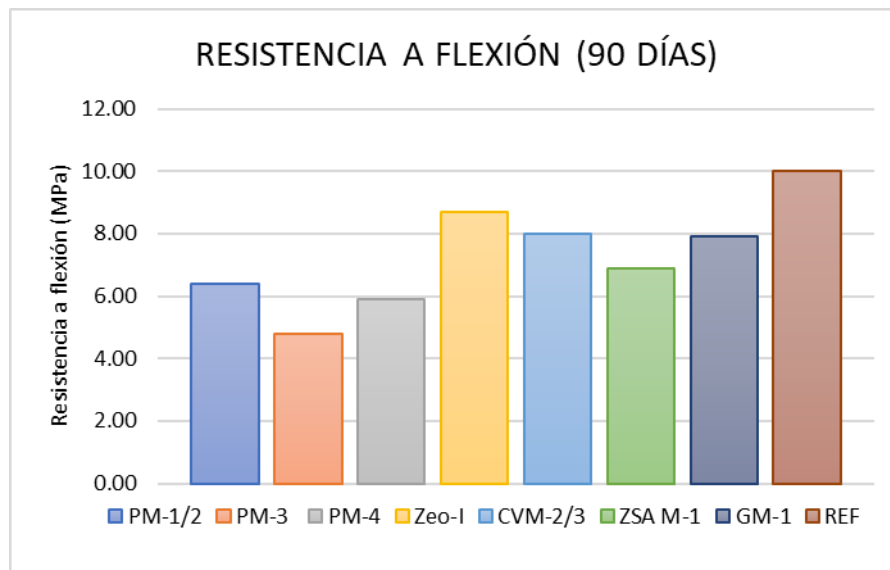


Figura 5.17 Representación gráfica de los resultados de la resistencia a flexión a 90 días de fraguado.

A los 90 días de fraguado se obtienen los valores de resistencia a flexión más altos, estando comprendidos entre los 4,8 y 8,7 MPa para la muestra PM-3 y Zeocaimanes-1, respectivamente. La muestra de referencia muestra un valor de 10,0 MPa.

La figura 5.18 muestra los resultados de la resistencia a flexión a todas las edades ensayadas, de probetas elaboradas con relaciones de 25% de material puzolánico y 75% de cemento de referencia.

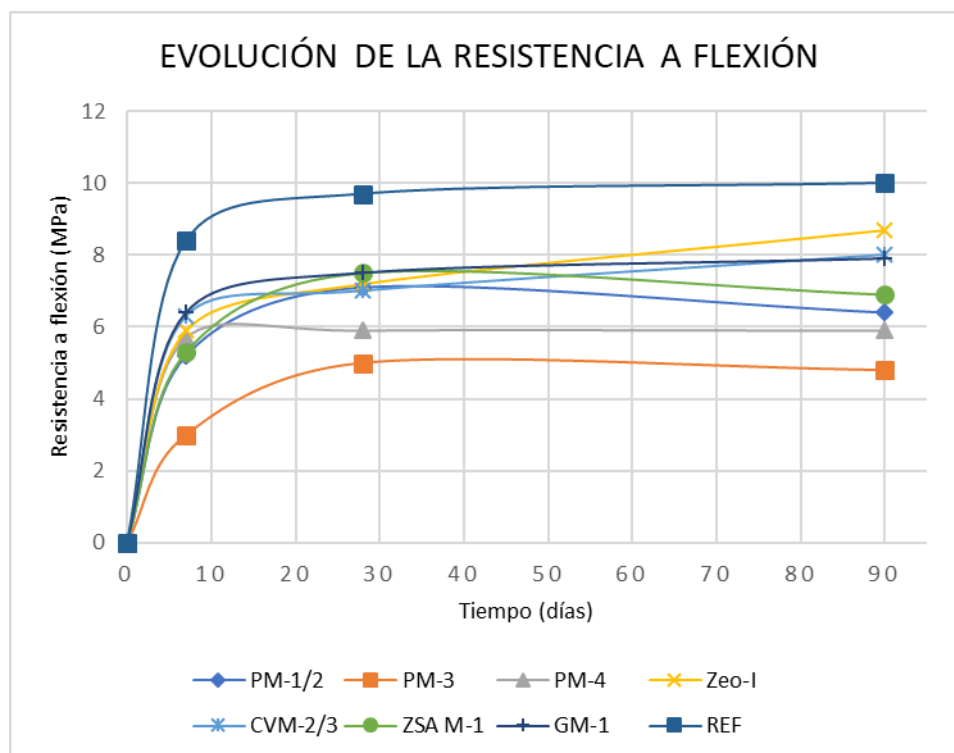


Figura 5.18 Representación gráfica de los resultados a compresión a 7, 28 y 90 días de fraguado.

Se observa un claro incremento de resistencia según aumenta el tiempo de fraguado de las probetas. Se puede observar que el mayor incremento entre los 28 y los 90 días se produce en la muestra ZEO-1, que sería por lo tanto la que mayor resistencia a flexión gana en ese periodo de curado. En el resto de las muestras no existe ganancia de resistencia a flexión en ese periodo.

Los materiales estudiados procedentes de los yacimientos ubicados en la zona nororiental del archipiélago cubano han mostrado, en su mayoría, su gran potencial para ser utilizados como materiales cementantes suplementarios en la industria del cemento.

Se han obtenido valores de resistencia que cumplen con la resistencia mínima establecida de 32,5 MPa a 28 días (UNE-EN 197-1:2011) en todas las muestras excepto en PM-3 y PM-4. Las muestras de tobas riolíticas (CVM-2 y CVM-3), a pesar de haber obtenido buenos resultados en el ensayo de resistencia a compresión, se situaron por encima de la isoterma de solubilidad a 40 °C en los análisis de puzolanicidad, lo que indica una baja reactividad. Si observamos los análisis químicos específicos podemos ver que solo el 19,63% de la sílice total es reactiva y en la que se corrobora en el análisis químico de los componentes, en lo que se observa que los valores de la sílice total contenida en la muestra, sólo el

19,64 % es reactiva. Los valores de resistencia obtenidos pueden deberse a una molienda elevada que ha favorecido un importante incremento de su superficie específica hasta los 4274 cm²/gr, que se encuentra por encima del valor de la muestra de referencia, aumentando así la reactividad.

Se observa un comportamiento similar al de las tobas riolíticas en la muestra de escoria siderúrgica ES-1, ya que a pesar de mostrar resultados negativos en el análisis de puzolanicidad, su resistencia a compresión es similar a los valores obtenidos por las otras dos escorias ensayadas.

Las muestras más favorables son las que proceden de los yacimientos Caimanes (Zeocaimanes-1), Loma blanca (ZSA M-1), Guaramanao (GM-1) y El Picáo (PM-1 y PM-2).

Por otra parte, las muestras de escoria siderúrgica (ES-2 y ES-3) requieren ser sometidas a un riguroso ensayo granulométrico y una separación magnética, debido a la importante fracción metálica que presentan, para poder ser utilizadas como material cementante suplementario de calidad.

5.2. Zeolitas naturales procedentes del vulcanismo del neógeno en Cabo de Gata, Almería

5.2.1. Caracterización de las muestras

A continuación, se presenta la caracterización realizada a partir de la microscopía electrónica de barrido de las muestras de zeolita natural de yacimiento de “San José-Los Escullos” en Cabo de Gata, Almería.

Las muestras de zeolita natural están compuestas principalmente por dos fases mineralógicas, mordenita y esmectita, especies que se caracterizan por un marcado grado de cristalinidad. Se aprecian agregados masivos de mayor o menor compactación en las diferentes muestras. Existen diferencias claras en los tamaños de los cristales que están comprendidos entre 1 y 100 μm (figura 5.19).

En la muestra Z-7 se puede apreciar una dispersión relativamente homogénea de cristales en el intervalo de 10 a 20 μm , con presencia aleatoria de aglomerados más grandes con dimensiones alargadas de 50 a 100 μm . La presencia de fases de alto número atómico se observa como puntos brillantes debido a que se usó el detector de retrodispersión. Estos puntos brillantes están relacionados con fases de alto contenido en Fe. Se puede observar una mayor definición morfológica en sus cristales y en su conjunto una mayor uniformidad (figura 5.19 a y b).

En la muestra Z-9 se observa la coexistencia de cristales de esmectita y mordenita, formando aglomerados complejos y compactos. Destacan grandes cristales que alcanzan 85 μm , a partir de los cuales se forman nuevas generaciones de cristales más pequeños de mordenita, aunque las partículas aglomeradas de mayor tamaño son más abundantes (figura 5.19 c y d). Los estudios de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) no permiten distinguir inequívocamente la fase mordenita, ya que la composición de las esmectitas es muy similar y, además, la morfología de la muestra B-01 no revela ninguna morfología particular en el microscopio empleado para este trabajo (Figura 5.20).

La muestra Z-12 presenta una mayor compactación y tamaños de cristales menos uniformes (figura 5.19 e y f). Se observa la presencia de minerales metálicos de composición férrica; el EDX de estos cristales más brillantes revela proporciones de Fe y Si.

La muestra Z-26 se compone de agregados masivos de mayor tamaño y más dispersos que en el resto de las muestras (figura 5.19 g y h).

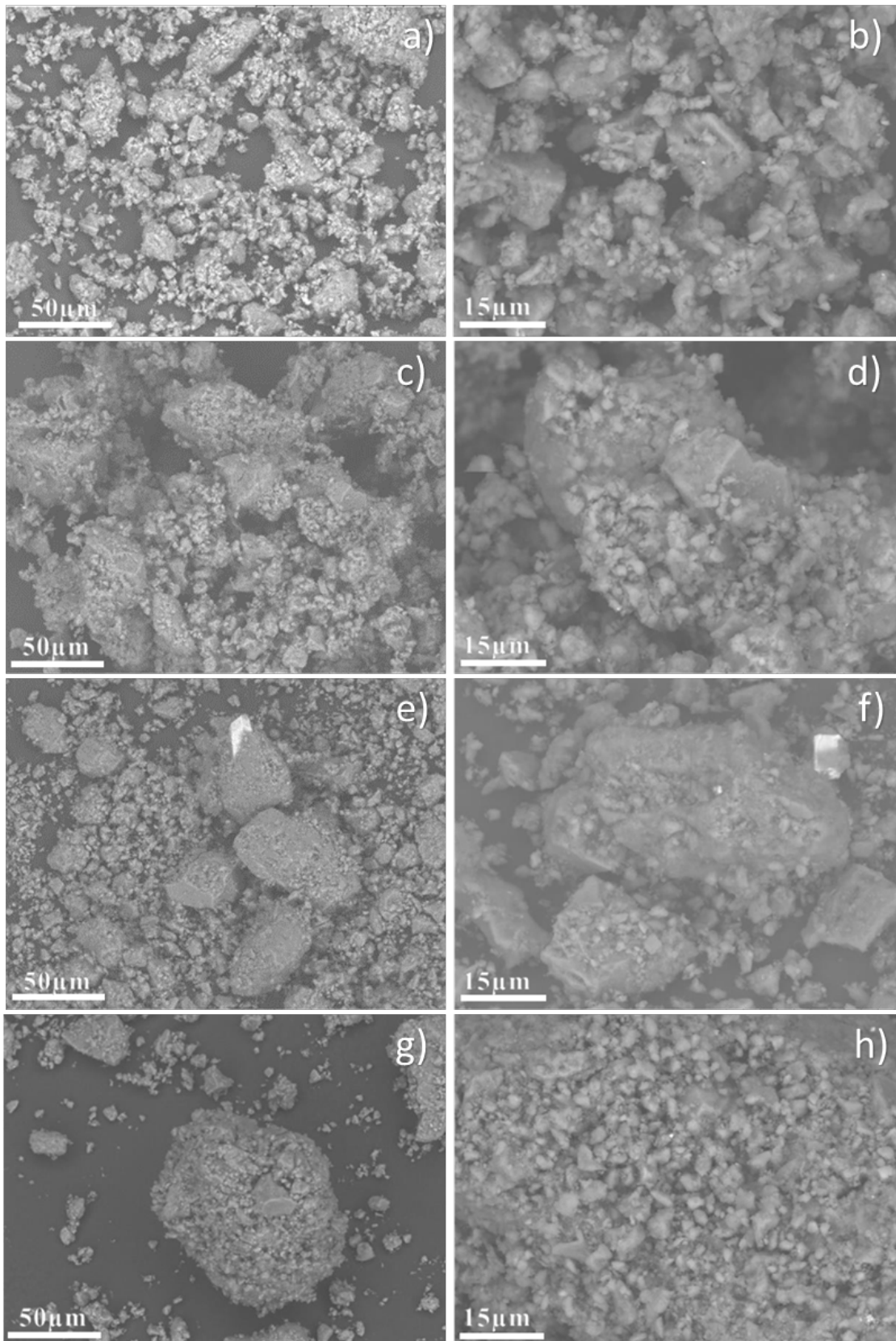


Figura 5.19 Microscopía electrónica de barrido de las muestras de zeolita natural mostrando cristales de mordenita.

El carácter que presentan estos minerales sugiere un ambiente de formación común, en el cual pudo predominar un proceso de sustitución isomórfica, que ha provocado los frecuentes intercrecimientos entre ellos; por otra parte, los porcentajes, en grado de abundancia, sugieren que proceden de una fuente común, bajo los mismos sistemas fisicoquímicos de formación, coincidiendo con lo expuesto por Costafreda, J.L. (2008).

La muestra de bentonita natural B-01, se caracteriza por estar formada por un conjunto de minerales sin forma definida. La fase mineralógica predominante es la esmectita. Se observan agregados masivos y compactos de esmectitas con intercrecimientos de minerales de neoformación de la misma composición (figura 5.20).

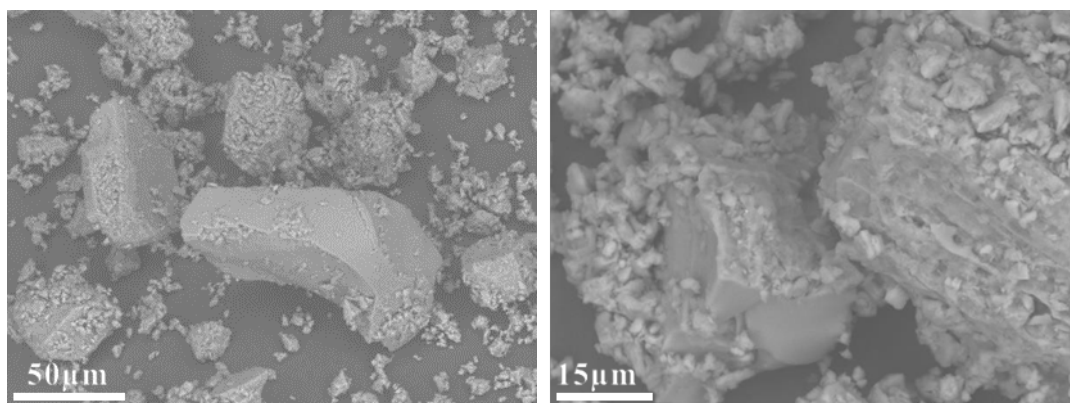


Figura 5.20 Microfotografías de la muestra B-01

En la Figura 5.21, se presentan las microfotografías de la muestra de mordenita sintética Sin-01, tomadas con el microscopio de alta resolución a escala de 2500 y 20000 aumentos.

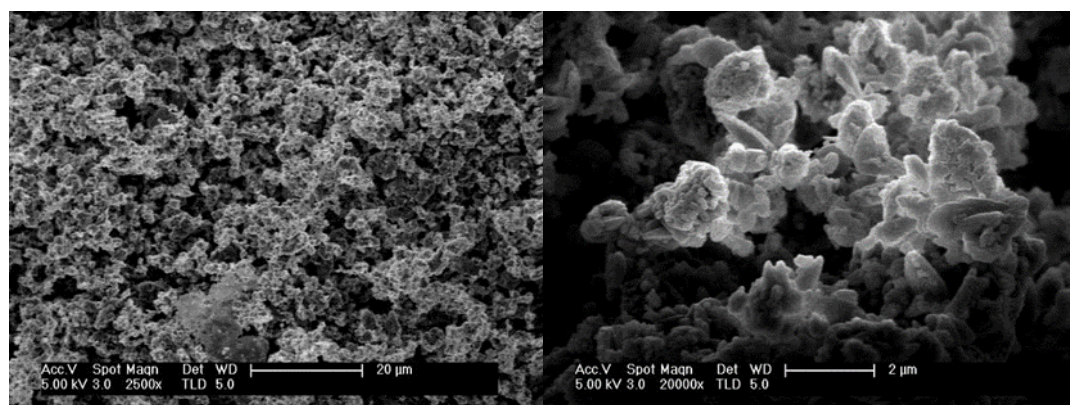


Figura 5.21 Microfotografías de alta resolución de la muestra Sin-01

Se observan los aglomerados de mordenita, que suelen ser ocasionalmente compactos. En algunas partes puede verse que estos agregados cristalinos no están enlazados creándose una estructura intracristalina, con poros bien definidos.

Este factor proporciona una aproximación del índice de porosidad de la muestra, que se ha relacionado con la pérdida por calcinación; es decir, a mayor porosidad mayor es la pérdida por calcinación.

Se observa morfología lenticular y ortorrómbica de los cristales, con tamaños entre 0,3 y 1,5 μm . La observación de la microfotografía permite deducir que estos cristales se unen entre sí por sus lados más estrechos, lo que favorece la conexión de cada individuo. Existe un predominio de espacios porosos que van desde 0,8 a 8 μm .

Se realizó el análisis de difracción de rayos X para conocer las distintas fases mineralógicas que componen las muestras analizadas (figura 5.22).

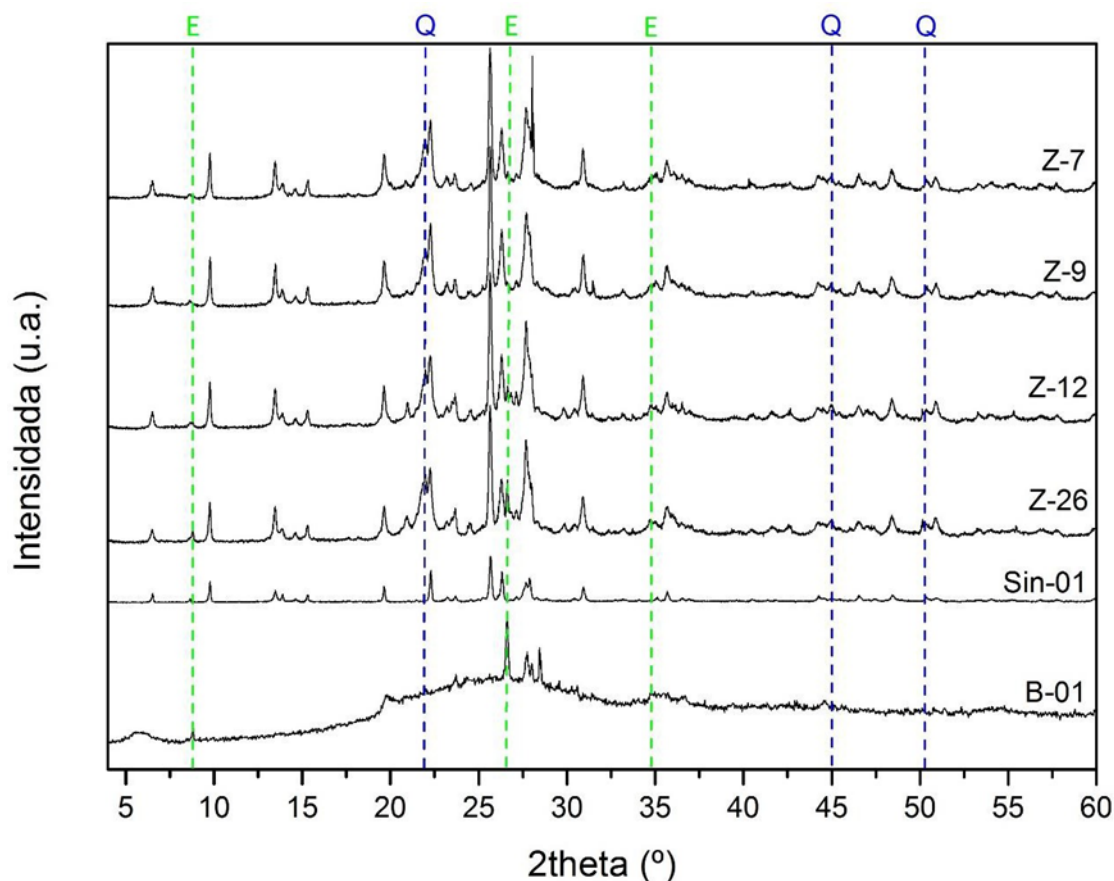


Figura 5.22 Representación de los resultados de difracción de rayos X

El análisis de difracción de rayos X demuestra que las muestras están compuestas por mordenita y esmectita como fase principal.

Las muestras Z-7, Z-9, Z-12 y Z-26 manifiestan una tendencia muy similar, consistente en mordenita (fase principal), así como cuarzo, esmectita (montmorillonita), illita y caolinita, que representan las fases secundarias.

El background de estas muestras señala una paragénesis compleja, es decir la formada por mordenita-esmectita, con su base más amplia que en el caso de la zeolita sintética. A pesar de la similitud de los difractogramas, se puede observar que la muestra Z-26 posee un mayor contenido en esmectitas que el resto.

También es posible establecer la gran cristalinidad de la fase mordenita, lo cual indica que es una mineralización zeolítica monomineral, prácticamente pura.

Asimismo, los contenidos en cuarzo son elevados en las zeolitas naturales. En la zeolita sintética, sin embargo, no aparece cuarzo libre, dada su composición monomineral, a base de mordenita.

Por su parte, la muestra B-01 indica su composición prácticamente mayoritaria a base de esmectita (montmorillonita). Sus principales picos pueden visualizarse en los difractogramas de las muestras Z-7, Z-9, Z-12 y Z-26, lo cual indica un origen sinagénico de ambas especies (mordenita y esmectitas).

La zeolita sintética Sin-01 se distingue muy bien por su alto grado de cristalinidad, representado por picos muy agudos y de bases finas. La morfología de sus picos se observa también en las muestras Z-7, Z-9, Z-12 y Z-26, lo que indica que son fases de mordenita.

Los resultados de difracción de rayos X aportan información sobre la longitud de onda y el ángulo de incidencia del haz para cada uno de los planos característicos del material. Utilizando la ley de Bragg, se puede calcular la distancia interplanar de la familia de planos sobre los que incide el haz.

La relación entre los índices de Miller de cada plano y el sistema cristalino viene definida por la siguiente fórmula:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Donde:

- d es la distancia interplanar
- h, k y l son los índices de Miller

- a, b y c son los parámetros de la celda unitaria

A partir de la fórmula anterior, y siendo conocida la distancia interplanar de los planos característicos del material y el ángulo 2θ del haz incidente, se pueden calcular los parámetros a, b y c de la celda unidad de la red cristalina.

En la Tabla 5.2 se muestran los parámetros de celda unitaria calculados a partir de la difracción de rayos X.

Tabla 5.2 Parámetros de celda unitaria calculados

MUESTRA	FORM	2θ	d			a*b*c
Z-7	020	8,62	10,24	20,484	b	18,09*20,48*7,51
	200	9,77	9,04	18,085	a	
	002	23,6 8	3,75	7,508	c	
Z-9	020	8,63	10,23	20,469	b	18,10*20,47*7,51
	200	9,77	9,05	18,097	a	
	002	23,6 7	3,76	7,510	c	
Z-12	020	8,66	10,20	20,402	b	18,07*20,40*7,51
	200	9,78	9,03	18,066	a	
	002	23,6 7	3,76	7,511	c	
Z-26	020	8,63	10,23	20,462	b	18,08*20,46*7,51
	200	9,77	9,04	18,081	a	
	002	23,6 6	3,76	7,513	c	
SIN-01	020	8,66	10,20	20,400	b	18,02*20,40*7,51
	200	9,77	9,01	18,019	a	
	002	23,6 7	3,75	7,510	c	

Los parámetros de celda unitaria obtenidos a partir de estos cálculos coinciden con los parámetros característicos de la mordenita ($a = 18,052\text{--}18,168 \text{ \AA}$; $b = 20,404\text{--}20,527 \text{ \AA}$; $c = 7,501\text{--}7,537 \text{ \AA}$), a excepción de la muestra sintética en la que se observa que los tamaños de la red cristalina son algo menores a lo habitual para los parámetros a y b.

A partir de los difractogramas obtenidos de las muestras de mordenita natural se ha calculado el tanto por ciento de cristalinidad relativa y la pureza, utilizando como muestra de referencia la mordenita sintética, suponiendo una cristalinidad y pureza para dicha muestra del 100 %. Los cálculos se han realizado utilizando las áreas del difractograma de las distintas fases mineralógicas. Los cálculos se encuentran en el Anexo A.

En la Tabla 5.3 se muestran los porcentajes de cristalinidad relativos y el porcentaje de contenido en mordenita aproximado calculados a partir de la difracción de rayos X

Tabla 5.3 Porcentaje de cristalinidad y contenido en mordenita calculados

MUESTRA	CXRD (%)	(%) MOR
Z-7	309,9	74,18
Z-9	247,2	71,09
Z-12	200,1	70,89
Z-26	216,5	66,97

Se puede observar que la muestra con mayor pureza es también la que contiene una mayor cristalinidad, y al mismo tiempo un mayor porcentaje de mordenita, que se corresponde con la muestra Z-7. La muestra menos pura es la Z-26 y la menos cristalina es la Z-12. Estos resultados concuerdan con los estudios realizados por Costafreda, J.L. (2008).

En la Figura 5.23 se muestran los valores obtenidos de pérdida de masa en tanto por ciento a una temperatura inferior a 400 °C y la pérdida por calcinación obtenida a una temperatura de 900 °C.

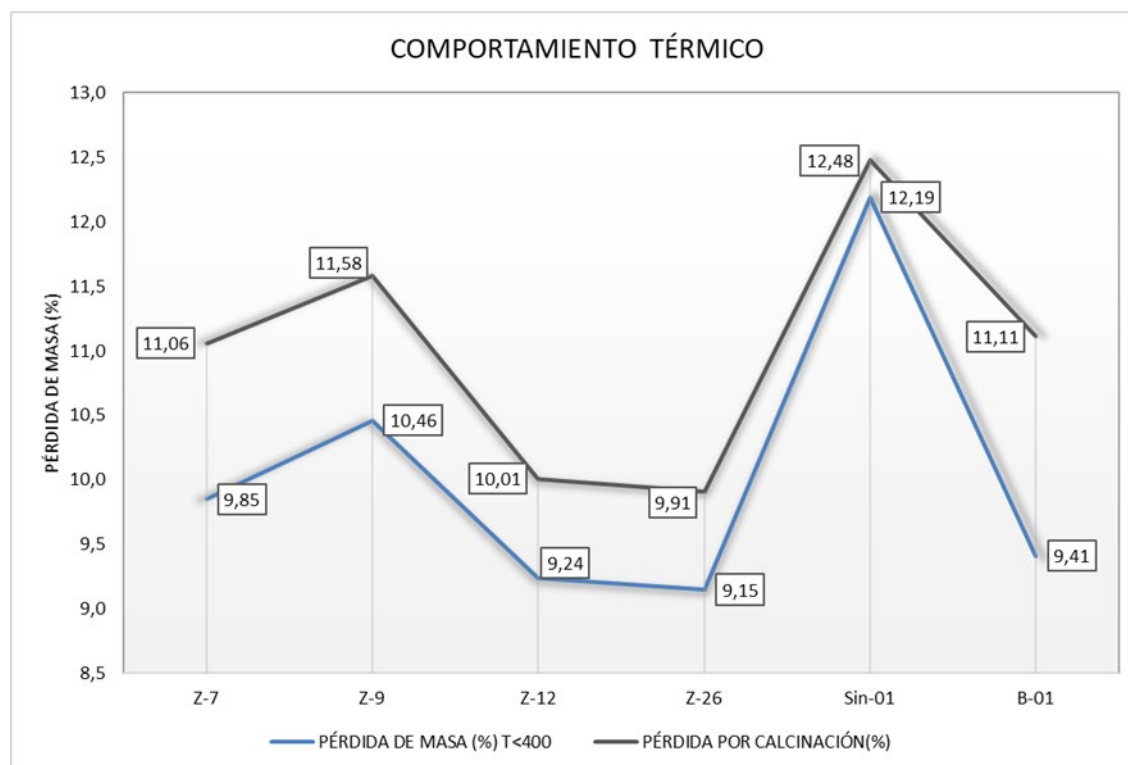


Figura 5.23 Resultados de pérdida de masa a 400°C y pérdida por calcinación

Se observa que la zeolita sintética Sin-01 presenta la mayor pérdida por calcinación; esto puede deberse a su mayor espacio intraporo que proporciona más capacidad para alojar moléculas de agua y cationes en general. Esta tendencia es directamente proporcional a la pérdida de masa que es proporcional a la cantidad de agua perdida.

Indudablemente, la zeolita sintética posee una estructura cristalina muy uniforme que permite mayor adsorción-absorción de moléculas, lo que al mismo tiempo significa una mayor capacidad de desorción. No obstante, la relación que existe entre la pérdida por calcinación y la pérdida de masa no es absoluta, es decir, un 0,288% de sustancia absorbida (agua) no ha sido extruida, lo cual puede explicarse como restos de moléculas de agua zeolítica que han quedado fijadas a las paredes de los poros por tensión superficial.

En la Figura 5.24 pueden observarse 5 eventos principales, a los cuales se relaciona una visible pérdida de masa de la muestra analizada. Los procesos térmicos más importantes se han producido en los intervalos 80°C-420°C.

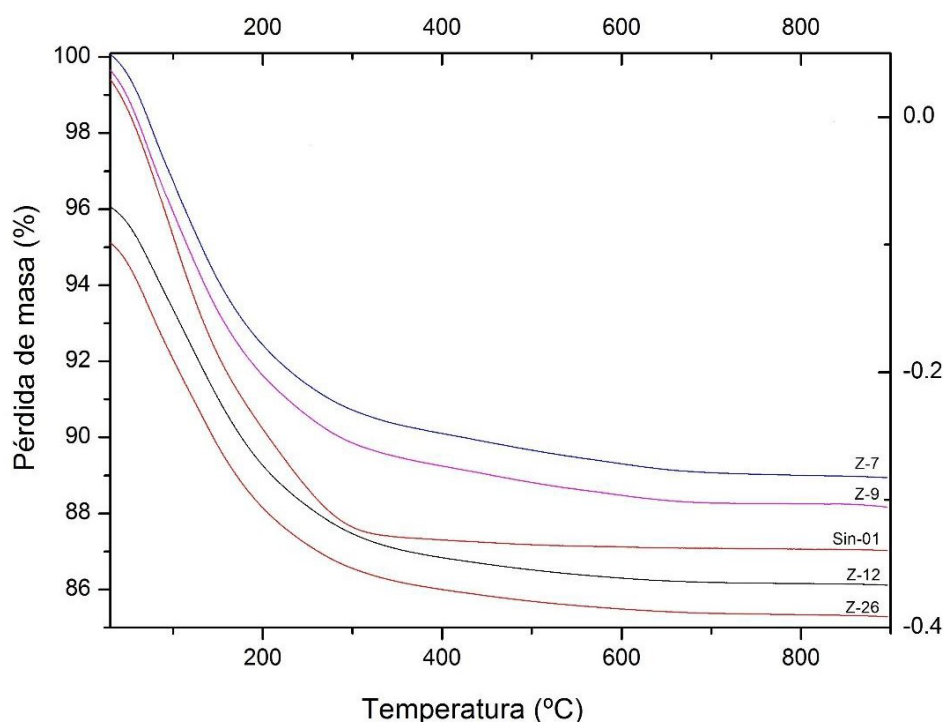


Figura 5.24 Resultados del análisis termogravimétrico de las muestras de zeolita.

Si comparamos estos resultados con el arrojado por la muestra de bentonita, es evidente que existe una cierta similitud en las curvas obtenidas, que señala una paragénesis entre las esmectitas y la mordenita naturale del Cabo de Gata.

La fluorescencia de rayos X se realizó sobre las muestras de zeolita natural para estudiar más en detalle su compleja composición. En la Tabla 5.4 se muestran los resultados obtenidos para dichas muestras.

Tabla 5.4 Composición química calculada a partir de la fluorescencia de rayos X.
Costafreda, J.L. (2008)

MUESTRA	PORCENTAJE DE ÓXIDOS EN PESO											LOI %	Si/Al	Si/ (Al+Fe)	MOR %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	MnO	P ₂ O ₅				
Z-7	68,3	11,95	1,15	2,89	1,38	1,27	1,56	0,08	-	-	-	11,3	5,0	4,3	97
Z-9	68,42	9,64	1,2	3,63	2,14	1,09	1,27	0,11	0,06	-	-	12,0	5,13	4,5	53
Z-12	67,04	10,09	2,3	2,05	1,98	1,56	1,56	0,11	0,06	-	-	12,7	5,3	4,3	85
Z-26	63,84	13,07	1,99	2,85	2,39	1,43	1,64	0,11	-	-	0,03	11,9	5,13	4,3	87

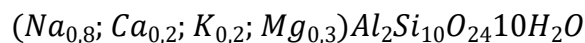
A partir de estos resultados se han calculados las fórmulas empíricas de las muestras. Hay que tener en cuenta que al tratarse de materiales cuya composición mineralógica es compleja, sus fórmulas no son exactas ni van a coincidir con las teóricas.

Para calcular la fórmula se han utilizado dos métodos diferentes:

1- A partir del % en peso se ha calculado la proporción molecular del compuesto y a partir de los oxígenos se ha realizado el ajuste para obtener las relaciones moleculares.

2- A partir del % en peso se calcula la proporción molecular y se ajusta con los tetraedros de Si-Al, para obtener las relaciones moleculares.

La fórmula resultante para las cuatro muestras de mordenita natural es la siguiente:



Para asegurarse de que la relación estequiométrica es correcta, se comprueba que la relación de los cationes concuerda:

$$Al = 2,05$$

$$Mg = 0,40$$

$$Ca = 0,55$$

Na= 0,8

K= 0,3

Suma de los cationes: (Mg, Ca, K, Na) = 2,05

Se reitera que las muestras objeto de estudio poseen una composición mineralógica muy compleja, hecho que se demuestra con los resultados de difracción de rayos X, mediante los cuales ha quedado establecida la presencia de cuarzo, esmectitas, mordenita y otras fases mineralógicas.

5.2.2. Análisis químicos de puzolanicidad

En los resultados obtenidos en el análisis de puzolanicidad se observa que todas las muestras se encuentran por debajo de la isoterma de solubilidad a 40 °C (figura 5.25). Esto infiere un elevado carácter puzolánico de las muestras ensayadas.

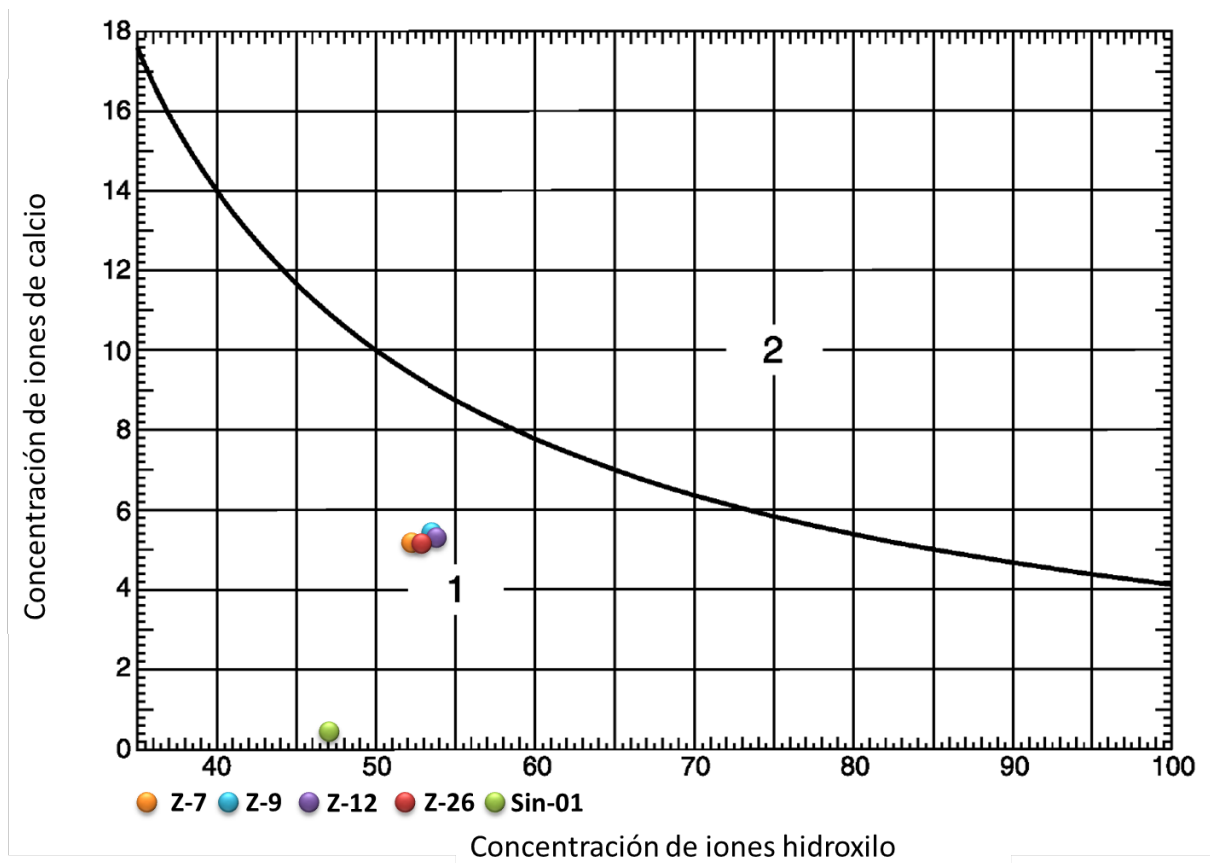


Figura 5.25 Resultados del análisis químico de puzolanicidad de las muestras de zeolita de Cabo de Gata.

Las muestras de zeolitas naturales poseen una marcada similitud dado la posición que ocupan bajo la isoterma de solubilidad.

El comportamiento de la zeolita sintética tiende persistentemente hacia la magnitud 0 de concentración de óxido de calcio (mmol/l), lo que indica su capacidad de reacción con el cemento en disolución. Este comportamiento está relacionado con su contenido en sílice reactiva, su capacidad de absorción, su superficie específica y su pérdida por calcinación (PPC).

La brusca ubicación de la muestra de puzolana sintética a 8 días puede compararse con el comportamiento de esta muestra frente a los análisis térmicos, en los cuales su capacidad para ceder moléculas de agua (y cationes) también es prácticamente instantánea en un intervalo de temperatura entre los 39°C y los 320°C, donde cedió aproximadamente un 11 % de masa sorbida.

5.2.3. Resistencia mecánica

Según los resultados de resistencia a compresión a 7 días (figura 5.26) los valores de las muestras de zeolita natural se encuentran entre 19,23 y 27,46 MPa, siendo la de menor valor la muestra Z-7 y la de mayor la muestra Z-9. La muestra de mordenita sintética alcanza un valor de 46,73 MPa, valor que duplica con creces el menor valor de las muestras naturales.

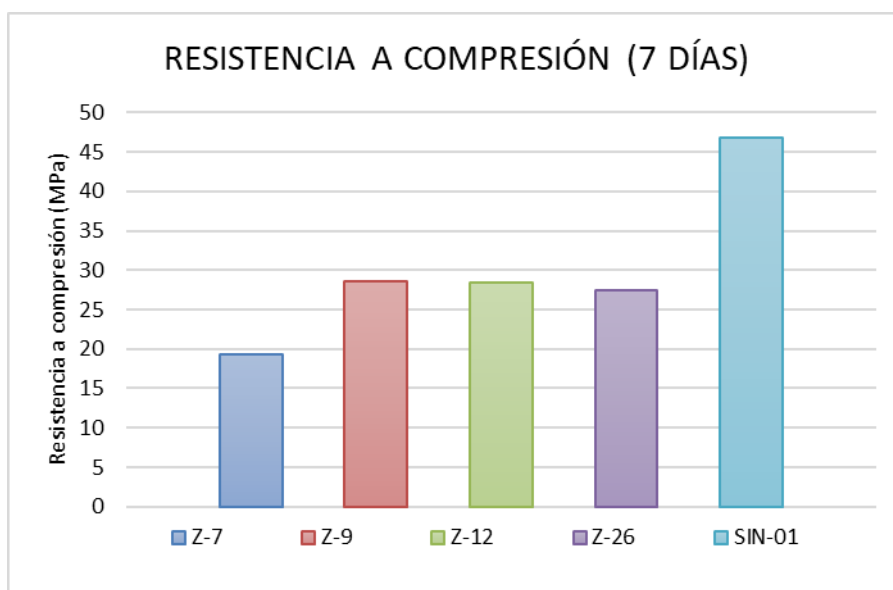


Figura 5.26 Resultados de resistencia a compresión a 7 días de las muestras de mordenita

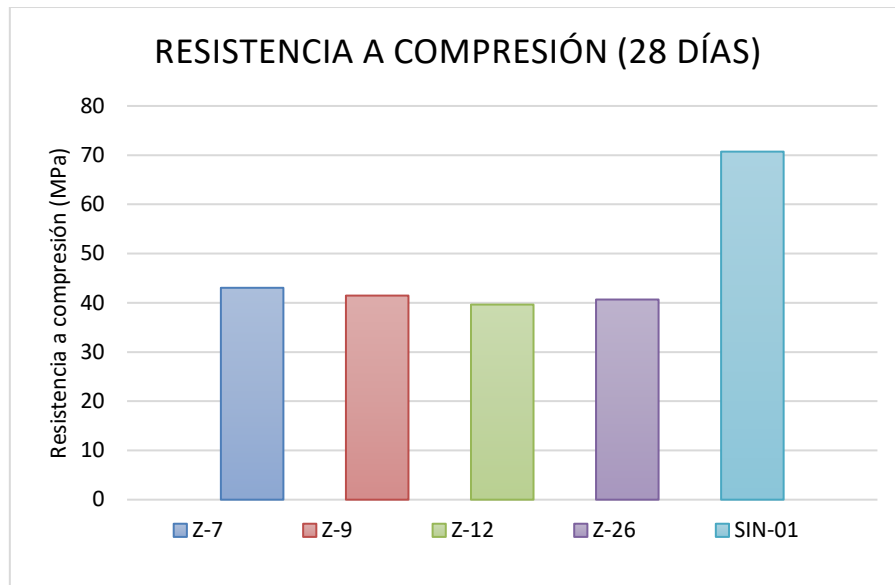


Figura 5.27 Resultados de resistencia a compresión a 28 días de las muestras de zeolita de Cabo de Gata.

A los 28 días de fraguado (figura 5.27) las resistencias obtenidas se encuentran entre 43,05 MPa para la muestra Z-7 y 39,64 MPa para la muestra Z-26. La muestra de mordenita sintética alcanza un valor de 70,72 MPa, lo que supera con creces lo esperado. En los estudios de Frontera, P., et al. (2006), el mayor valor alcanzado por las probetas elaboradas con un 10% de adición de zeolitas sintéticas tipo A es de 42,8 MPa, que pertenece a una probeta elaborada con cemento tipo II 42,5 R.

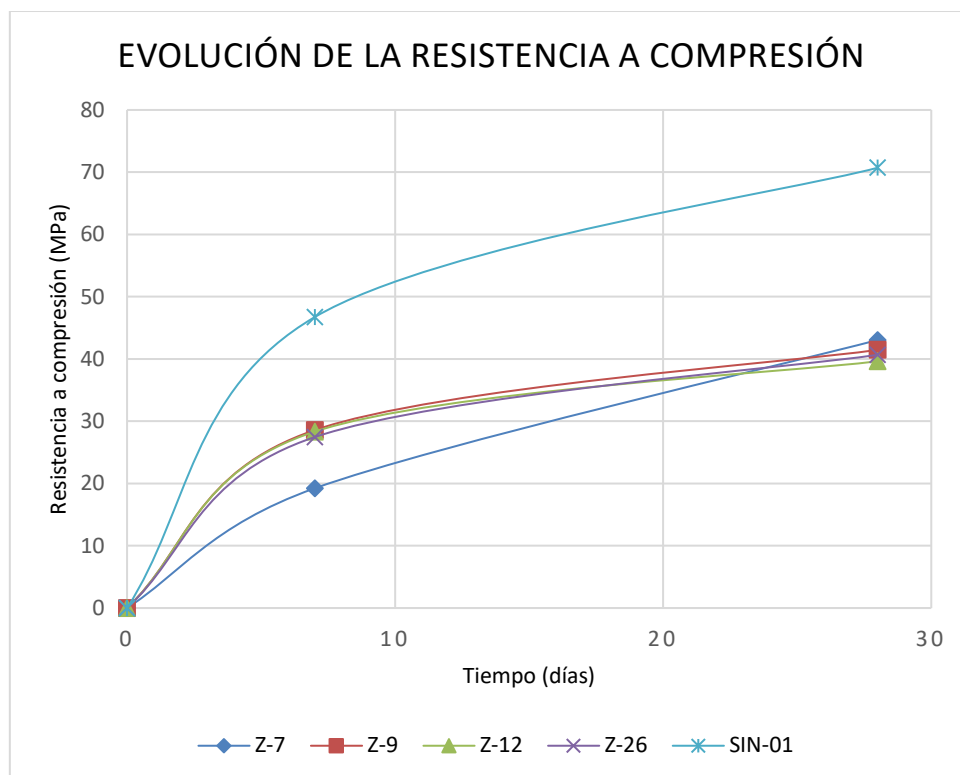


Figura 5.28 Evolución de las resistencias a compresión de las muestras de zeolita de Cabo de Gata.

La muestra Z-7, obtiene un incremento mayor de sus resistencias a lo largo del fraguado, duplicando su valor a los 28 días de fraguado (figura 5.28).

Hay que destacar los altos valores de resistencia a compresión obtenidos por la muestra sintética, que confieren al cemento características de un material de alta resistencia.

Tabla 5.5 Mejora porcentual de la resistencia a compresión

EDAD	COMPRESIÓN (MPa)				
	Z-7	Z-9	Z-12	Z-26	SIN-01
7 días	19,23	28,58	28,34	27,46	46,73
28 días	43,05	41,47	39,64	40,67	70,72
% Mejora	55,35	31,09	28,50	32,48	33,92

La muestra Z-7 es la muestra natural que obtiene un mayor aumento porcentual de sus resistencias en función del fraguado. Sin embargo, el aumento en la mordenita sintética ha sido más significativo, obteniendo un valor del 33,92 % de mejora (tabla 5.5).

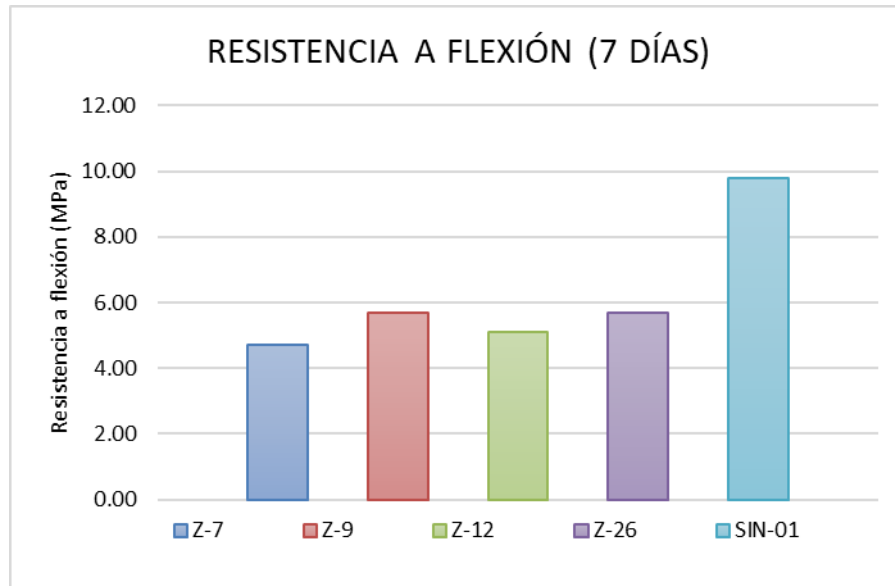


Figura 5.29 Resultados de resistencia a flexión a 7 días de las muestras de zeolita de Cabo de Gata.

Los valores de resistencia a flexión, a los 7 días de fraguado (figura 5.29), se encuentran entre 4,7 y 5,7 MPa, para las muestras de zeolita natural siendo la de menor valor la correspondiente a la muestra Z-7 y las de mayor valor las muestras Z-9 y Z-12. La muestra de mordenita sintética alcanza un valor de 9,8 MPa, siendo la que más resistencia a flexión arroja.

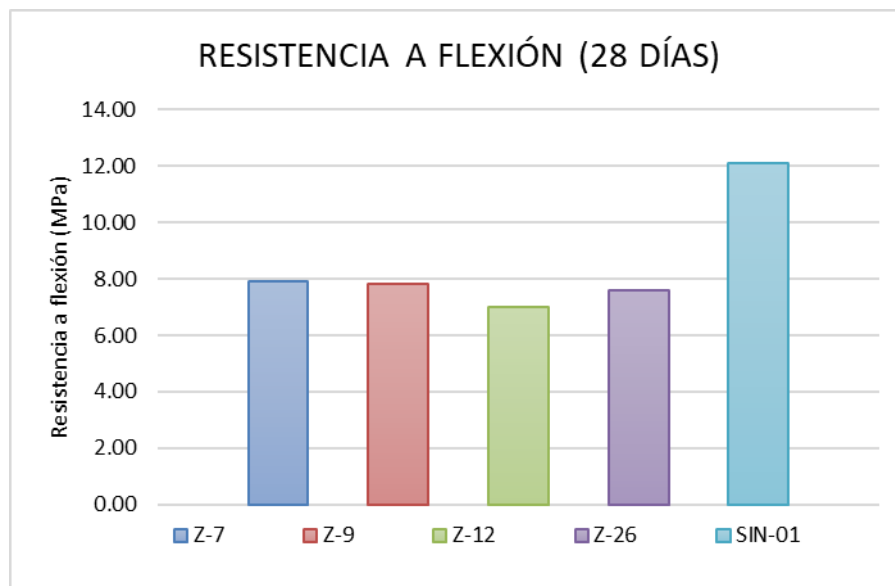


Figura 5.30 Resultados de resistencia a flexión a 28 días de las muestras de zeolita de Cabo de Gata.

A los 28 días los valores se encuentran entre 7,9 y 7,0 MPa para las muestras de zeolita natural, mientras que la mordenita sintética obtiene un valor de 12,1, muy superior a lo habitual en las zeolitas naturales (figura 5.30)

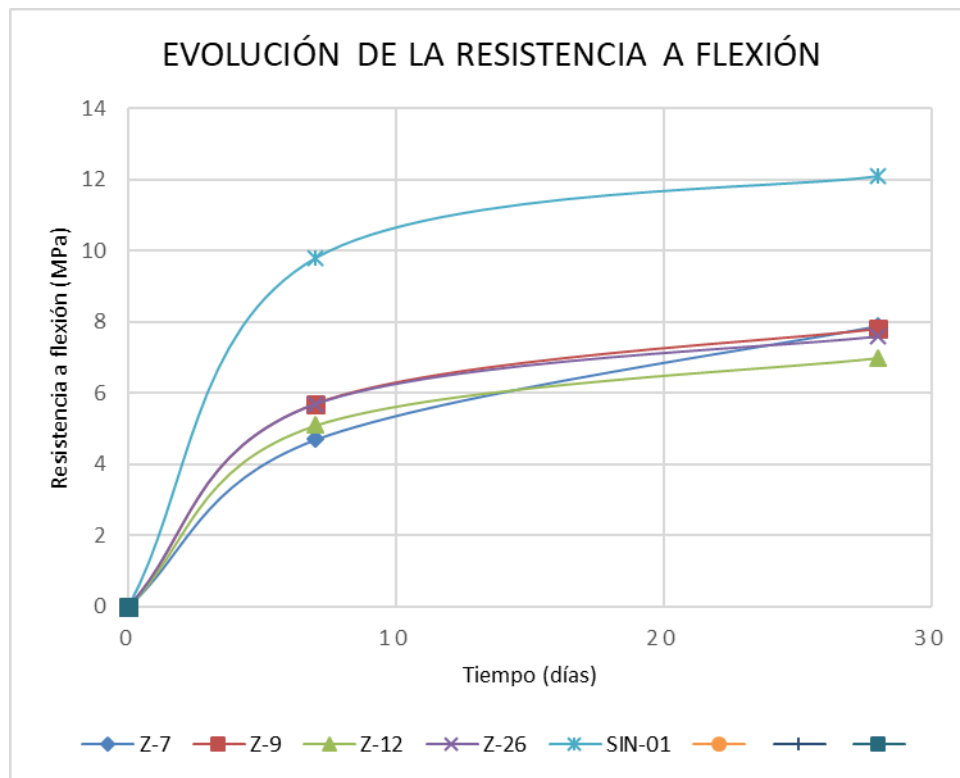


Figura 5.31 Evolución de las resistencias a flexión de las muestras de zeolita de Cabo de Gata.

Se observa que la muestra Z-7, que presenta una mayor pureza, alcanza el valor más alto de las muestras naturales en el ensayo a 28 días, mientras que en la resistencia a flexión a una edad de 7 días era la que arrojaba un valor más bajo (figura 5.31). Esto concuerda con la naturaleza de la muestra, pues una característica de los materiales puzolánicos es que aumentan las resistencias mecánicas en edades altas, mientras que en edades tempranas se observan resistencias menores.

Otras dosificaciones

Para evaluar la posibilidad de obtener morteros con propiedades mecánicas apropiadas, pero con una mayor reducción de las emisiones, se elaboraron probetas de mortero con sustituciones del 25, 40 y 55% en peso del cemento por zeolita (muestras MZ-25, MZ-40 y MZ-55, respectivamente). Se seleccionó la muestra Z-7 por ser la que mejores resultados obtuvo en la resistencia a compresión a 28 días.

En la figura 5.32 se pueden observar los resultados obtenidos a la edad de 7 días de curado.

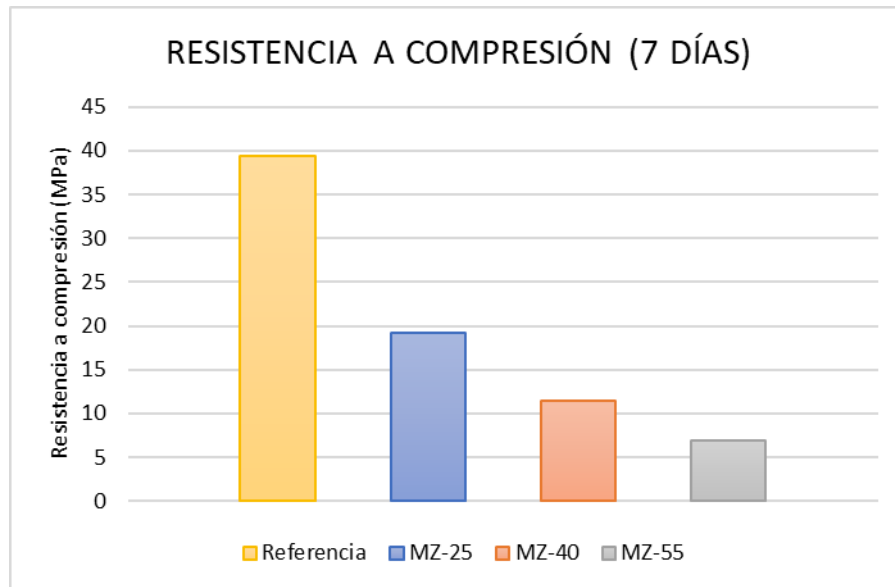


Figura 5.32 Resistencia a compresión a 7 días de diferentes dosificaciones de zeolita de Cabo de Gata..

Se puede observar que en la medida en la que se aumenta la proporción de zeolita en la elaboración de los morteros se obtienen valores inferiores de resistencia a compresión, siendo la muestra MZ-55 la que menor resistencia a la compresión posee.

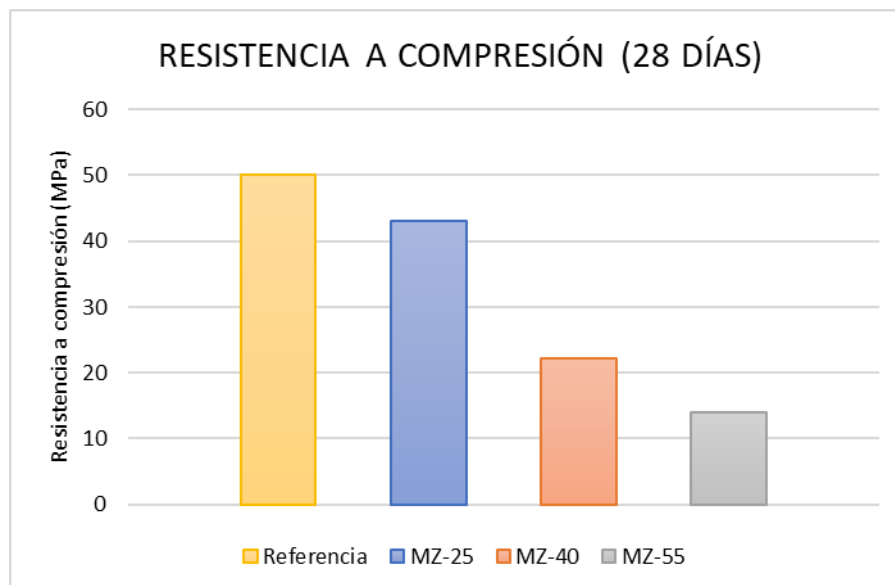


Figura 5.33 Resistencia a compresión a 28 días de diferentes dosificaciones de zeolita de Cabo de Gata.

Al igual que a la edad de 7 días, se puede observar en la figura 5.33 como cuando se aumenta el porcentaje de sustitución, menores resistencias a compresión obtienen las probetas.

Sin embargo, se puede observar cómo la diferencia de los valores de resistencia con la muestra de referencia disminuye a edades más tardías. Esto se puede observar en la figura 5.34 donde el incremento de resistencia es más pronunciado en las muestras con zeolita.

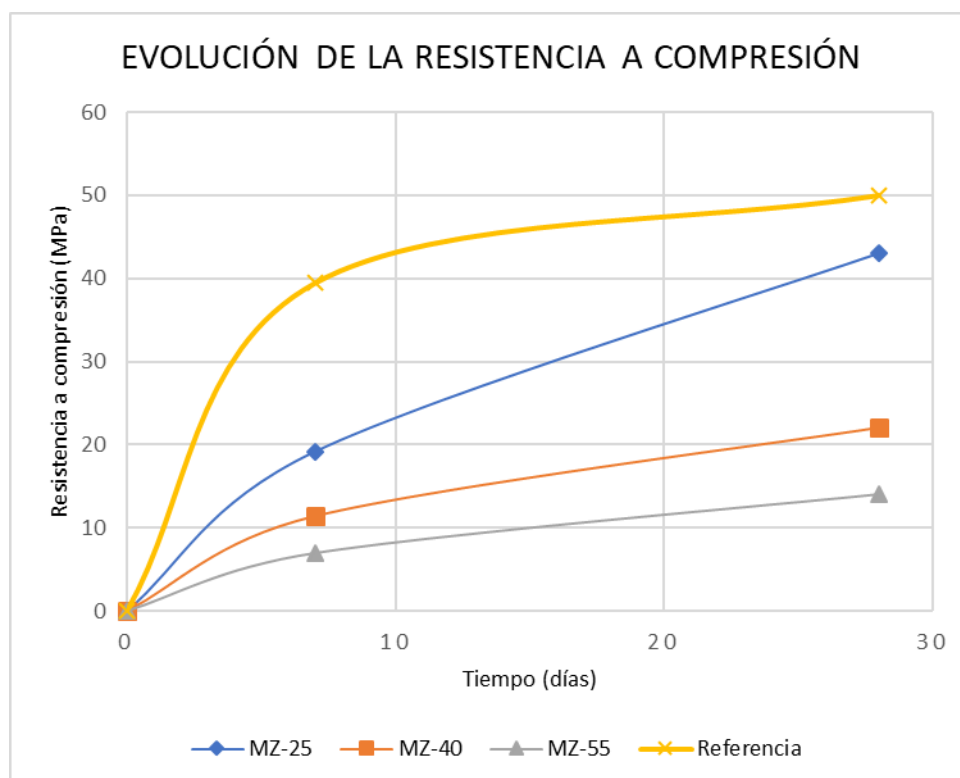


Figura 5.34 Evolución de la resistencia a compresión de diferentes dosificaciones de zeolita de Cabo de Gata.

A partir de estos resultados se puede afirmar que, para la muestra de estudio, no es posible realizar sustituciones tan elevadas debido a la acusada pérdida de resistencias.

Los resultados obtenidos en la caracterización de las muestras naturales por medio de la microscopía electrónica de barrido y la difracción de rayos X, indican una

composición mineralógica consistente en una fase principal (mordenita y esmectita) y una fase secundaria constituida por cuarzo y pequeñas cantidades de minerales metálicos.

La mordenita se presenta en forma de cristales aciculares y ortorrómbicos, que constituyen agregados masivos junto con la esmectita presente en las muestras.

Los análisis termogravimétricos muestran un comportamiento típico de la mordenita, consistente en la presencia de al menos tres eventos térmicos relacionados con la pérdida de masa. Estos eventos finalizan sobre los 700 °C, temperatura a la cual comienza el reordenamiento estructural, con posible colapso posterior.

Los resultados de los análisis químicos de las muestras analizadas se encuentran dentro de los límites establecidos por la normativa. No obstante, constituye una excepción el valor del residuo insoluble determinado en las muestras de mordenita natural, provocado por la presencia de sílice no reactiva.

La determinación de la puzolanicidad señala que las muestras de estudio son materiales con una elevada reactividad.

Los resultados de resistencia a compresión de las probetas elaboradas con zeolita naturales a 28 días de fraguado alcanzaron valores comprendidos entre 39,64 y 43,05 MPa, mientras que los obtenidos para las probetas de mordenita sintética, fueron de 70,72 MPa para la misma edad. Los valores de resistencia obtenidos para ambos tipos de muestra están dentro de los valores establecidos por la norma, siendo los más altos los de las muestras Z-7 y Sin-01.

Comparando los resultados obtenidos por las muestras naturales y la sintética, se puede concluir que las prestaciones que ofrece la mordenita sintética supera las de las muestras naturales. Sin embargo, ambos son adecuados para su utilización como adición en la elaboración de cementos y morteros.

En cuanto a los valores de resistencia obtenidos en los morteros con sustituciones superiores al 25% (MZ40 y MZ55), se puede indicar que poseen un mal comportamiento mecánico, por lo que no se consideran unas dosificaciones adecuadas para ser utilizadas.

5.3. Ceniza volcánica procedentes del vulcanismo reciente de la isla de La Palma

Para comprobar las propiedades mecánicas se elaboraron probetas de mortero a partir de tres mezclas con sustituciones de cemento por ceniza volcánica (10, 25 y 40%) además de una cuarta a modo de referencia sin sustitución alguna de cemento por ceniza. En la tabla 5.6, se muestran las proporciones y cantidades de cada mezcla.

Tabla 5.6 Dosificaciones de las probetas de mortero con sustituciones de cenizas volcánicas de La Palma.

Mezcla	REF	M1	M2	M3
% Sustitución	0%	10%	25%	40%
Cemento (g)	450.00	405.00	337.50	270.00
Ceniza (g)	0.00	45.00	112.50	180.00
Arena (g)	1350.00	1350.00	1350.00	1350.00
Agua (%)	12.5%	12.5%	12.5%	12.5%
Agua (g)	225	225	225	225
TOTAL (g)	2025	2025	2025	2025

5.3.1. Caracterización de las muestras

La Tabla 5.7 muestra los resultados de la composición química mediante fluorescencia de rayos X (XRF) obtenidos del análisis de una muestra global de ceniza volcánica, objeto de este estudio. Los valores obtenidos, principalmente de SiO_2 , Al_2O_3 y CaO , muestran un resultado similar a investigaciones previas (Siddique, R., 2011; Siddique, R., 2012; Alraddadi, S. y Assaedi, H., 2020; Játiva, A. et al., 2021) en sus estudios sobre puzolanas naturales de origen volcánico y volcano-sedimentario. Los contenidos de Fe_2O_3 y MgO indican una composición mayoritariamente ferromagnesiana, preferentemente basáltica, mientras que la presencia de CaO y Na_2O sugiere un quimismo calcoalcalino de las muestras. Sin embargo, un aspecto destacable es el valor bajo o casi nulo de la pérdida por calcinación (PPC), lo que acentúa las diferencias con las puzolanas de origen zeolítico y bentonítico (Presa, L. et al., 2020; Costafreda, J.L. y Martín, D., 2021)

Tabla 5.7 Resultados de los análisis químicos obtenidos por fluorescencia de rayos X + ICP/AES (Sodio).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	PPC
43.4	13.4	13.5	10.9	3.60	0.205	1.47	8.10	0.756	3.77	-0.53

Compuestos en % en peso

La Tabla 5.8 muestra los resultados del análisis químico realizado para determinar la calidad de la ceniza volcánica. Los contenidos calculados de SiO₂ total, y de CaO total, Al₂O₃, MgO y Fe₂O₃, pérdida por calcinación (PPC), son comparativamente cercanos a los mostrados en la Tabla 5.8 lo que confirma la efectividad de ambos análisis. Los valores obtenidos del cálculo de la relación SiO₂/(CaO+MgO) muestran una proporción equilibrada de estos compuestos en la muestra estudiada. Ninguno de los valores mostrados en la Tabla 5.8 contradice los requisitos indicados por la Norma UNE-EN 196-2-2014.

Tabla 5.8 Resultados de la composición química de las muestras de cenizas volcánicas de La Palma

Compuestos	Resultados (%)
SiO ₂ total	44.22
SiO ₂ reactiva	39.71
CaO Total	11.08
CaO libre	0.0
CaO reactiva	10.31
Al ₂ O ₃	13.85
MgO	7.3
Fe ₂ O ₃	14.34
Sulfatos	0.0549
Cloruros	0.062
Residuo insoluble	10.29
PPC	0.02
SiO ₂ /(CaO+MgO)	2.5

5.3.2. Ensayos químicos de puzolanicidad

La Figura 5.35 muestra los resultados del análisis químico de puzolanicidad realizado en la mezcla de cemento Portland ordinario (OPC) y ceniza volcánica (VA), con una dosificación de OPC/VA: 25%, durante un periodo normalizado de 8 y 15 días, respectivamente. Se observa que la muestra de ceniza volcánica se comporta como una puzolana natural típica, como se observa por la posición que

ocupa bajo la curva isotérmica de solubilidad a 40 °C, lo que se interpreta como una alta reactividad de la ceniza volcánica con el hidróxido de calcio presente en la solución.

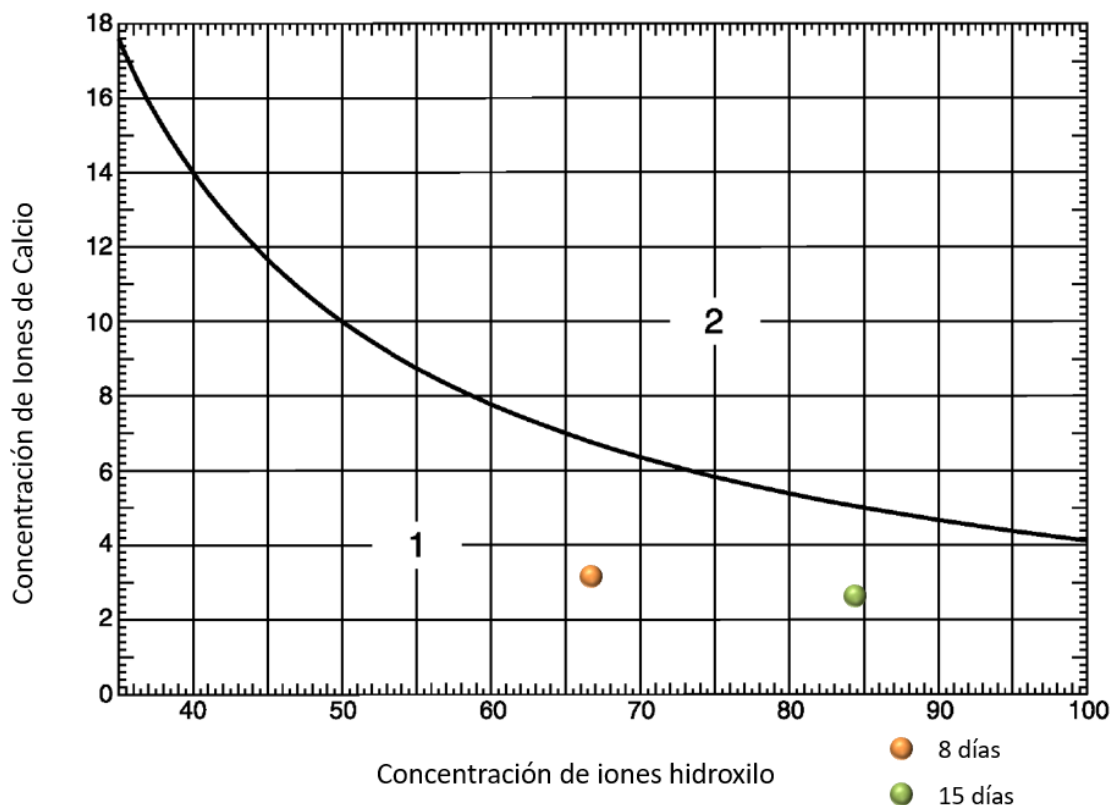


Figura 5.35 Resultados del ensayo químico de puzolanidad de las muestras de ceniza volcánica de La Palma.

5.3.3. Resistencia mecánica

Las Figuras 5.36 a 5.38 muestran los resultados de la resistencia mecánica a la flexión obtenidos del estudio de las muestras OPC/Ceniza volcánica y REF a las edades de 7, 28 y 90 días. La reactividad puzolánica de la ceniza volcánica es evidente, como se observa a los 7 días, mostrando que la muestra M-1 supera visiblemente a la muestra de referencia (REF); sin embargo, esta tendencia se observa tanto a los 28 como a los 90 días, respectivamente, donde M-1 y M-2 igualan el valor de referencia.

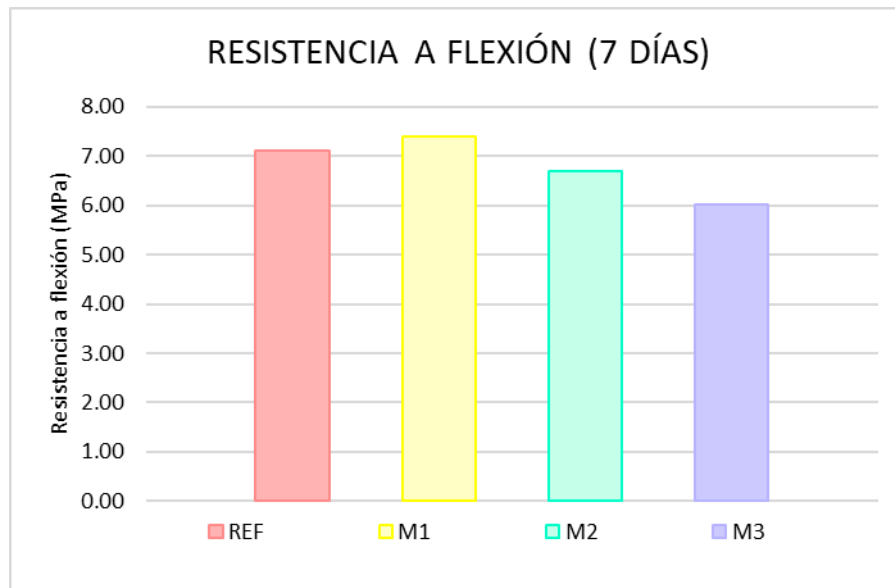


Figura 5.36 Resultados de resistencia a flexión a 7 días de las cenizas volcánicas de La Palma

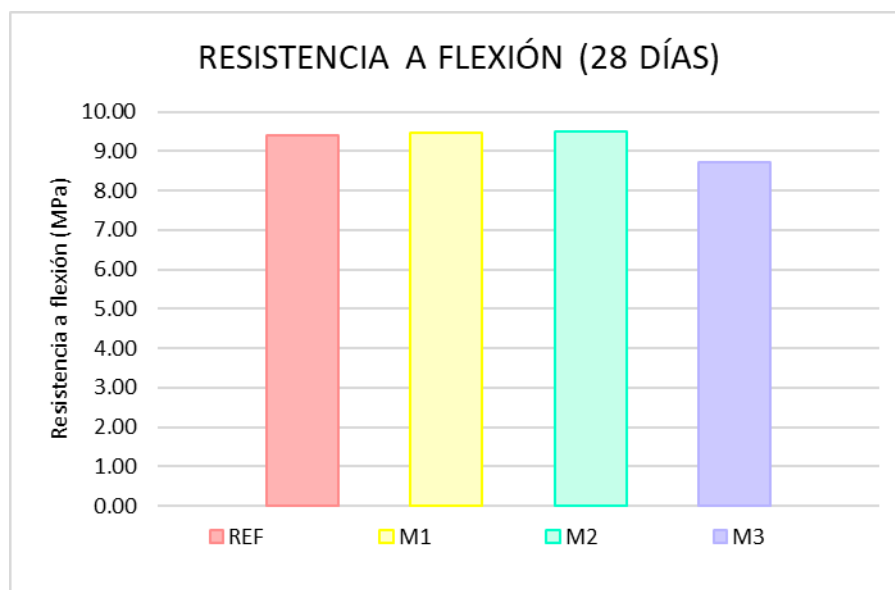


Figura 5.37 Resultados de resistencia a flexión a 28 días de las cenizas volcánicas de La Palma

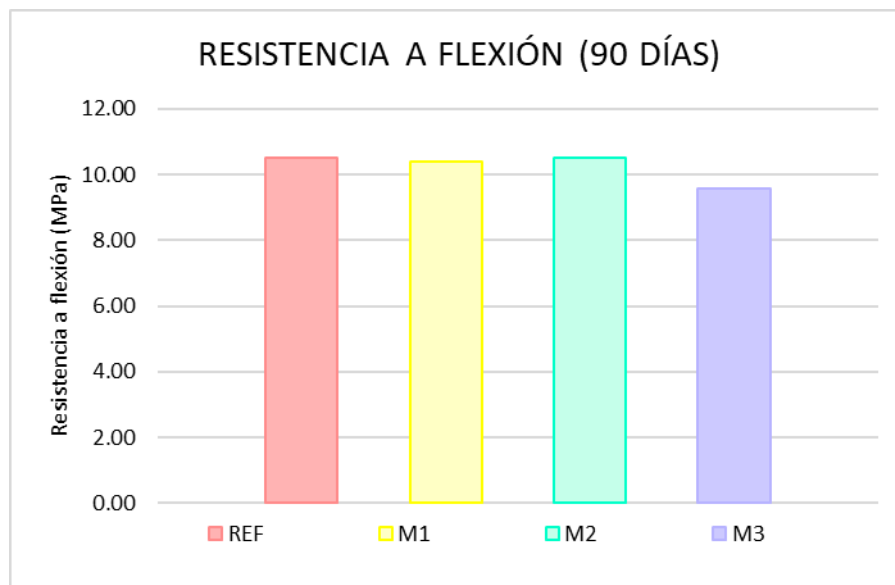


Figura 5.38 Resultados de resistencia a flexión a 90 días de las cenizas volcánicas de La Palma

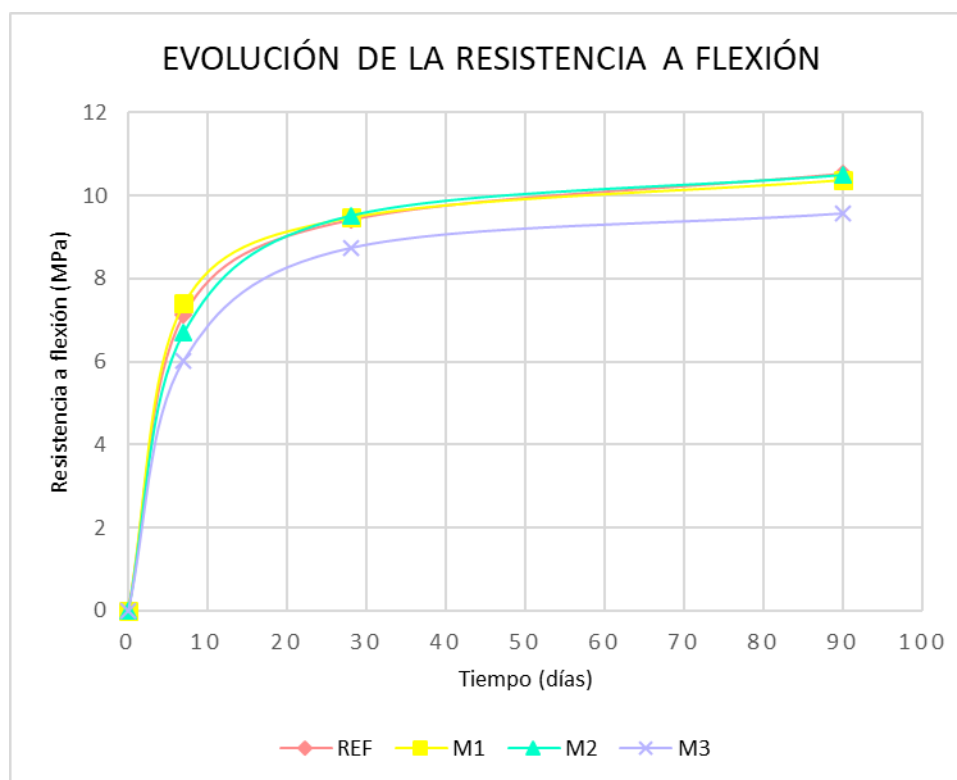


Figura 5.39 Evolución de la resistencia a flexión de las cenizas volcánicas de La Palma
Si se observa la evolución de la resistencia a flexión (figura 5.39) se puede establecer que el comportamiento a lo largo del tiempo de las probetas que contienen sustituciones es bastante similar al material de referencia.

Con respecto a la resistencia mecánica a la compresión, es destacable que la muestra con mayor sustitución presenta una diferencia en la resistencia a compresión a los 7 días (figura 5.40) respecto a la muestra de referencia algo pronunciada; sin embargo, si se observan los valores obtenidos a los 28 días (figura 5.41) y a los 90 días (figura 5.42) esta diferencia se reduce, un comportamiento esperable en materiales puzolánicos. Un hecho destacable es que los valores de resistencia mecánica determinados para cada muestra a los 28 días superan los valores mínimos indicados por la Norma UNE-EN-196-1: 2018, para esa misma edad (≥ 32.5 MPa).

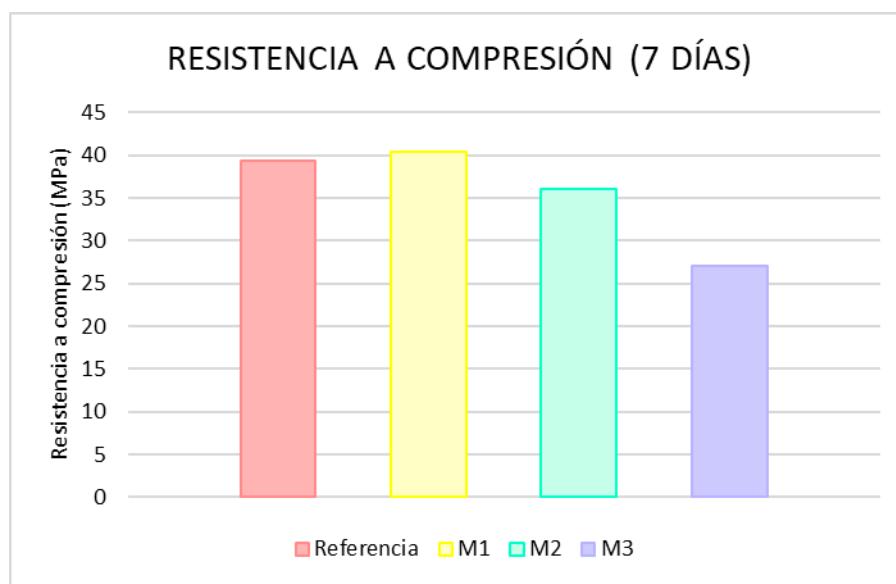


Figura 5.40 Resultados de resistencia a compresión a 7 días de las cenizas volcánicas de La Palma

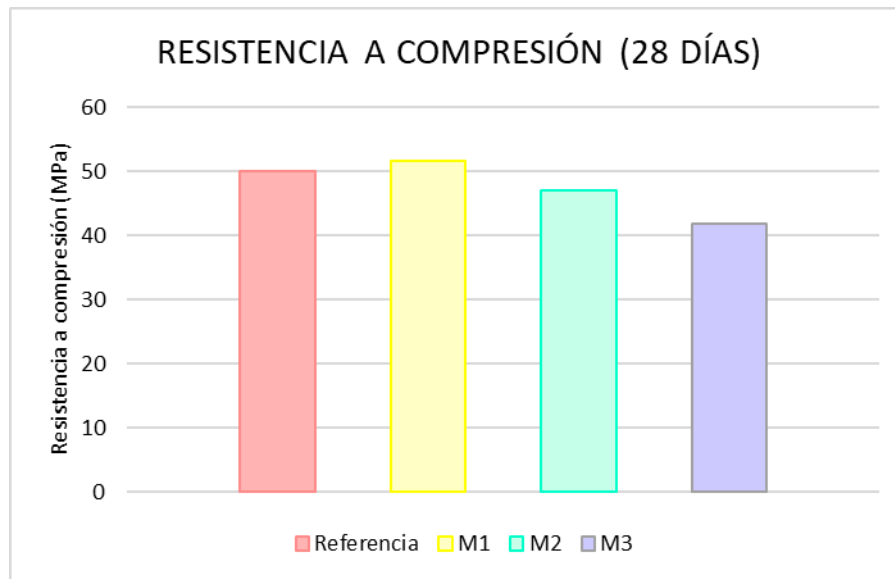


Figura 5.41 Resultados de resistencia a compresión a 28 días de las cenizas volcánicas de La Palma

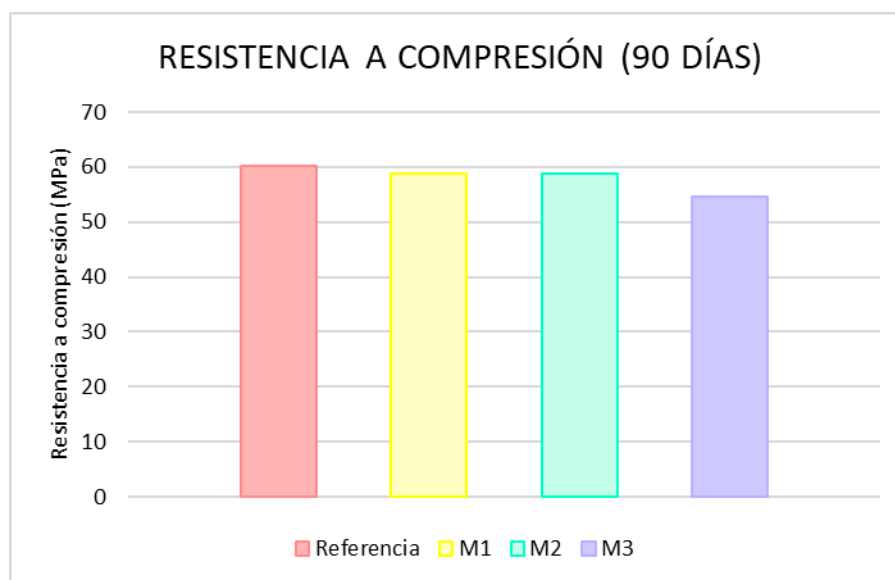


Figura 5.42 Resultados de resistencia a compresión a 7 días de las cenizas volcánicas de La Palma

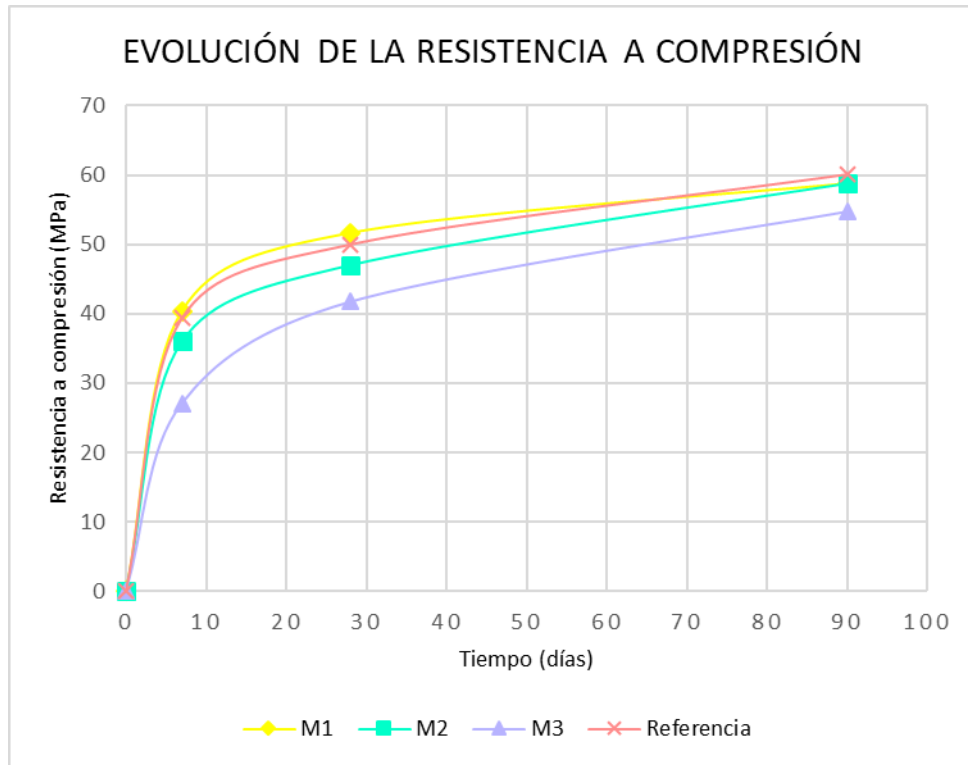


Figura 5.43 Evolución de la resistencia a compresión de las cenizas volcánicas de La Palma

En la evolución de la resistencia a compresión a lo largo del fraguado (figura 5.43), se observa que las muestras con mayor contenido de ceniza volcánica muestran un mayor incremento de resistencias en edades mayores, mientras que el incremento de la muestra de referencia disminuye según avanza el tiempo de curado. Este hecho indica que las resistencias máximas en cementos con sustituciones puzolánicas se alcanzan más tarde.

La composición química de la ceniza volcánica estudiada indica que se trata de una puzolana natural, dados los altos valores de las fases SiO_2 y Al_2O_3 , así como el equilibrio relativo entre los compuestos alcalinos (Na_2O y K_2O) y alcalinotérreos (CaO y MgO), lo que favorece la reactividad puzolánica entre estos compuestos.

En cuanto a su calidad como puzolana, cabe destacar que el SiO_2 total es capaz de completar su reacción en disolución en prácticamente un 96%, dejando una parte despreciable como residuo insoluble. Otro factor que permite establecer con certeza su naturaleza puzolánica es que, a pesar de tener altos contenidos en CaO total, este exceso es totalmente neutralizado durante el proceso de reacción, hasta el punto de no tener CaO libre en el sistema de reacción. Son destacables también los bajos contenidos en sulfatos y cloruros, significativamente inferiores al 0,1% y 4%, respectivamente (UNE-EN 197-1), lo cual es también un factor determinante para demostrar su calidad como puzolana.

A diferencia de lo establecido por Costafreda (2008) en relación a los altos valores de pérdida por ignición de muchas puzolanas (9-13,5% para zeolitas naturales y 11,5-24% para bentonitas), los valores calculados para la pérdida por calcinación de las cenizas volcánicas de La Palma no son significativos; esto se debe a que las zeolitas y bentonitas son materiales porosos, con capacidad de absorción e intercambio de cationes, lo que los diferencia radicalmente de las características morfológicas y texturales de la ceniza volcánica. Su origen descarta el contenido de elementos volátiles, ya que han sido expulsados durante el proceso de desgasificación; además, no hay presencia de materia orgánica. Estos aspectos también explican los bajos valores de PPC. El valor del residuo insoluble (RI), aparentemente alto, se debe a la fracción de SiO_2 que no reaccionó en la solución, es decir, SiO_2 cristalino que permanecerá inerte incluso durante largos periodos de reacción.

Los resultados, por lo tanto, establecen una correspondencia directa entre la composición química de la muestra y sus propiedades mecánicas. Se verifica un aumento de la reactividad puzolánica desde periodos más cortos (8 días) hasta periodos más avanzados (15 días); este hecho se puede comprobar con un aumento creciente de la resistencia mecánica a flexión y compresión desde edades tempranas (7 días) hasta edades más avanzadas (90 días).

Es evidente que hasta los 90 días de curado hay un aumento de la resistencia mecánica, sin embargo, es interesante observar el comportamiento individual de la muestra M-3, que tiene un mayor contenido de ceniza volcánica (OPC/VA:

60/40%) con respecto a la muestra de referencia (OPC: 100%). A los 7 días, esta muestra presenta valores de resistencia mecánica inicial significativamente inferiores a la REF; sin embargo, a los 28 días esa diferencia se reduce visiblemente, lo que es aún más evidente a los 90 días de fraguado.

Desde un punto de vista comparativo con las probetas M-1 y M-2, se observa que la M-3 tiene un comportamiento mecánico inferior; aun así, su índice de actividad resistente (RAI) calculado representa el 90% de la resistencia de la probeta (REF) a los 90 días, y el 80% a los 28 días de curado. Las probetas M-1 y M-2 presentan un RAI superior al 90% del valor REF, incrementándose en un 97% a los 90 días de fraguado. Todo lo anterior indica que las tres mezclas de cemento Portland ordinario con ceniza volcánica son válidas para su utilización en la producción de cemento y materiales de construcción sostenibles.

5.4. Zeolitas naturales de la provincia Basin and Range del Suroeste de Estados Unidos

Se prepararon seis probetas de mortero con un 25% de sustitución de cemento para cada una de las muestras de zeolita para realizar el ensayo de resistencia a compresión a 7 y 28 días, así como una probeta extra para monitorizar el proceso de hidratación mediante conductividad compleja. Además, se prepararon probetas de referencia (sin ninguna sustitución) para comparar los resultados. Las probetas con sustituciones y la probeta de referencia I se curaron en agua, mientras que la probeta de referencia II se curó en aire para comparar las diferencias en el proceso de hidratación.

Para la elaboración de las probetas de mortero se utilizó cemento Portland ordinario y arena de sílice seca comercial media con un número de tamiz US de rango de tamaño predominante (mm) #20 - #50 (0,8-0,3 mm). La dosificación utilizada para elaborar las probetas se muestra en la tabla 5.9.

Tabla 5.9 Dosificaciones de las probetas elaboradas con zeolitas de origen estadounidense

	REF I	REF II	M1 (CHA)	M2 (CLI)	M3 (ASH)	M4 (CLI-Ca)
CEM I (gr)	600	600	450	450	450	450
Zeolite (gr)	--	--	150	150	150	150
sand (gr)	1800	1800	1800	1800	1800	1800
Water (gr)	300	300	300	300	300	300

El ensayo de resistencia a compresión se realizó en un equipo de compresión uniaxial sobre probetas cilíndricas (figura 5.44) a 7 y 28 días con sustituciones del 25% en peso de cemento Portland ordinario por las diferentes zeolitas ensayadas y sobre las dos probetas de referencia.



Figura 5.44 Muestra cilíndrica en un prensa de resistencia a compresión uniaxial. Para realizar el SIP se colocaron las probetas sobre los soportes diseñados y se conectaron al equipo realizando mediciones continuas hasta la edad de rotura.

Una vez ensayadas las probetas de mortero, se realizó microscopía electrónica de barrido con el Microscopio Electrónico de Barrido FEI/TFS Quanta y difracción de rayos X con el Difractómetro de Rayos X Rigaku SmartLab (DRX), para caracterizar los diferentes morteros.

5.4.1. Caracterización de las muestras

A partir de la caracterización realizada con microscopía electrónica de barrido (figura 5.45) se pudo comprobar que la muestra ASH contiene una importante fase amorfa y oquerosa, que podría corresponderse con una fase de vidrio volcánico alterado. La muestra CHA podemos observar una distribución bastante homogénea de pequeños cristales de zeolita, sin observarse grandes cantidades de impurezas. Sin embargo en la muestra CLI podemos observar una distribución más heterogénea en la que se pueden encontrar agregados de gran tamaño junto con pequeños cristales. En la muestra CLI-Ca observamos una pequeña cantidad de materiales arcillosos laminares junto con los pequeños cristales que se asocian con clinoptilolita.

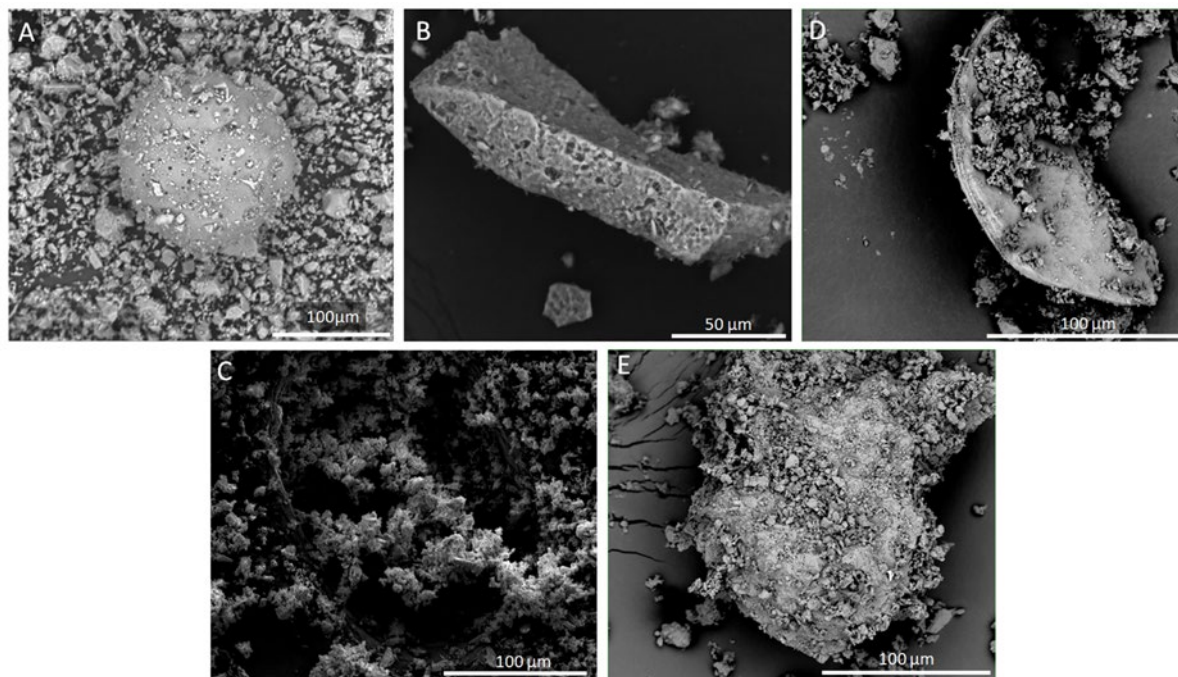


Figura 5.45 Microscopía electrónica de barrido de A) cemento Portland; B) ASH; C) CHA; D) CLI-Ca y E) CLI

En la tabla 5.10 se muestran los análisis químicos facilitados por las empresas concesionarias de los yacimientos de los que proceden cada una de las muestras.

Tabla 5.10 Análisis químicos de las muestras naturales de origen estadounidense en tanto por ciento.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
CHA	54.6	14.9	2.3	0.2	0.6	6.7	0.9
CLI	64.9	11.9	1.6	3.4	1.4	0.3	3.2
ASH	69.1	11.9	0.7	0.8	0.4	3.5	3.8
CLI-Ca	66.7	11.5	0.9	1.3	0.3	1.8	3.4

Se puede observar que todas la muestran presentan altos contenidos en sílice y alúmina, así como cantidades variables de sodio, calcio y potasio. Es destacaable el contenido en óxido de hierro y óxido de magnesio de la muestra CLI, ya que es deseable que estos valores no sean elevados.

5.4.2. Resistencia mecánica

Las Figuras 5.46 a 5.48 muestran los valores de resistencia a compresión obtenidos para las diferentes probetas de mortero. La primera observación destacable es la

diferencia de resistencia obtenida entre las dos probetas de referencia. El mortero de referencia curado en agua (REF I) obtiene valores mucho más elevados que la probeta de referencia curada al aire (REF II). Si se observa la figura 5.49, se puede constatar que, mientras que las probetas curadas en agua aumentan su peso a lo largo del proceso de hidratación, la probeta curada en aire disminuye drásticamente su peso. Esto se debe a la deshidratación de la probeta. El agua evaporable se pierde y los procesos de hidratación no se producen, provocando que los geles CSH no se formen correctamente y, por tanto, no alcancen la resistencia óptima.

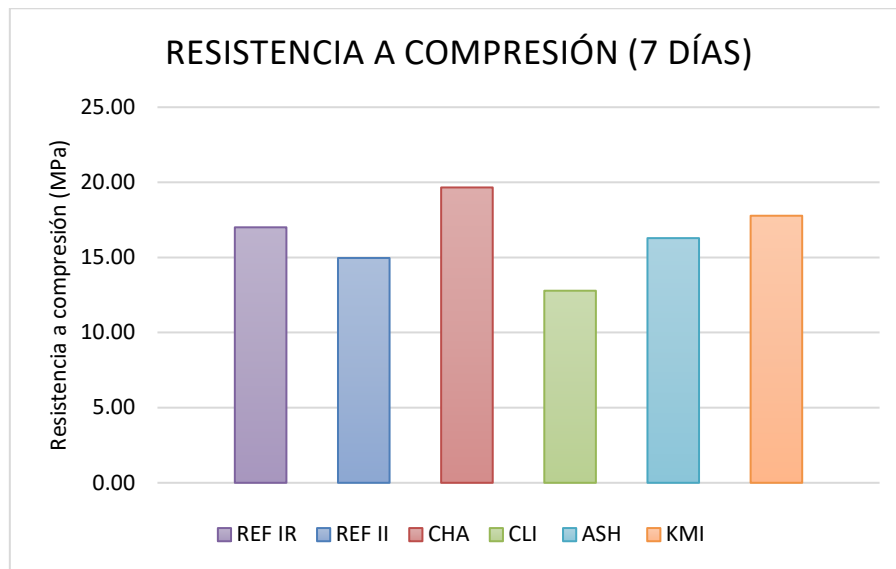


Figura 5.46 Resultados de la resistencia a la compresión de las probetas de mortero con sustituciones de ASH; CHA; CLI-Ca y CLI a los 7 días de curado

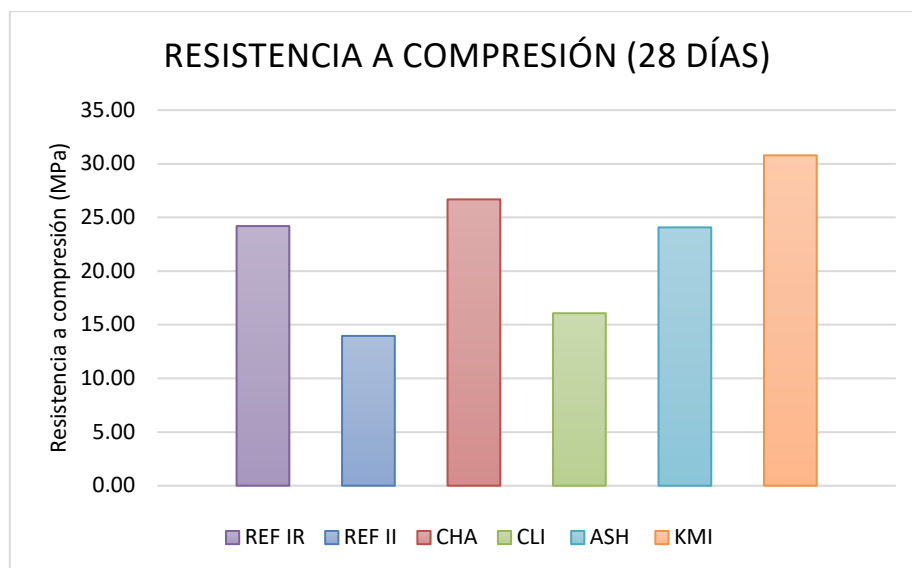


Figura 5.47 Resultados de la resistencia a la compresión de las probetas de mortero con sustituciones de ASH; CHA; CLI-Ca y CLI a los 28 días de curado

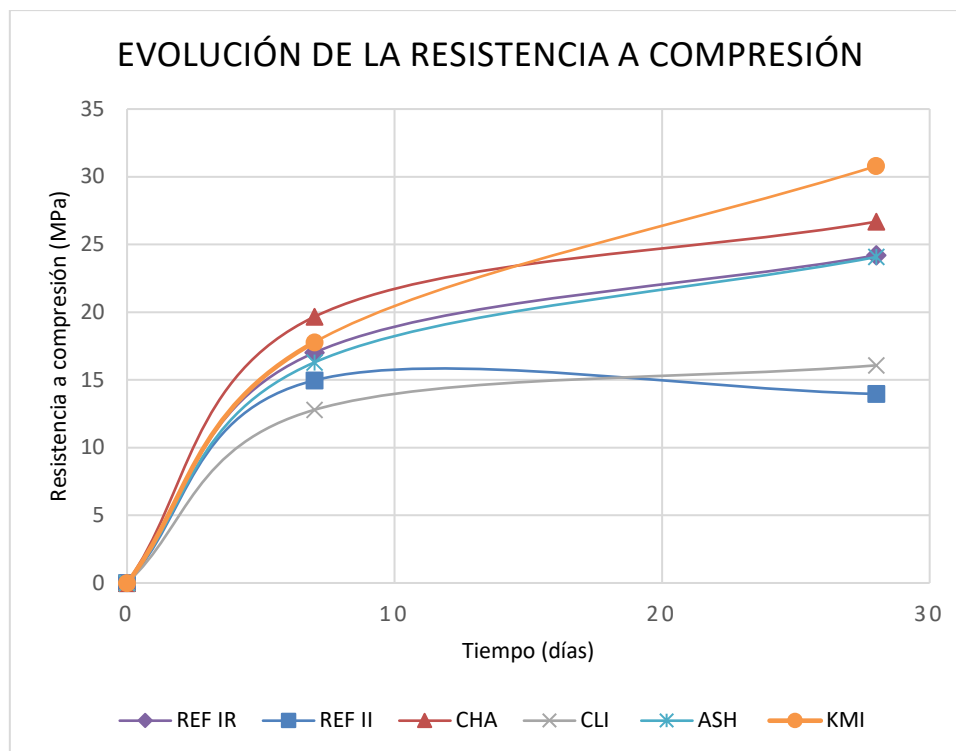


Figura 5.48 Evolución de la resistencia a compresión de las probetas de mortero con sustituciones de ASH; CHA; CLI-Ca y CLI

También se puede comprobar que las probetas CHA y CLI-Ca presentan las resistencias más altas entre las probetas con adiciones. En la microscopía de las muestras de zeolita (figura 5.45), se puede observar que estas dos muestras son las de menor tamaño de partícula, por lo que tendrán una mayor superficie específica y por tanto reaccionarán más rápidamente, formando geles secundarios de CSH que aportan resistencia a las probetas.

Aun así, la muestra ASH obtiene valores de resistencia a compresión muy similares a los obtenidos por la probeta de referencia, por lo que la única muestra que obtiene valores de resistencia a compresión inferiores a los deseados es la muestra CLI. En la figura 5.49, se puede observar que es la probeta con menor peso, lo cual podría deberse a la baja densidad de la zeolita añadida o a un exceso de porosidad en la probeta.

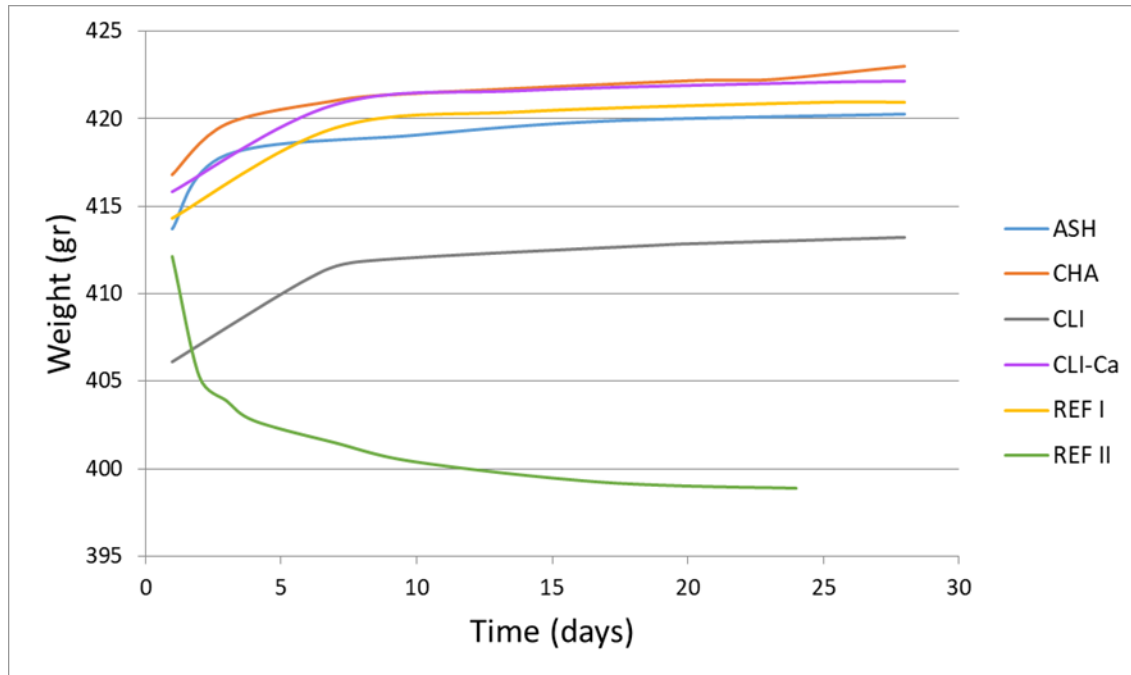


Figura 5.49 Evolución del peso de las probetas de mortero durante el proceso de hidratación.

5.4.3. Caracterización de las probetas de mortero

En la microscopía electrónica de barrido (figura 5.50), se observan las principales fases del cemento hidratado presentes en las muestras. Al comparar las muestras de referencia (REF I y REF II), se observa que, en la REF I, los geles de CSH están uniformemente distribuidos por toda la muestra con una morfología masiva bien desarrollada, proporcionando buenas propiedades mecánicas. Por el contrario, en la REF II, se observan agregados de gel CSH con baja cohesión, junto con una mayor cantidad de cristales de portlandita que exhiben una morfología laminar hexagonal.

En el caso de las muestras que contienen adiciones de zeolita, se observan cristales aciculares. Además, en la muestra CLI-Ca se observa un macroporo en el que se han desarrollado cristales alargados de etringita o monosulfoaluminato. También se observa un crecimiento de fibras con morfología alargada y curvada (ASH y CHA), que coinciden con la morfología del C-A-S-H descrita en otras investigaciones (Avet et al., 2019; Raúl Fernández et al., 2016; Zhu & Richardson, 2023).

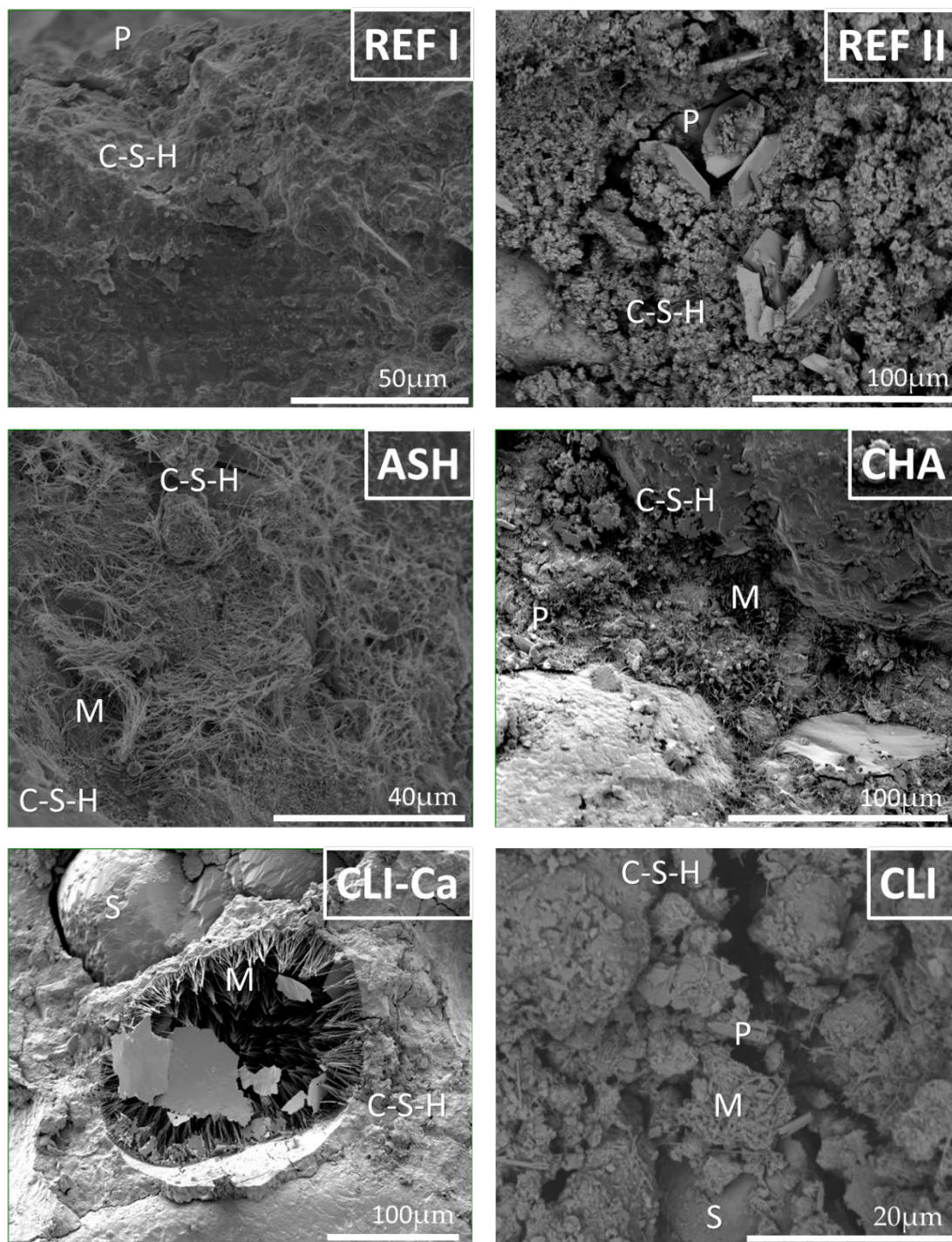


Figura 5.50 Microscopía electronica de barrido de los morteros con sustituciones de ASH; CHA; CLI-Ca y CLI a 28 días de curado. (P- Portlandita; M - Monosulfoaluminato calcico hidratado; S - Arena; C-S-H – Silicato cálcico hidratado)

5.4.4. Polarización inducida espectral

Se observa una tendencia notable en la señal SIP de todas las muestras (figura 5.51). La conductividad real disminuye a medida que las muestras se someten al curado. Esto es esperable, ya que las reacciones de hidratación consumen el agua dentro de los poros, dando lugar a la formación de los productos de hidratación que rellenan parte de los espacios porosos (Restrepo Gutiérrez et al., 2006). El sistema cemento-agua incluye iones K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , y OH^- en la etapa inicial (Mehta y Monteiro, 2001). A medida que se acumulan los productos de hidratación del cemento, la concentración de iones en la fase líquida y la porosidad de la pasta de cemento cambian continuamente. Una menor fase líquida se traduce en menores concentraciones de iones libres y, por tanto, en una menor conductividad real, ya que el fluido de los poros es el principal controlador de la señal de conductividad real (Binley y Slater, 2020; Kemna et al., 2012; Weller et al., 2013). Además, a medida que se forman productos de hidratación, teóricamente, la porosidad conectada disminuye como resultado de la sustitución de huecos por relleno. Esto se puede observar en los cambios temporales de la conductividad real de las muestras (figura 5.52b), que se observa como descensos rápidos en las primeras horas de curado y estabilización alrededor de los 20 días de curado (figura 5.52a) en valores de 200 - 400 $\mu S/cm$. En el caso de la muestra REF II (curada al aire), la conductividad real disminuye hasta valores inferiores a 100 $\mu S/cm$. Sin embargo, la señal de conductividad real no muestra ninguna dependencia de la frecuencia (es decir, no se observa ningún pico en los espectros medidos) para ninguna de las muestras, lo que hace difícil postular con exactitud esta conclusión. Esto indica potencialmente la deficiencia de confiar en el método tradicional de resistividad de corriente continua (CC) para rastrear los cambios en la geometría de los poros durante el proceso de curado del mortero.

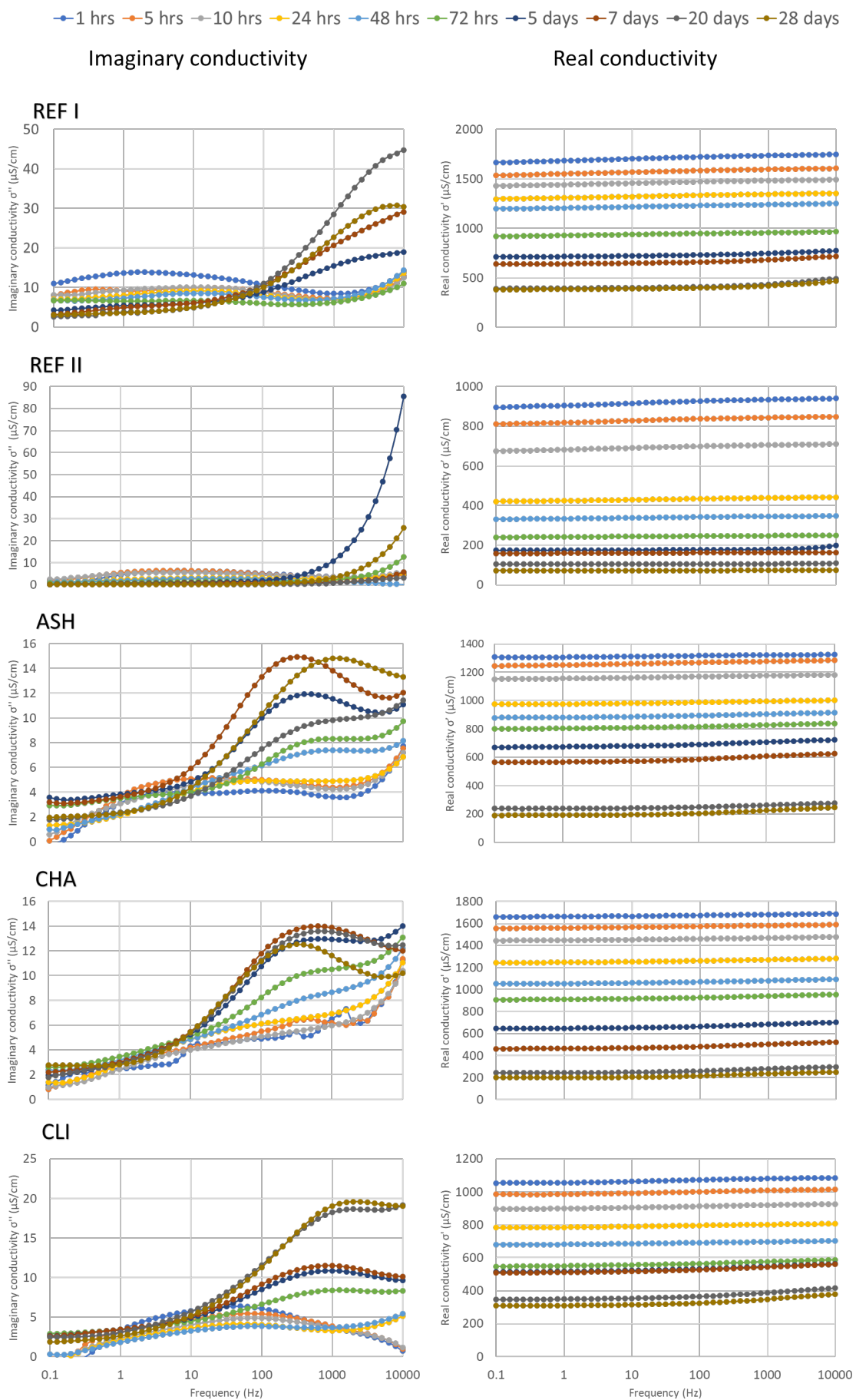


Figura 5.51 Resultados de la polarización inducida espectral de las probetas ensayadas. La señal de conductividad imaginaria no sólo muestra cambios temporales durante el proceso de curado en todas las muestras, sino también cambios espectrales (es decir, formación de un pico en el espectro). En todas las muestras, la magnitud de la señal de conductividad imaginaria aumenta a medida que las muestras se someten al proceso de curado (Figura 5.51). La muestra REF I muestra la formación de un pico a frecuencias > 1 kHz, mientras que en la muestra REF II parece formarse un pico a frecuencias > 10 kHz. Debido a los límites de las mediciones espectrales realizadas, no se puede determinar de forma concluyente si dicho pico existe en los datos. Es importante señalar que la formación de distintos picos en la señal SIP suele denotar la dependencia de la frecuencia de la señal a los cambios fisicoquímicos en el medio de medición (Binley y Slater, 2020; Saneiyani et al., 2021; Saneiyani y Slater, 2021b). Los principales productos de la hidratación del cemento se generan durante la fase inicial de curado. La figura 5.52d muestra las fluctuaciones en la magnitud de la conductividad imaginaria en f_{peak} . Esto indica ligeras variaciones a medida que los periodos aumentan y disminuyen, lo que puede estar asociado con la aparición de mineralización recién formada. Examinando las tendencias a largo plazo de la conductividad imaginaria (Figura 5.52c), se observa una disminución general de la magnitud de la conductividad imaginaria en f_{peak} de las dos muestras de referencia, mientras que, para las muestras CHA y ASH, se observa un aumento de la magnitud de la conductividad imaginaria en f_{peak} después de 24 horas (para la muestra CLI, este aumento se observa después de 48 horas). En el caso de la muestra ASH, se produjo un aumento secundario significativo después de 4 días de seguimiento. Estas fluctuaciones corresponden probablemente al desarrollo de nuevas fases minerales en todas las muestras.

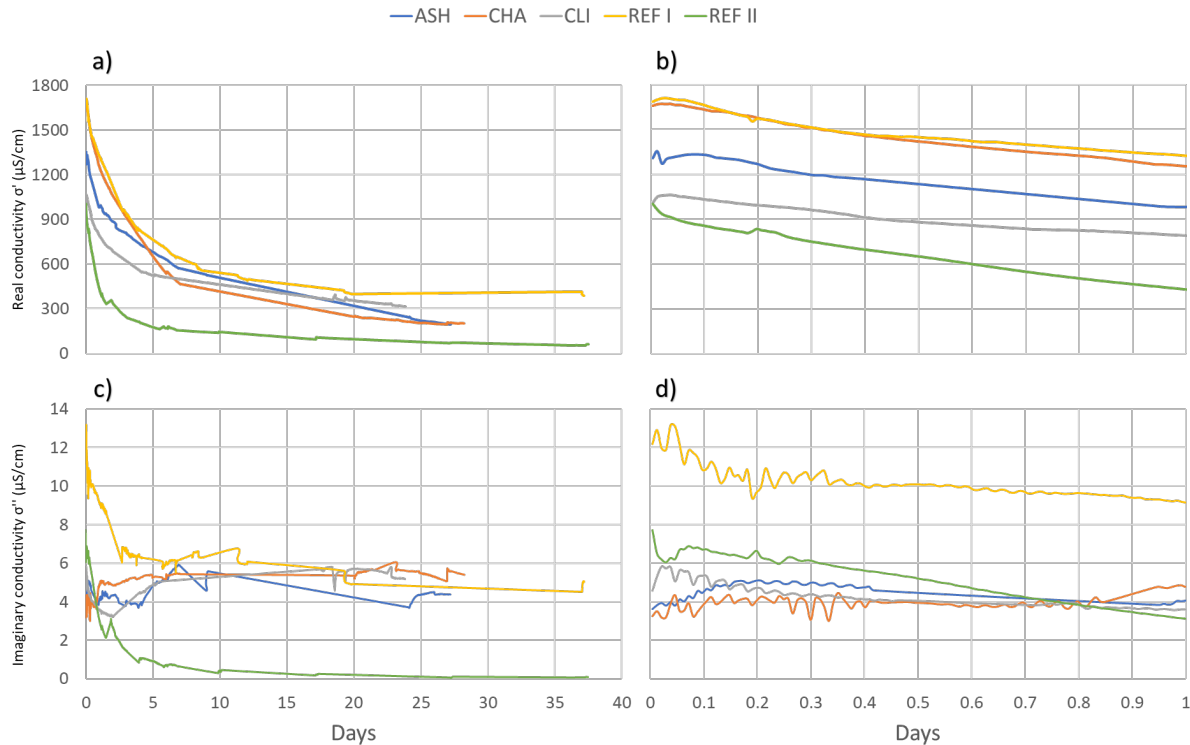


Figura 5.52 Conductividad real e imaginaria a 1 y 28 días

La frecuencia a la que aparece el pico (f_{peak}) suele ser indicativa del tamaño de poro/grano dominante del medio de medición (Revil et al., 2012). Cuanto más alto sea el pico f , más finos serán los granos o más pequeños los poros de un medio poroso (Koch et al., 2010). Se espera ver una frecuencia de pico (f_{peak}) más baja para la muestra REF I, ya que se cura en el agua frente a la muestra REF II que se cura en el aire. Se puede afirmar que la muestra REF II no recibió suficiente agua para curarse adecuadamente y alcanzar la misma estructura interna (es decir, cristales entrelazados de mayor tamaño) que la muestra REF I. Esto también es evidente por la resistencia a la compresión significativamente menor de la muestra REF II. Comparando las muestras con zeolita añadida (ASH, CHA, CLI) con REF I y REF II, se observa una dependencia de frecuencia similar en la señal de conductividad imaginaria. Se forma un pico en la conductividad imaginaria para las muestras ASH, CHA y CLI; sin embargo, f_{peak} para estas muestras es inferior a las muestras REF I y REF II. El f_{peak} varía entre 100 Hz y 1 kHz para las muestras ASH, CHA y CLI. Esto indica potencialmente cristales más grandes en la estructura de estas muestras en comparación con las muestras REF I y REF II. Observando detenidamente la señal imaginaria de conductividad, no sólo cambia la magnitud del f_{peak} durante el proceso de curación, sino que también cambia la frecuencia a la que aparece el f_{peak} en cada momento (es decir, en cada espectro)

para todas las muestras. Se calcula τ_{peak} para ilustrar mejor este cambio, según la ecuación 4.8.6.

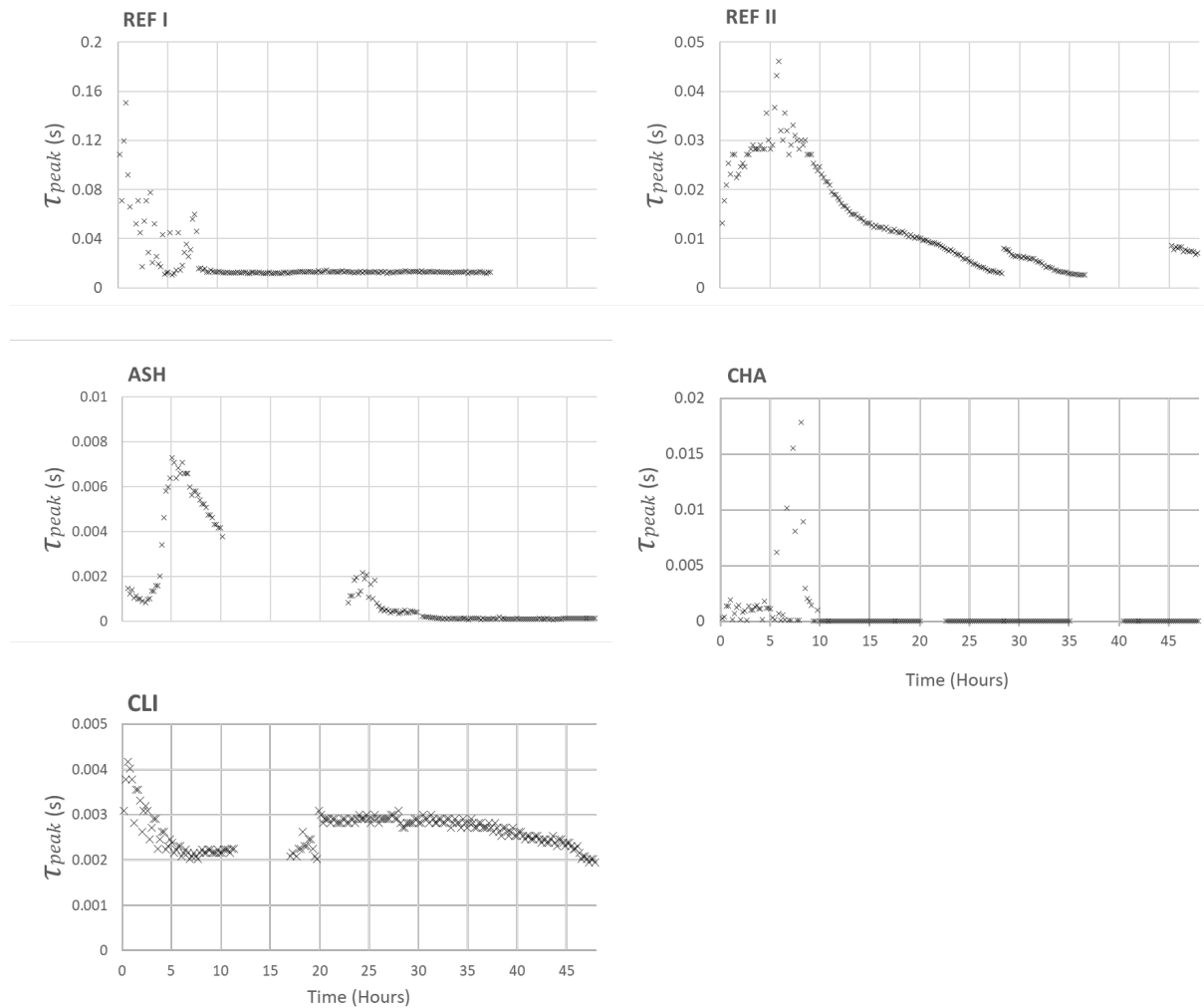


Figura 5.53 Tiempo de relajación de las muestras

En la figura 5.53, se puede observar que en REF II (muestra curada al aire) los valores de τ_{peak} son más bajos en comparación con la muestra REF I (curada al agua). Esta diferencia puede explicarse por la falta de fluidos en la muestra REF II, que pierde agua por evaporación; por lo tanto, los cristales son más pequeños. En la muestra REF I se observa una disminución de los valores de τ_{peak} , que puede estar asociada a la incorporación del agua que inicialmente estaba en los poros a la pasta de cemento para formar geles C-S-H, y a la reducción del tamaño de los poros debido a la formación de estos geles hasta estabilizarse en valores próximos a cero. En el caso de las muestras con adiciones de zeolita se observa un comportamiento menos estable, con incrementos en los valores de τ_{peak} que indican nuevas mineralizaciones y reorganización de los poros. Esto puede deberse

a la formación de geles secundarios y a la remineralización de la etringita en monosulfoaluminatos (Bondar et al., 2011; Lemonis et al., 2015).

Los resultados demuestran que esta técnica puede identificar diferencias significativas cuando el curado es inadecuado (muestra REF II) frente a una muestra correctamente curada (REF I), siendo las resistencias observadas consistentes con estos hallazgos. Adicionalmente, el estudio ha observado procesos que ocurren con el uso de zeolitas como SCMs, debido a su alto contenido en sílice y alúmina, formando geles secundarios CSH, geles CASH, y la transformación de la etringita en monosulfoaluminato de calcio.

En el cemento que incorpora aditivos puzolánicos, la reacción entre el hidróxido de calcio libre y la sílice de las puzolanas conduce a la formación de geles secundarios C-S-H, y la presencia de aluminosilicatos favorece la formación de geles C-A-S-H y la remineralización de la etringita en monosulfoaluminato, que se manifiestan en etapas posteriores. Este fenómeno coincide con el comportamiento observado de la conductividad imaginaria en estas muestras. Las observaciones de la señal de conductividad compleja (CC) se atribuyen a estas mineralizaciones en las muestras con adición de zeolita. Examinando los resultados de la conductividad imaginaria y real en los días iniciales de curado en las muestras con zeolita, observamos un aumento de la magnitud del componente de conductividad imaginaria de la CC con el tiempo, mientras que el componente de conductividad real de la CC disminuye.

En la Referencia II, se observa que la conductividad real cae bruscamente en los primeros días, atribuible a la pérdida de agua relacionada con una hidratación inadecuada. Esto permite detectar en tiempo real y durante los primeros periodos, aproximadamente los tres primeros días de curado, posibles problemas de hidratación, que están relacionados con el desarrollo de la resistencia.

En las muestras curadas en agua, esta disminución es más gradual y se prolonga en el tiempo, ya que el agua se incorpora a la estructura del cemento para producir minerales hidratados en lugar de perderse.

La química del cemento y las reacciones de hidratación que se producen durante el curado de las muestras de mortero son complejas debido a los numerosos factores que intervienen en este proceso, como la composición de los distintos materiales, la relación agua/cemento y las condiciones ambientales de curado. El uso de materiales cementantes suplementarios (MCE) añade otra capa de complejidad a la composición química, que debe estudiarse para garantizar la calidad de los productos finales. Estos procesos se han detectado mediante valores de

conductividad imaginaria y cálculos de τ_{peak} . Estos resultados podrían permitir el control en tiempo real del proceso de curado, permitiendo la toma de decisiones y acciones rápidas para asegurar la correcta evolución del material, asegurando así la calidad in situ, reduciendo la dependencia de controles de calidad de terceros, así como el tiempo y los costes de construcción.

Sin embargo, es necesario un estudio más amplio debido a la complejidad y a los numerosos factores que intervienen en este proceso. Se recomienda estudiar morteros preparados con diferentes tipos de adiciones, relaciones agua/cemento y dosificaciones. Además, es esencial investigar la influencia de la superficie específica de las muestras dentro del sistema.

5.5. Velocidad de las ondas ultrasónicas

Para llevar a cabo el estudio del método de la velocidad de las ondas ultrasónicas como ensayo no destructivo para estimar la resistencia a compresión, se ensayaron 48 probetas prismáticas de mortero, compuestas por 400 g de una mezcla de 75% de cemento tipo II 42,5 R y 25% de diferentes materiales con características puzolánicas, 225 g de agua filtrada (0,56 a/c) y 1350 g de arena estándar CEN (Comité Europeo de Normalización). Además, se ensayó una probeta fabricada con el cemento de referencia (400 g de cemento tipo II 42.5R, 1350 g de arena CEN estándar y 225 g de agua filtrada).

Las probetas se elaboraron a partir de cuatro muestras del yacimiento de San José-Los escullos (Cabo de Gata, Almería) y otras siete de los yacimientos de la zona nororiental de Cuba. La tabla 5.11 muestra la lista de muestras puzolánicas utilizadas.

Tabla 5.11 Relación de muestras utilizadas para el ensayo de velocidad de las ondas ultrasónicas (UPV).

Nombre de la muestra	Tipología	Depósito
Z-7	Natural mordenita	San Jose-Los Escullos
Z-9	Natural mordenita	San Jose-Los Escullos
Z-12	Natural mordenita	San Jose-Los Escullos
Z-26	Natural mordenita	San Jose-Los Escullos
PM-1	Tobas vítreas	El Picao
PM-3	Tobas vítreas	El Picao
PM-4	Tobas vítreas	El Picao
ZEO-1	Tobas zeolitizadas	Caimanes
CVM	Tobas riolíticas	Cerro las Cuevas
ZSA M-1	Tobas zeolitizadas	Loma Blanca
GM-1	Vidrio volcánico	Guaramanao

En la tabla 5.12 se muestran los resultados de resistencia a compresión y velocidad de las ondas ultrasónicas

Tabla 5.12 Resultados de resistencia a compresión y velocidad de las ondas ultrasónicas.

Muestra	Material (25%)	Curado (días)	Compresión (MPa)	Tiempo de propagación(μs)	UPV (km/s)
1(A-B-C)	Z-7	7	19.23	42.16	3.79
2(A-B-C)	Z-9	7	28.58	40.56	3.94
3(A-B-C)	Z-12	7	28.34	40.56	3.94
4(A-B-C)	Z-26	7	27.46	40.53	3.95
5(A-B-C)	Z-7	28	43.05	38.10	4.20
6(A-B-C)	Z-9	28	41.47	38.26	4.18
7(A-B-C)	Z-12	28	39.64	38.36	4.17
8(A-B-C)	Z-26	28	40.67	38.30	4.18
9(A-B-C)	PM-1	28	40.59	39.23	4.08
10(A-B-C)	PM-3	28	29.73	39.60	4.04
11(A-B-C)	PM-4	28	31.21	39.00	4.10
12(A-B-C)	ZEO-1	28	39.77	37.70	4.24
13(A-B-C)	CVM	28	38.56	37.60	4.26
14(A-B-C)	ZSA M-1	28	41.87	37.87	4.23
15(A-B-C)	GM-1	28	36.59	38.53	4.15
16(A-B-C) ¹		28	57.06	36.33	

¹ El espécimen número 16 se corresponde con la muestra de referencia compuesta por 100% de cemento tipo II 42,5 R.

A partir del análisis estadístico de regresión exponencial de los resultados, la ecuación para determinar la tendencia de los datos obtenidos, con un coeficiente de determinación (R^2) de 0,8921, es la siguiente:

$$\text{Resistencia a la compresión} = 0,0538 \times e^{1,5767 \times \text{UPV}} \quad [\text{Ec. 5.5.1}]$$

A partir de la expresión determinada en este estudio y de los datos experimentales, se calculó un límite superior e inferior de fiabilidad considerando un nivel de confianza del 95%.

$$\text{Límite superior} = 0,1207 \times e^{1,4072 \times \text{UPV}} \quad [\text{Ec. 5.5.2}]$$

$$\text{Límite inferior} = 0,0193 \times e^{1,7955 \times \text{UPV}} \quad [\text{Ec. 5.5.3}]$$

La figura muestra los resultados obtenidos, la tendencia exponencial y los límites calculados.

La resistencia a la compresión estimada se calcula mediante la regresión exponencial [Ec. 5.5.1] para los valores de UPV obtenidos. Además, se obtuvieron

los errores relativos y absolutos entre los valores reales y los calculados, que se muestran en la Tabla 5.13.

Los límites de confianza del 95% pueden utilizarse para estimar preliminarmente la resistencia a compresión de los morteros, de forma rápida y económica, a partir de una medida de UPV. Por lo tanto, si se obtuviera un UPV de 4,15 km/s, se sabría con un 95% de confianza que el valor de la resistencia a la compresión era de 33,35-41,39 MPa.

Los errores absolutos y relativos de los resultados obtenidos por regresión exponencial también se calcularon a partir de los valores del ensayo de resistencia a la compresión, oscilando entre 0,21 a 7,23 y de 0,51 a 17,81%, respectivamente. Estos errores representan una aproximación aceptable para una estimación, por ejemplo, en un estudio de calidad estándar.

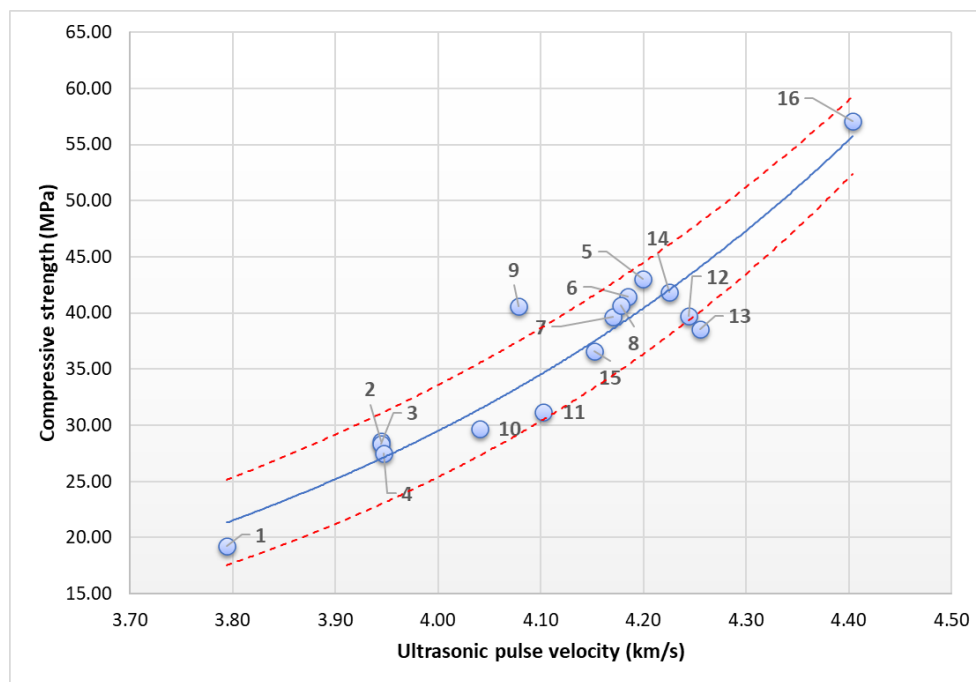


Figura 5.54 Relación entre resistencia a compresión y velocidad de las ondas ultrasónicas. La línea azul representa la tendencia exponencial de los valores y las líneas discontinuas rojas representan los límites fijados con una confianza del 95%.

Tabla 5.13 Resultados obtenidos para el análisis estadístico de regresión exponencial

Probetas	Valor medio de Resistencia a compresión (MPa)	Valor medio de UPV (km/s)	Resistencia a compresión calculada (MPa)	Error absoluto	Error relativo (%)
1(A-B-C)	19.23	3.79	21.33	2.11	10.96
2(A-B-C)	28.58	3.94	27.01	1.56	5.48
3(A-B-C)	28.34	3.94	27.01	1.33	4.70
4(A-B-C)	27.46	3.95	27.15	0.31	1.13

5(A-B-C)	43.05	4.20	40.40	2.65	6.16
6(A-B-C)	41.47	4.18	39.48	1.99	4.80
7(A-B-C)	39.64	4.17	38.58	1.06	2.67
8(A-B-C)	40.67	4.18	39.03	1.64	4.04
9(A-B-C)	40.59	4.08	33.37	7.23	17.81
10(A-B-C)	29.73	4.04	31.44	1.71	5.75
11(A-B-C)	31.21	4.10	34.68	3.47	11.12
12(A-B-C)	39.77	4.24	43.34	3.57	8.98
13(A-B-C)	38.56	4.26	44.12	5.56	14.42
14(A-B-C)	41.87	4.23	42.08	0.21	0.51
15(A-B-C)	36.59	4.15	37.50	0.91	2.48
16(A-B-C)	57.06	4.40	55.74	1.31	2.30

Sin embargo, a veces se requiere una mayor precisión a la hora de realizar un análisis de las propiedades físicas de los morteros. Por ello, se volvió a comprobar la tendencia en cuatro de las muestras del estudio procedentes del mismo yacimiento para ver si la correlación seguía siendo fiable, ya que la composición química sería prácticamente la misma.

Los resultados obtenidos de la mordenita natural del yacimiento de San José-Los Escullos se aislaron siguiendo el mismo proceso antes mencionado. La ecuación determinada a partir del análisis estadístico de regresión exponencial de los resultados, con un coeficiente de determinación (R^2) de 0,9801, es la siguiente:

$$\text{Resistencia a la compresión} = 0,0212 \times e^{1,8125 \times \text{UPV}} \quad [\text{Ec. 5.5.4}]$$

Los límites superior e inferior de fiabilidad con un nivel de confianza del 95% fueron:

$$\text{Límite superior} = 0,0804 \times e^{1,5246 \times \text{UPV}} \quad [\text{Ec. 5.5.5}]$$

$$\text{Límite inferior} = 0,003 \times e^{2,2424 \times \text{UPV}} \quad [\text{Ec. 5.5.6}]$$

La representación gráfica de estos resultados se muestra en la figura 5.55.

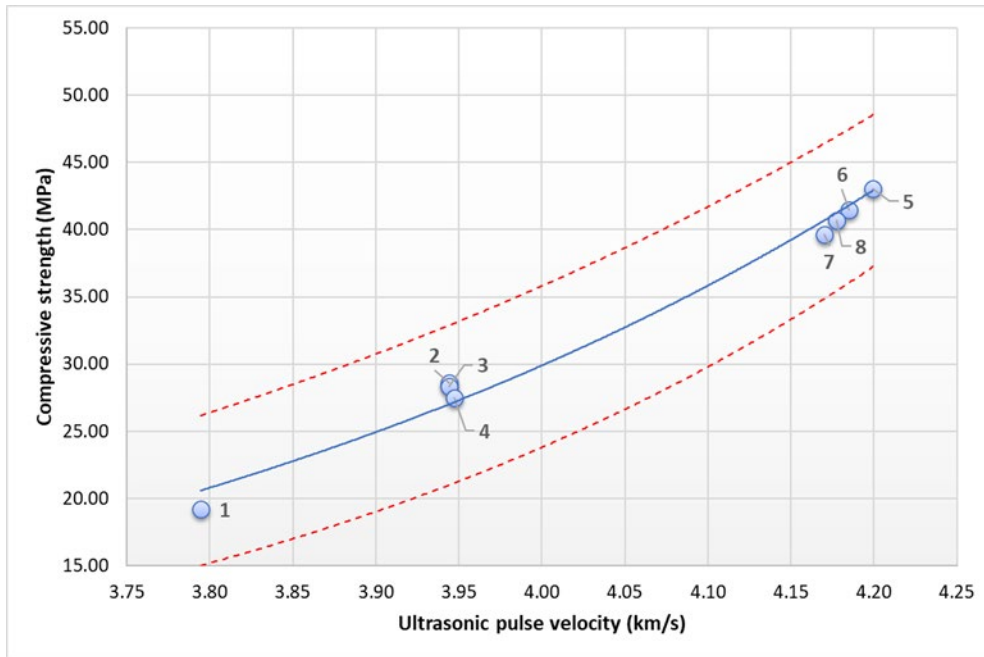


Figura 5.55 Relación entre resistencia a compresión y velocidad de las ondas ultrasónicas. de zeolita natural. La línea azul representa la tendencia exponencial de los valores, y las líneas discontinuas rojas representan los límites establecidos con un 95% de confianza.

En esta estimación, si se obtuviera una UPV de 4,15 km/s, se sabría con un 95% de confianza que el valor de la resistencia a la compresión se sitúa entre 33,39-44,97 MPa. Los errores absolutos y relativos oscilaron entre 0,20 y 1,6 y entre 0,47 y 6,98%, respectivamente.

Para esta segunda regresión exponencial, se obtuvo un R^2 mayor, lo que significa que la regresión se ajusta mejor a los datos reales. Además, tanto los errores absolutos como los relativos fueron inferiores a los obtenidos en la primera regresión. Esto puede deberse a que las muestras estaban compuestas por materiales naturales del mismo yacimiento que tienen una composición química similar. Sin embargo, el tamaño de las muestras, menor que en el caso anterior, puede afectar a la tendencia.

Se repitió el mismo procedimiento seguido para la regresión exponencial a fin de estudiar la posible tendencia lineal de los resultados. La ecuación determinada a partir del análisis estadístico de la regresión exponencial de los resultados, con un coeficiente de determinación (R^2) de 0,873, es la siguiente:

$$\text{Resistencia a la compresión} = 53,93 \times \text{UPV} - 185,55 \quad [\text{Ec. 5.5.7}]$$

Los límites superior e inferior de fiabilidad con un nivel de confianza del 95% fueron:

$$\text{Límite superior} = 53,939 \times \text{UPV} - 181,65 \quad [\text{Ec. 5.5.8}]$$

$$\text{Límite inferior} = 53,939 \times \text{UPV} - 189,45 \quad [\text{Ec. 5.5.9}]$$

La representación gráfica de estos resultados se muestra en la figura 5.56.

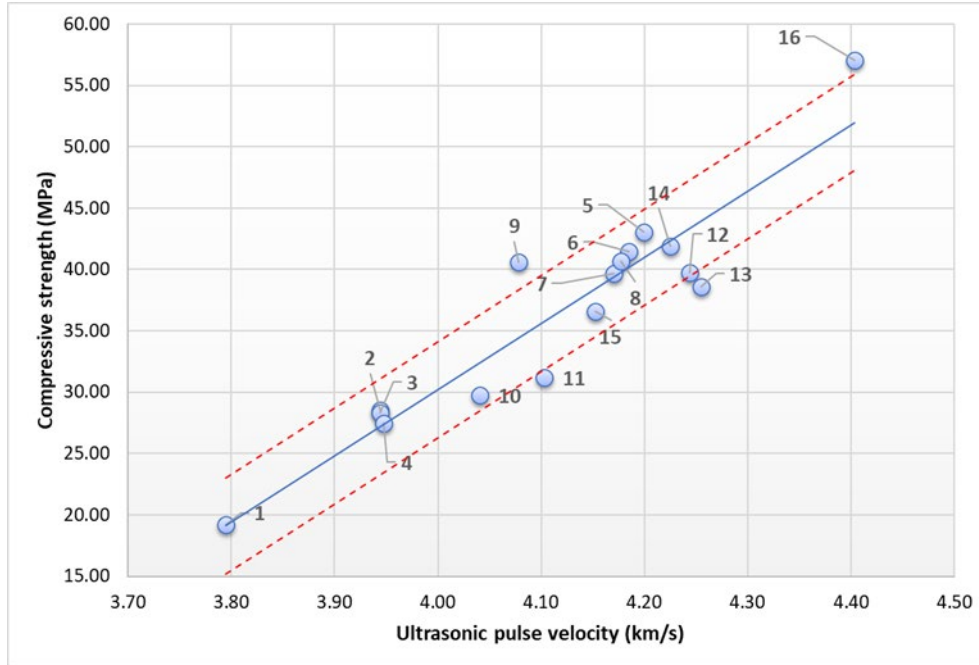


Figura 5.56 Relación entre resistencia a compresión y velocidad de las ondas ultrasónicas. La línea discontinua azul representa la tendencia lineal de los valores, y las líneas discontinuas rojas representan los límites establecidos con un 95% de confianza.

En esta estimación, si se obtuviera una UPV de 4,15 km/s, se sabría con un 95% de confianza que el valor de la resistencia a la compresión se sitúa entre 34,27-42,32 MPa.

La tabla 5.14 muestra los resultados de la resistencia a la compresión estimada calculada mediante la ecuación [Ec. 5.5.7] para los valores de UPV obtenidos. Además, se obtuvieron los errores relativos y absolutos entre los valores reales y los calculados.

Tabla 5.14 Resultados obtenidos para el análisis estadístico de regresión lineal.

Probetas	Valor medio de Resistencia a compresión (MPa)	Valor medio de UPV (km/s)	Resistencia a compresión calculada (MPa)	Error absoluto	Error relativo (%)
1(A-B-C)	19.23	3.79	19.12	0.11	0.55
2(A-B-C)	28.58	3.94	27.19	1.38	4.84
3(A-B-C)	28.34	3.94	27.19	1.15	4.06
4(A-B-C)	27.46	3.95	27.37	0.09	0.34
5(A-B-C)	43.05	4.20	40.97	2.09	4.85
6(A-B-C)	41.47	4.18	40.18	1.29	3.12
7(A-B-C)	39.64	4.17	39.39	0.25	0.63
8(A-B-C)	40.67	4.18	39.78	0.89	2.19
9(A-B-C)	40.59	4.08	34.42	6.17	15.21
10(A-B-C)	29.73	4.04	32.39	2.66	8.94
11(A-B-C)	31.21	4.10	35.74	4.53	14.53
12(A-B-C)	39.77	4.24	43.37	3.60	9.06
13(A-B-C)	38.56	4.26	43.98	5.42	14.05
14(A-B-C)	41.87	4.23	42.36	0.49	1.18
15(A-B-C)	36.59	4.15	38.42	1.83	4.99
16(A-B-C)	57.06	4.40	51.98	5.08	8.90

Los errores absolutos y relativos de los resultados obtenidos mediante regresión lineal varían del 0,09 a 6,17 y de 0,34 a 15,21%, respectivamente. Estos errores representan una aproximación aceptable para una estimación, por ejemplo, en un estudio de calidad estándar.

Como era de esperar, tanto la resistencia a la compresión como la velocidad de las ondas ultrasónicas aumentaron con la edad. Esto muestra una tendencia ascendente en la curva.

Se observa una correlación entre los resultados de los ensayos UPV y de compresión. Esta correlación se estudia mediante un análisis estadístico utilizando regresiones lineales y exponenciales por el método de los mínimos cuadrados.

Tras el estudio de los resultados con las regresiones lineal y exponencial, se comprobó que la regresión exponencial era más adecuada, pues a pesar de que los errores obtenidos en la regresión lineal fueron inferiores a los de la regresión exponencial, el coeficiente de determinación de la regresión lineal fue inferior, lo que indica un peor ajuste de la tendencia, mientras que el coeficiente de determinación más elevado de la regresión exponencial significa que da un ajuste más preciso. Esta tendencia también coincidía con la tendencia de la resistencia a la compresión de los morteros puzolánicos, que aumentaba exponencialmente con la edad de curado.

Es conocido que los morteros elaborados con cemento puzolánico adquieren una resistencia mayor a mayores edades de curado en comparación con los morteros sin adiciones (Rivera, R.A., et al., 2020), por lo que es de esperar que a mayores edades la estimación obtenida con la regresión lineal proporcione valores de resistencia a compresión inferiores a los reales.

Por ello, se considera que es posible predecir la resistencia a la compresión a partir de los valores de UPV en morteros de cemento puzolánico, ya que existe una fuerte correlación entre los valores obtenidos en ambos ensayos. No obstante, los resultados no son concluyentes. Este trabajo sienta las bases para realizar investigaciones con un mayor número de muestras y mayores edades de curado para confirmar la existencia de la relación exponencial entre la resistencia a compresión y la velocidad de pulso ultrasónico. Factores como la incertidumbre asociada a los ensayos o la heterogeneidad entre las muestras de estudio deberían ser incluidos en futuras investigaciones para determinar con mayor precisión la fórmula que relaciona la VUP con la resistencia a compresión de estos materiales.

5.6.Resultados de ensayos sobre probetas de hormigón

Se elaboraron probetas de hormigón cilíndricas de 15 x 30 cm (según norma UNE-EN 12390-2:2020), con diferentes porcentajes de adiciones de zeolita procedentes de la zona de estudio de Cabo de Gata (Almería) para evaluar su comportamiento.

Se fabricaron un total de 87 probetas de hormigón. 51 se elaboraron a partir de cemento tipo I de 52.5 MPa de resistencia nominal. Las restantes se elaboraron con cemento tipo II/A-M (V-L) 42.5R. Se realizaron sustituciones en porcentaje en peso de la parte correspondiente al cemento por zeolita natural. También se realizó una sustitución del 20% del árido grueso por árido reciclado procedente de residuos de construcción y demolición (RCD), para estudiar su influencia en las propiedades de los morteros y una posible sinergia entre las adiciones de zeolita y el RCD. El árido procedente de RCD fue facilitado por la empresa Reciclajes Camacho S.L. centro gestor de Residuos de Construcción y Demolición de los más grandes de España en los que los RCD son sometidos a un proceso de separación y limpieza, que permite obtener áridos y zahorras de diferentes granulometrías que son reutilizados en el sector de la construcción.

Los materiales utilizados (Figura 5.57) fueron analizados por fluorescencia de rayos X (tabla 5.15). Además, se realizó el análisis granulométrico de los áridos para comprobar si la distribución de partículas difería de los áridos normalizados (figura 5.58).



Figura 5.57 Materiales utilizados en la elaboración de probetas de hormigón.

Tabla 5.15 Resultados de la fluorescencia de rayos X de los materiales utilizados en la elaboración de probetas de hormigón.

FRX(%)	CEM I	CEM II	AF normalizado	AF Hormigón	AG Hormigón	AG de RCD	Zeolita
--------	-------	--------	-------------------	----------------	----------------	-----------	---------

Al ₂ O ₃	4.76	5.09	1.55	0.73	1.23	4.25	9.64
BaO	0.08	0.09	0.02	0.02	0.01	0.04	<0,01
CaO	>60,00	>60	0.16	18.50	21.20	10.85	1.20
Cr ₂ O ₃	0.01	0.01	<0,01	<0,01	<0,01	0.14	<0,01
Fe ₂ O ₃	3.57	2.7	0.61	0.25	0.48	1.94	1.27
K ₂ O	1.04	0.96	0.61	0.36	0.31	1.46	2.14
MgO	1.47	1.8	0.09	0.16	0.55	0.45	1.09
MnO	0.05	0.07	0.01	0.01	0.01	0.02	<0,01
Na ₂ O	0.30	0.14	0.19	<0,01	0.02	0.54	3.63
P ₂ O ₅	0.12	0.16	0.03	0.01	0.03	0.05	<0,01
SO ₃	3.24	2.95	0.02	0.06	0.05	0.32	<0,01
SiO ₂	19.86	19.84	95.44	64.34	59.17	72.25	68.42
SrO	0.03	0.11	<0,01	0.01	0.01	0.02	<0,01
TiO ₂	0.25	0.24	0.06	0.04	0.14	0.16	0.11
LOI	3.77	6.45	0.47	14.84	17.49	7.91	11.58

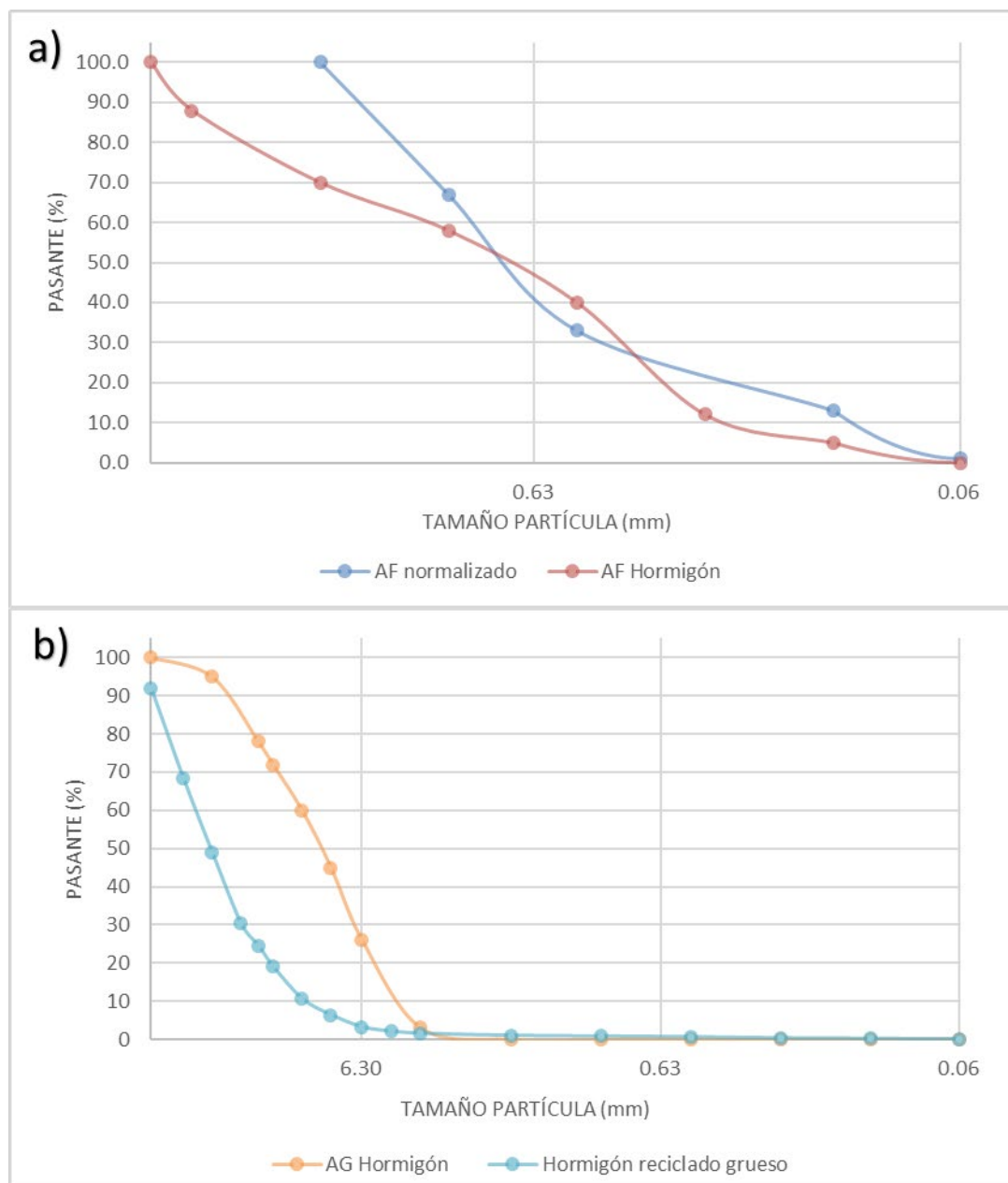


Figura 5.58 Análisis granulométrico de los áridos utilizados para la elaboración de las probetas de hormigón. a) Árido fino, b) Árido grueso.

En la tabla 5.16 se muestran las sustituciones realizadas en porcentaje en peso respecto a la dosificación original (tabla 4.1), así como el número de probetas elaboradas por cada material y el agua extra añadida en los casos que corresponde.

Tabla 5.16 Sustituciones en % en peso respecto a la dosificación original de las probetas de hormigón.

Muestra	CEM I	CEM II	zeolita	Árido grueso	Árido grueso reciclado	Arena	Nº probetas	Agua añadida (ml)
REF I	100%			100%		100%	12	
Z25	75%		25%	100%		100%	12	600
M-20	100%			80%	20%	100%	9	
Z15						100%	9	300
Z15-M20	85%		15%	80%	20%	100%	9	800
REF II		100%		80%		100%	9	
CII-Z25		75%	25%	80%		100%	9	600
CII-Z10		90%	10%			100%	9	
CII-UFC10		90%	10%			100%	9	

5.6.1. Resistencias mecánicas

Para conocer el comportamiento de las probetas se realizó el ensayo de resistencia a compresión a 28, 90 y 180 días de curado, y excepcionalmente se ensayaron probetas de la muestra de referencia 1 (REF I) y de la muestra que contenía mayor sustitución (Z25) a dos años de curado, para estudiar su comportamiento a largo plazo.

En primer lugar, se fabricaron dos tandas de las probetas de referencia, y de las probetas con un 25% en peso de sustitución del cemento por zeolita. Para poder comparar los resultados se ensayaron a 90 días dos probetas de cada tanda y el resto de probetas se ensayaron en sus respectivas edades.

En el gráfico 5.59 se pueden observar los resultados obtenidos.

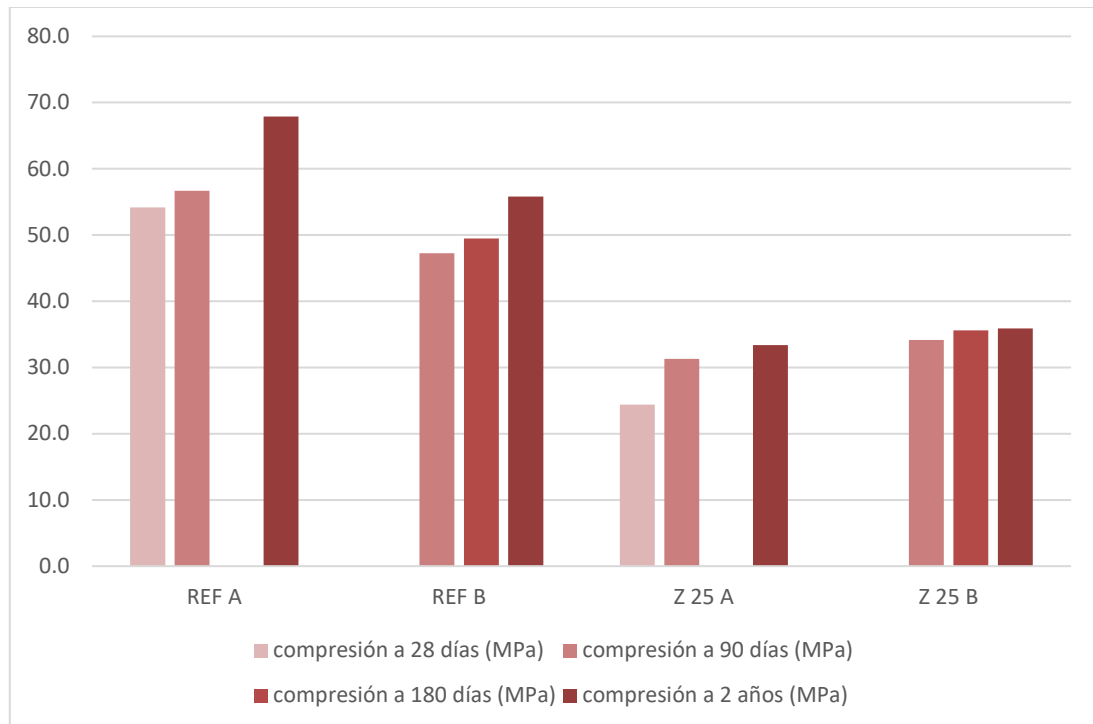


Figura 5.59 Resistencia a compresión de las probetas de hormigón de las muestras de referencia y Z25.

Se observa que las resistencias a compresión de las probetas Z25 obtienen un menor valor en comparación con los valores obtenidos por las probetas de referencia. Hay que destacar que es de esperar este comportamiento al reducir la cantidad de cemento de la probeta, pero en este caso con una sustitución del 25%, se obtienen resistencias entre un 27% y un 50% menores. Estos valores se pueden asociar a varios factores, como la diferente relación agua/cemento o el tiempo de molienda de la zeolita que podría no ser suficiente, reduciendo así su reactividad.

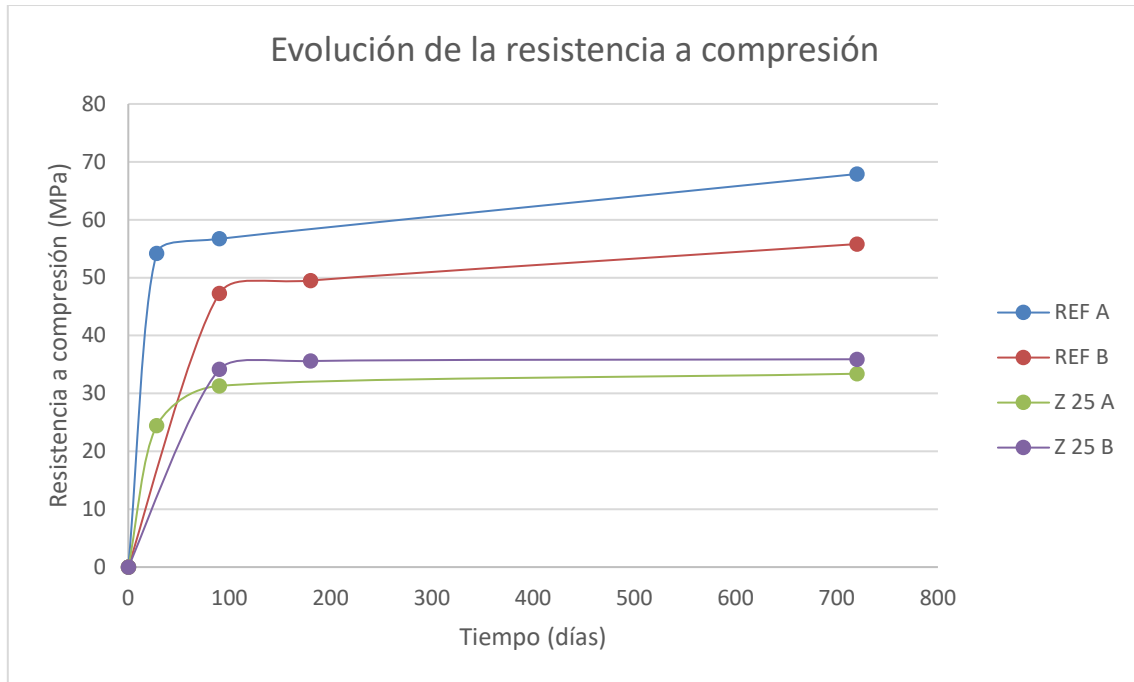


Figura 5.60 Evolución de la resistencia a compresión de las probetas de hormigón de las muestras de referencia y Z25.

Observando la evolución de las resistencias a lo largo del curado del hormigón, se puede ver como las probetas de referencia continúan incrementando su resistencia a lo largo del curado. Sin embargo, las resistencias de las probetas que contienen adiciones de zeolita apenas incrementan su resistencia a partir de los 28 días de curado. Este comportamiento no es el esperado, ya que las resistencias aportadas por los materiales puzolánicos suelen obtenerse a edades más tardías que en los materiales con propiedades cementantes. Esto podría indicar que la reacción puzolánica no se está desarrollando correctamente.

Realizando una sustitución del 15% del cemento por zeolita (Z15), se obtienen resistencias a compresión que son entre un 23% y un 40% menores que los obtenidos por las probetas de referencia (figura 5.61). Es destacable el descenso de resistencias que se produce a la edad de 180 días respecto a 90 días en las probetas que contienen una sustitución. También se realizó una mezcla sustituyendo el 20% de árido grueso por árido grueso reciclado de hormigón (M-20). Se puede observar (figura 5.61) que no se obtienen valores significativamente menores con la utilización de un 20% de RCD en comparación con las muestras de referencia, de hecho, en el caso de la muestra Z15M20 (con un 15% de sustitución del cemento y un 20% de árido grueso), los resultados obtenidos superan a los de las probetas Z15, aunque muestran el mismo comportamiento, obteniendo un descenso de resistencia a los 180 días.

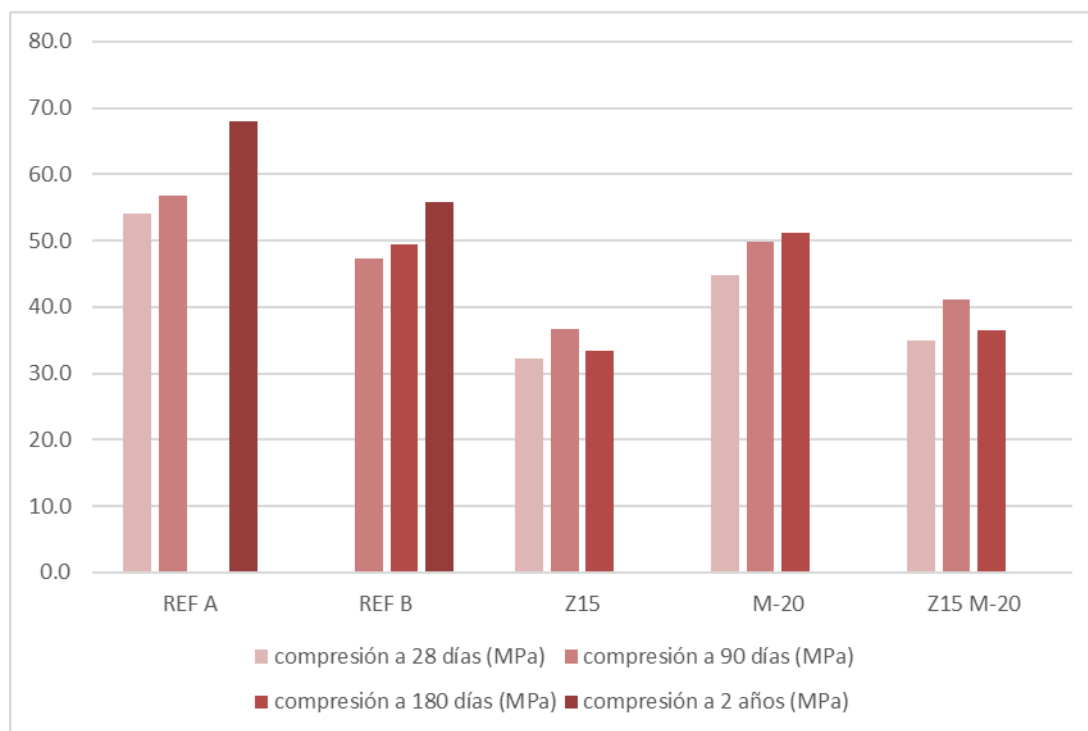


Figura 5.61 Resistencia a compresión de las probetas de hormigón de las muestras de referencia y Z15

Por último, se elaboraron probetas de hormigón utilizando un cemento de referencia tipo II (CII) y sustituciones del 25% (CII-Z25) y del 10% (CII-Z10). Además, con el fin de comparar los resultados se realizaron probetas con sustitución del 10% del cemento por hormigón reciclado molido (CII-UFC10) (figura 5.62).

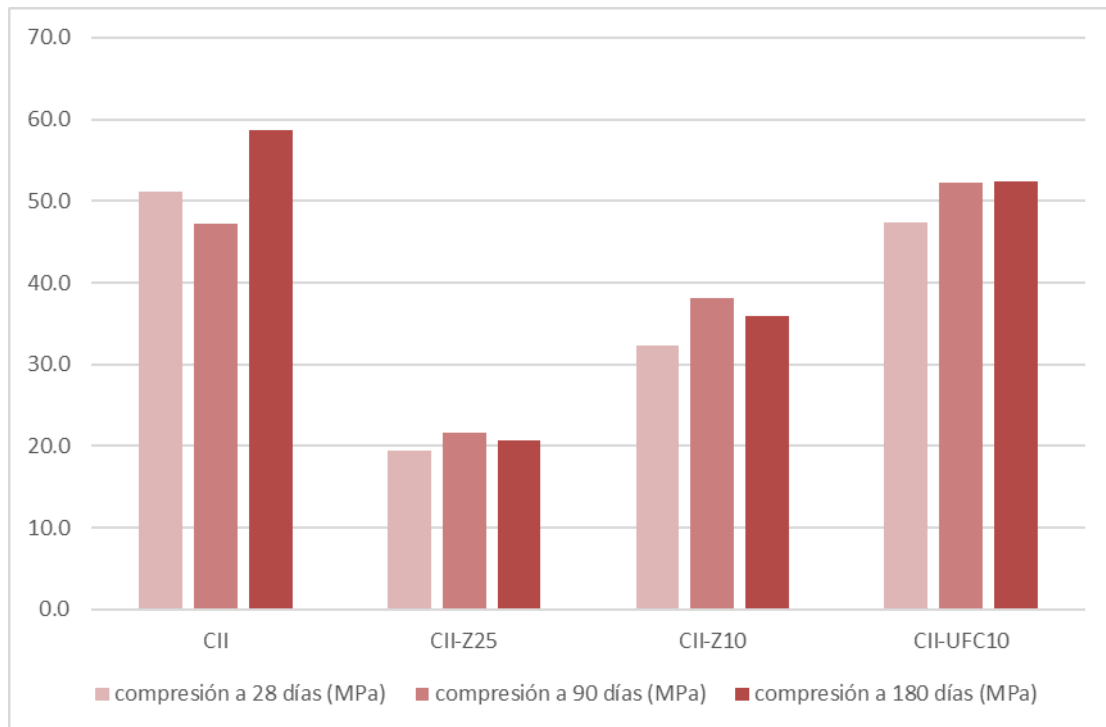


Figura 5.62 Resistencia a compresión de las de las probetas de hormigón de las muestras CII, CII-Z25, CII-Z10 Y CII-UFC10

El primer resultado destacable es el comportamiento de la muestra de referencia, ya que la resistencia obtenida a 90 días es inferior a la obtenida a 28 días, sin embargo, a 180 días la resistencia sí que sufre un incremento. Por otro lado, los valores obtenidos en la resistencia a compresión en las muestras CII-Z25 son un 50% inferiores en todas las edades respecto a la muestra de referencia, al igual que en las probetas Z25, estos valores son muy demasiado bajos. En las muestras CII-Z10, se obtienen resistencias a compresión entre un 20% y un 39% inferiores. En ambas muestras se repite el comportamiento de las muestras Z15, observándose un descenso de resistencia a los 180 días. Sin embargo, las probetas CII-UFC obtienen resistencias bastante similares a las de las muestras de referencia a 28 días, llegando a superarla en la edad de 90 días.

En la figura 5.63 se muestran todos los resultados obtenidos en las diferentes mezclas ensayadas.

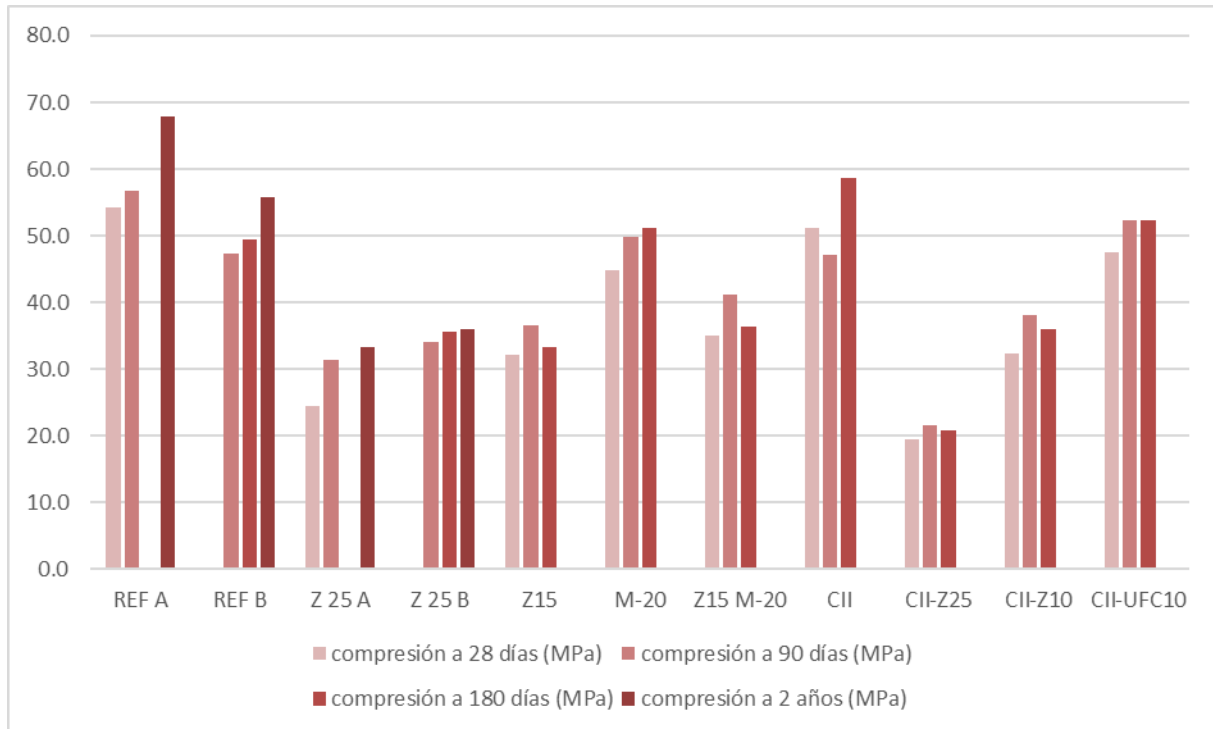


Figura 5.63 Resultados de resistencia a compresión de las probetas de hormigón.

A raíz de los resultados de resistencia a compresión, se puede observar que las probetas que contienen sustituciones de zeolitas obtienen valores muy inferiores en comparación con los de la muestra de referencia. Existen diversos factores que pueden afectar a los resultados obtenidos y a pesar de que su utilización en morteros ha demostrado sus buenas propiedades puzolánicas, su utilización en hormigones debe seguir siendo estudiada, pues es probable que sea necesario ajustar la superficie específica de la zeolita, la relación agua/cemento o la dosificación del hormigón.

A la hora de analizar los resultados de resistencia a compresión en probetas de hormigón es importante comprobar que las roturas sean satisfactorias (figura 5.64). Un hecho destacable de las probetas de hormigón con sustituciones estudiadas es que no mostraban una rotura plenamente satisfactoria.

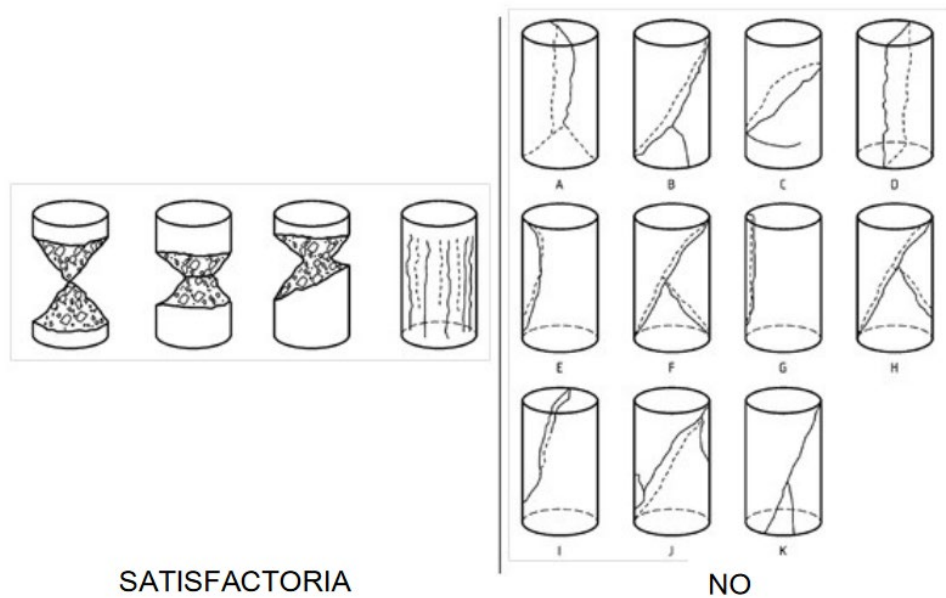


Figura 5.64 Roturas satisfactorias y no satisfactorias (Ley Urzaiz, J., et al., 2019)

Las roturas obtenidas por las probetas de hormigón con sustituciones muestran en muchos casos pequeñas grietas oblicuas en la parte superior, quedando la mitad inferior de la probeta intacta (figura 5.65) mientras que en las probetas de referencia las roturas son completamente satisfactorias (figura 5.66)



Figura 5.65 probetas de hormigón Z25 con roturas no satisfactorias

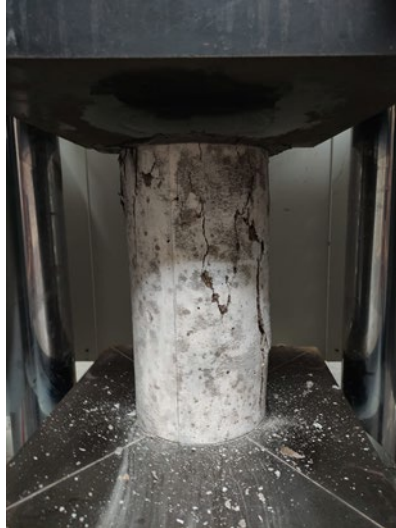


Figura 5.66 Probeta de hormigón de referencia con rotura satisfactoria

En los casos en los que se producen roturas no satisfactorias es importante estudiar si se debe a una ejecución incorrecta del ensayo (una mala colocación de la probeta o falta de paralelismo de las caras) o si se debe a defectos del hormigón como mala compactación o falta de homogeneidad (Ley Urzaiz, J., et al., 2019).

Dado que se comprobó la planeidad y paralelismo de todas las probetas, así como la correcta colocación de éstas en la prensa, las roturas no satisfactorias no se pueden achacar a estas causas; además, todas las probetas fueron elaboradas con el mismo procedimiento, asegurando su correcta compactación. Por ello, el tipo de rotura encontrado en las muestras con zeolita debe asociarse al propio comportamiento del material.

5.6.2. Monitorización de la temperatura de fraguado en probetas de hormigón

Se prepararon cuatro mezclas con diferentes porcentajes de sustitución de cemento por zeolita (15 y 25%) y dos cementos de referencia (CEM I y CEM II). Además, se reemplazó el 20% del agregado grueso por agregado de hormigón reciclado en una de las muestras para evaluar si había diferencias significativas en el comportamiento del hormigón. Se prepararon nueve probetas para cada una de las mezclas siguiendo la norma UNE-EN 12390-2 de 2020. Las probetas fueron curadas en agua, dentro de una cámara húmeda para asegurar el control de factores ambientales, como la temperatura ($20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) y la humedad ($\geq 95\%$). De las nueve probetas, tres fueron utilizadas para cada edad de rotura: 28 y 180 días, y una fue monitorizado para cada edad. Todas las probetas (con y sin sensores)

fueron posteriormente sometidas a la prueba de hormigón endurecido para determinar su resistencia a la compresión, como se describe en la norma UNE-EN 12390-3 de 2020.

Un total de doce sensores (un sensor para cada mezcla y edad de curado) fueron utilizados para medir la temperatura cada cinco minutos durante el proceso de fraguado. Además, se usó un sensor ambiental para medir la temperatura del agua.

Durante las primeras horas de fraguado, ocurren las reacciones exotérmicas más significativas y se libera la mayor cantidad de calor, por lo que su análisis proporciona una gran cantidad de información. Para poder visualizar claramente lo que ocurre durante este período y cómo una dosificación diferente de adiciones afecta el proceso en sí, se han representado gráficamente las temperaturas de las probetas de la primera prueba en la Figura 5.67.

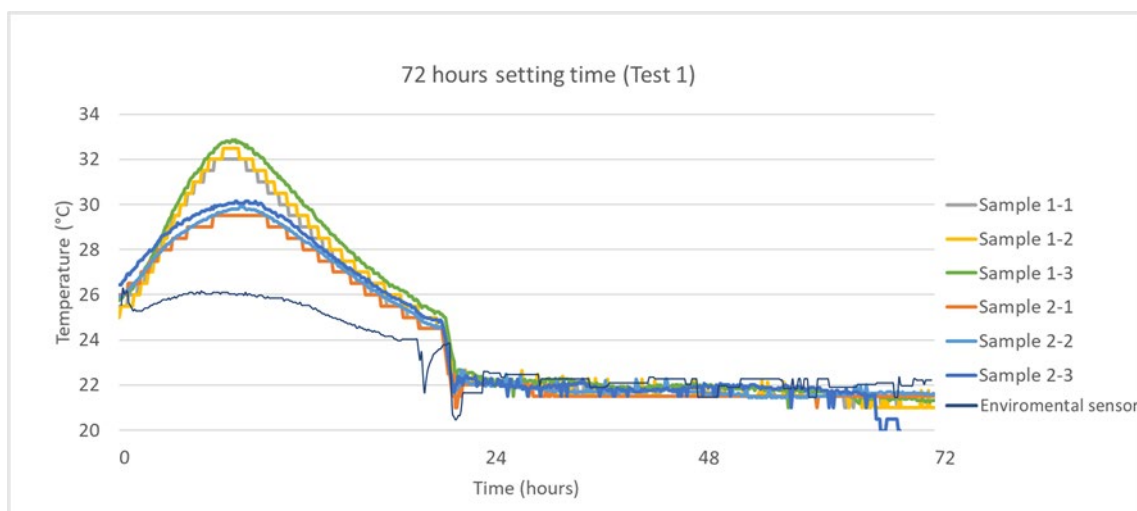


Figura 5.67 Primeras 72 h de fraguado prueba 1.

Se pueden observar dos tendencias distintas. En las sondas correspondientes a la muestra 1, se alcanza una temperatura máxima de 32.88°C durante el fraguado, superior a la medida en las sondas correspondientes a la muestra 2, que alcanzan una temperatura máxima de 30.13°C. En conclusión, las mezclas que contienen zeolita alcanzan temperaturas más bajas.

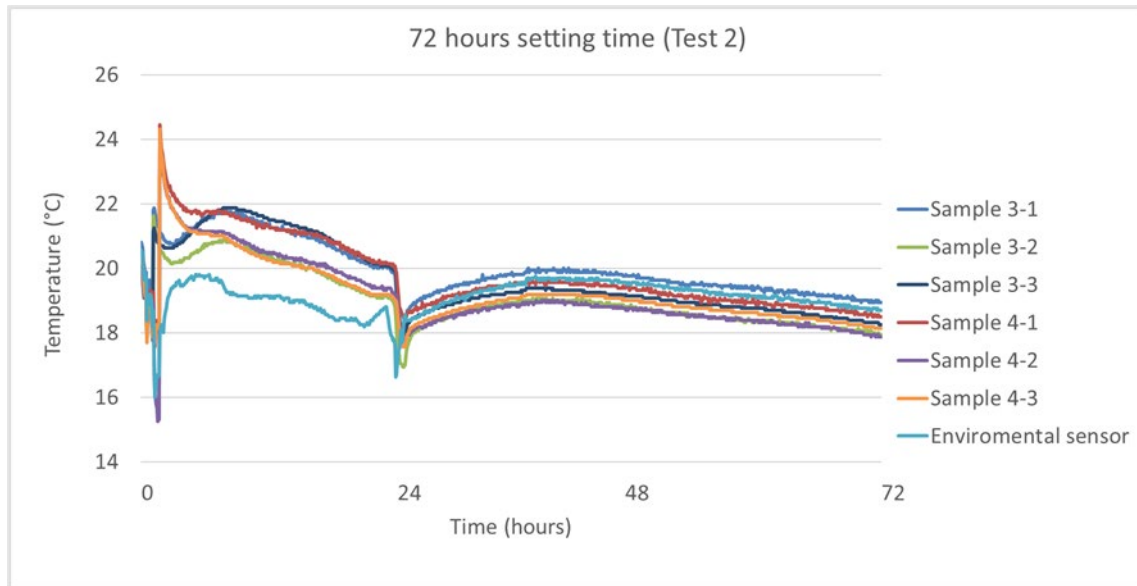


Figura 5.68 Primeras 72 h de fraguado prueba 2.

Durante la segunda prueba, se puede observar en la Figura 5.68 que las sondas en la muestra 4 alcanzan una temperatura máxima de 24.4°C, superior a las sondas pertenecientes a la muestra 3, que alcanzan una temperatura máxima de 21.88°C. Esta diferencia de temperatura se puede atribuir a la presencia de agregado de hormigón reciclado, ya que sus componentes pueden reaccionar en procesos de hidratación del cemento generando un mayor calor de hidratación. En la sonda número 5 (correspondiente al agua), se puede observar que, a diferencia de los sensores que miden dentro de las probetas, no hay un aumento de temperatura, ya que se debe a las reacciones exotérmicas de la hidratación del cemento.

En ambos casos, se observa una caída repentina de la temperatura en 24 horas, lo que coincide con la introducción de las probetas en el baño de agua dentro de la cámara húmeda, ya que el agua de curado está a una temperatura estable de 20 ± 2 °C.

Uno de los tiempos de interés es el curado a 28 días, que se espera que corresponda a una ganancia de resistencia avanzada. Las Figuras 5.69 y 5.70 muestran los valores de temperatura obtenidos en las dos pruebas.

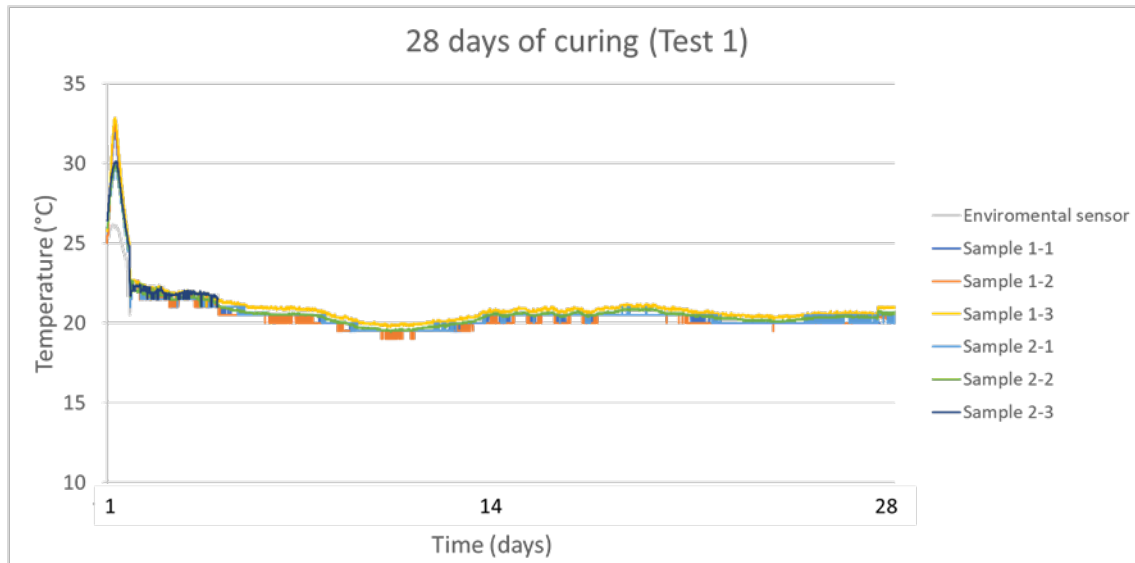


Figura 5.69 Primeros 28 días de fraguado prueba 1

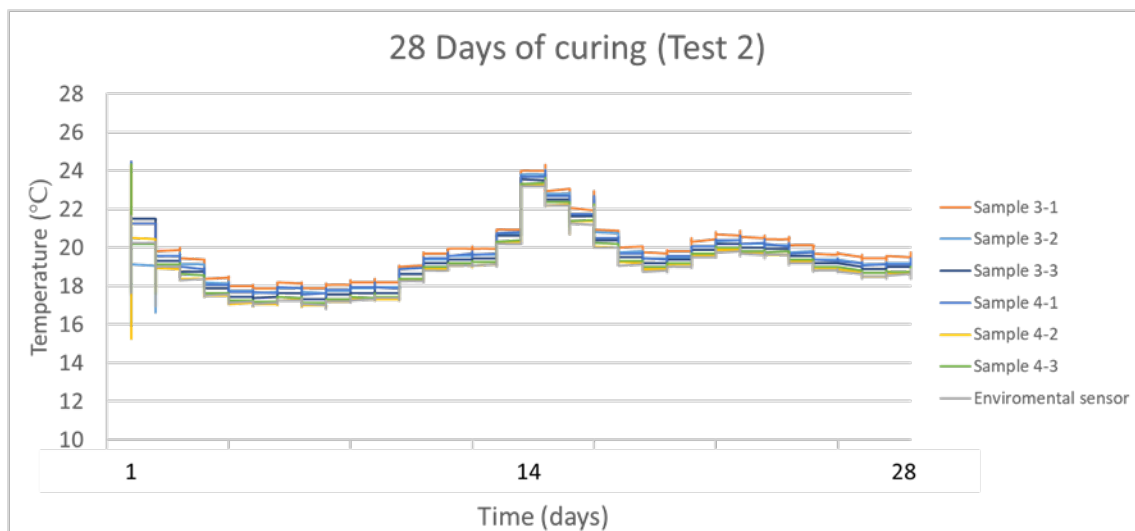


Figura 5.70 Primeros 28 días de fraguado prueba 2.

Se puede observar que, a diferencia de las primeras horas de fraguado, los sensores de temperatura de las diferentes muestras muestran un comportamiento idéntico al del sensor de temperatura ambiental durante el curado hasta los 28 días.

Las Figuras 5.71 a 5.74 muestran los resultados obtenidos durante 180 días de monitorización de temperatura.

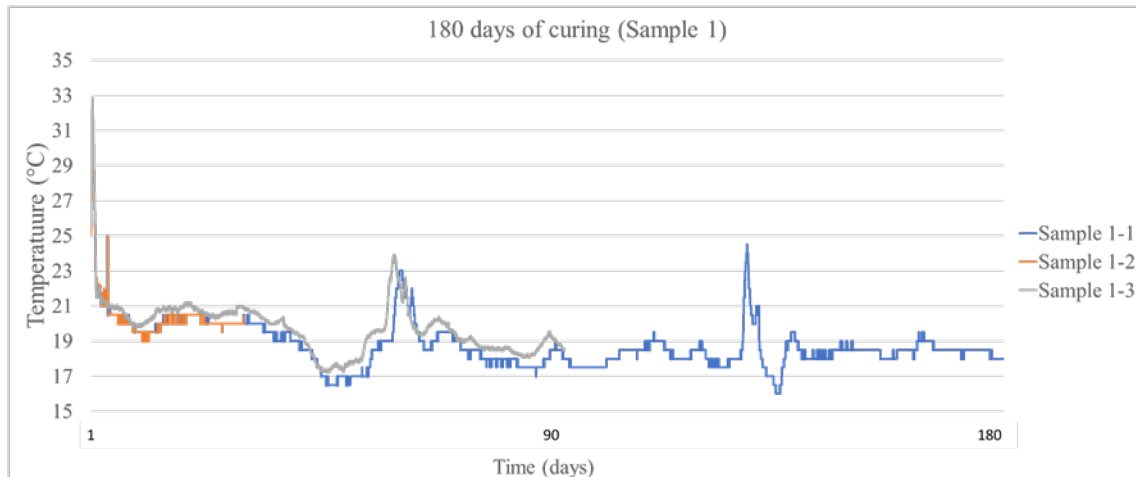


Figura 5.71 Comparación de los valores de temperatura obtenidos durante la monitorización de la muestra 1.

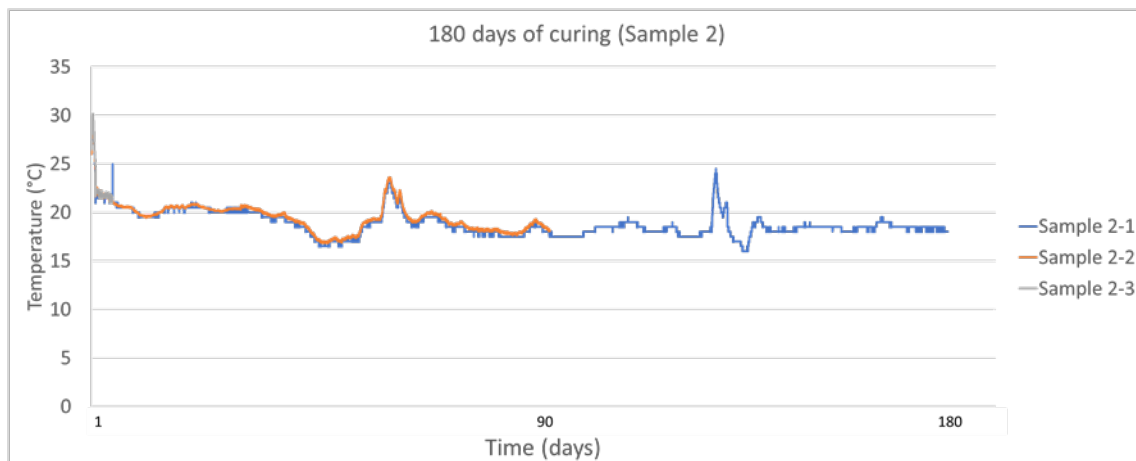


Figura 5.72 Comparación de los valores de temperatura obtenidos durante la monitorización de la muestra 2.

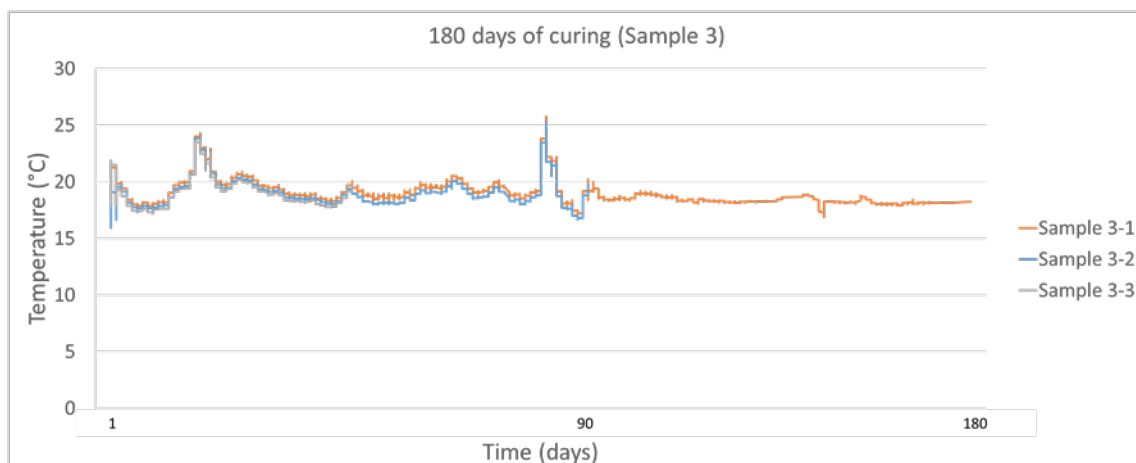


Figura 5.73 Comparación de los valores de temperatura obtenidos durante la monitorización de la muestra 3.

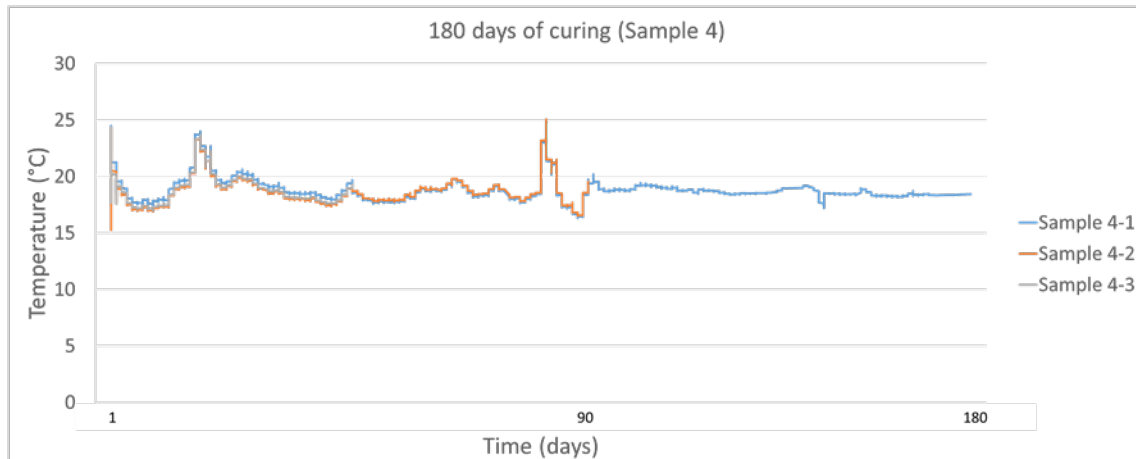


Figura 5.74 Comparación de los valores de temperatura obtenidos durante la monitorización de la muestra 4

Estos gráficos son una forma rápida y visual de representar los resultados: en cada representación se refleja el mismo tipo de mezcla, por lo que todos los sensores deberían medir lo mismo y, aun así, se observa que hay una pequeña diferencia en los valores medidos. Siguiendo las recomendaciones de los estudios de LECM-ETSIME UPM, se ha aplicado un ajuste a las lecturas de los sensores DS18B20 con una corrección de $+0.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una incertidumbre de $\pm 0.050\text{ }^{\circ}\text{C}$ (donde $K=2$, es decir, la incertidumbre se ha multiplicado por 2 para obtener un intervalo de confianza del 95%), y se asume que la incertidumbre es la misma para todas las mediciones. La diferencia promedio de temperatura varía de $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $0.4\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que coincide con la incertidumbre mencionada anteriormente. Por lo tanto, los tres sensores miden la misma temperatura y la diferencia en los valores entre ellos se debe a la temperatura intrínseca del instrumento.

Para analizar los resultados, se hizo una comparación entre las diversas muestras durante los 180 días de monitorización, lo cual se puede ver en la figura 5.75.

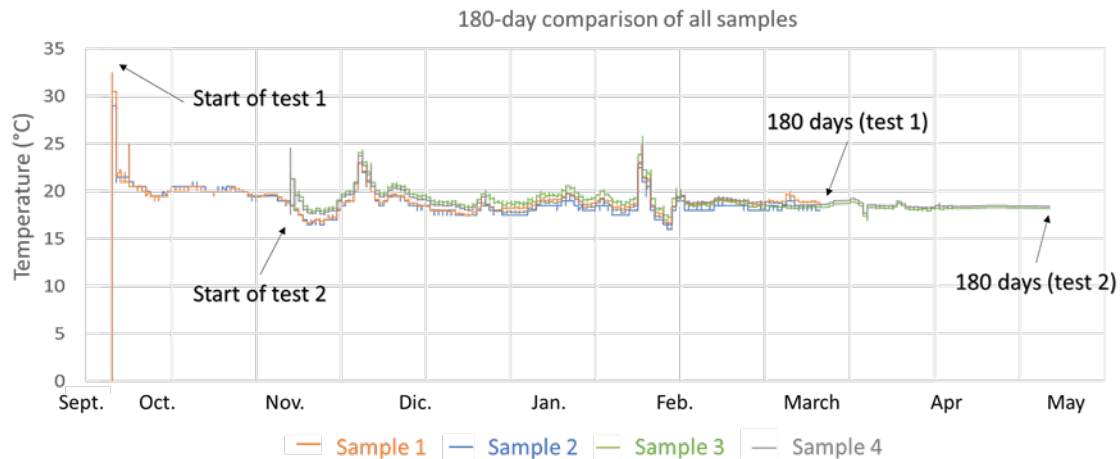


Figura 5.75 Comparación de los resultados de monitorización de todas la muestras a 180 días de curado

Como se mencionó anteriormente, la elaboración de las probetas 1 y 2 se realizó en diferentes períodos de tiempo, por lo que para hacer la comparación se han superpuesto los resultados, coincidiendo el período en el que las probetas coexistieron.

A los 28 y 180 días de curado, se realizó la prueba de resistencia a la compresión en las probetas de mortero.

En las Figura 5.76 a 5.79, se puede observar una gran variación entre las resistencias a la compresión en todas las edades de los diferentes materiales, siendo las muestras de referencia (muestra 1 y CEM II) las que tienen la mayor resistencia.

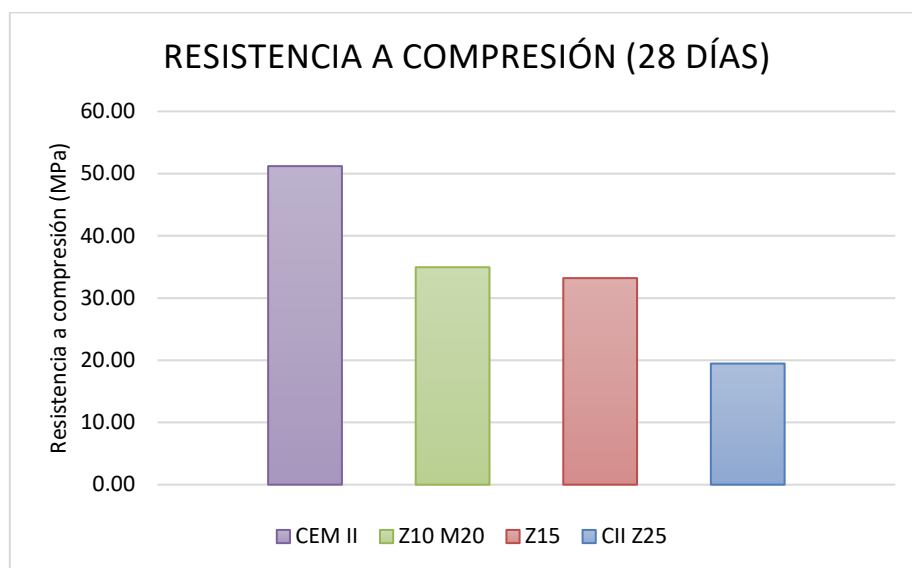


Figura 5.76 Resultados de resistencia a compresión a 28 días de las muestras monitorizadas.

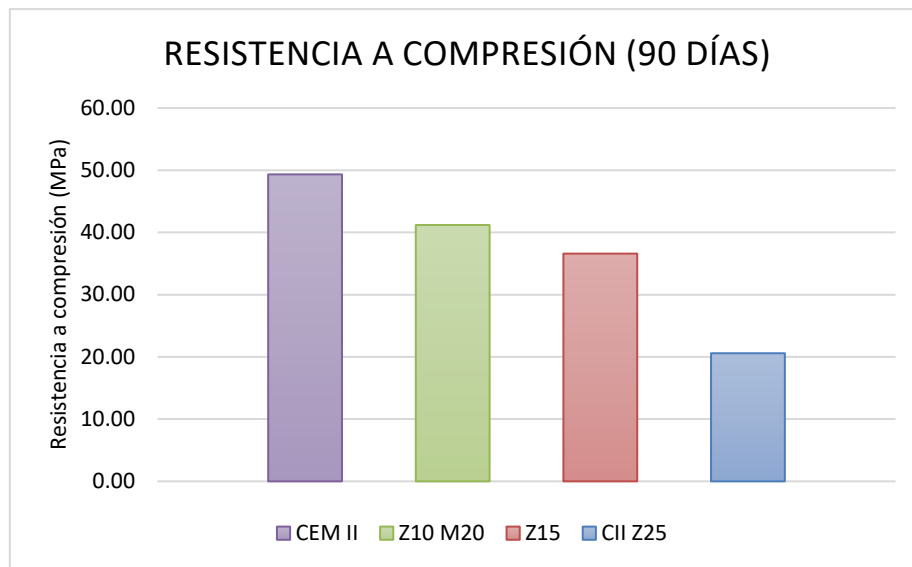


Figura 5.77 Resultados de resistencia a compresión a 90 días de las muestras monitorizadas.

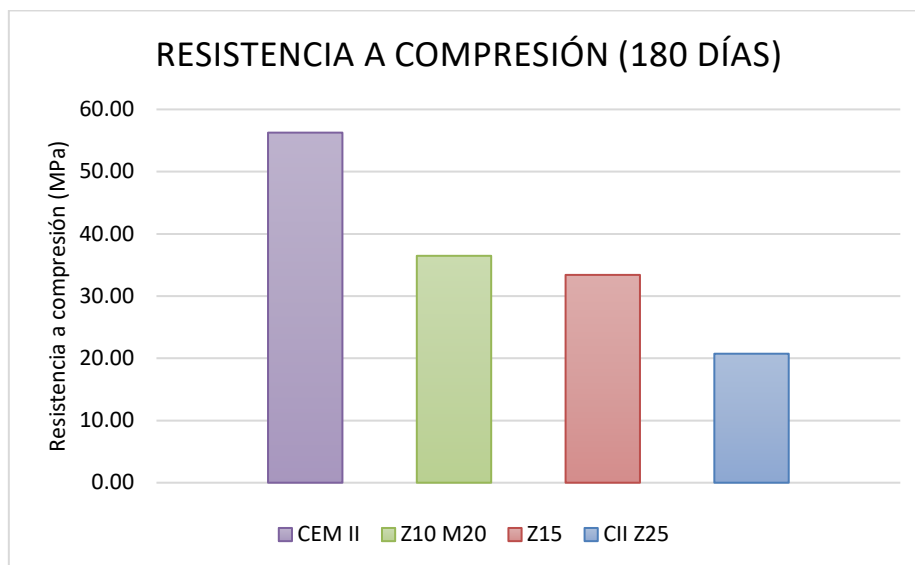


Figura 5.78 Resultados de resistencia a compresión a 180 días de las muestras monitorizadas.

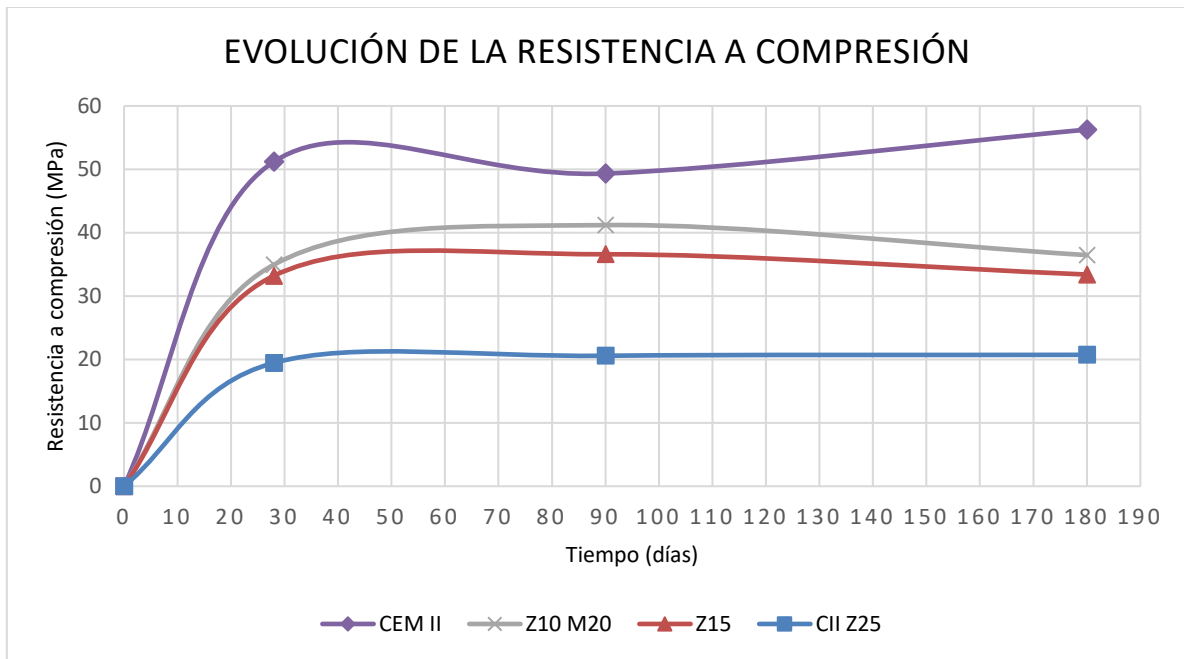


Figura 5.79 Evolución de la resistencia a compresión de las muestras monitorizadas.

5.6.3. Velocidad de las ondas ultrasónicas en probetas de hormigón

Se realizó el estudio del método de la velocidad de las ondas ultrasónicas sobre las probetas de hormigón elaboradas para comprobar si es posible realizar un cálculo de estimación de la resistencia a compresión.

Si se observa el conjunto de resultados obtenidos por todas las probetas de hormigón (figura 5.80) se podría pensar que existe una cierta correlación entre los resultados obtenidos en los ensayos de resistencia a compresión y la velocidad de las ondas ultrasónicas.

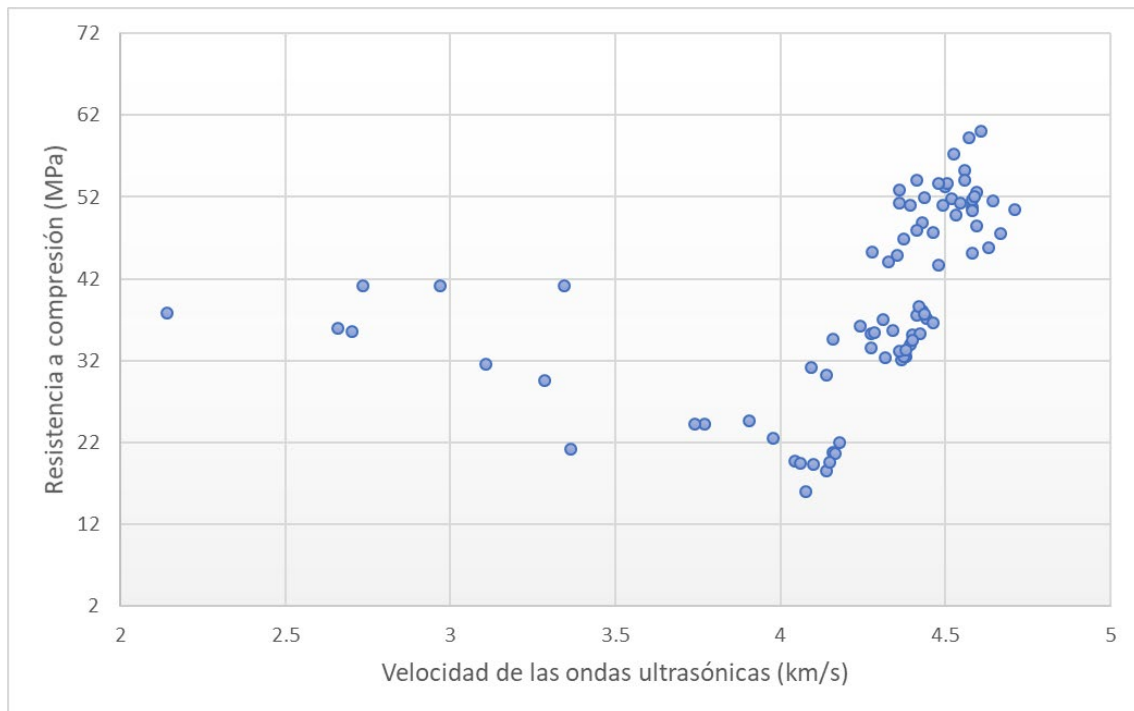


Figura 5.80 Resistencia a compresión vs UPV en las probetas de hormigón.

Sin embargo, es necesario estudiar el comportamiento de cada una de las mezclas, ya que la velocidad de las ondas ultrasónicas se ve condicionado por factores como la relación agua cemento, tamaño, morfología y composición de los áridos, la temperatura, la composición del cemento o el uso de aditivos (Güçlüer, K., 2020; Velay-Lizancos, M., et al., 2016; Hedjazi, S., y Castillo, D., 2020; Demirboğa, R. et al., 2004).

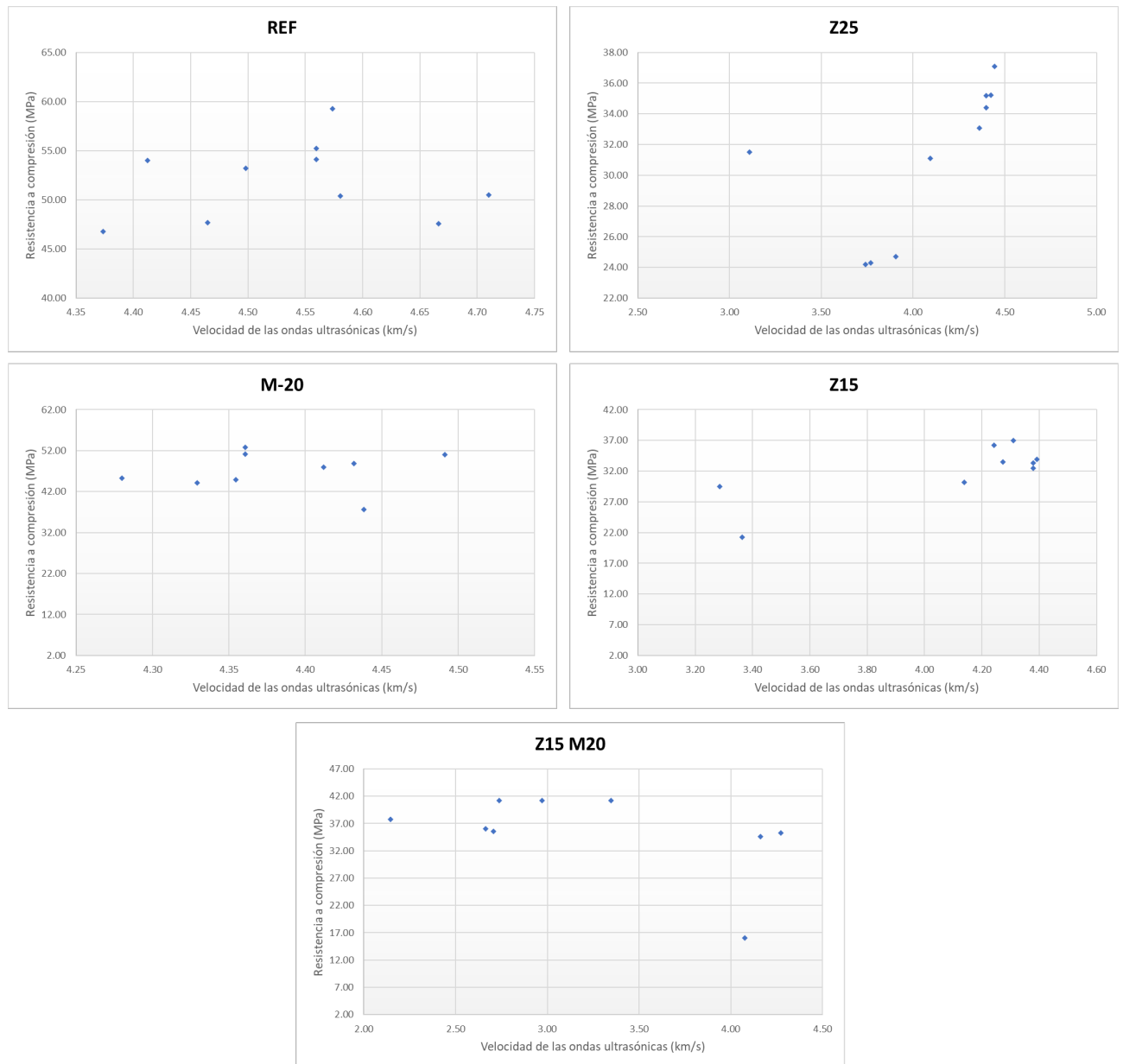


Figura 5.81 Resistencia a compresión vs UPV en las probetas de hormigón elaboradas con CEM I.

Como se puede observar (figura 5.81) no parece existir una correlación entre la resistencia a compresión y la velocidad de las ondas ultrasónicas si se estudia cada una de las mezclas por separado, ya que para la misma resistencia se obtienen valores de UPV bastante variables y no se muestra un aumento del UPV para resistencias mayores. Solo en la muestra Z25 se puede intuir un patrón similar al esperado en una correlación de resistencia-UPV.

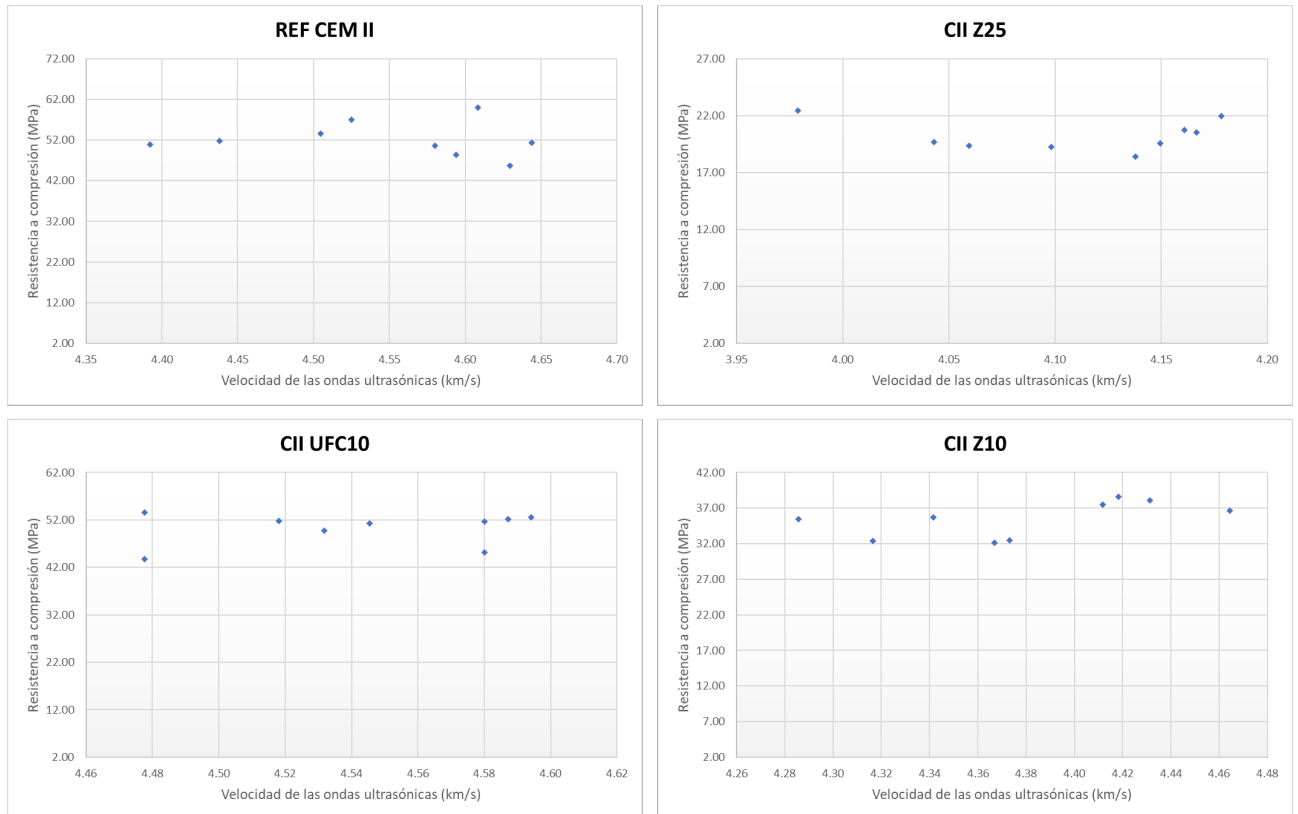


Figura 5.82 Resistencia a compresión vs UPV en las probetas de hormigón elaboradas con CEM II.

Al igual que en el caso anterior, tampoco observamos un patrón que indique una correlación entre la resistencia y la velocidad de las ondas ultrasónicas en las probetas elaboradas a partir de CEM II.

Como ya se ha mencionado, existen numerosos factores que afectan a este método. La heterogeneidad del material y las dimensiones de las probetas en comparación con los transductores del equipo de medición, hacen que el ensayo no sea confiable y por lo tanto los resultados no son representativos.

A raíz de los resultados de resistencia a compresión, se puede observar que las probetas que contienen sustituciones de zeolitas sufren un importante descenso en sus propiedades mecánicas. Este descenso puede atribuirse a diversos factores que afectan el rendimiento del material. Aunque las zeolitas han demostrado buenas propiedades puzolánicas en morteros, su comportamiento en hormigones todavía requiere una investigación más detallada, dada la mayor complejidad de las mezclas debida a su heterogeneidad. Es probable que para optimizar su uso en hormigones se necesiten ajustes en la superficie específica de la zeolita, la relación agua/cemento y la dosificación del hormigón.

Al analizar los resultados de resistencia a compresión en probetas de hormigón, es fundamental verificar que las roturas sean satisfactorias. En los estudios realizados, se observó que las probetas de hormigón con sustituciones de zeolitas no mostraban una rotura plenamente satisfactoria. Este hecho sugiere que la mezcla de hormigón con zeolitas puede estar experimentando una distribución de tensiones inadecuada o una adherencia insuficiente entre los componentes.

Por ello, es recomendable realizar estudios adicionales que investiguen los parámetros críticos que afectan sus propiedades. Ajustar la superficie específica de la zeolita podría mejorar la reactividad y su integración en la matriz de cemento. Asimismo, optimizar la relación agua/cemento y la dosificación adecuada del hormigón podría mejorar las propiedades mecánicas y la trabajabilidad del material.

En cuanto a la monitorización de temperatura de las probetas de hormigón, se ha observado que los sensores utilizados han registrado correctamente la temperatura hasta la edad de rotura de 180 días. Esto muestra que los sensores utilizados son suficientemente resistentes al agua y los componentes del hormigón para un funcionamiento adecuado.

Las muestras de cemento tipo II sin adiciones de zeolita han obtenido valores de temperatura máxima más altos durante la hidratación que el resto de las muestras. Una alta temperatura en las primeras etapas de la hidratación está asociada con valores de resistencia temprana más altos, mientras que los hormigones con temperaturas de hidratación más bajas alcanzan mayores resistencias en edades más avanzadas. Este hecho es consistente con investigaciones sobre cementos con adiciones de materiales puzolánicos, en los que se observa que las resistencias máximas se alcanzan en edades posteriores en comparación con los cementos de referencia. Si se comparan los resultados

obtenidos en la prueba de resistencia a la compresión, se puede ver que la resistencia a corto plazo de las probetas de hormigón con adiciones es efectivamente menor que la resistencia del cemento de referencia. Los materiales puzolánicos brindan al hormigón un rendimiento notable en climas cálidos donde el efecto negativo de la temperatura se reduce parcialmente por la reacción puzolánica, su bajo calor de hidratación y sus altas energías de activación. Dado que las condiciones de temperatura en las que se fabricaron las probetas eran bajas, la contribución de las zeolitas puede no ser tan significativa como en climas cálidos, ya que los materiales puzolánicos ayudan a mejorar el rendimiento de los morteros y la resistencia del hormigón cuando se exponen a temperaturas más altas de lo normal, particularmente en el rango de 35-50 °C. Por lo tanto, las condiciones climáticas deben considerarse un parámetro relevante al seleccionar los materiales más adecuados para planificar su uso.

Es importante señalar que las temperaturas obtenidas por las probetas no superan los 50°C en ningún caso, un valor a partir del cual comienzan a ocurrir problemas de hidratación debido a la formación de hidratos distribuidos de manera heterogénea, lo que lleva a la formación de poros más grandes, un C-S-H más denso y una morfología más equidistante de la etringita.

En la comparación de los resultados obtenidos en la monitorización de las cuatro probetas a 180 días, se puede observar que, excepto por los períodos iniciales, los valores coinciden en ambas pruebas para el período de coexistencia. Esto proporciona dos conclusiones: por un lado, que es en los períodos iniciales de curado donde ocurren la mayoría de las reacciones exotérmicas de hidratación y, por otro lado, que las variaciones en edades posteriores corresponden a factores externos (temperatura del agua de curado y temperatura ambiente) y no a procesos intrínsecos de curado del cemento.

Si se comparan los resultados de las pruebas de resistencia a la compresión y las temperaturas obtenidas, se puede observar que el hormigón sin adiciones de zeolita es el que obtiene el valor más alto de resistencia a la compresión temprana y, además, es el que demuestra el mayor aumento en la resistencia a largo plazo. Esta muestra corresponde a la que alcanzó la temperatura más alta en las primeras horas de curado. Esta temperatura puede estar relacionada con un mayor número de reacciones de hidratación y, por lo tanto, una mayor resistencia. La muestra 2, que es la segunda muestra con la temperatura de hidratación más alta, es la que tiene la menor resistencia, por lo que se podría decir que en el caso de las muestras que contienen zeolita, no se ha encontrado correlación entre la temperatura en las

primeras horas de curado y las resistencias obtenidas. Pero, como se ha explicado, hay muchos factores, incluida la temperatura ambiente, que pueden alterar las temperaturas de hidratación que puede alcanzar un hormigón. Si comparamos las muestras 3 y 4, que se realizaron el mismo día, se puede observar que la muestra con la mayor resistencia (muestra 4) es también la que alcanzó la temperatura más alta en las primeras horas de hidratación. Por lo tanto, se podría establecer que, en el mismo día, hay una correlación entre la temperatura de hidratación y la resistencia esperada.

Todas las observaciones anteriores son consistentes con los resultados esperados dentro del tipo de material utilizado, lo que indica que las mediciones de temperatura obtenidas pueden considerarse correctas. Por lo tanto, basándose en los resultados obtenidos, se puede inferir que los sensores están midiendo correctamente la temperatura, por lo tanto, los sensores utilizados junto con el sistema para medir, almacenar y mostrar los resultados demuestran ser adecuados para su uso en la industria, proporcionando una alternativa de medición de bajo costo y suficientemente precisa.

Por último, la velocidad de las ondas ultrasónicas no ha aportado resultados concluyentes en cuanto a su posible utilización como método de predicción de la resistencia a compresión en probetas de hormigón. No se ha encontrado un patrón de comportamiento de las ondas que indique una correlación con las resistencias obtenidas. Se concluye por lo tanto que se necesita realizar mejoras en la metodología seguida para poder estudiar los diversos factores que afectan a las mediciones. Se recomienda el estudio de probetas de menor dimensión que permitan un buen ajuste con los transductores. Además, es imprescindible estudiar cómo afecta la adición de zeolita en el comportamiento de las ondas ultrasónicas, ya que no se han encontrado diferencias significativas que aporten un mayor conocimiento sobre esta interacción.

5.7. Cálculo de la huella de carbono

Para determinar las emisiones asociadas a los productos estudiados, se han analizado, por una parte, las emisiones resultantes del proceso de clinkerización (energía necesaria para alcanzar la temperatura de calcinación y, las emisiones debidas al proceso de descarbonatación de la caliza), y por otra las emisiones del resto de materiales utilizados en la elaboración de las probetas.

Para calcular la fracción correspondiente a la combustión, se han empleado los datos suministrados por el Sistema Español de Inventario de Emisiones y sus metodologías de estimación, los cuales proporcionan los factores de emisión de distintos combustibles (tabla 5.17) y el requerimiento energético del clínker (tabla 5.18). Se ha tomado como referencia el dato más reciente disponible a partir de los registros históricos.

Tabla 5.17 Factores de emisión por combustible

Factores de emisión por combustible	CO₂ (kg/GJ)
Carbón de importación	101.00
Carbón nacional	98.55
Carbón sub-bituminoso	120.81
Estériles de escombrera	114.70
Coque de petróleo	99.30
Neumáticos	58.78
Residuos industriales	80.00
Serrín impregnado	49.50
Residuos de madera	0.00
Lodos de depuradora	0.00
Plásticos	75.00
Combustibles derivados de residuos	31.14
Harinas cárnicas	0.00
Celulosa	0.00
Fuelóleo	77.40
Gasóleo	74.10
Disolventes	85.08
Aceites usados	73.30
Asfaltos	94.49

Residuos industriales derivados del petróleo	77.40
Otros residuos líquidos	73.60
Gas natural	56.10
G.L.P.	64.20
Desconocido	75.00

Tabla 5.18 Requerimiento energético en la fabricación de clínker

Año	Producción de clínker (t)	Requerimiento energético (GJ/t)
1990	23.211.731	3,76
1991	22.118.675	3,85
1992	19.732.165	3,81
1993	18.740.185	3,72
1994	21.737.227	3,59
1995	23.373.454	3,57
1996	22.900.967	3,66
1997	24.104.979	3,69
1998	26.103.860	3,67
1999	27.280.915	3,73
2000	27.840.499	3,66
2001	28.382.550	3,74
2002	29.357.596	3,74
2003	30.316.646	3,83
2004	30.798.002	3,78
2005	31.742.484	3,69
2006	32.078.063	3,70
2007	32.045.543	3,69
2008	27.304.551	3,69
2009	21.594.604	3,56
2010	21.207.202	3,63
2011	18.242.700	3,74
2012	16.718.983	3,65
2013	14.649.827	3,60
2014	16.950.910	3,63

2015	17.649.533	3.59
------	------------	------

Para calcular la emisiones relativas al proceso de descarbonatación se han utilizado los datos publicados por el Ministerio para la Transición Ecológica en el Informe de Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero (tabla 5.19).

Tabla 5.19 Factores de emisión de CO₂ relativos a la descarbonatación durante la fabricación de cemento.

Año	kg CO₂/t
1990-2005	529
2006	522
2007	525
2008	527
2009	528
2010	528
2011	522
2012	524
2013	522
2014	525
2015	522
2016	523
2017	527
2018	524
2019	518
2020	523
2021	511

Los factores para el resto de materiales han sido recopilados de diversas fuentes bibliográficas (tabla 5.20 a 5.29). Se puede observar que en algunos de los materiales los valores difieren considerablemente entre las diferentes fuentes consultadas. Esto puede deberse a la diferente naturaleza u origen de los materiales, los métodos de explotación u otros factores que podrían afectar al cálculo del factor de emisión. Se ha decidido realizar una estimación entre los diferentes valores encontrados para realizar el cálculo del CO₂.

Tabla 5.20 Factores de emisión de los diferentes materiales utilizados

Fuente	Arbelaez Pérez, O. F. (2022)	Collins, F. (2010).	Albornoz Muñoz, J. F. (2015).	Restrepo Villada, C. E.(2018)	Freire, A 2016	Schiefer, C., (2023)
MATERIALES	Factor de emisión (kgCO ₂ /t)					
Árido fino	13.90	13.90	10.36	-	21.00	-
Árido grueso	47.57	45.90	13.65	8.00	4.00	-
Árido grueso reciclado (RCD)	-	-	-	1.00	-	-
Escoria de alto horno	-	143.00	-	-	-	-
Ceniza volante	-	27.00	39.19	-	-	-
Superplastificante	-	-	1170.00		4405.00	2250.00
Arcilla/ Zeolita	-	-	-	-	3.00	-

A partir de los valores anteriores se ha realizado el cálculo de las emisiones de CO₂ correspondientes a los distintos materiales de esta investigación (tablas 5.21 a 5.30)

Tabla 5.21 Estimación de las emisiones del mortero de referencia.

				TOTAL CO2 (kg/t)
AGLOMERANTE				
TIPO DE CEMENTO		% de clinker		760.99
II/A		94		
COMBUSTIBLE HORNO				
TIPO	CO2 (kg/t)	PORCENTAJE	CO2 (kg/t)	
Coque de petróleo	99.3	63	74.0808	
Combustibles derivados de residuos	31.14	37		
Desconocido	75			
Desconocido	75			
Desconocido	75			
TOTAL		100		
CEMENTO + SUSTITUCIONES				
TIPO	CO2 (kg/t)	% de sustitución		760.99
Zeolita	3	0		
CANTIDAD AGLOMERANTE (GRAMOS)			450	////////////////////
ÁRIDO FINO		CANTIDAD (gr)	1350	12.72
AGUA		CANTIDAD (gr)	225	0.00
SUPERPLASTIFICANTE		CANTIDAD (gr)	0	1710.00
MASA TOTAL (GRAMOS)			2025	////////////////////
TOTAL Kg de CO2/tonelada				177.59

Tabla 5.22 Estimación de las emisiones del mortero de cemento tipo II con un 25% de sustitución

				TOTAL CO2 (kg/t)
AGLOMERANTE				
TIPO DE CEMENTO		% de clinker		760.99
II/A		94		
COMBUSTIBLE HORNO				
TIPO	CO2 (kg/t)	PORCENTAJE	CO2 (kg/t)	
Coque de petróleo	99.3	63	74.0808	
Combustibles derivados de residuos	31.14	37		
Desconocido	75			
Desconocido	75			
Desconocido	75			
TOTAL		100		
CEMENTO + SUSTITUCIONES				
TIPO	CO2 (kg/t)	% de sustitución		571.49
Zeolita	3	25		
CANTIDAD AGLOMERANTE (GRAMOS)			450	////////////////////
ÁRIDO FINO		CANTIDAD (gr)	1350	12.72
AGUA		CANTIDAD (gr)	225	0.00
SUPERPLASTIFICANTE		CANTIDAD (gr)	0	1710.00
MASA TOTAL (GRAMOS)			2025	////////////////////
TOTAL Kg de CO2/tonelada				135.48

Tabla 5.23 Estimación de las emisiones del hormigón de cemento tipo I

				TOTAL CO2 (kg/t)
AGLOMERANTE				
TIPO DE CEMENTO		% de clinker		776.95
I		100		
COMBUSTIBLE HORNO				
TIPO	CO2 (kg/t)	PORCENTAJE	CO2 (kg/t)	
Coque de petróleo	99.3	63	74.0808	
Combustibles derivados de residuos	31.14	37		
Desconocido	75	0		
Desconocido	75	0		
Desconocido	75	0		
TOTAL		100	////////////////	
CEMENTO + SUSTITUCIONES				
TIPO	CO2 (kg/t)	% de sustitución		776.95
Zeolita	3	0		
CANTIDAD AGLOMERANTE (GRAMOS)			361.17	////////////////
ÁRIDO FINO		CANTIDAD (kg)	1152.5	12.72
ÁRIDO GRUESO		CANTIDAD (kg)	910.95	29.77
ÁRIDO GRUESO RECICLADO		CANTIDAD (kg)		1.00
AGUA		CANTIDAD (kg)	202.25	0.00
SUPERPLASTIFICANTE		CANTIDAD (kg)	2.89	1710.00
OTROS ADITIVOS		CANTIDAD (kg)		
MASA TOTAL (kg)			2629.76	////////////////
TOTAL Kg de CO2/tonelada				124.47

Tabla 5.24 Estimación de las emisiones del hormigón de cemento tipo I con un 10% de sustitución.

				TOTAL CO2 (kg/t)
AGLOMERANTE				
TIPO DE CEMENTO		% de clinker		776.95
I		100		
COMBUSTIBLE HORNO				
TIPO	CO2 (kg/t)	PORCENTAJE	CO2 (kg/t)	
Coque de petróleo	99.3	63	74.0808	
Combustibles derivados de residuos	31.14	37		
Desconocido	75	0		
Desconocido	75	0		
Desconocido	75	0		
TOTAL		100	//////////	
CEMENTO + SUSTITUCIONES				
TIPO	CO2 (kg/t)	% de sustitución		699.56
Zeolita	3	10		
CANTIDAD AGLOMERANTE (GRAMOS)			361.17	//////////
ÁRIDO FINO		CANTIDAD (kg)	1152.5	12.72
ÁRIDO GRUESO		CANTIDAD (kg)	910.95	29.77
AGUA		CANTIDAD (kg)	202.25	0.00
SUPERPLASTIFICANTE		CANTIDAD (kg)	2.89	1710.00
OTROS ADITIVOS		CANTIDAD (kg)		
MASA TOTAL (kg)			2629.76	//////////
TOTAL Kg de CO2/tonelada				113.84

Tabla 5.25 Estimación de las emisiones del hormigón con cemento tipo I y un 15% de sustitución.

				TOTAL CO2 (kg/t)
AGLOMERANTE				
TIPO DE CEMENTO		% de clinker		776.95
I		100		
COMBUSTIBLE HORNO				
TIPO	CO2 (kg/t)	PORCENTAJE	CO2 (kg/t)	
Coque de petróleo	99.3	63	74.0808	
Combustibles derivados de residuos	31.14	37		
Desconocido	75	0		
Desconocido	75	0		
Desconocido	75	0		
TOTAL		100	//////////	
CEMENTO + SUSTITUCIONES				
TIPO	CO2 (kg/t)	% de sustitución		660.86
Zeolita	3	15		
CANTIDAD AGLOMERANTE (GRAMOS)			361.17	//////////
ÁRIDO FINO		CANTIDAD (kg)	1152.5	12.72
ÁRIDO GRUESO		CANTIDAD (kg)	910.95	29.77
AGUA		CANTIDAD (kg)	202.25	0.00
SUPERPLASTIFICANTE		CANTIDAD (kg)	2.89	1710.00
OTROS ADITIVOS		CANTIDAD (kg)		
MASA TOTAL (kg)			2629.76	//////////
TOTAL Kg de CO2/tonelada				108.53

Tabla 5.26 Estimación de las emisiones del hormigón con cemento tipo I y un 15% de sustitución del cemento y 20% de sustitución del árido grueso.

				TOTAL CO2 (kg/t)
AGLOMERANTE				
TIPO DE CEMENTO		% de clinker		776.95
I		100		
COMBUSTIBLE HORNO				
TIPO	CO2 (kg/t)	PORCENTAJE	CO2 (kg/t)	
Coque de petróleo	99.3	63	74.0808	
Combustibles derivados de residuos	31.14	37		
Desconocido	75	0		
Desconocido	75	0		
Desconocido	75	0		
TOTAL		100	//////////	
CEMENTO + SUSTITUCIONES				
TIPO	CO2 (kg/t)	% de sustitución		660.86
Zeolita	3	15		
CANTIDAD AGLOMERANTE (GRAMOS)			361.17	//////////
ÁRIDO FINO		CANTIDAD (kg)	1152.5	12.72
ÁRIDO GRUESO		CANTIDAD (kg)	728.76	29.77
ÁRIDO GRUESO RECICLADO		CANTIDAD (kg)	182.19	1.00
AGUA		CANTIDAD (kg)	202.25	0.00
SUPERPLASTIFICANTE		CANTIDAD (kg)	2.89	1710.00
OTROS ADITIVOS		CANTIDAD (kg)		
MASA TOTAL (kg)			2629.76	//////////
TOTAL Kg de CO2/tonelada				106.47

Tabla 5.27 Estimación de las emisiones del hormigón con cemento tipo I y un 25% de sustitución.

				TOTAL CO2 (kg/t)
AGLOMERANTE				
TIPO DE CEMENTO		% de clinker		776.95
I		100		
COMBUSTIBLE HORNO				
TIPO	CO2 (kg/t)	PORCENTAJE	CO2 (kg/t)	
Coque de petróleo	99.3	63	74.0808	
Combustibles derivados de residuos	31.14	37		
Desconocido	75	0		
Desconocido	75	0		
Desconocido	75	0		
TOTAL		100	//////////	
CEMENTO + SUSTITUCIONES				
TIPO	CO2 (kg/t)	% de sustitución		583.46
Zeolita	3	25		
CANTIDAD AGLOMERANTE (GRAMOS)			361.17	//////////
ÁRIDO FINO		CANTIDAD (kg)	1152.5	12.72
ÁRIDO GRUESO		CANTIDAD (kg)	910.95	29.77
AGUA		CANTIDAD (kg)	202.25	0.00
SUPERPLASTIFICANTE		CANTIDAD (kg)	2.89	1710.00
OTROS ADITIVOS		CANTIDAD (kg)		
MASA TOTAL (kg)			2629.76	//////////
TOTAL Kg de CO2/tonelada				97.90

Tabla 5.28 Estimación de las emisiones del hormigón con cemento tipo II

				TOTAL CO2 (kg/t)
AGLOMERANTE				
TIPO DE CEMENTO		% de clinker		760.99
II/A		94		
COMBUSTIBLE HORNO				
TIPO	CO2 (kg/t)	PORCENTAJE	CO2 (kg/t)	
Coque de petróleo	99.3	63	74.0808	
Combustibles derivados de residuos	31.14	37		
Desconocido	75	0		
Desconocido	75	0		
Desconocido	75	0		
TOTAL		100	//////////	
CEMENTO + SUSTITUCIONES				
TIPO	CO2 (kg/t)	% de sustitución		760.99
Zeolita	3	0		
CANTIDAD AGLOMERANTE (GRAMOS)			361.17	//////////
ÁRIDO FINO		CANTIDAD (kg)	1152.5	12.72
ÁRIDO GRUESO		CANTIDAD (kg)	910.95	29.77
ÁRIDO GRUESO RECICLADO		CANTIDAD (kg)		1.00
AGUA		CANTIDAD (kg)	202.25	0.00
SUPERPLASTIFICANTE		CANTIDAD (kg)	2.89	1710.00
OTROS ADITIVOS		CANTIDAD (kg)		
MASA TOTAL (kg)			2629.76	//////////
TOTAL Kg de CO2/tonelada				122.28

Tabla 5.29 Estimación de las emisiones del hormigón con cemento tipo II y un 10% de sustitución.

				TOTAL CO2 (kg/t)
AGLOMERANTE				
TIPO DE CEMENTO		% de clinker		760.99
II/A		94		
COMBUSTIBLE HORNO				
TIPO	CO2 (kg/t)	PORCENTAJE	CO2 (kg/t)	
Coque de petróleo	99.3	63	74.0808	
Combustibles derivados de residuos	31.14	37		
Desconocido	75	0		
Desconocido	75	0		
Desconocido	75	0		
TOTAL		100	//////////	
CEMENTO + SUSTITUCIONES				
TIPO	CO2 (kg/t)	% de sustitución		685.19
Zeolita	3	10		
CANTIDAD AGLOMERANTE (GRAMOS)			361.17	//////////
ÁRIDO FINO		CANTIDAD (kg)	1152.5	12.72
ÁRIDO GRUESO		CANTIDAD (kg)	910.95	29.77
AGUA		CANTIDAD (kg)	202.25	0.00
SUPERPLASTIFICANTE		CANTIDAD (kg)	2.89	1710.00
OTROS ADITIVOS		CANTIDAD (kg)		
MASA TOTAL (kg)			2629.76	//////////
TOTAL Kg de CO2/tonelada				111.87

Tabla 5.30 Estimación de las emisiones del hormigón con cemento tipo II y un 15% de sustitución

				TOTAL CO2 (kg/t)
AGLOMERANTE				
TIPO DE CEMENTO		% de clinker		760.99
II/A		94		
COMBUSTIBLE HORNO				
TIPO	CO2 (kg/t)	PORCENTAJE	CO2 (kg/t)	
Coque de petróleo	99.3	63	74.0808	
Combustibles derivados de residuos	31.14	37		
Desconocido	75	0		
Desconocido	75	0		
Desconocido	75	0		
TOTAL		100	//////////	
CEMENTO + SUSTITUCIONES				
TIPO	CO2 (kg/t)	% de sustitución		647.29
Zeolita	3	15		
CANTIDAD AGLOMERANTE (GRAMOS)			361.17	//////////
ÁRIDO FINO		CANTIDAD (kg)	1152.5	12.72
ÁRIDO GRUESO		CANTIDAD (kg)	910.95	29.77
AGUA		CANTIDAD (kg)	202.25	0.00
SUPERPLASTIFICANTE		CANTIDAD (kg)	2.89	1710.00
OTROS ADITIVOS		CANTIDAD (kg)		
MASA TOTAL (kg)			2629.76	//////////
TOTAL Kg de CO2/tonelada				106.67

Tabla 5.31 Estimación de las emisiones del hormigón con cemento tipo II y un 25% de sustitución.

				TOTAL CO2 (kg/t)
AGLOMERANTE				
TIPO DE CEMENTO		% de clinker		760.99
II/A		94		
COMBUSTIBLE HORNO				
TIPO	CO2 (kg/t)	PORCENTAJE	CO2 (kg/t)	
Coque de petróleo	99.3	63	74.0808	
Combustibles derivados de residuos	31.14	37		
Desconocido	75	0		
Desconocido	75	0		
Desconocido	75	0		
TOTAL		100	//////////	
CEMENTO + SUSTITUCIONES				
TIPO	CO2 (kg/t)	% de sustitución		571.49
Zeolita	3	25		
CANTIDAD AGLOMERANTE (GRAMOS)			361.17	////////////////////////////////////
ÁRIDO FINO		CANTIDAD (kg)	1152.5	12.72
ÁRIDO GRUESO		CANTIDAD (kg)	910.95	29.77
AGUA		CANTIDAD (kg)	202.25	0.00
SUPERPLASTIFICANTE		CANTIDAD (kg)	2.89	1710.00
OTROS ADITIVOS		CANTIDAD (kg)		
MASA TOTAL (kg)			2629.76	////////////////////////////////////
TOTAL Kg de CO2/tonelada				96.26

A partir de las emisiones estimadas se ha calculado el ahorro en CO₂ de cada material respecto al material de referencia. En el caso del mortero con una sustitución del 25%, se obtiene un ahorro de CO₂ del 23.70%. Este ahorro es considerable teniendo en cuenta las grandes cantidades de cemento que se fabrican anualmente, lo que se traduce en una reducción de emisiones no despreciable. En el caso de los hormigones, no se encuentran diferencias significativas entre los hormigones de cemento tipo I y tipo II en cuanto a porcentaje de ahorro con las mismas sustituciones. En el caso de realizar sustituciones del 10 % los ahorros son de 8.54% y 8.51% respectivamente. Para las sustituciones del 15% se obtiene una reducción de entre el 12.81 y 12.76%, y para la mayor sustitución (25%), la reducción es de un 21.34% para el hormigón elaborado con cemento tipo I y un 21.28% para el cemento tipo II. En cuanto al hormigón con un 20% de árido reciclado se logra un descenso de un 1.65% respecto al hormigón con árido grueso natural.

Tras realizar el cálculo de la estimación de la huella de carbono en los diferentes morteros y hormigones estudiados se ha observado que la reducción de las emisiones en materiales con adiciones es mayor en los morteros que en los hormigones. Esto es debido a que el aporte del cemento en el cálculo de las emisiones totales es mayor en los morteros, pues en los hormigones su aporte depende de las dosificaciones utilizadas para elaborar el hormigón, pero por norma general el porcentaje de cemento respecto al total de la masa del material es menor.

Los descensos calculados con el uso de MCS son en todo caso significativo, dado el gran volumen de cemento producido anualmente, lo que se traduce en una considerable reducción de emisiones. Sin embargo, es importante recordar que estas reducciones no pueden ir en detrimento de la calidad de los materiales, por ello, es crucial realizar un estudio metodológico de los materiales antes de considerarlos como apropiados para su utilización industrial.

6. Conclusiones / Conclusions

El uso de materiales cementantes es una de las vías más prometedoras en la consecución de los objetivos del horizonte 2050. Existe una necesidad real de estudiar nuevos materiales y ubicaciones que permitan aumentar la diversidad de materiales que se puedan incorporar como MCS, logrando una reducción de las emisiones de CO₂ con materiales locales, evitando grandes transportes y el aumento de los costes.

Es imprescindible realizar una caracterización adecuada de los nuevos materiales, así como una investigación profunda para poder asegurar la mejor calidad de los materiales.

En esta investigación se han estudiado muestras de cuatro ubicaciones diferentes:

- Yacimientos del noroeste del archipiélago cubano
- Yacimiento situado en Cabo de Gata, España
- Cenizas procedentes de la erupción volcánica de la isla de La Palma, España
- Yacimientos situados en el oeste de Estados Unidos.

Tras la caracterización de las muestras y el estudio de las propiedades de los materiales elaborados con diferentes sustituciones, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

Los materiales provenientes de los yacimientos de la zona nororiental del archipiélago cubano muestran un gran potencial como materiales cementantes suplementarios, cumpliendo en su mayoría con la resistencia mínima de 32,5 MPa a 28 días (UNE-EN 197-1:2011), excepto las muestras PM-3 y PM-4. Aunque las tobas riolíticas (CVM-2 y CVM-3) y la escoria siderúrgica ES-1 exhibieron bajas reactividades en los ensayos de puzolanicidad, su alta resistencia a compresión se atribuye a una molienda fina que incrementa la superficie específica. Las muestras de Caimanes, Loma Blanca, Guaramanao y El Picáo mostraron los mejores resultados. Sin embargo, las escorias siderúrgicas (ES-2 y ES-3) requieren ensayos granulométricos y separación magnética para eliminar la fracción metálica y asegurar su calidad como materiales cementantes suplementarios.

La caracterización de las muestras naturales procedentes del yacimiento San José-Los escullos mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X revela una composición mineralógica dominada por mordenita y esmectita, con cuarzo y minerales metálicos en menor cantidad. La mordenita se presenta en

cristales aciculares y ortorrómbicos, formando agregados masivos con la esmectita. Los análisis termogravimétricos muestran tres eventos térmicos relacionados con la pérdida de masa, concluyendo alrededor de los 700 °C, donde comienza el reordenamiento estructural. Los análisis químicos están dentro de los límites normativos, excepto por el residuo insoluble debido a la sílice no reactiva en la mordenita natural. Las muestras son altamente reactivas puzolánicamente. Las probetas de zeolita natural alcanzaron resistencias a compresión de 39,64 a 43,05 MPa a los 28 días, mientras que las de mordenita sintética lograron 70,72 MPa, con las muestras Z-7 y Sin-01 mostrando los mejores resultados. Comparativamente, la mordenita sintética supera a las muestras naturales en prestaciones, aunque ambas son adecuadas para adiciones en cementos y morteros. No obstante, morteros con sustituciones superiores al 25% (MZ40 y MZ55) presentan un comportamiento mecánico deficiente, desaconsejando su uso en esas proporciones.

La ceniza volcánica procedente de la erupción de La Palma ha demostrado ser una puzolana natural de alta calidad, gracias a sus elevados niveles de SiO_2 y Al_2O_3 y el equilibrio de compuestos alcalinos y alcalinotérreos, favoreciendo su reactividad puzolánica. Con un 96% de SiO_2 reactivo y bajos contenidos de sulfatos y cloruros, se confirma su idoneidad. A diferencia de otras puzolanas, las cenizas volcánicas de La Palma presentan pérdidas por calcinación insignificantes debido a su falta de porosidad y elementos volátiles. Los ensayos mecánicos revelan una mejora continua en la resistencia a compresión y flexión desde los 7 hasta los 90 días, con la muestra M-3 alcanzando un índice de actividad resistente del 90% a los 90 días, demostrando que las mezclas de cemento Portland con ceniza volcánica son adecuadas para la producción de materiales de construcción sostenibles.

Los resultados obtenidos mediante polarización inducida espectral indican que la técnica puede diferenciar entre curados adecuados (REF I) e inadecuados (REF II). El uso de zeolitas como SCMs favorece la formación de geles secundarios C-S-H y C-A-S-H, y la transformación de etringita en monosulfoaluminato de calcio, observándose en la conductividad imaginaria. Durante los primeros días de curado, las muestras con zeolita muestran un aumento en la conductividad imaginaria y una disminución en la real. La referencia II muestra una caída brusca en la conductividad real debido a la pérdida de agua, permitiendo la detección temprana de problemas de hidratación. La química del cemento, influenciada por múltiples factores y el uso de SCMs, requiere un estudio más amplio. Valores de conductividad imaginaria y cálculos de τ_{peak} permiten el control en tiempo real

del curado, asegurando calidad y reduciendo costos. Se recomienda estudiar morteros con diversas adiciones, relaciones agua/cemento y dosificaciones, y la influencia de la superficie específica.

Los resultados de velocidad de las ondas ultrasónicas muestran que tanto la resistencia a la compresión como la velocidad de las ondas ultrasónicas (UPV) aumentan con la edad del mortero, observándose una fuerte correlación entre ambos ensayos. El análisis estadístico, utilizando regresiones lineales y exponenciales por mínimos cuadrados, indica que la regresión exponencial ofrece un ajuste más preciso, alineándose con la tendencia de incremento exponencial de la resistencia a compresión en morteros puzolánicos con el tiempo. Aunque se puede predecir la resistencia a compresión a partir de los valores de UPV, se recomienda ampliar el estudio con más muestras y mayores edades de curado para confirmar esta relación. Factores como la incertidumbre de los ensayos y la heterogeneidad de las muestras deben considerarse en futuras investigaciones para perfeccionar la fórmula que relacione la UPV con la resistencia a compresión en estos materiales.

En los ensayos de UPV realizados en probetas de hormigón la velocidad de las ondas ultrasónicas no mostró una correlación con la resistencia a compresión. No se identificó un patrón claro que indicara una relación directa, sugiriendo la necesidad de ajustar la metodología, estudiar probetas de menor dimensión y analizar el efecto de la zeolita en el comportamiento de las ondas ultrasónicas para obtener mediciones más precisas.

En cuanto a los resultados obtenidos en los hormigones, no se ha conseguido un material con propiedades mecánicas óptimas, ya que se han obtenido roturas insatisfactorias, con descensos importantes en las resistencias a compresión. Este descenso puede atribuirse a varios factores, como la distribución inadecuada de tensiones dentro de la probeta o falta de adherencia entre los componentes del hormigón. Las roturas insatisfactorias observadas en estas probetas sugieren que la mezcla de hormigón con zeolitas requiere ajustes en la superficie específica de la zeolita, la relación agua/cemento, optimizar el uso de superplastificante y la dosificación del hormigón para mejorar sus propiedades mecánicas.

La monitorización de temperatura, los sensores empleados registraron correctamente hasta los 180 días, demostrando su resistencia al agua y a los componentes del hormigón. Las probetas sin zeolitas alcanzaron temperaturas de hidratación más altas durante las primeras etapas, lo que se asocia con mayores

resistencias a compresión temprana y a largo plazo. Sin embargo, en las probetas con zeolitas, no se encontró una correlación clara entre la temperatura inicial de hidratación y la resistencia a compresión, destacando la influencia de otros factores como la temperatura ambiente.

A partir del cálculo de la huella de carbono de los materiales se ha observado una reducción significativa de las emisiones de CO₂ con el uso de los materiales estudiados. Esto supone una mejora en la sostenibilidad dentro del sector de la construcción y en particular del sector cementero, alineándose con los objetivos de desarrollo sostenible, en especial con los objetivos 11 (ciudades y comunidades sostenibles) y 13 (acción por el clima).

7. Futuras líneas de investigación

A continuación, se desarrollan posibles líneas de investigación que surgen a partir de los resultados obtenidos:

1. Optimización de la relación agua/cemento y la molienda para obtener una mejor superficie específica que favorezca las reacciones de puzolanicidad, minimizando el costo energético.

- **Análisis de la superficie específica:** Estudiar la influencia de diferentes superficies específicas en las propiedades mecánicas y de durabilidad del cemento.
- **Métodos de molienda alternativos:** Explorar métodos de molienda más eficientes energéticamente, como molinos de alta eficiencia y aditivos de molienda, para lograr la finura deseada.
- **Relación agua/cemento y reactividad puzolánica:** Investigar la relación óptima entre agua/cemento que maximice la reactividad puzolánica, considerando diferentes tipos de puzolanas.

2. Estudiar la sinergia entre diferentes áridos reciclados y materiales puzolánicos para lograr una mayor reducción de las emisiones de CO₂ en la producción de hormigón.

- **Caracterización de áridos reciclados:** Evaluar las propiedades físicas y químicas de diferentes tipos de áridos reciclados y su compatibilidad con materiales puzolánicos.
- **Interacción química y microestructural:** Investigar las interacciones químicas y microestructurales entre áridos reciclados y materiales puzolánicos.
- **Eficiencia en reducción de emisiones:** Cuantificar la reducción de emisiones de CO₂ lograda mediante la combinación de áridos reciclados y materiales puzolánicos.
- **Propiedades mecánicas y durabilidad:** Estudiar las propiedades mecánicas y la durabilidad de hormigones producidos con estas combinaciones, asegurando que cumplen con los estándares de construcción.

3. Mineralogía de las probetas de hormigón y causas de roturas no satisfactorias

- **Análisis mineralógico detallado:** Utilizar técnicas avanzadas de análisis mineralógico, como fluorescencia de rayos X (XRD) y microscopía petrográfica, para caracterizar las fases minerales presentes en las probetas.
- **Relación entre composición y rotura:** Estudiar la relación entre la composición mineralógica del hormigón y los modos de rotura observados.
- **Impacto de los aditivos y puzolanas:** Evaluar cómo diferentes aditivos y materiales puzolánicos afectan la mineralogía y la integridad estructural del hormigón.

4. Monitorización de la temperatura de fraguado y humedad

- **Realización de ensayos en diferentes condiciones ambientales:** Diseñar y llevar a cabo ensayos de fraguado en diversas condiciones de temperatura y humedad ambiental.
- **Sensores de humedad y temperatura:** Desarrollar e implementar sensores de humedad y temperatura para monitorizar en tiempo real las condiciones durante el fraguado del hormigón.
- **Relación humedad-temperatura:** Estudiar cómo la variación de humedad afecta a la temperatura de las reacciones exotérmicas durante el fraguado y su impacto en la calidad del hormigón.

6. Influencia de adiciones, relaciones agua/cemento y superficie específica en el ensayo de polarización inducida espectral

- **Influencia de la superficie específica:** Investigar cómo la superficie específica del cemento y otros componentes afectan a los resultados de polarización inducida espectral.
- **Ensayos a escala de campo:** Realizar estudios a escala de campo para validar la eficacia del método SIP en el seguimiento del curado del cemento Portland y adicionado con MCS.

Referencias

- Abo-Qudais, S. A. (2005). Effect of concrete mixing parameters on propagation of ultrasonic waves. *Construction and building materials*, 19(4), 257-263.
- Acquafredda, P. (2019). XRF technique. *Physical Sciences Reviews*, 4(8), 20180171.
- Addis, B. 1998. *Fundamentals of Concrete*. Cement and Concrete Institute: Midrand, South Africa.
- Ahmadi, B., & Shekarchi, M. (2010). Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material. *Cement and concrete composites*, 32(2), 134-141.
- Allan, R. P., Arias, P. A., Berger, S., Canadell, J. G., Cassou, C., Chen, D., ... & Zickfeld, K. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (2023).. Summary for Policymakers. In *Climate change 2021: The physical science basis. Contribution of working group I to the sixth assessment report of the intergovernmental panel on climate change* (pp. 3-32). Cambridge University Press.
- Alraddadi, S., & Assaedi, H. (2020). Characterization and potential applications of different powder volcanic ash. *Journal of King Saud University-Science*, 32(7), 2969-2975.
- Arribas, A. (1992). *Las mineralizaciones de metales preciosos de la Zona Central del Cabo de Gata (Almería) en el contexto metalogénico del Sureste de España* (Doctoral dissertation, Universidad de Salamanca).
- Astudillo, B.; Martín, D.A.; Costafreda, J.L.; Presa, L.; Sanjuán, M.A.; Parra, J.L. Improvement of the Mechanical Properties of Mortars Manufactured with Partial Substitution of Portland Cement by Kaolinitic Clays. *Buildings* 2023, 13, 1647. <https://doi.org/10.3390/buildings13071647>
- Avet, F., Boehm-Courjault, E., & Scrivener, K. (2019). Investigation of C-A-S-H composition, morphology and density in Limestone Calcined Clay Cement (LC3). *Cement and Concrete Research*, 115, 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.10.011>
- Baldwin, B. (1963). Part 2, Geology. *Geology and water resources of the Santa Fe area, New Mexico*. USGS Water-supply Paper, 1525, 21-89.
- Ballesteros, H. B., & Aristizabal, G. L. (2007). Información técnica sobre gases de efecto invernadero y el cambio climático. Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales-IDEAM. Subdirección de Meteorología (Bogotá, Colombia). 96p.
- Baerlocher, C., McCusker, L. B., & Olson, D. H. (2007). *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier.
- Barrer, R. M. (1948). 33. Synthesis of a zeolitic mineral with chabazite-like sorptive properties. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 127-132.

- Barwal, A. y Rubina, C. (2016) Holistic approach to sustainability initiatives in Indian cement industry: future challenges and commitments. *Sky J Soil Sci Environ Manag* 5(4):077–084
- Baskaran, S. (2010). Structure and regulation of yeast glycogen synthase (Doctoral dissertation).
- Benhelal, E., Shamsaei, E., & Rashid, M. I. (2021). Challenges against CO2 abatement strategies in cement industry: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 104, 84-101.
- Benhelal, E., Zahedi, G., & Hashim, H. (2012). A novel design for green and economical cement manufacturing. *Journal of Cleaner Production*, 22(1), 60-66.
- Betancourth, D., Gómez, J. F., Mosquera, J. C., y Mejía, L. T. (2010). Análisis por difracción de rayos x de rocas provenientes de región esmeraldífera. *Scientia et technica*, 1(44), 409-413.
- Binley, A., & Slater, L. (2020). Resistivity and Induced Polarization: Theory and Applications to the Near-Surface Earth. Cambridge University Press.
- Bogas, J. A., Gomes, M. G., & Gomes, A. (2013). Compressive strength evaluation of structural lightweight concrete by non-destructive ultrasonic pulse velocity method. *Ultrasonics*, 53(5), 962-972.
- Bondar, D., Lynsdale, C. J., Milestone, N. B., Hassani, N., & Ramezani pour, A. A. (2011). Effect of adding mineral additives to alkali-activated natural pozzolan paste. *Construction and Building Materials*, 25(6), 2906–2910. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.12.031>
- Bosch, P. y Schifter, I. (1997). La zeolita una piedra que hierve. Fondo de Cultura Económica de México. 73 p.
- Bordet, P. (1985). Le volcanisme miocène des Sierras de Gata et de Carboneras (Espagne du Sud-Est). Documents et travaux de l'Institut géologique Albert de Lapparent, (8).
- Bowie, M.R. and Barker, J.M. 1986. Clinoptilolite west of Cuchillo Negro Creek, New Mexico-Zeolite authigenesis of the tuff of Little Mineral Creek: N.M. Geological Society, 37th Field Conference Guidebook, p. 283-286.
- Butler, D. B. (1913). Portland Cement, Its Manufacture, Testing and Use. E. & FN Spon.
- Calleja, J. (1977). Las adiciones a los cementos. *Materiales de Construcción*, 27(165), 5-11.
- Carcaño, R. G. S., Moreno, E. I., & Pak, W. R. C. (2004). Predicción de la resistencia del hormigón con base en la velocidad de pulso ultrasónico y un índice de calidad de los agregados. *Ingeniería*, 8(2), 41-52.
- Castor, S. B., McLaurin, B. T., Ludington, S., & Flynn, K. S. (2006) Chapter F. Mineral Resource Potential of the Ash Meadows and Amargosa Mesquite Trees Areas of Critical Environmental Concern, Nye County, Nevada.

- CEMBUREAU (2020) Cementing the European Green Deal: reaching climate neutrality along the cement and concrete value chain by 2050. The European Cement Association (CEMBUREAU), Brussels, Belgium.
- CEMCAP. CO₂ Capture from Cement Production. D 8.1 Status Report on Calciner Technology Revision 2. 2016. Available online: https://www.sintef.no/globalassets/sintef-energi/cemcap/d8.1-cemcap-deliverable-8_1_rev2.pdf
- Cikoski, C. T., Harrison, R. W., Koning, D. J., & Jahns, R. H. (2012). Preliminary Geologic Map of the Iron Mountain Quadrangle, Sierra County, New Mexico (Year 1 of 1-Year).
- Colella C, de’Gennaro, M & Aiello, R 2001. Use of zeolitic tuff in the building industry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45(1): 551–583.
- Comisión Europea, UE. 2021. Communication from the Commission to the European Parliament, the European Council, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. Updating the 2020 new Industrial Strategy: Building a stronger single market for Europe’s recovery. Brussels, Belgium, 5.5.2021 COM (2021) 350 final. (revisado en enero de 2024).
- Comisión Europea (2024). Web oficial de la Unión Europea. Gestionado por la Dirección General de Comunicación © Unión Europea, El Pacto Verde Europeo. Esforzarnos por ser el primer continente climáticamente neutro (revisado en enero 2024) https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_es
- Consejo de la Unión Europea (2023). Web oficial del Consejo de la UE y del Consejo Europeo. Gestionado por la Secretaría General del Consejo © Unión Europea, Acuerdo de París sobre el cambio climático (revisado en enero 2024) <https://www.consilium.europa.eu/es/policies/climate-change/paris-agreement/>
- Cornwall, H. R. (1972). Geology and mineral deposits of southern Nye County, Nevada.
- Cortés, A. C. (2009). La importancia de las zeolitas. Cuadernos del Tomás, (1), 211-227.
- Costafreda Mustelier, J. L. (2008). Geología, caracterización y aplicaciones de las rocas zeolíticas del complejo volcánico de Cabo de Gata (Almería) (Doctoral dissertation, Minas).
- Costafreda Mustelier, J. L. (2011a). Tectosilicatos con características especiales: las zeolitas naturales. Fundación Gómez Pardo. ISBN 978-84-694-4481-8
- Costafreda Mustelier, J. L., Calvo Pérez, B., & Parra y Alfaro, J. L. (2011b). Contribución de la zeolita natural a las resistencias mecánicas de cementos, morteros y hormigones
- Costafreda Mustelier, Jorge Luis , Martín Sánchez, Domingo Alfonso , Costafreda Velázquez, Jorge Luis, Prado Govea, Raúl, Iván Tobón, Jorge, Álvarez

- Gutiérrez, Yennifer, Bello Vásquez, Luis Andrés, Vattuone, Maria Elena, Gargiulo, María Florencia, Crosta, Sabrina, Rodrigo Leal, Pablo, Rosell Lam, Mercedes, Magalhaes Baltar, Carlos, Benvindo Da Luz, Adão, Morante Carballo, Fernando Enrique, Novo Fernández, Rosa, Carrasco Olguín, Rodrigo and Gajardo Cubillos, Aníbal (2018). *Las zeolitas naturales de Iberoamérica*. Fundación Gómez Pardo, Madrid. ISBN 978-84-09-00125-5
- Costafreda, J.L., & Alfonso Martin, D. (2021). Bentonites in Southern Spain. Characterization and Applications. *CRYSTALS*, 11(6).
- Costafreda, J.L.; Martín, D.A.; Astudillo, B.; Presa, L.; Parra, J.L.; Sanjuán, M.A. Diatomites from the Iberian Peninsula as Pozzolans. *Materials* 2023, 16, 3883. <https://doi.org/10.3390/ma16103883>.
- Costafreda, J.L.; Martín, D.A.; Presa, L.; Parra, J.L. Altered Volcanic Tuffs from Los Frailes Caldera. A Study of Their Pozzolanic Properties. *Molecules* 2021, 26, 5348. <https://doi.org/10.3390/molecules26175348>.
- Dasgupta, D., & Das, S. (2021). Sustainability performance of the Indian cement industry. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 23, 1375-1383.
- de Luxán, M. P., & de Rojas, M. I. S. (1985). Estudio de la aptitud de un material como adición activa al cemento. *Materiales de construcción*, 35(200), 3-13.
- Demirboğa, R., Türkmen, İ., & Karakoc, M. B. (2004). Relationship between ultrasonic velocity and compressive strength for high-volume mineral-admixed concrete. *Cement and concrete research*, 34(12), 2329-2336.
- Dhole, R., Thomas, M. D., Folliard, K. J., & Drimalas, T. (2011). Sulfate Resistance of Mortar Mixtures of High-Calcium Fly Ashes and Other Pozzolans by JoAnn Browning, David Darwin. *ACI Materials Journal*, 108(6).
- Dias, A. C., & Arroja, L. (2012). Comparison of methodologies for estimating the carbon footprint—case study of office paper. *Journal of Cleaner Production*, 24, 30-35.
- Ding, J T & Li, Z 2002. Effects of metakaolin and silica fume on properties of concrete. *ACI Materials Journal*, 99(4): 393–398.
- Dousti, A., Rashetnia, R., Ahmadi, B., & Shekarchi, M. (2013). Influence of exposure temperature on chloride diffusion in concretes incorporating silica fume or natural zeolite. *Construction and Building Materials*, 49, 393-399.
- Eckert, M. (2012). Disputed discovery: the beginnings of X-ray diffraction in crystals in 1912 and its repercussions. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 68(1), 30-39.
- Ekolu, S O, Thomas, M D A & Hooton, R D 2006. Studies on Ugandan volcanic ash and tuff. *Proceedings, 1st International Conference on Advances in Engineering and Technology*, July 2006, Entebbe, Uganda, 75–83.
- EPA (2024). *Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-2022*. U.S. Environmental Protection Agency, EPA 430R-24004.

- Fleck, R. J. (1970). Age and tectonic significance of volcanic rocks, Death Valley area, California. *Geological Society of America Bulletin*, 81(9), 2807-2816.
- Frazao-Ndumba, M. (2007). Caracterización mineralógica y geoquímica de puzolanas zeolíticas en el yacimiento Caimanes, Cuba. Tesis de Maestría, Universidad de La Habana.
- Frías Rojas, M., Medina Martínez, C., Sánchez de Rojas Gómez, M. I., & Caneda Martínez, L. (2021). Aprovechamiento de los residuos procedentes de la minería del carbón como puzolanas para la fabricación de nuevos eco-cementos. Aprovechamiento de los residuos procedentes de la minería del carbón como puzolanas para la fabricación de nuevos eco-cementos, 1-65.
- Fuster J.M.; Aguilar M. J. y García A. (1965). Las sucesiones volcánicas en la zona del Pozo de los Frailes dentro del vulcanismo cenozoico del Cabo de Gata (Almería). *Estudios Geol.*, 21. 199-222.
- Fuentes, E., Martínez, M. (2007). fabricación de morteros industriales para la construcción. 2ª Convención Cubana de Ciencias de la Tierra, pp.1-10.
- Gan, M. S. J. (1997). Cement and concrete. CRC Press. chapter 2: Production of Portland cement
- Ganon, F., Bobet, O., Djinet, A. I., & Tarkodjiel, M. (2022). Implementation of pozzolanic cement based on activated natural clay (ecocement): technical challenges and normative aspect. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 16(5), 2372-2383.
- García Romero, E., Suárez Barrios, M., López-Acevedo Cornejo, V., López García, J. Á., & Regueiro, M. (2008). El yacimiento de zeolitas de Los Murcianos (San José, Almería).
- Ghasemi, Z., Sourinejad, I., Kazemian, H., & Rohani, S. (2018). Application of zeolites in aquaculture industry: A review. *Reviews in Aquaculture*, 10(1), 75–95. <https://doi.org/10.1111/raq.12148>
- Global Cement & Concrete Association (GCCA) Data base on CO2 and Energy Information, GNR, Getting the Numbers Right Database, Clínter to Cementitious Ratios.
- Güçlüer, K. (2020). Investigation of the effects of aggregate textural properties on compressive strength (CS) and ultrasonic pulse velocity (UPV) of concrete. *Journal of Building Engineering*, 27, 100949.
- Guerrero, A. G. (1981). Comportamiento de sólidos heterogéneos (hormigón) frente a solicitaciones ultrasónicas. *Informes de la Construcción*, 33(332), 43-54.
- Hall, C. (1976). On the history of portland cement after 150 years. *Journal of Chemical Education*, 53(4), 222.
- Hamid, R., Yusof, K. M., & Zain, M. F. M. (2010). A combined ultrasound method applied to high performance concrete with silica fume. *Construction and Building Materials*, 24(1), 94-98.

- Hansen, P. F., & Pedersen, E. J. (1977). Maturity computer for controlled curing and hardening of concrete (No. Analytic).
- Harrison, R. W., & Cikoski, C. T. (2012). Preliminary Geologic Map of the Winston Quadrangle, Sierra County, New Mexico (Year 1 of 1-Year).
- Harrison, R. W. (1994). Winston graben: Stratigraphy, structure, and tectonic setting.
- Hawley, J.W., Kottowski, F.E., Seager, W.R., King, W.E., Strain, W.S., and LeMone, D.V. 1969. The Santa Fe Group in the south-central New Mexico border region: in Kottowski, F.E. and LeMone, D.V., eds., Border stratigraphy symposium: New Mexico Bureau of Geology and Mineral Resources, Circular 104, p. 52-76.
- Hedjazi, S., & Castillo, D. (2020). Relationships among compressive strength and UPV of concrete reinforced with different types of fibers. *Heliyon*, 6(3).
- Instituto Geográfico Nacional (IGN) s.f. Descripción geológica de La Palma. https://www.ign.es/web/resources/sismologia/tproximos/sismotectonica/pag_sismotectonicas/can_la_palma.html
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) 2018. Masson-Delmotte, V., Zhai, P., Portner, H., Roberts, D., Skea, J., Shukla, P., ... & Waterfield, T. (2018). IPCC, 2018: summary for policymakers, global warming of 1.5° C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of, 1.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). 2023. Climate Change: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 184 pp., doi: 10.59327/IPCC/AR6-9789291691647
- Ishak, S. A., & Hashim, H. (2015). Low carbon measures for cement plant—a review. *Journal of Cleaner Production*, 103, 260-274.
- Iturralde-Vinent, M. (1996). Geología de Cuba. La Habana: Editorial CITMA.
- Jahren, P., & Sui, T. (2017). History of concrete: A very old and modern material.
- Janotka, I., & Krajčí, L. (2008). Sulphate resistance and passivation ability of the mortar made from pozzolan cement with zeolite. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 94(1), 7-14.
- Karakurt, C., & Topçu, İ. B. (2011). Effect of blended cements produced with natural zeolite and industrial by-products on alkali-silica reaction and sulfate resistance of concrete. *Construction and Building Materials*, 25(4), 1789-1795.
- Kemna, A., Binley, A., Cassiani, G., Niederleithinger, E., Revil, A., Slater, L., Williams, K. H., Orozco, A. F., Haegel, F., Hördt, A., Kruschwitz, S., Leroux, V., Titov, K., & Zimmermann, E. (2012). An overview of the spectral induced polarization method for near-surface applications. *Near Surface Geophysics*, 453–468. <https://doi.org/10.3997/1873-0604.2012027>

- Khaleque, A., Alam, M. M., Hoque, M., Mondal, S., Haider, J. B., Xu, B., ... & Moni, M. A. (2020). Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications: A review. *Environmental advances*, 2, 100019.
- Játiva, A., Ruales, E., & Etxeberria, M. (2021). Volcanic ash as a sustainable binder material: An extensive review. *Materials*, 14(5), 1302.
- Kheder, G. F. (1999). A two stage procedure for assessment of in situ concrete strength using combined non-destructive testing. *Materials and structures*, 32, 410-417.
- Kim, J. H., Kim, J. H., Kim, H. S., Kim, H. J., Kang, S. H., Ryu, J. H., & Shim, S. S. (2022). Reduction of NO_x emission from the cement industry in south korea: a review. *Atmosphere*, 13(1), 121.
- Koch, K., Kemna, A., Irving, J., & Holliger, K. (2010). Impact of controlled changes in grain size and pore space characteristics on the hydraulic conductivity and spectral induced polarization response of “proxies” of saturated alluvial sediments. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*, 7(4), 6057–6080. <https://doi.org/10.5194/hessd-7-6057-2010>
- Kudtarkar, S. (2018). Indian cement industry on path of environment sustainability through innovation and resource optimization. *Int J Latest Technol Eng Manag Appl Sci*, 7(5), 236-244.
- Langollo, Y. T., Constant, E. E. J., Gael, E. P. B., William, B. A., Leroy, M. N. L., Bruno, T. A., & Ismaïla, N. (2024). Durability, thermo-physical characteristics, and mechanical strength prediction of green Portland cement matrix incorporating recycled soda-lime glass and lead glass. *Heliyon*.
- Le Quéré, C., Andrew, R. M., Friedlingstein, P., Sitch, S., Pongratz, J., Manning, A. C., y Zhu, D. (2018). Global carbon budget 2017. *Earth System Science Data*, 10(1), 405-448.
- Lea, F. M., “The Chemistry of Cement and Concrete,” 3rd Ed., Edward Arnold Ltd., London, 1970.
- León-Velez, A., & Guillén-Mena, V. (2020). Energía contenida y emisiones de CO₂ en el proceso de fabricación del cemento en Ecuador. *Ambiente Construido*, 20, 611-625
- León-Velez, A., & Guillén-Mena, V. (2020). Energía contenida y emisiones de CO₂ en el proceso de fabricación del cemento en Ecuador. *Ambiente Construido*, 20, 611–625. <https://doi.org/10.1590/s1678-86212020000300448>
- Lemonis, N., Tsakiridis, P. E., Katsiotis, N. S., Antiohos, S., Papageorgiou, D., Katsiotis, M. S., & Beazi-Katsioti, M. (2015). Hydration study of ternary blended cements containing ferronickel slag and natural pozzolan. *Construction and Building Materials*, 81, 130–139. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.046>
- Lesley, R. W. (1898). History of the Portland cement industry in the United States. *Journal of the Franklin Institute*, 146(5), 324-348.

- Lesmes, D. P., & Frye, K. M. K. M. (2001). Influence of pore fluid chemistry on the complex conductivity and induced polarization responses of Berea sandstone. *Journal of Geophysical Research*, 106(B3), 4079–4090. <https://doi.org/10.1029/2000JB900392>
- Ley Urzaiz, J., Pabón, M., Rodado, J., Haan, L. D., Martínez Lebrusant, R., Medina Arias, A., ... & Encinas, J. (2019). Evaluación de estructuras de hormigón armado.
- Li, J., & Zhang, B. (2019). Why ancient Chinese people like to use organic–inorganic composite mortars?—Application history and reasons of organic–inorganic mortars in ancient Chinese buildings. *Journal of Archaeological Method and Theory*, 26, 502–536.
- Madandoust, R., & Mousavi, S. Y. (2012). Fresh and hardened properties of self-compacting concrete containing metakaolin. *Construction and building materials*, 35, 752–760.
- Magalhães, L. F., da Silva, G. R., & Peres, A. E. C. (2022). Zeolite Application in Wastewater Treatment. *Adsorption Science & Technology*, 2022, e4544104. <https://doi.org/10.1155/2022/4544104>
- Mahmoud, A., Shuhaimi, M., & Samed, M. A. (2009). A combined process integration and fuel switching strategy for emissions reduction in chemical process plants. *Energy*, 34(2), 190–195.
- Marantos, I., Christidis, G. E., & Ulmanu, M. (2012). Zeolite formation and deposits. *Handbook of natural zeolites*, 28–51.
- Marantos, I, Christidi, G E & Ulmanu, M (2020). Zeolites formation and deposits, Chapter 3. In Ingelazakis, V J & Zorpas, A A (Eds). *Handbook of Natural Zeolites*. UAE: Bentham Science. 28–51.
- Markewitz, P., Zhao, L., Ryssel, M., Moumin, G., Wang, Y., Sattler, C., ... & Stolten, D. (2019). Carbon capture for CO₂ emission reduction in the cement industry in Germany. *Energies*, 12(12), 2432.
- Massazza, F. (1976). Chemistry of pozzolanic additions and mixed cements. *Il Cemento*, 1, 3–38.
- Massazza, F. (1980) Structure of pozzolan and fly ash and the hidration of pozzolanic and fly ash cements. 7 th Int. Congress on the chemistry of cements. Paris. IV. 85–96.
- Mardani-Aghabaglou, A, Inan Sezer, G & Ramyar, K 2014. Comparison of fly ash, silica fume and metakaolin from mechanical properties and durability performance of mortar mixtures view point. *Construction and Building Materials*, 70: 17–25.
- Martín, D.A.; Costafreda, J.L.; Estévez, E.; Presa, L.; Calvo, A.; Castedo, R.; Sanjuán, M.Á.; Parra, J.L.; Navarro, R. (2021) Natural Fluorite from Órgiva Deposit (Spain). A Study of Its Pozzolanic and Mechanical Properties. *Crystals*, 11, 1367. <https://doi.org/10.3390/cryst11111367>

- Martín, D.A.; Costafreda, J.L.; Presa, L.; Crespo, E.; Parra, J.L.; Astudillo, B.; Sanjuán, M.Á. (2023) Ignimbrites Related to Neogene Volcanism in the Southeast of the Iberian Peninsula: An Experimental Study to Establish Their Pozzolanitic Character. *Materials*, 16, 1546. <https://doi.org/10.3390/ma16041546>
- Martín, D.A.; Costafreda, J.L.; Sanjuán, M.A.; Costafreda-Velázquez, J.L. (2023) Mineral, Chemical and Technical Characterization of Altered Pyroxenic Andesites from Southeastern Spain for Use as Eco-Efficient Natural Materials. *Appl. Sci.*, 13, 12866. <https://doi.org/10.3390/app132312866>
- Martucci, A., Pasti, L., Marchetti, N., Cavazzini, A., Dondi, F., & Alberti, A. (2012). Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions on synthetic zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 148(1), 174-183.
- Mather, K. (1980). Factors affecting sulfate resistance of mortars.
- McCarthy, M. J., & Dyer, T. D. (2019). Pozzolanas and pozzolanic materials. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 5, 363-467.
- Mehdipour, I., & Khayat, K. H. (2019). Elucidating how particle packing controls rheology and strength development of dense cementitious suspensions. *Cement and Concrete Composites*, 104, 103413.
- Mehta, P. K., & Monteiro, P. J. M. (2001). *Microstructure. Properties and Materials*.
- MEIER, W. M. (1968). Zeolite Structures. *Molecular sieves*, 10-27.
- Mercader, M. P.; Ramírez De Arellano, A.; Olivares, M. Modelo de cuantificación de las emisiones de CO₂ producidas en edificación derivadas de los recursos materiales consumidos en su ejecución. *Informes de la Construcción*, v. 64, n. 527, p. 401-414, 2012.
- Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (2020). *Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC) 2021-2030*
- Moretti, L., & Caro, S. (2017). Critical analysis of the life cycle assessment of the Italian cement industry. *Journal of Cleaner Production*, 152, 198-210.
- Morris, M. D. (2003). A man for all reasons: John Smeaton, FRS, the first civil engineer. In *American Civil Engineering History: The Pioneering Years* (pp. 1-24).
- Morris, M., (1987) 'Archaeology and technology', *Journal of the American Concrete Institute*, 9, 28-35.
- Mumpton, F. A. (Ed.). (2018). *Mineralogy and geology of natural zeolites* (Vol. 4). Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- Naghizadeh, A & Ekelu S O (2017). Pozzolanitic materials and waste products for formulation of geopolymer cements in developing countries: A review. *Concrete/Beton*, 151: 22-31.

- Najimi, M, Sobhani, J, Ahmadi, B & Shekarchi, M (2012). An experimental study on durability properties of concrete containing zeolites as a highly reactive natural pozzolan. *Construction and Building Materials*, 35: 1023–1033.
- Nash't, I. H., A'bour, S. H., & Sadoon, A. A. (2005, November). Finding an unified relationship between crushing strength of concrete and non-destructive tests. In *Middle East Nondestructive Testing Conference & Exhibition* (pp. 27-30). Manama, Bahrain: Citeseer.
- Neville, A (1981). *Properties of Concrete*, 3rd ed. London: Pitman Publishing.
- Nordsiek, S., & Weller, A. (2008). A new approach to fitting induced-polarization spectra. *Geophysics*, 73(6), F235. <https://doi.org/10.1190/1.2987412>
- Oficemen, (2020) "Hoja de ruta de la industria cementera española para alcanzar la neutralidad climática en 2050," tech. rep., Agrupación de fabricantes de cemento de España.
- Omer, S. A., Demirboga, R., & Khushefati, W. H. (2015). Relationship between compressive strength and UPV of GGBFS based geopolymer mortars exposed to elevated temperatures. *Construction and Building Materials*, 94, 189-195.
- Organización Mundial de la Salud (OMS) (2023). World Health Organization. Household Air Pollution and Health. Available online: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/household-air-pollution-and-health>.
- Orozco, G. (1996). Geología de los yacimientos de puzolanas zeolíticas en Cuba. *Boletín de Geología*, 32(1), 23-35.
- Passaglia, E., & Sheppard, R. A. (2001). The crystal chemistry of zeolites. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 45(1), 69-116.
- Penagos, J. I. C. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). *Elementos*, 3(3), 133-146
- Pentelényi, L., & Garcés, E. (1988). Características geológicas de los yacimientos de puzolanas en la provincia de Holguín, Cuba. *Revista Cubana de Geología*, 6(2), 89-103.
- Pé-Ferrer Carpintero, L. Á. (2018). Análisis de las opciones de reducción de emisiones del sector de cemento en España hasta el horizonte 2030.
- Powers, T. C., & Brownyard, T. L. (1948). Studies of the physical properties of hardened portland cement paste. *Portland cement association. Bulletin*, 22, 348
- Presa Madrigal, L., Costafreda Mustelier, J. L., Martín Sánchez, D. A., & Díaz Carretero, I. (2020). Natural Mordenite from Spain as Pozzolana. *Molecules*, 25(5).
- Quanlin, N., & Naiqian, F. (2005). Effect of modified zeolite on the expansion of alkaline silica reaction. *Cement and concrete research*, 35(9), 1784-1788.

- Rao, S. K., Sravana, P., & Rao, T. C. (2016). Experimental studies in Ultrasonic Pulse Velocity of roller compacted concrete pavement containing fly ash and M-sand. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 9(4), 289-301.
- Ramezaniapour, A. A., Kazemian, A., Sarvari, M., & Ahmadi, B. (2013). Use of natural zeolite to produce self-consolidating concrete with low Portland cement content and high durability. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 25(5), 589-596.
- Ranjbar, M. M., Madandoust, R., Mousavi, S. Y., & Yosefi, S. (2013). Effects of natural zeolite on the fresh and hardened properties of self-compacted concrete. *Construction and Building Materials*, 47, 806-813.
- Raúl Fernández, Ruiz, A. I., & Cuevas, J. (2016). Formation of C-A-S-H phases from the interaction between concrete or cement and bentonite. *Clay Minerals*, 51(2), 223–235. <https://doi.org/10.1180/claymin.2016.051.2.09>
- Rasmussen, J. C. (2012). Geologic history of Arizona. *Rocks & Minerals*, 87(1), 56-63.
- Renau-Piqueras, J., y Faura, M. (1994). Principios básicos del microscopio electrónico de barrido.
- Ren, X., Qu, R., Liu, S., Zhao, H., Wu, W., Song, H., ... & Gao, X. (2020). Synthesis of zeolites from coal fly ash for the removal of harmful gaseous pollutants: A review. *Aerosol and Air Quality Research*, 20(5), 1127-1144.
- Restrepo Gutiérrez, J. C., Restrepo Baena, O. J., & Tobón, J. I. (2006). Efectos de la adición de metacaolín en el cemento pórtland. *DYNA*, 73(150), 131–141.
- Revil, A., Koch, K., & Holliger, K. (2012). Is it the grain size or the characteristic pore size that controls the induced polarization relaxation time of clean sands and sandstones? *Water Resources Research*, 48(5), 1–7. <https://doi.org/10.1029/2011WR011561>
- Rivera, R. A., Sanjuán, M. Á., & Martín, D. A. (2020). Granulated blast-furnace slag and coal fly ash ternary portland cements optimization. *Sustainability*, 12(14), 5783.
- Rivera-Villarreal, R., & Krayner, S. (1996). Ancient structural concrete in Mesoamerica. *Concrete International*, 18(6), 67-70.
- Rl-Shazly, H. H. (2024). Climate Change and Biodiversity Loss: Interconnected Challenges and Priority Measures. *Catrina: The International Journal of Environmental Sciences*, 69-78.
- Rodríguez, O., Kacimi, L., López-Delgado, A., Frías, M., & Guerrero, A. (2013). Characterization of Algerian reservoir sludges for use as active additions in cement: New pozzolans for eco-cement manufacture. *Construction and Building Materials*, 40, 275-279.
- Roy, D.M. (1989). Fly ash and silica fume chemistry and hidration. Third Int. Conference Fly ash, silica fumer, slag, natural pozzolans in concrete. Trondheim, Norway, vol. 1,117-138.

- Rytuba, J. J., Arribas, A., Cunningham, C. G., McKee, E. H., Podwysocki, M. H., Smith, J. G., ... & Arribas, A. (1990). Mineralized and unmineralized calderas in Spain; Part II, evolution of the Rodalquilar caldera complex and associated gold-alunite deposits. *Mineralium Deposita*, 25, S29-S35.
- Sabador Azorín, E. (2013). Cementos ecoeficientes basados en puzolanas alternativas procedentes de la industria cerámica.
- Sabet, F. A., Libre, N. A., & Shekarchi, M. (2013). Mechanical and durability properties of self consolidating high performance concrete incorporating natural zeolite, silica fume and fly ash. *Construction and Building Materials*, 44, 175-184.
- Salas, D. A., Ramirez, A. D., Rodríguez, C. R., Petroche, D. M., Boero, A. J., & Duque-Rivera, J. (2016). Environmental impacts, life cycle assessment and potential improvement measures for cement production: a literature review. *Journal of Cleaner Production*, 113, 114-122.
- Samimi, K., Kamali-Bernard, S., & Maghsoudi, A. A. (2018). Durability of self-compacting concrete containing pumice and zeolite against acid attack, carbonation and marine environment. *Construction and building materials*, 165, 247-263.
- Sanchez Cela, V. (1968). Estudio petrológico de las sucesiones volcánicas del sector central de la formación del Cabo de Gata (Almería). *Estudios Geológicos*, 24, 1-38.
- Sánchez de Rojas, M. I., Frías, M., & Rivera Lozano, J. (2000). Estudios sobre el calor de hidratación desarrollado en morteros con materiales puzolánicos: naturales y subproductos industriales.
- Sánchez de Rojas, M. I.; Luxán, M. P.; Frías, M.; N. García (1993). The influence of different additions on portland cement hydration heat. *Cement and Concrete Research*, V. 23, N.1, 46-54.
- Saneiyan, S., Ntarlagiannis, D., & Colwell, F. (2021). Complex conductivity signatures of microbial induced calcite precipitation, field and laboratory scales. *Geophysical Journal International*, 224(3), 1811–1824. <https://doi.org/10.1093/gji/ggaa510>
- Saneiyan, S., & Slater, L. (2021a). Complex conductivity porosimetry during unconfined soil compression. In *First International Meeting for Applied Geoscience & Energy Expanded Abstracts* (pp. 1971–1975). Society of Exploration Geophysicists. <https://doi.org/10.1190/segam2021-3578248.1>
- Saneiyan, S., & Slater, L. (2021b). Complex conductivity signatures of compressive deformation and shear failure in soils. *Engineering Geology*, 291(May), 106219. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2021.106219>
- Saneiyan, S., Ntarlagiannis, D., Ohan, J., Lee, J., Colwell, F., & Burns, S. (2019). Induced polarization as a monitoring tool for in-situ microbial induced carbonate precipitation (MICP) processes. *Ecological Engineering*, 127, 36–47. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2018.11.010>

- Sanz Hervás, A. (1995). Desarrollo de un modelo teórico para la interpretación de difractogramas de rayos X de alta resolución (Doctoral dissertation, Telecomunicacion).
- Sanjuán, M. A., Argiz, C., Mora, P., & Zaragoza, A. (2020). Carbon dioxide uptake in the roadmap 2050 of the Spanish cement industry. *Energies*, 13(13), 3452.
- Sanjuán, M. A., Menéndez, E., Argiz, C., & Moragues, A. (2016). Coal bottom ash research program focused to evaluate a potential portland cement constituent. In *Book of Abstracts* (p. 136).
- Sanjuán, M.A (2016). The cement industry's commitment to reduce CO2 emissions in the context of the COP 21 (Paris 2015). *Mater. Construcc.* 2016, 66, 1–2.
- Sawyer, D. A., Fleck, R. J., Lanphere, M. A., Warren, R. G., Broxton, D. E., & Hudson, M. R. (1994). Episodic caldera volcanism in the Miocene southwestern Nevada volcanic field: Revised stratigraphic framework, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology, and implications for magmatism and extension. *Geological Society of America Bulletin*, 106(10), 1304-1318.
- Schneider, M., Romer, M., Tschudin, M., & Bolio, H. (2011). Sustainable cement production—present and future. *Cement and concrete research*, 41(7), 642-650.
- Schwarz, G. (1962). A theory of the low-frequency dielectric dispersion of colloidal particles in electrolyte solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 66(12), 2636–2642. <https://doi.org/10.1021/j100818a067>
- Schweickert, R. A., & Lahren, M. M. (1997). Strike-slip fault system in Amargosa Valley and Yucca Mountain, Nevada. *Tectonophysics*, 272(1), 25-41.
- Sepulcre Aguilar, A. (2005). Influencia de las adiciones puzolánicas en los morteros de restauración de fábricas de interés histórico-artístico (Doctoral dissertation, Arquitectura).
- Sicakova, A, Špak, M, Kozlovska, M & Kovač, M (2017). Long-term properties of cement-based composites incorporating natural zeolites as a feature of progressive building material. *Advances in Materials Sciences and Engineering*, Special issue, 29-31.
- Siddique, R. (2012). Properties of concrete made with volcanic ash. *Resources, Conservation and Recycling*, 66, 40-44.
- Siddique, R. (2011). Effect of volcanic ash on the properties of cement paste and mortar. *Resources, Conservation and Recycling*, 56(1), 66-70.
- Soler, J. F. (1987). Análisis e interpretación de los materiales volcánicos del Cerro de los Frailes (Cabo de Gata. Almería). *Estudios Geológicos*, 43(5-6), 359-366.
- Soria, F. (1980). Estudio de Materiales: IV - Conglomerantes hidráulicos. Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento. CSIC. Madrid, pp. 186.
- Smith, J. V. (1963). *Mineralogical Society of America. Special paper*, 1.

- Spani, R. C. (2020). The New Circular Economy Action Plan. FEEM Policy Brief, (09-2020).
- Springenschmid, R. (1991). Cracks in Concrete Caused by the Heat of Hidration. *Zement Kalk Gips*, N. 3, 132-138.
- Tennis, P. D., & Jennings, H. M. (2000). A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes. *Cement and concrete research*, 30(6), 855-863.
- The European Cement Association (CEMBUREAU)(2020). European Cement Industry Strives for Carbon Neutral Cement and Concrete Along the Value Chain by 2050, 1st ed.; CEMBUREAU: Brussels, Belgium, 15 January 2020; pp. 1–2. <https://cembureau.eu/media/1907/cembureau-press-release-carbon-neutralityallong-the-value-chain-by-2050.pdf>
- Torres, M. L., & García-Ruiz, P. A. (2009). Lightweight pozzolanic materials used in mortars: Evaluation of their influence on density, mechanical strength and water absorption. *Cement and Concrete Composites*, 31(2), 114-119.
- Tu, H.; Dai, W.; Xiao, X. (2022) Study on the Environmental Efficiency of the Chinese Cement Industry Based on the Undesirable Output DEA Model. *Energies* 2022, 15, 3396. <https://doi.org/10.3390/en15093396>
- Tschernich, Rudy W. (1992) *Zeolites of the World*. Geoscience Press, Inc., Phoenix, Arizona. 567pp.
- UNE 83308:1986. Ensayos de hormigón. Determinación de la velocidad de propagación de los impulsos ultrasónicos.
- UNE-EN ISO 16810:2014. Ensayos no destructivos. Ensayos por ultrasonidos. Principios generales.
- UNE-EN 12390-2:2020. Ensayos de hormigón endurecido. Parte 2: Fabricación y curado de probetas para ensayos de resistencia.
- UNE-EN 196-1: 2018 Métodos de ensayo de cementos. Parte 1 Determinación de resistencias.
- UNE-EN 196-2: 2014; Métodos de Ensayo de Cementos, Parte 2: Análisis Químico de Cementos
- UNE-EN 196-5:2011. Métodos de ensayo de cementos. Parte 5: Ensayo de puzolanidad para los cementos puzolánicos
- UNE-EN 197-1:2011. Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes.
- U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, (January 2023). Prepared by Jason R. Williams. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2023/mcs2023-zeolites.pdf>
- Ustra, A., Mendonça, C. A., Ntarlagiannis, D., & Slater, L. D. (2016). Relaxation time distribution obtained from a Debye decomposition of spectral induced polarization data. *Geophysics*, 81(2), 1–10. <https://doi.org/10.1190/GEO2015-0095.1>

- Valencia, N. M. (2014). Cementos Alcalinos: Materiales de Construcción Ecológicos. *Revista CINTEX*, 19, 109–125.
- Valipour, M, Pargar, F, Sherkarchi, M & Khani, S (2013). Comparing a natural pozzolan, zeolite, to metakaolin and silica fume in terms of their effect on the durability characteristics of concrete: a laboratory study. *Construction and Building Materials*, 41: 879–888.
- Velay-Lizancos, M., Martinez-Lage, I., Azenha, M., & Vázquez-Burgo, P. (2016). Influence of temperature in the evolution of compressive strength and in its correlations with UPV in eco-concretes with recycled materials. *Construction and Building Materials*, 124, 276-286.
- Vera, J. A. (Ed.). (2004). *Geología de España*. Igme.
- Vicat, L. J., (1837) “Treatise on Calcareous Mortars and Cements,” John Weale, London.
- Viera, S. M. M., & Silvia, M. (2014). Estudio microestructural y de los procesos de hidratación de cementos con adiciones. ETSI Caminos, Canales y Puertos (UPM).
- Walker, G. E., & Eakin, T. E. (1963). *Geology and Ground Water of Amargosa Desert, Nevada-California* (Vol. 14). State of Nevada Department of Conservation and Natural Resources.
- Waxman, M. H., & Smits, L. J. M. (1968). Electrical conductivities in oil-bearing shaly sands. *Trans Am Inst Mineral Metall Petrol Eng*, 243(2), 107–122. <https://doi.org/10.2118/1863-A>
- Weigand, M., & Kemna, A. (2016). Debye decomposition of time-lapse spectral induced polarisation data. *Computers and Geosciences*, 86, 34–45. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2015.09.021>
- Weller, A., Slater, L., & Nordsiek, S. (2013). On the relationship between induced polarization and surface conductivity: Implications for petrophysical interpretation of electrical measurements. *Geophysics*, 78(5), D315–D325. <https://doi.org/10.1190/geo2013-0076.1>
- Yagüe, S., González Gaya, C., Rosales Prieto, V., & Sánchez Lite, A. (2020). Sustainable Ecocements: Chemical and Morphological Analysis of Granite Sawdust Waste as Pozzolan Material. *Materials*, 13(21), 4941.
- Yilmaz, B., & Müller, U. (2009). Catalytic Applications of Zeolites in Chemical Industry. *Topics in Catalysis*, 52(6), 888–895. <https://doi.org/10.1007/s11244-009-9226-0>
- Yilmaz, B, Oteyeka, U B & Uz, V (2007). Properties of zeolite tuff (clinoptilolite) blended portland cement. *Building and Environment*, 42(11): 3808–3815.
- Yu, Q., Sawayama, K., Sugita, S., Shoya, M., & Isojima, Y. (1999). The reaction between rice husk ash and Ca (OH) 2 solution and the nature of its product. *Cement and concrete research*, 29(1), 37-43.

- Zabalza, I.; Valero, A.; Aranda, A. (2011) Life cycle assessment of building materials: comparative analysis of energy and environmental impacts and evaluation of the eco-efficiency improvement potential. *Building and Environment*, v. 46, n. 5, p. 1133–1140.
- León-Velez, A., & Guillén-Mena, V. (2020). Energía contenida y emisiones de CO₂ en el proceso de fabricación del cemento en Ecuador. *Ambiente Construido*, 20, 611-625.
- Zhang, C., Wang, A., Tang, M., & Liu, X. (1996). The filling role of pozzolanic material. *Cement and concrete research*, 26(6), 943-947.
- Zhang, D., Zhao, J., Wang, D., Wang, Y., & Ma, X. (2020). Influence of pozzolanic materials on the properties of natural hydraulic lime based mortars. *Construction and Building Materials*, 244, 118360.
- Zhang, J., Cheng, J. C., & Lo, I. M. (2014). Life cycle carbon footprint measurement of Portland cement and ready mix concrete for a city with local scarcity of resources like Hong Kong. *The international journal of life cycle assessment*, 19, 745-757.
- Zhang, J., Cusson, D., Monteiro, P., & Harvey, J. (2008). New perspectives on maturity method and approach for high performance concrete applications. *Cement and Concrete Research*, 38(12), 1438-1446.
- Zhang, Q., Yu, J., & Corma, A. (2020). Applications of zeolites to C1 chemistry: recent advances, challenges, and opportunities. *Advanced Materials*, 32(44), 2002927.
- Zhu, X., & Richardson, I. G. (2023). Morphology-structural change of C-A-S-H gel in blended cements. *Cement and Concrete Research*, 168, 107156. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107156>
- Zima, B., & Kędra, R. (2020). Numerical study of concrete mesostructure effect on Lamb wave propagation. *Materials*, 13(11), 2570.
- Zolghadri, A., Ahmadi, B., & Taherkhani, H. (2022). Influence of natural zeolite on fresh properties, compressive strength, flexural strength, abrasion resistance, Cantabro-loss and microstructure of self-consolidating concrete. *Construction and Building Materials*, 334, 127440.