



## **Zeolita natural, una puzolana para hormigones estructurales**

### ***Natural zeolite, a pozzolana for structural concrete***

**Bárbara Belén RAGGIOTTI<sup>1</sup>, María Josefina POSITIERI<sup>2</sup>, Ángel OSHIRO<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> CINTEMAC, Universidad Tecnológica Nacional, Córdoba, Argentina, belenraggiotti@gmail.com

<sup>2</sup> CINTEMAC, Universidad Tecnológica Nacional, Córdoba, Argentina, mpositieri@gmail.com

<sup>3</sup> CINTEMAC, Universidad Tecnológica Nacional, Córdoba, Argentina, oshiroangel@gmail.com

**Resumen:** Hoy el hormigón es de los materiales de construcción uno de los más ampliamente utilizados debido a su bajo precio, apropiadas características mecánicas y de durabilidad así como su facilidad de adoptar diversas formas y tamaños (Najimi et al., 2012). Debido a la importancia del uso del hormigón como material estructural de construcción y a su impacto en el ambiente como consumidor de grandes cantidades de recursos naturales y emisor de CO<sub>2</sub> en la industria del cemento, es necesario desarrollar desde la ciencia de materiales mezclas que acompañen el crecimiento de la construcción al tiempo que consideren y tomen medidas que cuiden al ambiente, es decir desarrollar materiales energéticamente eficientes.

En este artículo se presenta el empleo de zeolita natural, material con actividad puzolánica potencial, como reemplazo parcial en distintos porcentajes del cemento pòrtland en hormigones estructurales. Se presenta la caracterización físico-química del material zeolítico y los resultados de resistencia y durabilidad sobre hormigones con incorporación de esta adición.

**Palabras clave:** zeolita, hormigón, puzolana, durabilidad

### **1. Introducción**

A lo largo de la historia del hormigón y con distintos objetivos se han utilizado las adiciones minerales activas, cuyas funciones cubren actualmente aspectos de índole económica, ecológica y tecnológica. Económica porque disminuyen el uso de cemento en el que se consume una elevada cantidad de energía para su producción. Ecológica porque al reemplazar parte del cemento se disminuye la emisión del CO<sub>2</sub> (compuesto que contribuye al efecto invernadero); se optimiza la utilización de los recursos no renovables que se emplean en la fabricación del mismo; además constituyen un reservorio de muchos otros desechos industriales. Y la tecnológica porque según sus interacciones con el sistema contribuyen al mejoramiento de algunas de las propiedades del hormigón (Rahhal & Eperjeci, 2012).

El uso de las adiciones minerales en la construcción civil es anterior a la invención del cemento, habiéndose iniciado, según Malhotra y Mehta (1996), en el periodo de 1500 a.C. en Grecia donde se había adoptado un material de origen volcánico, originado de erupciones ocurridas en la isla Santorini. Esas adiciones se difundieron por todo el imperio romano para ejecución de varias obras (Dal Molin, 2005).

En días actuales, las adiciones minerales normalmente utilizadas son residuos provenientes de otras industrias, los cuales serían normalmente descartados en grandes cantidades en lugares incorrectos, generando el riesgo de contaminación de suelo y fuentes de agua (Dal Molin, 2005).

En los últimos años el cuidado del medio ambiente y la reducción de costos de fabricación han sido tema de discusión en la mayoría de las industrias. En virtud de esto, la industria del cemento portland ha realizado numerosos cambios, uno de los cuales impulsa el uso de materiales suplementarios, naturales, residuales o subproductos industriales que requieran menos energía de producción. En respuesta a esto y considerando los problemas medioambientales los cementos puzolánicos se han expandido ampliamente (Fernandez & Trezza, 2007).



Originalmente el término puzolana fue asociado con cenizas volcánicas naturales y tierras calcinadas las cuales reaccionan con la cal a temperatura ambiente, en ambiente húmedo. Actualmente el término ha sido extendido a todos los materiales sílico-aluminosos, los cuales finamente molidos, en presencia de agua, pueden reaccionar químicamente con el hidróxido de calcio (CH) para formar compuestos que poseen propiedades cementíceas, clasificándolas en consecuencia como puzolanas naturales y artificiales.

Mezclas cementíceas con zeolita han sido ampliamente utilizadas en las construcciones desde la antigüedad. Hoy en día, más de 50 minerales naturales de zeolita y 150 sintéticos son conocidos y se utilizan en diversas industrias. En la industria del cemento, la zeolita natural es una puzolana natural popular en algunas regiones del mundo. Es usada en grandes cantidades como un tipo de material puzolánico natural en lugares como, China (Najimi et al, 2012), Irán (Ahmadi & Shekarchi, 2010), Cuba (Rosell et al., 2006), entre otros. En China, se utiliza ampliamente como un material de mezcla de cemento. Se ha informado de que la cantidad total de zeolita consumida para este propósito es tanto como 30 millones de toneladas por año (Poon et al., 1999).

En este trabajo se propone el uso de zeolita natural como adición activa; la zeolita es de la región de Cuyo de la República Argentina, la cual tiene  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reactivos en su composición, que contribuyen a la resistencia del hormigón a través de la reacción puzolánica con el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  por lo que la reactividad puzolánica de este material resulta muy interesante en el estudio de hormigones sustentables.

## 2. Las zeolitas

Las zeolitas naturales fueron descubiertas en 1756, por el famoso mineralogista sueco Axel A. F. Cronstedt. Fue el primer científico que describió las distintas propiedades de esta clase de mineral (Colella & Gualtieri, 2006). Cronstedt reconoció a las zeolitas como una nueva clase de minerales consistentes en aluminosilicatos hidratados conteniendo álcalis o especies alcalino - térreas. Desde esa fecha se han reportado numerosas investigaciones en las que están involucradas tanto zeolitas sintéticas como naturales. La Clinoptilolita es una zeolita natural formada por la desvitrificación de ceniza volcánica en lagos o aguas marinas hace millones de años. Este tipo es la más estudiada y considerada la de mayor utilidad por su actividad puzolánica en mezclas cementicias a nivel mundial. Sin embargo, en Argentina, a pesar de haber yacimientos de este mineral, no había investigaciones al respecto.

Se denomina zeolita o ceolita (del griego, zein, 'hervir', y lithos, 'piedra') a un gran conjunto de minerales que comprenden silicatos aluminicos hidratados de metales alcalinos y alcalinotérreos. La etimología de la palabra zeolita hace referencia a que estas rocas cuando se calientan a altas temperaturas se hinchan y desprenden burbujas. Estos minerales se manifiestan en vetas de rocas ígneas básicas, particularmente basalto. Las zeolitas son aluminosilicatos con cavidades de dimensiones moleculares de 8 a 10 Angstrom. Contienen grandes iones y moléculas de agua con libertad de movimiento, para así poder permitir el intercambio iónico.

Las zeolitas naturales se encuentran distribuidas ampliamente en yacimientos alrededor del mundo, como por ejemplo en, Cuba, Grecia, Irán, China, entre otros. Las zeolitas naturales han sido consideradas, en general, como materiales de baja calidad, debido a su condición de mineral con una composición heterogénea y propiedades físicas y químicas diferentes entre sí. Fueron empleadas desde la antigüedad, especialmente como material de construcción como adiciones a las mezclas, pero posteriormente se utilizaron principalmente en procesos de control ambiental (accidentes en instalaciones nucleares para la retención de los desechos radiactivos, etc.) perdiendo su protagonismo en la industria de la construcción.

Asimismo, en los últimos años se han comenzado a reutilizar en el área agronómica, así como en medicina y farmacia (por ej. en la elaboración de fármacos) (Villavicencio et al., 2009).



Para Misaelides (2011), el uso de las zeolitas naturales y sus formas modificadas, tienen la ventaja del bajo costo, la amplia disponibilidad, las buenas propiedades mecánicas y térmicas y la combinación de una alta capacidad de adsorción con la habilidad de ajustar el pH del suelo y de los sistemas acuosos. Además, las zeolitas naturales, no introducen polución adicional en el medio ambiente.

Según Agosto (2012) las potenciales desventajas de la aplicación de las zeolitas naturales pueden ser atribuidas a que en general son mezclas minerales donde la fase zeolítica suele ser un constituyente variable. Sin embargo, en los depósitos de mayor pureza se ha logrado determinar la presencia de la fase zeolítica en una proporción del orden del 80% o superior.

Hoy se reconoce que un gran número de ocurrencias o manifestaciones de zeolitas naturales (tobas zeolitizadas) se encuentran comúnmente en rocas sedimentarias, pero quedan condicionados por los ambientes geológicos o sistemas hidrológicos (lagos salinos alcalinos, suelos salinos alcalinos, sedimentos marinos profundos, sistemas hidrológicos abiertos, zonas de alteración hidrotermal, ambientes diagenéticos o metamórficos y flujos piroclásticos).

La Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) ha reconocido más de 50 tipos diferentes de zeolitas naturales. En Latinoamérica se han encontrado manifestaciones de este tipo en varios países: Antillas, Argentina, Bolivia, Brasil, Chile, etc. En algunos casos estas manifestaciones son ya reconocidas como yacimientos, con reservas estimadas y aprobadas para su explotación industrial (Giannetto Pace et al., 2000).

Se ha señalado, que las zeolitas más abundantes en rocas sedimentarias son: analcima, clinoptilolita, heulandita, laumonita y philipsita.

Las zeolitas naturales sedimentarias se han formado por reacciones de materiales sólidos depositados, usualmente vidrio volcánico, en lagos, lagunas, pantanos, etc. de elevada concentración salina. La génesis de las especies formadas depende de las condiciones físico químicas (temperatura, concentración de iones, presión parcial de CO<sub>2</sub>, etc.).

### 3. Estudios a nivel mundial de mezclas cementicias con zeolitas

Simultáneamente con el crecimiento en la aplicación de zeolitas naturales en el cemento o en mezclas cementicias, se han desarrollado en el ámbito internacional investigaciones conducidas a estudiar el efecto en las propiedades del hormigón y comparar esta puzolana natural con otros materiales puzolánicos; sin embargo en Argentina son escasas las publicaciones científicas que aborden estos temas.

La información comercial de las zeolitas naturales como material para construcción es que pueden utilizarse en la preparación de hormigón liviano. Su estructura de silicato poroso hace que sean mucho más livianos que la arena y dan más volumen por tonelada de producto con una dureza y resistencia similares. La zeolita no contiene limo que disminuye la resistencia de la mezcla y su estructura porosa retiene la humedad lo que facilita que la mezcla cure más rápidamente, hidratando el cemento, y creando nuevos silicatos de calcio hidratados (SCH) a partir de la reacción del Ca(OH)<sub>2</sub> sin hidratar con el silicato de la zeolita.

Con carácter científico, a nivel mundial debido al crecimiento en la aplicación de zeolitas naturales en el cemento o en mezclas cementicias, se han desarrollado numerosas investigaciones. La mayoría de ellas se han realizado en lugares donde el mineral se encuentra en abundancia en la naturaleza y permite ser explotado.

En Cuba se han realizado estudios sobre el efecto de la adición del mineral cal-zeolita en la resistencia a compresión y durabilidad del hormigón por Dópico Montes de Oca et al. (2009). Otra experiencia en el tema, aunque con resultados parciales, es la desarrollada en Ecuador donde se realizó el estudio del empleo de



zeolitas en mezclas de cemento donde el principal objeto de estudio es el comportamiento mecánico de dichas mezclas (Pindo & Célleri Montoya, 2008).

En Estados Unidos existen antecedentes de estudios realizados en Greensburg, Pensilvania, donde se analizó la zeolita de un yacimiento en Bear River - Preston, Idaho y su comportamiento dentro de mezclas de hormigón. La investigación abarcó análisis físicoquímico del mineral, resistencia a compresión del hormigón, permeabilidad, reacción álcalisílice, entre otros (Jana, 2007), pero sólo en hormigones convencionales.

Mundialmente hay varios estudios realizados al material zeolítico como material en mezclas de cemento Portland o como puzolana en el proceso de fabricación del cemento Portland.

Según un relevamiento realizado por Najimi et al. (2012), se han utilizado tobas zeolíticas como material puzolánico en algunas plantas cementeras de Rusia, Alemania, Eslovenia, Cuba, Serbia y España. Se ha investigado principalmente en países que cuentan con yacimientos de zeolitas naturales hormigones y morteros con diferentes contenidos de estas en propiedades de resistencia, reacción álcali-sílice y transporte de sustancias.

No obstante, no se ha encontrado, con esta frecuencia estudios relacionados con aspectos de durabilidad, en particular carbonatación, congelamiento y deshielo, y, prestaciones como ataque de sulfatos y ácidos, corrosión inducida por cloruro en hormigón armado y contracción por secado. En este capítulo se presentan los resultados de los ensayos de los hormigones a parámetros indicadores de durabilidad, sobre todo a aquellos que involucran algún medio de transporte de sustancias, tales como absorción, succión capilar y permeabilidad al aire.

En Irán (Shekarchi et al., 2012) se ha avanzado significativamente en el estudio de hormigones convencionales con la incorporación de zeolita natural como suplemento del material cementicio. Los porcentajes de reemplazo de la zeolita en las mezclas han sido desde un 0% a un 20%. Se ha evaluado resistencia a compresión y reactividad puzolánica del material. Los resultados de reactividad indican que la zeolita presenta valores comprendidos entre los alcanzados por el humo de sílice y la ceniza volante.

En Cuba, Rosell y Galloso (2001) han dirigido sus investigaciones al empleo de las zeolitas naturales procedentes del yacimiento de zeolita cubano de Tasajeras, Provincia de Villa Clara, como material de construcción, principalmente en la producción de cementos y otros aglomerantes, como aditivos o agregados ligeros, para la producción de hormigones de altas prestaciones con excelentes cualidades técnicas (impermeabilidad y durabilidad).

#### **4. Metodología**

El trabajo experimental de esta investigación se divide en dos partes, una donde se presenta la caracterización físico-química de la zeolita y otra donde se evalúa su potencialidad como puzolana en distintos porcentajes de reemplazo del cemento en mezclas de hormigones estructurales.

Se realizan ensayos de resistencia, tales como compresión axial a 7, 28, 90 y 180 días, tracción por compresión diametral, módulo elástico y ensayos de indicadores de durabilidad como determinación de la absorción, succión capilar, velocidad de succión capilar y permeabilidad al aire en las mezclas en estado endurecido.

Se analizaron hormigones con contenidos altos ( $450 \text{ kg/m}^3$ ) de cemento a los que se les fue reemplazando, en peso, porcentajes graduales del contenido de cemento por la adición zeolita, principal variable en estudio.

Se plantearon dos series de hormigones, una para cada tipo de cemento utilizado, Cemento Portland Normal (CPN) y Cemento Portland Compuesto (CPC). En total se elaboraron finalmente diez mezclas que resultaron de un trabajo previo de corrección de dosificaciones, utilización de varias adiciones minerales, estudios de



compatibilidad de aditivos y cementos, influencia de la relación a/c, entre otras. En la sección 8 se indica la composición final de las mezclas analizadas.

## 5. Caracterización del material puzolánico

El material zeolítico utilizado se obtuvo de un yacimiento de zeolita en la zona de la Cuenca de Pagancillo, departamento de Independencia, centro oeste de la provincia de La Rioja, Argentina.

Se trabajó con una clinoptilolita que pertenece al grupo de la Heulandita, según clasificación de la IZA de código de tres letras es HEU.

A continuación se exponen las principales características de la zeolita empleada.

### 5.1 Densidad

Se determinó la densidad del material zeolítico con picnómetro. La densidad es de 2,13 g/cm<sup>3</sup>.

### 5.2 Área superficial

La superficie específica calculada por método de ensayo de finura por tamizado seco y por determinación de la superficie específica por permeabilidad al aire (método de Blaine) es de 234 m<sup>2</sup>/kg.

### 5.3 Distribución granulométrica

La muestra es granulométricamente heterogénea teniendo 40.62% de partículas de tamaño mayor a 1000 µm, y 59.38% de partículas con tamaño menor o igual a 1000 µm. La distribución granulométrica de la fracción gruesa y fina pueden observarse en la Figura 1.

La granulometría se determinó por tamizado de la fracción gruesa ( $\phi > 1000 \mu\text{m}$ ), y la fracción fina que pasa el tamiz n° 18 ( $\phi \leq 1000 \mu\text{m}$ ) mediante un analizador de distribución del tamaño de partículas por difracción láser (Partica IA- 950V2, HORIBA).

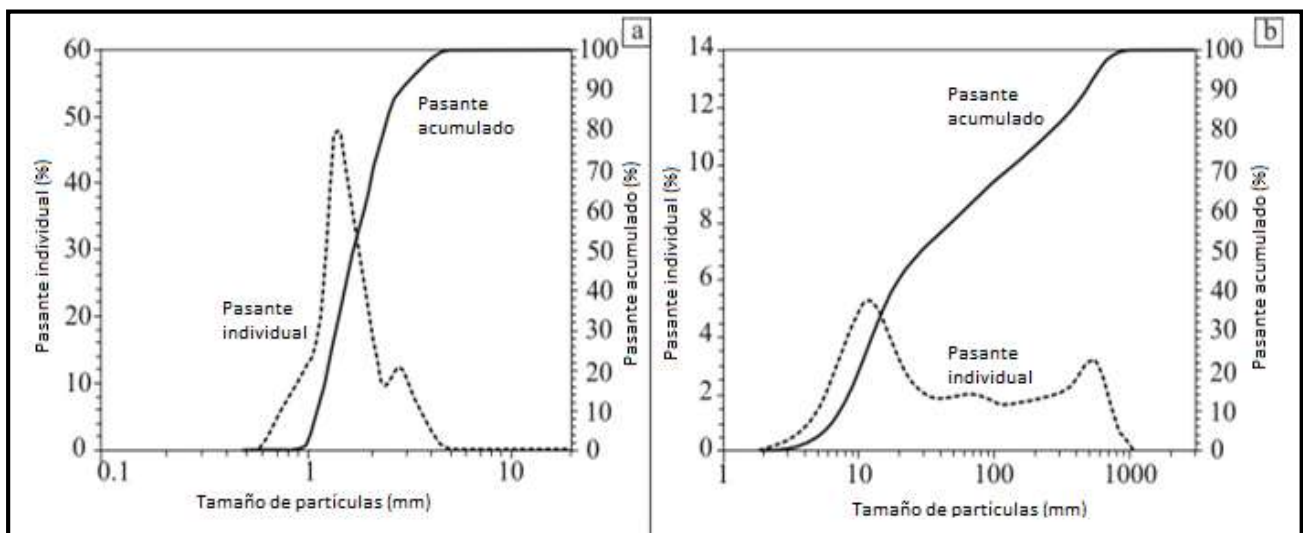


Figura 1 – Granulometría de la zeolita natural (ZN) de la fracción  $> 1000 \mu\text{m}$  (a) y  $< 1000 \mu\text{m}$  (b)



#### 5.4 Espectroscopia por fluorescencia de rayos X

A partir de la espectroscopia por fluorescencia de rayos X con un equipo Rigaku FX2000, se obtuvieron datos de los elementos principales componentes del material zeolítico. En la Tabla 1 se presenta la composición del material zeolítico según esta técnica.

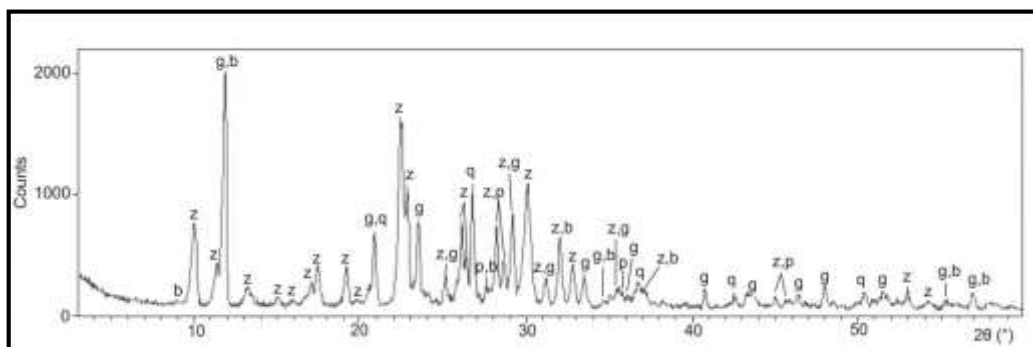
**Tabla 1** – Composición química (%) del material puzolánico determinado por FRX (LOI: Pérdida de ignición)

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	S	Total
59.81	0.19	14.32	1.04	0.01	0.83	5.50	5.76	1.36	0.02	7.47	3.36	99,67

#### 5.5 Caracterización mediante Difractometría de Rayos X (DRX)

El estudio de difracción de rayos X se realizó con un difractómetro Rigaku D-Max III - C, que trabaja en 35 kV y 15 mA, utilizando Cu K $\alpha$ 1,2 radiación ( $\lambda = 1,541840 \text{ \AA}$ ) filtrada con un monocromador de grafito en el haz difractado, entre 3 y 60  $^{\circ}2\theta$ , en 0.03  $^{\circ}2\theta$  incrementos con un segundo de tiempo de recuento por incremento. La cuantificación de las fracciones de masa de las fases minerales identificados por DRX se realizaron con el software de X'Pert High-Score (PANalytical) utilizando el factor de escala y la Relación de Intensidad de Referencia (RIR) a partir de la base de datos ICDD (Centro Internacional de Datos de Difracción). Se utilizaron los archivos ICDD 01-083-1260 (clinoptilolita-Na), 01-074-1433 (yeso), 01-071-1150 (albita), 01-073-1661 (biotita) y 01-075-0443 (cuarzo). El análisis del programa es semi-cuantitativo y utiliza el método RIR propuesto por Chung (1974).

El material corresponde a una mezcla de minerales, la zeolita es la fase predominante. De acuerdo con la identificación de minerales por DRX que se presentan en la Figura 2, y la determinación de porcentaje semi-cuantitativa de fases minerales por el método RIR propuesto por Chung (1974), la muestra se compone principalmente de zeolita de la serie de clinoptilolita-heulandita (51%), yeso (13%), albita (17%), biotita (10%) y cuarzo (9%).



**Figura 2** – Patrón de difracción del material puzolánico. z: zeolita, g: yeso, p: plagioclasa, b: biotita, q: cuarzo.

#### 5.6 Análisis por espectroscopia IR

Se analizó la muestra de material zeolítico mediante la técnica de pastillas de KBR al 1% con un Espectrómetro infrarrojo FTIR (Jasco-5300) cuyo registro comprende de 400 a 4600  $\text{cm}^{-1}$  con 16 barridos y una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

En la Figura 3 se presenta el espectro del material zeolítico analizado por FTIR.

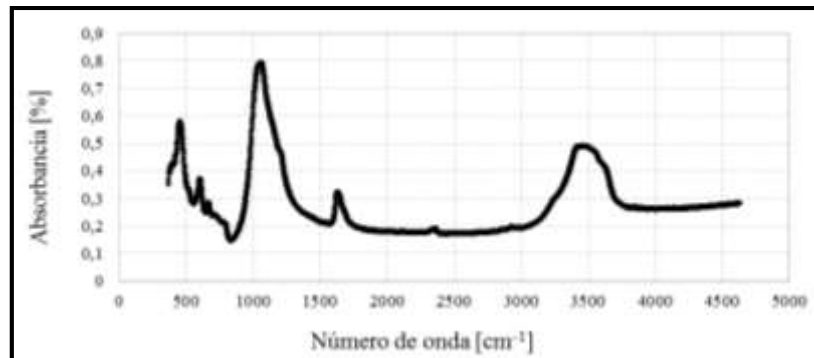


Figura 3 – Espectro FTIR del material zeolítico en absorbancia

En la Figura 6.4 se observa a los  $3618\text{ cm}^{-1}$  el grupo aluminol (Al-OH) y a  $3448\text{ cm}^{-1}$  una banda ancha de vibración de tensión de OH de las moléculas de agua que dificultan la asignación en esa zona. A los  $1628\text{ cm}^{-1}$  se encuentran las flexiones y vibraciones de la molécula del agua. A los  $1021\text{ cm}^{-1}$  se encuentra una banda intensa debida a la vibración de los enlaces Si-O. La señal de  $520$  y  $480\text{ cm}^{-1}$  corresponde a alguna arcilla o esmectita sódica (montmorillonita o bedellita o nantronita).

#### 5.7 Microanálisis Semicuantitativo por Sonda de electrones (SEM – EDS)

De la obtención de imágenes SEM la zeolita se presenta como pequeños cristales laminares agrupados en forma de rosetas agregadas. Esto puede observarse en la Figura 4. De acuerdo a su composición semicuantitativa, la zeolita, corresponde a una clinoptilolita (Si: Al  $\geq 4,0$ ) rica en sodio, Clinoptilolita-Na. En la Tabla 2 se presenta la composición semicuantitativa.

Los mapas de composición (Si, Al, Na, K, Mg, S, Ca, Fe, Ti), las imágenes SEM y los análisis semi-cuantitativos se obtuvieron en muestras de polvo recubiertas con oro, con un Carl Zeiss FE (emisión de campo)-SEM Zigma microscopio de alta resolución equipada con un EDS. Se utilizaron alrededor de 30 mg de muestra.

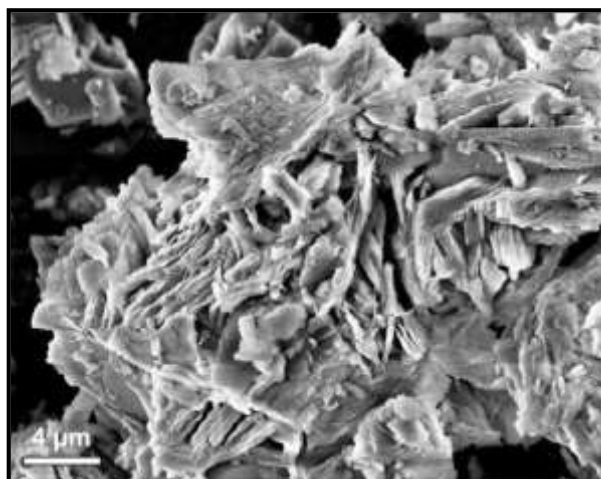


Figura 4 – Imagen mediante SEM de los cristales laminares de clinoptilolita-Na.



**Tabla 2** – Composición semi-cuantitativa (EDS) de la clinoptilolite-Na. Recalculada al 100% considerando 13.5% de H<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>O promedio de cinco análisis de Sheppard & Gude 1969).

Composición química	(%)
SiO <sub>2</sub>	6.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.4
MgO	0.8
CaO	0.6
Na <sub>2</sub> O	5.9
K <sub>2</sub> O	1.9
H <sub>2</sub> O	13.5
Total	100.0

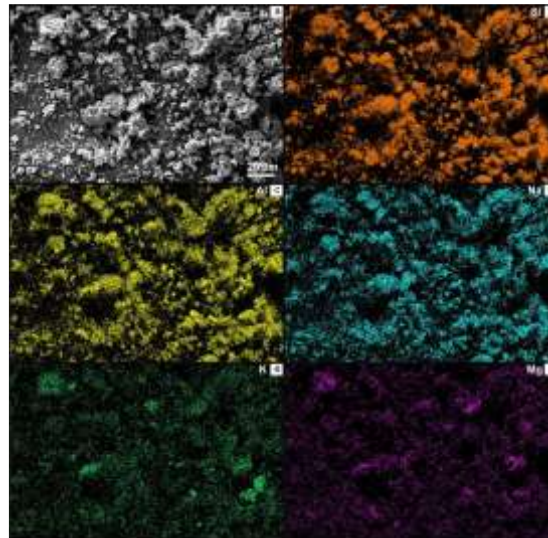
La zeolita es principalmente representada por la suma de mapas de Si, Al y Na con menor proporción de K, Mg y Ca. La Biotita es representada por la suma de los mapas de Si, Al, Fe, Mg y en menor medida Ti. La Plagioclasa es representada por la suma de mapas de Si, Al, Na y un poco de Ca, pero, como coincide con los principales elementos de zeolita, podría no ser reconocida en los mapas aunque fue identificada por EDS y DRX.

Aunque el cuarzo fue determinado por DRX podría no ser reconocido en los mapas composicionales porque el Si también es parte de las estructuras de los cristales de clinoptilolita, plagioclasa y biotita.

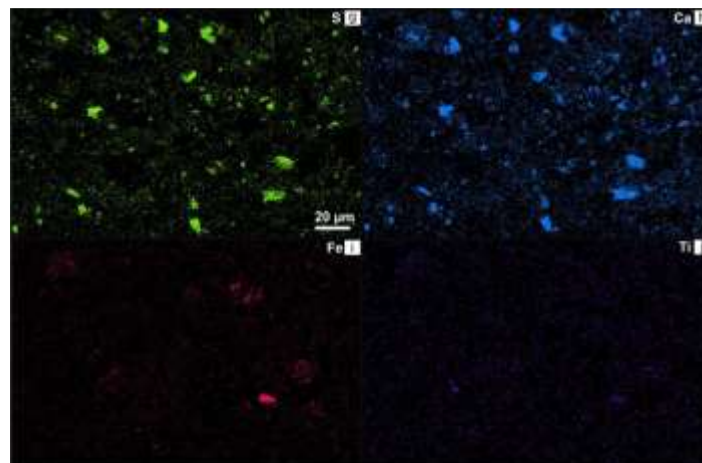
Con el fin de detectar las fases minerales adicionales, no identificadas por difracción de rayos X, y para evaluar la procedencia de azufre distinto de la fase de yeso, se obtuvieron mapas de composición por FE-SEM-EDS de la fracción fina ( $\leq 1.000 \mu\text{m}$ ) del material puzolánico. Esto se presenta en la Figura 5a.

En la Figura 5 y Figura 6 se presentan los mapas composicionales de los materiales presentes en la muestra del material puzolánicos de la fracción fina.

El yeso es representado por la suma de los mapas de S y Ca. Es importante mostrar que el azufre está totalmente ligado a la fase de yeso. Además, algunos óxidos de hierro / hidróxidos menores (no detectadas por DRX) pueden ser observados (por ejemplo, puntos brillantes en mapas de Fe). Esto puede observarse en la Figura 6i.



**Figura 5** – FE-SEM-EDS. a) Imagen de electrones secundarios del material puzolánico (18 kV). b-f) mapas de composición de Si (b), de Al (c), Na (d), K (e) y Mg (f), de un mismo sector



**Figura 6** – FE-SEM-EDS. g-j) Mapas composicionales de S (g), Ca (h), Fe (i) and Ti (j), del sector estudiado en la Figura 6.6a

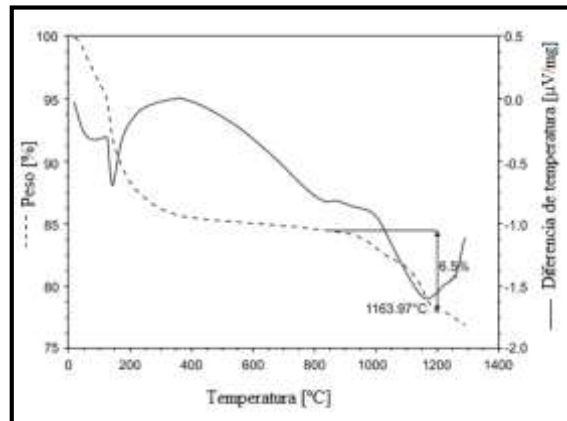
### 5.8 Análisis térmicos

Para cuantificar el contenido de yeso (y para compararlo con el porcentaje determinado por el método RIR) se llevó a cabo un análisis Termogravimétrico de Calorimetría de barrido diferencial (DSC-TG). Se realizó simultáneamente los análisis DSC y TG con un equipo Q600 a una velocidad de calentamiento de 1°C/min bajo una atmósfera de nitrógeno (100 ml/min) desde temperatura ambiente hasta 1300 °C.

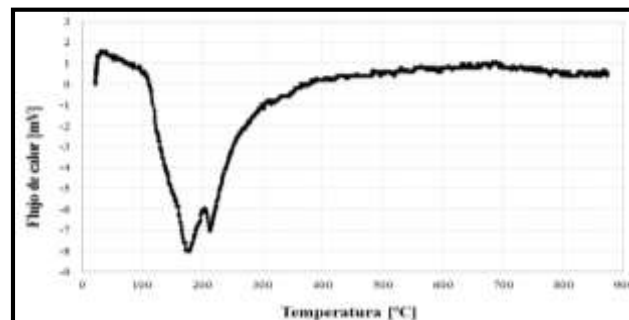
En la Figura 7 se observa el diagrama DSC-TG del material puzolánico. En 1163.97 °C un amplio pico endotérmico se pudo detectar que representa la pérdida de masa 6.5% de SO<sub>3</sub>. Se corresponde con 13.98% de yeso (de acuerdo con la fórmula CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O ideal), este valor es similar a la determinada por difracción de rayos X (13%). Después de la extracción de SO<sub>3</sub> y CaO porcentajes para calcular el contenido de yeso a partir del análisis de XRF, 0.95% de CaO y 1.88% de SO<sub>3</sub> (0.75% de S) siguen siendo, la primera posibilidad atribuirlo a la plagioclasa y clinoptilolita-Na, y una segunda como una fase de sulfuro (por ejemplo sulfuro de hierro).



Se analizó la muestra mediante Análisis Térmico Diferencial (DTA). El ensayo comenzó a los 20 °C y finalizó a los 870 °C. El peso inicial de la muestra fue 60 mg. La rampa de calentamiento del equipo fue de 10 °C/minuto y como referencia se utilizó Alúmina Alfa. En la Figura 8 se presenta la curva de DTA de la muestra zeolítica.



**Figura 7** – Diagrama DSC-TG del material puzolánico. La línea de trazos representa la pérdida de masa (%) determinada por TG y la línea continua representa la diferencia de temperatura ( $\mu\text{V} / \text{mg}$ ) determinada por DSC.



**Figura 8** – Curva DTA de la muestra zeolítica.

En la Figura 8 se observan dos picos próximos a una temperatura de 200 °C; el primer pico es por pérdida de humedad superficial de la muestra y el segundo por pérdida de agua por evaporación interlaminar de la muestra puzolánica, atribuible a la fase sódica.

## 6. Diseño de hormigones con incorporación de zeolita

Se analizaron hormigones con contenidos altos ( $450 \text{ kg/m}^3$ ) de cemento a los que se les fue reemplazando, en peso, porcentajes graduales del contenido de cemento por la adición zeolita, principal variable en estudio. Se plantearon dos series de hormigones, una para cada tipo de cemento utilizado, Cemento Portland Normal (CPN) y Cemento Portland Compuesto (CPC).

Se diseñaron dos hormigones de referencia, uno con CPN y otro con CPC. En estos hormigones se reemplazó cemento por zeolita en porcentajes del 5, 10, 15 y 20%. En total se elaboraron diez mezclas; en la Tabla 7 se presenta las dosificaciones realizadas.

## 7. Materiales



Se describen los materiales empleados para la elaboración de los hormigones y sus principales características.

### 7.1 Cemento

Se utilizó cemento Pórtland normal (CPN 40) proveniente de la provincia de Catamarca, Argentina; y cemento Pórtland compuesto (CPC 40) procedente de la provincia de Córdoba, Argentina, que cumplen con norma IRAM 50000 (2014). Se emplearon estos dos cementos para analizar, entre otros parámetros, el comportamiento de la zeolita con un cemento normal y uno compuesto que por norma permite en su composición dos o más adiciones como puzolana, escoria y filler calcáreo hasta un 35%.

En la Tabla 3 se presenta la designación, la densidad (Norma IRAM 1624, 2005) y la superficie específica de los cementos empleados medida por el método de ensayo de finura por determinación de la superficie específica por permeametría (Método de Blaine), norma IRAM 1623 (2004).

**Tabla 3** – Características de los cementos utilizados

Designación	CPN	CPC
Denominación IRAM 50.000	CPN40	CPC40
Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]	3.15	3.10
Superficie específica [cm <sup>2</sup> /g]	3869	4008
Retenido Tamiz #200 [%]	0.0	0.6
Pérdida por calcinación [%]	3.74	4.00
Residuo insoluble [%]	2.00	2.50
SO <sub>3</sub> [%]	1.65	2.64
MgO [%]	2.43	5.50

### 7.2 Agregado grueso

Se utilizó un agregado grueso triturado de origen local (Córdoba, Argentina). En Tabla 4 se presenta los resultados de caracterización del agregado.

**Tabla 4** – Características del agregado grueso

Tamaño máximo [mm] IRAM 1505:2003	Densidad relativa aparente del agregado saturado y superficie seca IRAM 1533:2002	Absorción [%] IRAM 533:2002
19	2.73	1.15

En la Figura 9 se presenta la distribución granulométrica del agregado grueso y las curvas límites según norma IRAM 1627 (1997).

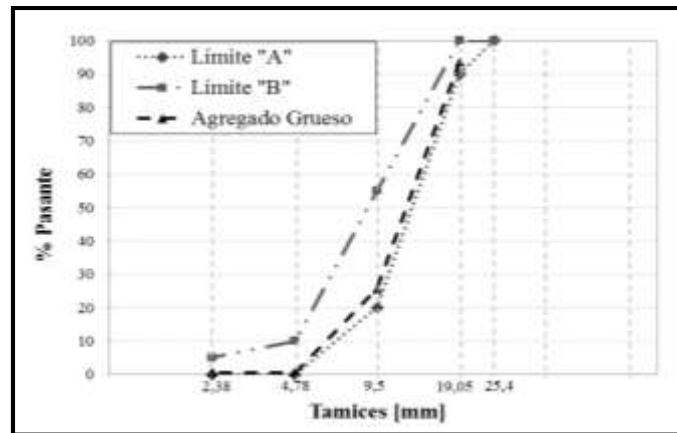


Figura 9 – Curva granulométrica del agregado grueso

El agregado tiene una granulometría continua y dentro de curvas límites, según normativa IRAM 1627 (1997). El agregado cumple con las exigencias generales que establece el Reglamento CIRSOC 201 (2005) en cuanto a los agregados de densidad normal, considerando sus características, las sustancias perjudiciales y los requisitos de granulometría.

Además el Reglamento CIRSOC 201 (2005) hace referencia que los agregados pétreos, de densidad relativa comprendida entre  $2.000 \text{ kg/m}^3$  y  $3.000 \text{ kg/m}^3$ , procedentes de la desintegración natural o de la trituración de rocas no deben contener sustancias que afecten la resistencia y la durabilidad del hormigón o que ataquen al acero. Los resultados de ensayos químicos indican que los agregados utilizados en la investigación no poseen sustancias nocivas ni perjudiciales que puedan afectar al hormigón.

### 7.3 Agregado fino

Se utilizó como agregado fino una arena del paleocauce del Río Suquia, Córdoba, Argentina. En la Tabla 5 se presentan los resultados de caracterización del agregado fino.

Tabla 5 – Características del agregado fino

Módulo de finura IRAM 505:2003	Densidad relativa aparente del agregado saturado y superficie seca IRAM 1533:2002	Absorción [%] IRAM 533:2002
3.15	2.66	0.86

En la Figura 10 se presenta la distribución granulométrica del agregado fino y las curvas límites según norma IRAM 1627 (1997).

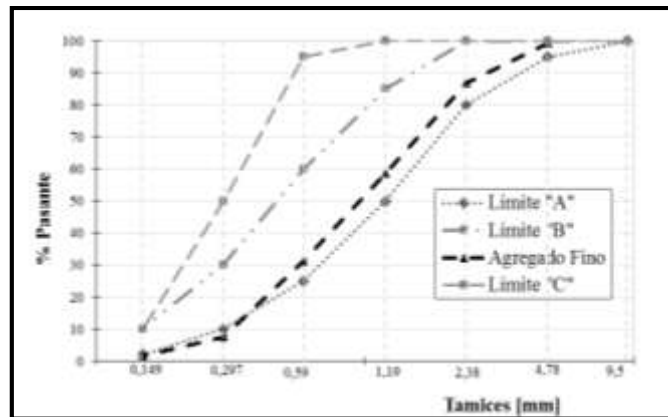


Figura 10 – Curva granulométrica del agregado fino

El agregado fino es un agregado típico de la zona de Córdoba, con falta de material fino en el tamiz N°100. Al igual que el agregado grueso, el agregado fino cumple con las exigencias generales que establece el Reglamento CIRSOC 201 (2005) en cuanto a los agregados de densidad normal.

#### 7.4 Aditivo

Se utilizó un aditivo plastificante para hormigón de base química de lignosulfonatos. La dosis utilizada fue de 0.35% de peso de material aglomerante (cemento más zeolita), es decir que para todos los hormigones se utilizó igual cantidad de aditivo. El aditivo cumple con norma IRAM 1663 (2002) y con los requisitos ASTM C494 (1999) para aditivos tipo A, reductores de agua. En la Tabla 6 se presentan las principales características del aditivo empleado.

Tabla 6 – Características del aditivo plastificante

Característica	Valor
Densidad a 20 °C [Kg/l]	1.20
pH	6.5 – 8.5
Apariencia	Líquido
Color	Marrón oscuro
Dosis recomendada	0.2% - 0.5% del peso del cemento
Dosis óptima	0.35% del peso del cemento

Fuente: Hoja técnica del producto. Plastiment BV. N° de identificación: 01 13 03 01 100 0 000050

#### 7.5 Zeolita

La zeolita utilizada es un aluminosilicato poroso correspondiente a puzolana clase F según la composición química comparada con lo expresado en norma ASTM C618 (2015).

Las principales características de la zeolita fueron descritas en la sección 5 del presente capítulo.

#### 7.6 Agua

El agua empleada fue de red que cumple con los requisitos establecidos en el Reglamento CIRSOC 201 (2005) y en norma IRAM 1601 (2012).



## 8. Dosificaciones

En el diseño de las mezclas se emplearon los criterios y conceptos del Reglamento CIRSOC 201 (2005) en lo que se refiere a niveles de resistencia a compresión, y los conceptos de empaquetamiento granular.

Con estas consideraciones se trabajó con dos tipos de cemento, cemento Portland normal y cemento Portland compuesto, se reemplazó porcentajes de 5, 10, 15 y 20 % en peso del cemento por zeolita, se inició con un hormigón sin reemplazo de 450 Kg por metro cúbico de cemento. La relación a/ma (agua – material aglomerante) se mantuvo constante en 0.41.

Se presentan las dosificaciones realizadas en la Tabla 7. Se designó cada mezcla con dos letras y un número. La primera letra en todos los hormigones es la “Z” que corresponde a zeolita, la segunda letra hace referencia al cemento empleado, “N” para cemento normal y “C” para cemento compuesto. El número indica el porcentaje de reemplazo en peso de cemento por zeolita en la mezcla. Los números son el “0” para la mezcla patrón, el 5, 10, 15 y 20. Así un hormigón designado como ZC15 significa que es un hormigón realizado con cemento compuesto y al que se le ha reemplazado la cantidad de cemento, en peso, en un 15% por zeolita.

La trabajabilidad se consiguió con el empleo de un aditivo plastificante. Después de varias pruebas se adoptó utilizar la misma dosis de aditivo para todas las mezclas. La dosis empleada fue 0.35% del peso del material aglomerante, esto es cemento más zeolita.

Tabla 7 – Dosificación en kg. para un m<sup>3</sup> de hormigón.

Material/hormigones	ZN0	ZN5	ZN10	ZN15	ZN20	ZC0	ZC5	ZC10	ZC15	ZC20
Cemento CPN40	450.0	427.5	405.0	382.5	360.0	-	-	-	-	-
Cemento CPC40	-	-	-	-	-	450.0	427.5	405.0	382.5	360.0
Agua	185.0	185.0	185.0	185.0	185.0	185.0	185.0	185.0	185.0	185.0
Adición (Zeolita)	-	22.5	45.0	67.5	90.0	-	22.5	45.0	67.5	90.0
Agregado grueso	972.5	967.6	962.6	957.7	952.7	972.5	967.6	962.6	957.7	952.7
Agregado Fino	840.3	836.0	831.8	827.5	823.2	840.3	836.0	831.8	827.5	823.2
Aditivo Plastificante	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
Relación a/c	0.41	0.43	0.46	0.48	0.51	0.41	0.43	0.46	0.48	0.51
Relación a/ma	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41

## 9. Ensayos y análisis de resultados

### 9.1 Estado fresco

Se determinó la consistencia mediante la medición de asentamiento del cono de Abrams siguiendo norma IRAM 1536 (1978). En Figura 11 se muestra los resultados alcanzados.

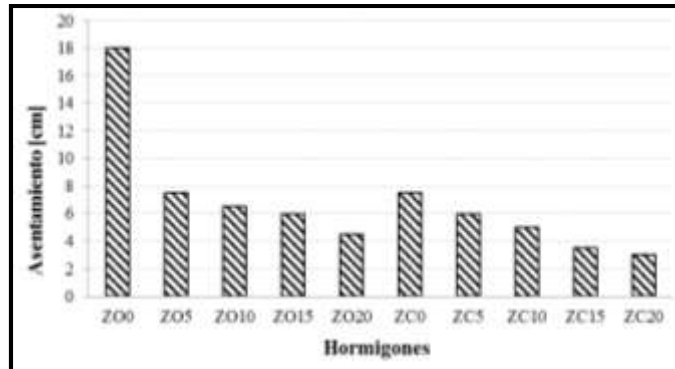


Figura 11 – Asentamiento medido mediante Cono de Abrams

En estado fresco el uso de la adición, desde el punto de vista reológico, mejoró la cohesión; la menor densidad de la zeolita hace que el volumen de la pasta de cemento más ésta sea mayor que el volumen de la pasta de cemento del hormigón de referencia; esta situación aumenta el contacto entre partículas sólidas otorgando mayor cohesión a la mezcla. Por otra parte, como puede observarse en la Figura 11, las mezclas perdían consistencia a mayor incorporación de zeolita, en parte el fenómeno se atribuye a que este mineral es un gran intercambiador catiónico y a su estructura porosa que retiene agua.

La diferencia de comportamiento entre las mezclas con CPN y CPC, se atribuye a la composición del cemento. La única mezcla sin ningún tipo de adición incorporada, ya sea en el hormigón como en el cemento es la ZO0, y fue la que manifestó un mayor asentamiento, evidenciando la influencia en la trabajabilidad de la incorporación de adiciones en las mezclas.

### 9.2 Estado endurecido

Se definió la resistencia a compresión a 7, 28, 90 y 180 días según norma IRAM 1546 (2013); la resistencia a tracción por compresión diametral (IRAM 1658) y el módulo elástico a 28 días (ASTM C469, 2014) como ensayos de resistencia.

Como ensayos indicadores de durabilidad se realizaron pruebas de absorción (ASTM C642, 2013), succión capilar (IRAM 1871, 2004) y permeabilidad al aire (Norma Suiza SIA 262/1-E, 2003).

En la Figura 12 se muestra la resistencia a compresión alcanzada por las mezclas a distintas edades.

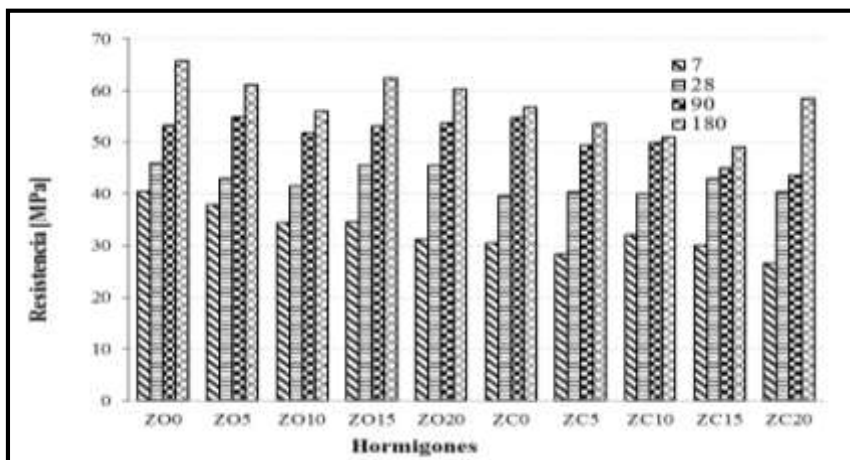


Figura 12 – Resistencia a compresión a distintas edades



La resistencia a compresión de los hormigones que contienen zeolita fue menor que las resistencias alcanzadas por las mezclas de referencia en casi todas las edades, sobre todo, a edades tempranas (7 y 28 días). Sin embargo, los porcentajes de reducción fueron menores o incluso nulos a edades mayores de los hormigones (90 y 180 días), esto puede ser atribuido a la actividad puzolánica de la zeolita. El desarrollo de resistencia en la mezcla patrón ZN0 depende principalmente de la velocidad de hidratación del clinker, mientras que en las otras mezclas, depende de la combinación de la hidratación del clinker y la actividad puzolánica de la zeolita (Perraki et al., 2010).

Como puede verse en la Figura 12 los hormigones realizados con CPN40 presentan un mejor desempeño ante la compresión, en todas las edades, que los elaborados con CPC40. Sin duda, la composición del cemento empleado es una variable de importancia al considerar el desempeño de resistencia de los hormigones.

Las menores resistencias alcanzadas con el CPC40 se atribuyen al menor contenido de silicatos de calcio sin hidratar capaces de reaccionar con la adición formando nuevos silicatos de calcio hidratados. Los silicatos que componen cerca del 75% del cemento Pórtland común, tienen un papel dominante en la determinación de las características de endurecimiento (tasa de desenvolvimiento de resistencia).

En la Tabla 8 se presentan los resultados alcanzados para los ensayos de tracción por compresión diametral y módulo elástico

**Tabla 8** – Resistencia a tracción por compresión diametral y módulo elástico

Hormigones	ZN0	ZN5	ZN10	ZN15	ZN20	ZC0	ZC5	ZC10	ZC15	ZC20
Tracción [MPa]	4.5	3.8	3.8	4.2	4.5	3.9	3.9	3.2	3.8	3.8
Módulo elástico [GPa]	38.2	37.2	35.8	39.2	37.2	38.7	37.9	38.1	35.6	34.1

Ante la sollicitación de tracción por compresión diametral las mezclas mostraron un comportamiento variable, pero con un punto en común entre ambas series de cementos distintos. En ambos casos las mezclas con 10% de zeolita fueron la que presentaron menor resistencia a la tracción. A partir de mayor contenido de la adición que 10% la resistencia se fue incrementando.

Los resultados del módulo elástico presentan una dispersión del 1.26 y 1.94 correspondiendo a una media de 37.5 y 36.9 GPa para el módulo de la serie CPN y CPC respectivamente.

No obstante en la serie CPC puede decirse que salvo excepción del ZC10 las mezclas a mayor incorporación de zeolita menor el módulo elástico.

Considerando que cuanto mayor es el módulo elástico, más rígido es el material, o sea menor es la deformación elástica que se origina cuando se aplica una determinada tensión (Callister, 1995), para la serie CPC al incrementarse la cantidad de zeolita, el material se torna más deformable, es decir, menor es el esfuerzo necesario de aplicar para obtener igual deformación.

En la Tabla 9 se presentan los resultados de indicadores de durabilidad tales como, capacidad de absorción de agua, succión capilar y velocidad de succión y permeabilidad al aire.



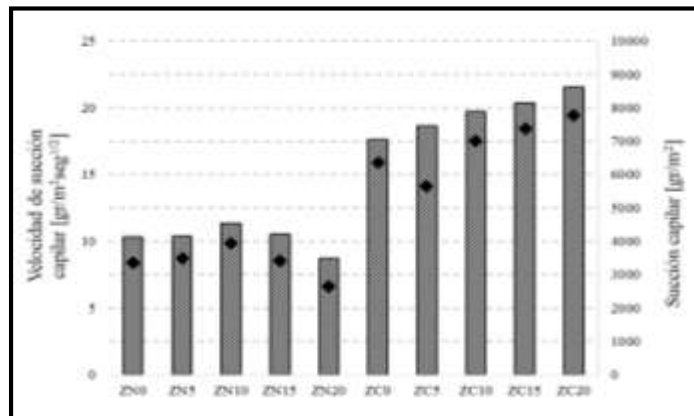
**Tabla 9** – Resultados de absorción, succión capilar y permeabilidad al aire

Hormigones	ZN0	ZN5	ZN10	ZN15	ZN20	ZC0	ZC5	ZC10	ZC15	ZC20
Absorción [%]	3.9	3.4	4.3	3.8	3.9	6.5	6.8	7.3	7.6	8.3
Succión Capilar [gr/m <sup>2</sup> ]	4133.8	4145.1	4549.7	4224.3	3491.5	7039.6	7444.2	7888.4	8143.1	8626.9
Velocidad de succión [gr/m <sup>2</sup> .s <sup>1/2</sup> ]	8.4	8.7	9.9	8.5	6.7	15.9	14.1	17.5	18.4	19.5
Permeabilidad al aire [kT]	0.33	1.37	2.58	0.33	0.16	3.40	3.55	3.75	3.48	5.88

La permeabilidad al aire se determinó con el equipo Permea-TORR (Norma Suiza SIA 262/1-E, 2003). Las clases de permeabilidad al aire según esta norma son: PK1: muy baja ( $kT < 0,01$ ), PK2: baja ( $0,01 < kT < 0,1$ ), PK3: moderada ( $0,1 < kT < 1,0$ ), PK4: alta ( $1,0 < kT < 10,0$ ), PK5: muy alta ( $kT > 10,0$ ).

Analizando los resultados presentados en la Tabla 9, en la serie CPN hay una mejora de esta propiedad a partir de un remplazo del cemento del 15% por la zeolita; en la serie CPC no hay una disminución de la permeabilidad a mayor contenido de la adición y la permeabilidad en todos los hormigones se mantiene dentro de la misma clase PK4, clasificada como “alta”.

En la Figura 13 se presentan las curvas de succión capilar correspondientes a determinaciones luego de 48 horas de contacto con el agua para las muestras a los 90 días de edad.



**Figura 13** – Succión capilar y velocidad de succión capilar

Los hormigones de la serie CPN presentaron mejor comportamiento que las de la serie CPC ante el transporte de agua a través del mecanismo de succión capilar. Este comportamiento puede correlacionarse con los resultados alcanzados en la determinación de las muestras a absorción, presentados en la Tabla 9.

El fenómeno encuentra explicación en la composición de los hormigones CPN pues la estructura porosa de la pasta sólo depende de la interacción del cemento normal con la zeolita y no como en el caso de la serie CPC, en el que ya existen otras adiciones presentes.

Con cemento normal, los hormigones con remplazos mayores del 10% mejoran las propiedades analizadas; las mezclas con cemento compuesto muestran un incremento en la capacidad de absorción de agua a mayor contenido de reemplazo del cemento por la adición, con una mayor capacidad de succión capilar y una mayor velocidad de succión.



## 10. Conclusiones

La caracterización físico química realizada a la zeolita natural permite clasificar a este material como zeolita Clinoptilonita-Na; si bien no se ajusta exactamente al límite máximo de  $SO_3$  según el tipo de puzolana descrito por norma ASTM C618 (2015), puede ser utilizada como material con características puzolánicas en mezclas de cemento portland. Esto se confirmó con los resultados alcanzados en la segunda etapa, con los ensayos mecánicos de resistencia y de durabilidad de los hormigones realizados.

En experiencias previas en hormigones con incorporación de esta zeolita, se determinó que en estado fresco influían significativamente reduciendo la trabajabilidad de las mezclas por lo que se optó por trabajar con un aditivo plastificante reductor de agua que permitiera mantener la trabajabilidad necesaria sin aumentar el contenido de agua y en consecuencia tener que aumentar la relación a/c propuesta.

La estructura rugosa y porosa de la zeolita, así como su gran área superficial, crean una estructura de la pasta de las mezclas con zeolita que contienen formas y vacíos más complejos que la mezcla patrón causados por el crecimiento de la estructura cristalina en todas las direcciones (Yilmaz et al., 2007); fenómeno que se manifiesta en una pérdida de consistencia de las mezclas a mayor incorporación de zeolita en ellas como pudo observarse en el ensayo de cono de Abrams.

Con respecto a los resultados de ensayos mecánicos, el empleo de la zeolita utilizada realiza una contribución al desarrollo de resistencia de los hormigones a lo largo del tiempo, manifestando su actividad a edades superiores a los 28 días.

Es de destacar la diferencia de comportamiento lograda por los hormigones en función del cemento utilizado, principalmente cuando se analizan los indicadores de durabilidad. En este caso se encuentran mezclas más "porosas" con cemento portland compuesto. Se evidencia la importancia de la composición del cemento y su manera de interactuar y reaccionar con la zeolita adicionada.

Generalmente, las propiedades de durabilidad fueron logradas satisfactoriamente. Como era de esperar, la mayor efectividad de la aplicación de la zeolita se observó en las mezclas con cemento portland normal.

Finalmente, cabe aclarar que las zeolitas naturales según su origen, tienen diferentes propiedades químicas, por lo que es necesario antes de utilizarlas como adición en mezclas cementicias, realizar una cuidadosa caracterización de las mismas. La zeolita aquí estudiada, la Clinoptilonita-Na, desempeñó las tres funciones por las cuales se utilizan adiciones en mezclas de cemento portland. Una función económica, ya que se redujo la cantidad de cemento presente en las mezclas; una función ecológica, pues se utilizó un material disponible y sin aplicación en el mercado que de otra manera se hubiese acumulado, convirtiéndose en un residuo proveniente de la industria minera y una función tecnológica, pues mejoró propiedades en los hormigones. Por lo tanto la zeolita propuesta puede ser aplicada como puzolana en hormigones estructurales mejorando sus propiedades (Raggiotti, 2015).

Tal como Uzal & Turanli, (2012) han encontrado en estudios recientes de que la zeolita clinoptilonita posee una reactividad comparable con la de la sílica fume, más alta que la ceniza volante y una puzolana natural no zeolítica, en este trabajo se determinó que la zeolita clinoptilonita-Na estudiada presenta una buena actividad puzolánica, evidenciada en los resultados alcanzados.

## Referencias Bibliográficas

Agosto, M.F. (2012). Estudio de zeolitas procedentes de depósitos Argentinos. Aspectos tecnológicos que posibiliten su aplicación en agroindustria y contralor ambiental. Tesis Doctoral. Universidad nacional de La Plata. Facultad de ciencias exactas. Departamento de química. 185 pp.



- Ahmadi, B. & Shekarchi, M. (2010). Use of natural zeolite as a supplementary cementitious materials. *Cement & Concrete Composites*, 32: 34 – 141.
- Callister, W. D. Jr. (1995). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de Materiales*; Department of Materials Science and Engineering; The University of Utah; Editorial Reverté, S.A.; Capítulo 6; 119.
- Chung, F.H. (1974). Quantitative interpretation of x-ray diffraction patterns of mixtures I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. *J. Appl Crystallogr*, 7(6):519–25.
- Colella, C. & Gualtieri, A.F. (2006). Cronstedt's zeolite - Zeolite '06 - 7th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites.
- Dal Molin, D.C.C. (2005). En *Concreto, ensino, pesquisa e realizações*, Cap 12. pp 345. Vol 1, ISBN: 85-98576-04-2. IBRACON.
- Dópico Montes de Oca, J.J., Martirena Hernandez, J.F., López Rodríguez, A. & González López. R. (2009). Effect of lime- zeolite binder on compression strength and durability properties of concrete. *Revista Ingeniería de Construcción* Vol. 24 No 2.
- Fernandez, L.I. & Trezza, M.A. (2007). Estudio de la Aptitud del Loess Pampeano como Adición Activa al Cemento Portland. *Revista de la Construcción*, 6(1) 4-12. Recuperado de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=127619409001>.
- Giannetto Pace G., Montes Rendón A. & Rodriguez Fuentes, G. (2000). *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales, Innovación Tecnológica*. Pp 187-205. Caracas. Editorial.
- Jana, D. (2007). A new look to an old pozzolan, clinoptilolite – a promising pozzolan in concrete. In: *Proceedings of the 29th ICMA conference on cement microscopy*. Quebec City: Curran Associates Inc.; pp. 168–206.
- Malhotra, V.M. & Mehta, P.K. (1996). *Pozzolanic and cementitious materials*. *Advances in Concrete Technology*, Vol 1, Gorgon and Breach Publishers.
- Misaelides, P. (2011). Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review, *Microporous and Mesoporous Materials* 144, 15.
- Najimi, M., Sobhani, J., Ahmadi, B. & Shekarchi, M. (2012). An experimental study on durability properties of concrete containing zeolite as a highly reactive pozzolan. *Construction and Building Materials*, 35: 1023–1033.
- Perraki, T., Kontori, E., Tsivilis, S. & Kakali, G. (2010). The effect of zeolite on the properties and hydration of blended cements. *Cement and Concrete Composites*, 32. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2009.10.004.
- Pindo, J.C. & Céleri Montoya, A.G. (2008). La adición de Zeolita 2 al 25% en la mezcla de Cemento Pórtland Tipo I con curado en agua y su influencia en la Resistencia a la Compresión Uniaxial.
- Poon, C.S., Lam, L., Kou, S.C. & Lin, Z.S. (1999). A study on the hydration rate of natural zeolite blended cement paste. *Construction and Building Materials*, 13: 427 – 432.
- Raggiotti, B.B. (2015). *Hormigones con adiciones activas: diseño, optimización y caracterización con criterio de sustentabilidad*. Tesis de doctorado. Universidad Tecnológica Nacional. Córdoba, Argentina.
- Rahhal, V. & Eperjeci, L. (2012). *Ese material llamado hormigón*. Cap 3: Adiciones minerles. Pp 79. ISBN: 978-987-21660-5-2
- Rosell, M. & Galloso, R. (2001). Utilización de la zeolita como material de construcción. *Experiencia cubana*.
- Rosell, M., Galloso, R. & Calvo, B. (2006). Zeolita como aditivo mineral activo en hormigones de altas prestaciones. *Boletín Geológico y Minero* 117 (4): 783-792. ISSN: 0366-0176.



- Shekarchi, M., Ahmadi, B. & Najimi, M. (2012). Chapter 27: Use of natural Zeolite as Pozzolanic Material in Cement and Concrete Composites. En Inglezakis, V.J. & Zorpas, A.A. (Eds), Handbook of Natural Zeolites. (pp. 665 – 694).
- Sheppard, R.A. & Gude, A.J. (1969). Diagenesis of tuffs in the Barstow Formation, Mud Hills, San Bernardino County, California. US Geol. Surv. Prof. Paper 634:1-35.
- Uzal, B., & Turanli, L. (2012). Blended cements containing high volume of natural zeolites: Properties, hydration and paste microstructure. Cement and Concrete Composites, 34(1), 101109. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2011.08.009.
- Villavicencio, C., Molina, A. & Fernández, L. (2009). Estudio de la adsorción de aniones sobre zeolitas sintéticas modificadas con surfactantes, Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V., Vol. 24, N° 3, 95.
- Yilmaz, B., Uçar, A., Öteyaka, B. & Uz, V. (2007). Properties of zeolitic tuff (clinoptilolite) blended portland cement. Building and Environment, 42(11), 38083815. doi: 10.1016/j.buildenv.2006.11.006