

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Análisis del desempeño puzolánico de las zeolitas naturales pre-tratadas como adición al cemento Portland ordinario

Cristian Andrés Flórez Vergara

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales
Medellín, Colombia
2019

Análisis del desempeño puzolánico de las zeolitas naturales pre-tratadas como adición al cemento Portland ordinario

Cristian Andrés Flórez Vergara

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magíster en Ingeniería Recursos Minerales

Director:

Doctor Óscar Jaime Restrepo Baena

Codirector:

Doctor Jorge Iván Tobón

Línea de Investigación:

Materiales cementantes suplementarios / Procesamiento de minerales

Grupo de Investigación:

Grupo del Cemento y Materiales de Construcción (CEMATCO)

Instituto de minerales (CIMEX)

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales

Medellín, Colombia

2019

A mi padre Luis Gonzalo, nunca nadie tuvo, tiene o tendrá un mejor padre y ejemplo.

A mi madre Flor Marina, quien siempre me levanto la frente.

A mis hermanos: Luis, Alexy, Oscar, Diego y Daniel a mis sobrinos Fabián, Sofía y Luíza.

A Natalia por todo su apoyo y paciencia.

*Nada en este mundo debe ser temido,
solo entendido.*

Marie Curie

Agradecimientos

A mi padre quien me enseñó a nunca darme por vencido y a trabajar duro y en silencio. A mi madre quien nunca perdió la fe en mí. A mis hermanos Luis, Alexy, Oscar, Diego y Daniel por su infinito apoyo y a mis sobrinos Fabián, Sofía y Luisa, a todos y a cada uno los llevo siempre presente en mi corazón y mente, no hay día, lugar o momento en que no piense en estar con ustedes.

Al profesor Óscar Restrepo quien me mostró e iluminó el camino de la investigación, por su inmenso apoyo académico y laboral, al profesor Jorge Tobón quien me abrió las puertas desde el día en que pise su oficina, al profesor Fernando Valencia y a los compañeros Ary, Camilo y José por el tiempo y la colaboración.

Al Grupo del Cemento y Materiales de Construcción y al Cimex por permitirme llevar a cabo mis ensayos en cada una de sus dependencias.

Resumen

En esta investigación se analizaron y evaluaron los efectos que tienen la calcinación y la molienda convencional, de manera individual y como una combinación de pretratamientos en la actividad puzolánica de las zeolitas naturales. La caracterización del material se hizo mediante técnicas como la fluorescencia y difracción de rayos X, análisis termogravimétricos, granulometrías, área superficial específica y porosidad. Se realizaron calcinaciones a 300, 600 y 800 °C por un tiempo de 5 horas. La molienda convencional se efectuó, a las zeolitas crudas y posteriormente a la calcinación, en un molino cerámico de bolas por un tiempo de 3 horas. Se prepararon pastas y morteros con porcentajes de sustitución del 30, 40 y 50 % con el propósito de evaluar la actividad puzolánica, las resistencias mecánicas y la velocidad de reacción de las zeolitas naturales tipo mordenita y heulandita – clinoptilolita presentes en el material. Se encontró que la actividad puzolánica de las zeolitas naturales incrementa para cada pretratamiento por separado y en conjunto a partir de los 8 días de hidratación. El pretratamiento individual más efectivo fue la molienda, pero los pretratamientos en conjunto traen muchos beneficios como el incremento más alto en la resistencia a la compresión y el no empastamiento del material en los molinos.

Palabras clave: Zeolitas naturales, actividad puzolánica, materiales cementantes suplementarios, calcinación, molienda convencional.

Analysis of pozzolanic performance of pretreated natural zeolites as an addition to ordinary Portland cement

Abstract

In this research, the effects of calcination and conventional grinding, individually and as a combination of pre-treatments, on the pozzolanic activity of natural zeolites were analyzed and evaluated. The characterization of the material was done by techniques such as fluorescence and X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, particle sizes, specific surface area and porosity. Calcination was performed at 300, 600 and 800 ° C for a period of 5 hours. Conventional grinding was carried out to raw zeolites and after calcination in a ceramic ball mill for a period of 3 hours. Pastes and mortars with replacement percentages of 30, 40 and 50 % were prepared for the purpose of evaluating the pozzolanic activity, the mechanical strengths and the reaction rate of the natural zeolite type mordenite and heulandite-clinoptilolite present in the material. It was found that the pozzolanic activity of the natural zeolites increases for each pre-treatment separately and together after 8 days of hydration. The most effective individual pretreatment was grinding, but pretreatments as a combination bring many benefits such as the higher increase in compressive strength and non-agglomeration of the material in the mills.

Keywords: Natural zeolites, pozzolanic activity, supplementary cementitious materials, calcination, conventional milling.

Contenido

	Pág.
Resumen	V
Abstract	VI
Lista de figuras	IX
Lista de tablas	XII
Lista de Símbolos y abreviaturas	13
1. Introducción	14
1.1 Objetivo General.....	16
1.2 Objetivos Específicos	16
2. Marco Teórico y Estado del Arte	17
2.1 Calcinación	30
2.2 Molienda Convencional	36
3. Materiales y Métodos	37
3.1 Materiales	38
3.1.1 Cemento	38
3.1.2 Zeolita natural	39
3.1.3 Arena	39
3.2 Metodología	39
3.2.1 Calcinación	40
3.2.2 Molienda Convencional	41
3.2.3 Análisis y equipos.....	44
4. Resultados y Discusión	50
4.1 Caracterización de la zeolita natural	50
4.1.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)	50

4.1.2	Difracción de rayos X (DRX)	51
4.1.3	Análisis Térmicos	55
4.1.4	Distribución tamaño partícula DTP	57
4.1.5	Actividad Puzolánica	58
4.2	Efectos de los Pre-tratamientos en actividad puzolánica	60
4.2.1	Calcinación	60
4.2.2	Molienda convencional.....	66
4.3	Combinación de pre-tratamientos calcinación-molienda convencional	68
4.3.1	Color	68
4.3.2	Distribución Tamaño Partícula DTP.....	69
4.3.3	Cantidad de Agua.....	71
4.3.4	Área Superficial BET y Porosidad.....	72
4.3.5	Actividad Puzolánica	73
4.3.6	Calorimetría	75
4.3.7	Resistencia a la Compresión.....	77
5.	Conclusiones y recomendaciones	84
5.1	Conclusiones	85
5.2	Recomendaciones.....	87
	Bibliografía	89

Lista de figuras

	Pág.
Figura. 1 Composición mineralógica general del clinker [6].	17
Figura. 2 Proporción aproximada de las fases hidratadas en un cemento Portland ordinario [7].	18
Figura. 3 Cantidad consumida de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en pastas para una zeolita natural (GZ), humo de sílice (SF), ceniza volante (FA) y una puzolana no zeolítica (NZZ) [16].	20
Figura. 4 Porcentaje de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fijada en pastas adicionadas con zeolita natural y humo de sílice [18].	21
Figura. 5 Proyección estructural de la Heulandita en el plano (001), conformación de anillos tetrahedrales, ocupación de moléculas de agua y cationes no estructurales [20].	22
Figura. 6 Proyección estructural de la clinoptilolita en el plano (001), conformación de anillos tetrahedrales, ocupación de moléculas de agua y cationes no estructurales [20].	23
Figura. 7 Proyección estructural de la mordenita en el plano (001), conformación de anillos tetrahedrales, ocupación de moléculas de agua y cationes no estructurales [20].	25
Figura. 8 Descomposición estructural de zeolitas naturales a 350 °C y a 450 °C por un periodo de 15 horas [25].	26
Figura. 9 Fases cristalinas de una zeolita natural tipo clinoptilolita sometida a diferentes tiempos de molienda convencional [31].	29
Figura. 10 Cambio volumétrico en contenido de agua (OW) y cationes extra-estructurales de Calcio (Ca), Sodio (Na) y Potasio (K) en los poros de una zeolita natural después de ser sometida a calcinación [5].	34
Figura. 11 Mufla para el tratamiento térmico de las zeolitas naturales.	40
Figura. 12 Crisoles para tratamiento térmico de las zeolitas naturales.	41
Figura. 13 Molino cerámico convencional	42
Figura. 14 Distribución medios moledores dentro del molino cerámico	42
Figura. 15 Termo balanza para medición de cantidad de agua.	48

Figura. 16 Difracción de rayos X (DRX) de la zeolita natural.	53
Figura. 17 Difracción de rayos (DRX) de las muestras en estado natural y calcinadas a 300 °C y 800 °C.	54
Figura. 18 Análisis termo gravimétrico de la zeolita natural (TG – DSC).	56
Figura. 19 Análisis granulométrico de las zeolitas naturales.	57
Figura. 20 Puzolanidad de zeolita natural a 8 - 15 - 28 días de hidratación.	59
Figura. 21 Puzolanidad de zeolita calcinada a 300 °C y a 8 - 15 - 28 días de hidratación.	62
Figura. 22 Puzolanidad de zeolita calcinada a 600 °C y a 8 - 15 - 28 días de hidratación.	62
Figura. 23 Puzolanidad de zeolita calcinada a 800 °C y a 8 - 15 - 28 días de hidratación.	63
Figura. 24 Comparación puzolanidad de zeolitas calcinadas a 8 - 15 - 28 días de hidratación.	65
Figura. 25 Puzolanidad de zeolitas molidas a 15 y 28 días de hidratación.	67
Figura. 26 Comparación de puzolanidad entre zeolitas naturales calcinadas y zeolitas molidas a 28 días de hidratación.	67
Figura. 27 Cambio de color de zeolitas naturales a medida que incrementaba la temperatura de calcinación.	69
Figura. 28 Curvas DTP de las zeolitas naturales en estado natural y sometidas a pre-tratamientos	70
Figura. 29 Cantidad de agua en las muestras analizadas en estado natural y pre-tratadas.	71
Figura. 30 Comparación de los efectos y rendimiento en la actividad puzolánica de cada pre-tratamiento calcinación (ZC-800°C) y molienda (ZNM) por separado y en conjunto (ZCM-300°C y ZCM-800°C) a 28 días de hidratación.	74
Figura. 31 Liberación de calor de las zeolitas naturales pre-tratadas adicionadas al OPC.	75
Figura. 32 Liberación de calor de las zeolitas naturales pre-tratadas adicionadas al OPC (Primer pico).	76
Figura. 33 Energía liberada total de las zeolitas naturales pre-tratadas adicionadas al OPC.	77

Figura. 34 Ensayos de resistencias a la compresión a 1 - 3 - 7 - 28 días de curado para las muestras calcinadas, partiendo de la muestra control (C), zeolitas naturales (ZN), zeolitas calcinadas (ZC - 300 °C y ZC - 800 °C), con 30%, 40% y 50% de sustitución. .. 78

Figura. 35 Ensayos de resistencias a la compresión a 1 - 3 - 7 - 28 días de curado para las muestras molidas, partiendo de la muestra control (C), zeolitas naturales (ZN), zeolitas naturales molidas (ZM), con 30%, 40% y 50% de sustitución. 79

Figura. 36 Ensayos de resistencias a la compresión a 1 - 3 - 7 - 28 días de curado para las muestras calcinadas, partiendo de la muestra control (C), zeolitas naturales (ZN), zeolitas calcinadas y molidas (ZCM-300°C y ZCM-800°C), con 30%, 40% y 50% de sustitución. 80

Figura. 37 Ensayos de resistencias a la compresión a 1 - 3 - 7 - 28 días de curado para todas las muestras pre-tratadas en esta investigación, partiendo de la muestra control (C), zeolitas calcinadas (ZC - 300 °C y ZC - 800 °C), zeolitas naturales molidas (ZNM) y las zeolitas calcinadas y molidas (ZCM-300°C y ZCM-800°C), todas con 30%, 40% y 50% de sustitución. 81

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1 Temperaturas (°C) de deshidratación y de colapso estructural, junto con el catión extra estructural dominante, la Si/(Si+Al) y su potencial iónico Z/r [35]	35
Tabla 2 Composición química del cemento por Fluorescencia de Rayos X (FRX)	38
Tabla 3 Composición química de la zeolita natural por Fluorescencia de Rayos X (FRX).	50
Tabla 4 Composición porcentual de los minerales presentes en la muestra (Goodness of fit < 4,	51
Tabla 5 Composición porcentual de los minerales presentes en la muestra calcinada a 300 °C (Goodness of fit < 4, Weighted R profile <10).	55
Tabla 6 Composición porcentual de los minerales presentes en la muestra calcinada a 300 °C (Goodness of fit < 4, Weighted R profile <10).	55
Tabla 7 Distribución tamaño partícula de la zeolita natural con parámetro de ajuste Rosin-Rammler.....	58
Tabla 8 Comparación DTP zeolita natural (ZN), zeolita calcinada a 800 °C (ZC-800 °C), zeolita natural molida (ZNM) y zeolita calcinada y molida a 800 °C (ZC-800 °C).....	70
Tabla 9 Área superficial BET de las zeolitas naturales molidas y calcinadas-molidas. ...	73
Tabla 10 Volumen de poros de las zeolitas naturales molidas y calcinadas-molidas.	73
Tabla 11 Tamaño de poros de las zeolitas naturales molidas y calcinadas-molidas.	73
Tabla 12 Resistencias a la compresión a 28 días de curado.....	83
Tabla 13 Índice de actividad resistente modificado para todas las muestras a 28 días de curado.	84

Lista de Símbolos y abreviaturas

Abreviaturas

Abreviatura	Término
-------------	---------

<i>OPC</i>	Cemento Portland Ordinario
$Ca(OH)_2 - CH$	Hidróxido de calcio - portlandita
C_3S	Alita
C_2S	Belita
C_3A	Celita
C_4AF	Felita
DTP	Distribución tamaño partícula
IAR	Índice de actividad resistente

1. Introducción

Las zeolitas son minerales cristalinos químicamente compuestos por aluminosilicatos hidratados que se dan como productos de alteración, a bajas temperaturas (habitualmente < 200 °C), de rocas volcánicas y feldespáticas. Se encuentran frecuentemente en cavidades de basalto en las que se cristalizaron como consecuencia de alteraciones diagenéticas o hidrotermales. Algunas zeolitas reemplazan en su totalidad tobas reolíticas en ambientes salinos alcalinos lacustres o por filtración de agua subterránea. Otros tipos de zeolitas se forman por medio de alteración diagenética y metamorfismo de bajo grado y se encuentran en secuencias de sedimentos en los terrenos de fuente de arco [1].

Su estructura está conformada por una red tridimensional de tetraedros unidos entre sí, los cuales están compuestos por cuatro átomos de oxígeno rodeando un catión de silicio o de aluminio. Esta red tridimensional tiene cavidades abiertas en forma de canales, los cuales están ocupados por moléculas de agua y cationes no estructurales como Na^+ , K^+ y Ca^{2+} (Figuras 5, 6 y 7). Los canales son lo suficientemente grandes para permitir el paso de algunas especies moleculares y lo suficientemente pequeña para restringir el paso de otras, esta característica permite a ciertas zeolitas intercambiar cationes no estructurales con la solución circundante o actuar como tamices moleculares [1].

Según la *International Zeolites Association* (IZA) existen alrededor de 67 estructuras definidas en cuanto a zeolitas naturales se refiere y cerca de 164 estructuras de tipo sintético. Los tipos de zeolitas naturales más abundantes en la tierra son la mordenita, la heulandita y la clinoptilolita (Figuras 5, 6 y 7), la dos últimas se diferencian según su relación Si/Al, para el caso de $\text{Si/Al} < 4$ se trata de zeolita tipo heulandita, mientras que relaciones $\text{Si/Al} > 4$ se han asociado a clinoptilolita.

La mayoría de los cementos que se producen actualmente en el mundo son adicionados. El uso frecuente de puzolanas ya sea de origen natural o artificial ayudan a reducir las emanaciones de CO₂ a la atmósfera, sin embargo, la disponibilidad de estas puzolanas son bastante limitadas y en algunos casos ya están prohibidas. Un ejemplo de esto, es la ceniza volante en los Estados Unidos, el uso de la ceniza volante como material cementante suplementario por parte de la industria cementera se ha regulado debido a problemas ambientales [2]. En el caso de las zeolitas naturales se conocen los beneficios y el buen desempeño que ofrecen estas puzolanas de origen natural como adición al OPC aunque no se han consolidado del todo como un material cementante suplementario, por lo que se han llevado investigaciones en pre-tratamientos con el fin de aumentar el porcentaje de sustitución en las mezclas con OPC, aunque todavía es un tema abierto a la discusión. De cualquier manera, una de las principales ventajas de las zeolitas naturales es que hoy en día existen reservas de tobas ricas en clinoptilolita en toda Europa (Bulgaria, Grecia, Hungría, Italia, Rumania, Eslovaquia, Eslovenia, Turquía), depósitos explotados o actualmente en explotación se encuentran en Rusia, Georgia, Ucrania y Azerbaiyán, en Asia se pueden encontrar en China, Irán, Japón y Corea, así como también en Australia y Nueva Zelanda y en países de América, como Argentina, Cuba, México y Estados Unidos [3]. Existen más de 100 depósitos minerales de zeolitas de media y alta calidad variando entre un 50 % y 70 % de pureza en uno de los depósitos más grandes del mundo, ubicados a lo largo de 20 provincias en toda china [4]. La industria del cemento es la más grande consumidora de zeolitas naturales en este país. Las zeolitas se usan porque ayudan a resolver problemas de estabilidad de volumen de la pasta de cemento, la segregación del concreto fresco, reducen la permeabilidad del concreto endurecido, aumentan la durabilidad y las resistencias a compresión. Es debido a esto que se han utilizado por más de diez años en China como material de mezcla en la mayoría de las plantas productoras de cemento, llegando a utilizar una cantidad de 30 millones de toneladas por año [4].

Con el objetivo de incrementar la puzolanidad de las zeolitas naturales como adición al OPC se han buscado soluciones en pre-tratamientos como la calcinación, el cual reduce la porosidad de la zeolita y así mismo reduce la demanda de agua [5]. La molienda de alta energía, pre-tratamiento por el cual se puede reducir la cristalinidad y también aumentar el área superficial de la zeolita. La molienda convencional que únicamente disminuye la distribución tamaño partícula (DTP) aumentando el área superficial dejando

intacto el tamaño de los poros. Finalmente, el ataque químico con ácido nítrico, el cual aumenta el área superficial interna de los poros de las zeolitas. Sin embargo, no se encontró evidencia en la bibliografía consultada acerca de los efectos sobre propiedades de las zeolitas naturales al ser pre-tratadas en conjunto (Calcinación – Molienda, en este orden) y cómo esto modifica su reactividad puzolánica usando porcentajes significativos de sustitución en el OPC. Hasta el momento ya se han investigado los efectos que tienen los pre-tratamientos por separado en porcentajes de sustitución de hasta 20 % de zeolita natural. El objetivo de este trabajo de investigación es conocer los efectos físicos y químicos, que tienen la combinación de la calcinación y la molienda convencional en este orden, como pre-tratamientos de las zeolitas naturales al ser adicionadas al OPC con valores considerables de sustitución del 30 %, 40 % y 50 %.

1.1 Objetivo General

Determinar los efectos físicos y químicos de la calcinación y la molienda, como un conjunto de pre-tratamientos, en la actividad puzolánica de las zeolitas naturales adicionadas al cemento Portland ordinario (OPC).

1.2 Objetivos Específicos

- Determinar los factores que controlan el rendimiento de las zeolitas naturales sometidas a calcinación y molienda, como un conjunto de pre-tratamientos, en las mezclas con OPC.
- Evaluar la incidencia de la calcinación y molienda, como un conjunto de pre-tratamientos, en zeolitas naturales sobre su desempeño como puzolanas cuando se usan como adición al cemento Portland.
- Determinar los cambios en la velocidad de reacción de las zeolitas naturales sujetas a calcinación y molienda, como un conjunto de pre-tratamientos, cuando son adicionadas al OPC.

2. Marco Teórico y Estado del Arte

El cemento Portland ordinario (OPC) es el material conglomerante más utilizado en el planeta por la industria de la construcción, este material está compuesto principalmente por clinker cuya composición mineralógica aproximada se puede observar en la **Figura 1** y por yeso, el cual tiene como propósito retardar el fraguado del cemento. Una vez el OPC entra en contacto con el agua se generan fases cristalinas como los aluminatos cálcicos hidratados (CAH) y el hidróxido de calcio (portlandita) y unos geles denominados silicatos cálcicos hidratados o C-S-H responsable de las resistencias mecánicas de este material conglomerante, por lo que una cantidad significativa de C-S-H se convierte inmediatamente en un cemento de mejor calidad. Otro producto que se da gracias al contacto del agua y el cemento Portland es la etringita, la cual dependiendo de la cantidad de sulfatos en el medio, a medida que avanza el proceso de hidratación se convierte en monosulfoaluminato de calcio, la proporción aproximada de estos productos se puede observar en la **Figura 2**.

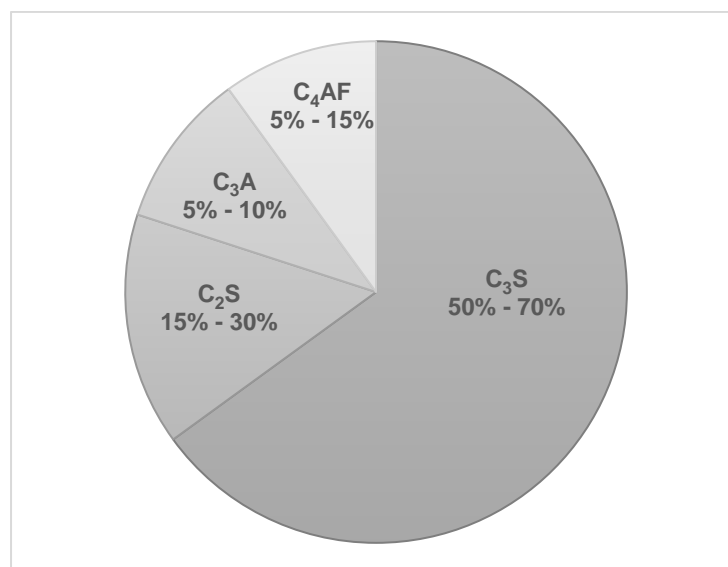


Figura. 1 Composición mineralógica general del clinker [6].

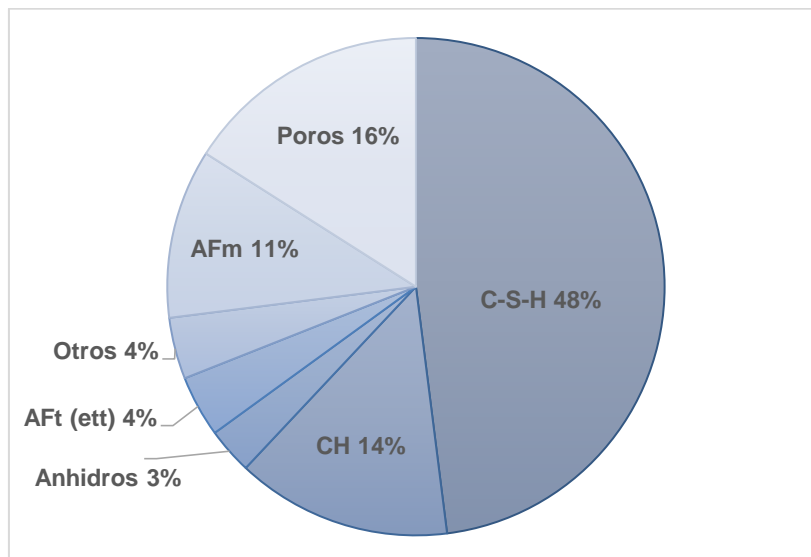


Figura. 2 Proporción aproximada de las fases hidratadas en un cemento Portland ordinario [7].

La producción mundial de cemento alcanzó los 4.1 billones de toneladas métricas en el año 2018 [8], de la cifra mencionada anteriormente China produjo 2.4 billones de toneladas métricas e India produjo un estimado de 290 millones de toneladas métricas, lo que muestra que China produce más de la mitad del cemento a nivel mundial [9]. Las emisiones de CO_2 en esta industria se dan en una relación de $0.8 \text{ t CO}_2 / \text{t cemento producido}$, de las emisiones totales de CO_2 alrededor del 52% son debidas a la descarbonatación del CaCO_3 y alrededor del 48 % restante son debidas a la quema del combustible utilizado en los hornos cementeros [10]. La producción de cemento es responsable de cerca del 7 % de las emisiones a nivel mundial de CO_2 antrópico [11].

Una puzolana es un material rico en sílice y/o alúmina que finamente dividido reacciona con la portlandita o hidróxido de calcio (CH) en presencia de agua y a temperatura ambiente, generando compuestos cementantes adicionales como lo son los silicatos cálcicos hidratados (tobermorita gel), los silicoaluminatos cálcicos hidratados y los aluminatos cálcicos hidratados [6][12]. La actividad puzolánica o puzolanicidad es la acción bajo la cual la portlandita es fijada o consumida por una puzolana ya sea de origen natural o artificial, su medición permite identificar en primer lugar si un material es considerado como una puzolana o no, también brinda información relevante del grado de reactividad del material. Hoy en día se conocen varios métodos para medir la actividad puzolánica, ya sea de forma física, química y/o mineralógica entre otros. Algunos métodos para medir la puzolanicidad son: Índice de actividad resistente según la norma

ASTM C311 [13], Chapelle, Frattini según la norma UNE-EN 196-5 [14], cuantificación mineralógica por medio de difracción de rayos X y o análisis térmicogravimétrico a diferentes edades de curado, entre otros.

Las prácticas actuales en producción de cemento son insostenibles ambientalmente en términos de consumo de energía y calentamiento global, es por esto que se han buscado nuevas alternativas. Un claro ejemplo de ello son los cementos puzolánicos, los cuales pueden llegar a ahorrar hasta un 40 % en combustible sin reducir la calidad del cemento. Además, las puzolanas pueden generar algunas ventajas como la prevención de la expansión por el ataque de los sulfatos, disminución del calor de hidratación y resistencias mecánicas significativamente más elevadas que el cemento Pórtland ordinario [3]. La puzolana o el material cementante suplementario más utilizado en los Estados Unidos es la ceniza volante, un material muy barato que resulta como sub-producto de la quema del carbón, el consumo de esta puzolana por la industria del cemento en este país es de alrededor de 14 millones de toneladas por año [2]. A pesar de esto, su disponibilidad y uso han decrecido debido a varios estándares impuestos por la agencia de protección ambiental (EPA) de los Estados Unidos. Entre los factores que han contribuido a la disminución del uso de esta puzolana se encuentran la contaminación del aire y el uso del gas natural como alternativa para el funcionamiento de los generadores por parte de las empresas de servicios públicos [15]. Esto ha dado lugar a buscar nuevas opciones que puedan servir como materiales cementantes suplementarios, que estén disponibles en todas las regiones del planeta y que no se vean fuertemente afectadas por regulaciones ambientales, tal y como se da en el caso de las zeolitas naturales.

Ensayos de actividad puzolánica, en los que se lleva a cabo comparaciones utilizando diferentes tipos de puzolanas como el humo de sílice (SF), la ceniza volante (FA), puzolanas no zeolíticas (NZP) y zeolitas naturales con estructura tetraedral (HEU) tipo clinoptilolita, han demostrado que las zeolitas naturales, tienen una gran capacidad para fijar hidróxido de calcio o portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), incluso con un mayor porcentaje de consumo que la ceniza volante, aunque son superadas en poco margen por el humo de sílice, lo que justifica el uso de estas puzolanas naturales como adición al cemento Pórtland ordinario [16], tal y como se puede apreciar en la **Figura 3**.

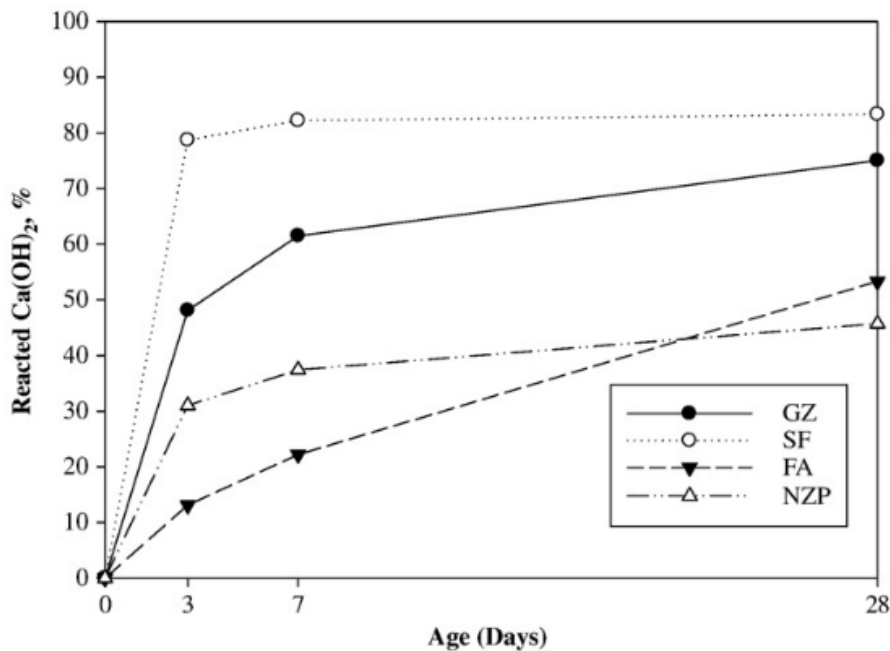


Figura. 3 Cantidad consumida de Ca(OH)_2 en pastas para una zeolita natural (GZ), humo de sílice (SF), ceniza volante (FA) y una puzolana no zeolítica (NZP) [16].

El papel que tiene el intercambio catiónico y el tamaño de partícula en las zeolitas naturales respecto a la puzolanicidad de estos materiales es al parecer significativo [17]. Varios tipos de zeolitas que se han investigado, han mostrado que sus reacciones se dan por difusión, en la que la capa de los productos de reacción se vuelven cada vez más densa con el transcurso de los días [17]. Indican además, que el área superficial no tiene influencia en la reacción más allá del primer día, sin embargo, la reactividad a corto plazo, también se ve afectada por el contenido y tipo de cationes de las zeolitas y la facilidad con la que estos son intercambiados [17].

A pesar de poseer capacidad para fijar hidróxido de calcio ligeramente menor a la del humo de sílice (HS), mayor a la de la ceniza volante (CV) y otra puzolana no zeolítica (NZP), las pastas adicionadas con zeolitas naturales tipo clinoptilolita, han mostrado unas resistencias a la compresión más bajas a los 28 días de curado en comparación con las otras puzolanas mencionadas anteriormente [16], esto debido a diferencias microestructurales en los productos de hidratación asociados con la reacción puzolánica y al mayor volumen de poros superiores a 100 nm.

Otra comparación de puzolanicidad (**Figura 4**) muestra que a los 14 días de curado el humo de sílice (HS) consumió en su totalidad el CH, la zeolita natural (ZN) tipo

clinoptilolita había consumido un 94 % y transcurridos 28 días de curado las zeolitas naturales habían consumido el 100 % de CH, aunque el uso de superplastificante incrementó a medida que iba aumentando el porcentaje de adición de zeolita natural (5, 10, 15 y 20 %). Los resultados de las resistencias mecánicas llevadas a cabo a los 90 días de curado son comparables a los resultados de las resistencias adicionadas con humo de sílice (5, 10 y 12.5 %) para la misma edad de curado, lo que hizo que el reemplazo de un 15% de clinoptilolita fuera el ideal, arrojando valores de resistencia a la compresión en concretos mayores a los de la muestra control [18]. Reportan además estos autores que las zeolitas naturales inhiben la reacción alkali-silice, dado que esta puzolana reduce la concentración de iones alcalinos en la solución del poro gracias al intercambio catiónico, a la adsorción y a la puzolánicidad de este material [18].

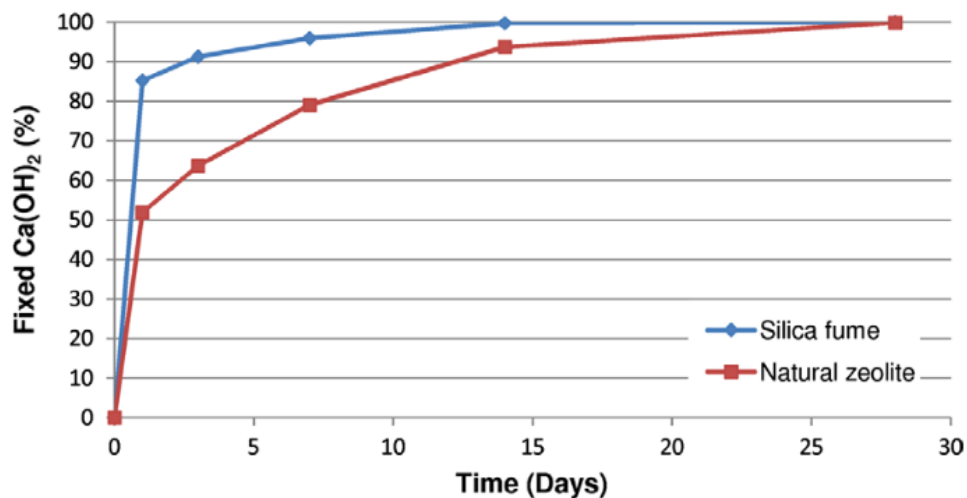


Figura. 4 Porcentaje de Ca(OH)_2 fijada en pastas adicionadas con zeolita natural y humo de sílice [18].

Utilizando zeolitas naturales tipo clinoptilolita se llevaron a cabo pruebas de actividad puzolánica, donde los resultados de consumo de portlandita CH fueron de 58 y 81 % a los 7 y 28 días respectivamente [19]. La clinoptilolita estudiada fue utilizada en sustituciones de 5, 10, 15, 20 y 30 % por peso del OPC (CEM I 42.5 R) para pastas y morteros, haciendo uso de cantidades constantes de agua para las pastas y cantidades constantes de agua y arena para los morteros y variando la concentración de un aditivo superplastificante. Para las pastas se observó que a medida que se incrementaba el porcentaje de sustitución se incrementaba la demanda de agua, esto debido a la elevada finura y estructura porosa de la zeolita, y se aumentaron los tiempos de fraguado iniciales y finales [19]. Para el caso de los morteros adicionados, las resistencias mecánicas

fueron superiores a la de la muestra control, en cuanto a resistencias a la compresión todos los morteros adicionados con zeolitas incrementaron sus resistencias a partir de los 28 días de curado, para las resistencias a la flexión sus valores también incrementaron aunque en valores menos significativos [19]. Finalmente, señalan estos investigadores que la absorción de agua y porosidad en los morteros adicionados disminuía a medida que incrementaba el porcentaje de sustitución de las zeolitas naturales [19]. Si bien varios investigadores indican actividad puzolánica por parte de las zeolitas naturales cuando son adicionadas al cemento Portland ordinario, hay algunos investigadores que han encontrado en pastas adicionadas con zeolitas naturales, picos de identificables de portlandita y de zeolita natural después de un año de curado por medio de difracción de rayos X (DRX) [20], por lo que el tema está abierto a la discusión.

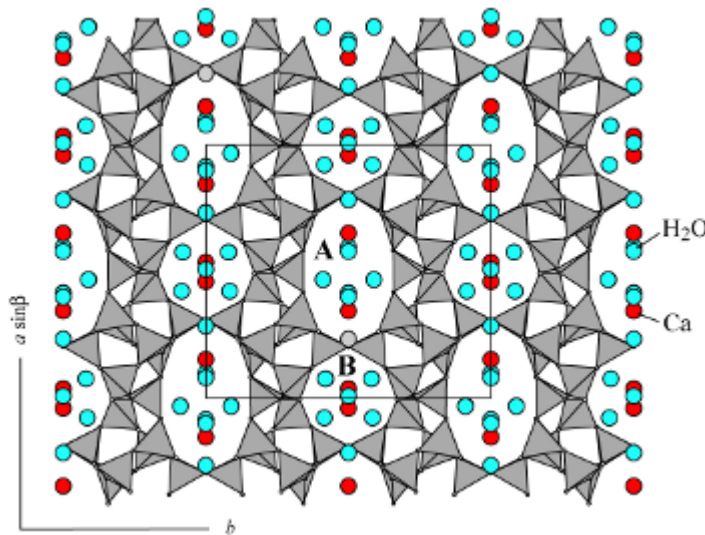


Figura. 5 Proyección estructural de la Heulandita en el plano (001), conformación de anillos tetrahedrales, ocupación de moléculas de agua y cationes no estructurales [21].

Se han llevado a cabo investigaciones con adiciones de zeolitas naturales como material cementante suplementario en donde el porcentaje de sustitución más significativo ha sido del 30 % [17], [19]. Investigadores como Uzal y Turanlı buscaron conocer el comportamiento de esta puzolana con un mayor contenido de sustitución incrementándolo hasta un 55 % [22]. Aquella investigación se realizó con dos zeolitas naturales tipo clinoptilolita de distintos orígenes geológicos. En los morteros adicionados se utilizaron además dos tipos de superplastificante (Melanina y naftaleno) con el propósito de garantizar una fluidez o trabajabilidad similar con la de la muestra referencia, el contenido de portlandita se midió en pastas a 3, 7, 28 y 91 días de curado

por medio de análisis termogravimétrico, mientras que la distribución del tamaño de los poros se determinó a los 28 y 91 días respectivamente por medio de Porosimetría de intrusión de mercurio (MIP). En cuanto a resistencia a la compresión se utilizó una relación agua/material-cementante (a/mc) igual a 0.5 y una relación arena/cemento de 2.75, las muestras se ensayaron a 3, 7, 28, 91, 180 y 360 días de curado. Concluyeron que la adición del 55 % de zeolita natural reduce considerablemente los tiempos de fraguado inicial y final en comparación a la muestra control, se resalta también que el contenido de Ca(OH)_2 a los 28 días de curado para las dos mezclas es muy bajo y para los 91 días de curado no se detecta Ca(OH)_2 en lo absoluto. Sin embargo, hay diferencias en el contenido de gel entre ambas pastas adicionadas, esto se le atribuye a que una de las zeolitas era rica en Ca^{2+} lo que hace que sea menos soluble en medios alcalinos que las zeolitas ricas en K^+ o en Na^+ . En cuanto a la porosidad demostraron que las pastas adicionadas con clinoptilolita contienen menor cantidad de poros >50 nm, en comparación con la muestra referencia, lo que mejora su impermeabilidad y propiedades mecánicas, alcanzando resistencias a la compresión similares a la muestra referencia a los 28, 91 y 180 días de curado [22].

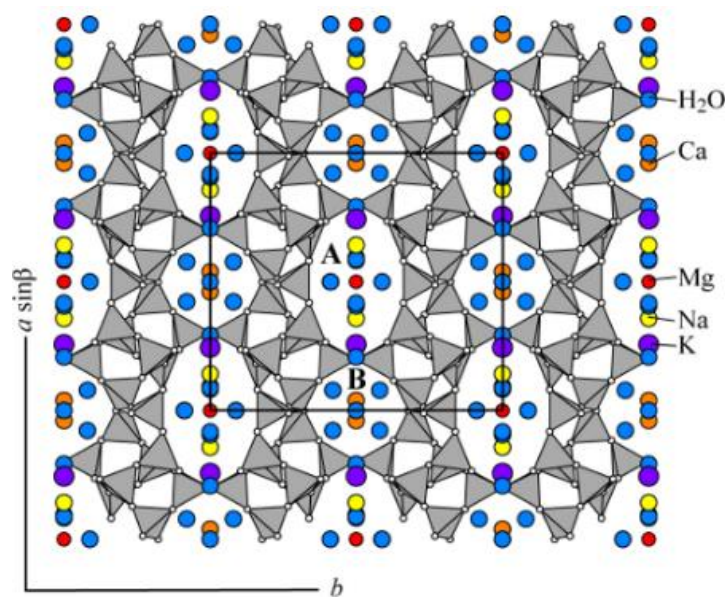


Figura. 6 Proyección estructural de la clinoptilolita en el plano (001), conformación de anillos tetrahedrales, ocupación de moléculas de agua y cationes no estructurales [21].

En otra investigación en la que se hizo una adición de una zeolita natural tipo clinoptilolita y un superplastificante a base de resina poliacarboxílica a un cemento CEM I 42.5 R, observaron cuáles modificaciones sufría el concreto adicionado con estos materiales [23].

Los porcentajes de adición de zeolita fueron de 2, 5, 7,5 y 10 % con cantidades iguales de agregado fino, agregado grueso, agua, plastificante y con una relación $a/mc = 0.45$ en todas las muestras. Un análisis de velocidad de pulso ultrasónico el cual indica el grado de agrietamiento del concreto, mostró que el menor valor lo obtuvieron los concretos sin adición de clinoptilolita ya que los concretos adicionados obtuvieron valores superiores que la muestras control en un 2.6 y 4.14 % a los 7 y 28 días de curado respectivamente, la velocidad de pulso ultrasónico aumentaba a medida que lo hacia el contenido de zeolita [23]. Los resultados de resistencia a la compresión a los 7 días de curado con una adición de zeolita natural del 2.5 % fue superior en 3.8 MPa incrementando un 5.6 %, con la adición de 5 % fue superior en 4.9 MPa aumentando un 7.3 %, para las adiciones de 7.5 % y 10 % las resistencias incrementaron a 77.2 MPa y 77.4 MPa superando la muestra de referencia en un 14.7 % y 15 % respectivamente. A los 28 días de curado las resistencias con 2.5, 5, 7.5 y 10 % de adición aumentaron en un 7.1, 7.7, 11.4 y 13.3 % con relación a la muestra control, el incremento de resistencias mecánicas a todas las edades de curado de los cementos adicionados fue explicada gracias al SiO_2 y Al_2O_3 presente en las zeolitas, cuya relación Si/Al era de 5.23 [23].

En otra investigación la sustitución de clinoptilolita por cemento fue de 5, 10, 15 y 20 %, la composición del cemento CEM II 42.5 R era de 8 % ceniza volante, 7 % caliza, 80.5 % clinker y yeso y 4.5 % otros, mostrando que las zeolitas también se han utilizado en cemento ya adicionados. Los resultados de esta investigación también señalaron que a medida que se iba incrementando el porcentaje de sustitución de zeolita, el requerimiento de agua iba incrementando de igual manera, este incremento estuvo en el rango del 4, 9, 15,5 y 19,9 % respectivamente, esto fue atribuido a la gran área superficial (interna y externa) de las zeolitas. En cuanto a resistencias mecánicas de compresión y flexión los valores de los cementos adicionados fueron inferiores para todos los días de curado, sin embargo, destacan que a partir de los 56 días de curado las resistencias mecánicas llegan a alcanzar del 88 % al 99 % de las resistencias a compresión y flexión de los cementos sin adición o de referencia, esto dependiendo de la cantidad de zeolita adicionada [24], el desarrollo de las resistencias de los cementos mezclados se la atribuyen a una combinación del efecto filler, el efecto dilución y la reactividad puzolánica.

El ataque químico como pre-tratamiento fue llevado a cabo como alternativa para incrementar la reactividad puzolánica de las zeolitas usadas como material cementante suplementario [25]. Para este fin se utilizaron 3 tipos de ácidos, basándose en estudios

anteriores que confirman que la zeolita natural tipo clinoptilolita, cambia algunas de sus propiedades cuando es atacada por medios ácidos, reduciendo así su cristalinidad, incrementando la relación Si/Al e incrementando también su área superficial específica. Los ácidos utilizados en esta investigación con concentraciones de 0.1 M, 0.5 M y 1 M fueron el ácido nítrico y el ácido hidroclicórico, mientras que para el ácido acético las concentraciones fueron de 0.1 M, 0.5 M y 0.87 M, todos por un periodo de 24 horas. Los ataques químicos que mejores resultados arrojaron en actividad puzolánica, la cual se midió en pastas a 28 y 90 días de curado, fueron aquellos en los que se utilizaron ácido hidroclicórico y ácido nítrico sin importar la concentración. Los investigadores también observaron un aumento en el área superficial y en la porosidad en las muestras tratadas con ácido nítrico, estas propiedades aumentaron a medida que lo hacia la concentración del ácido, mientras que para el ácido hidroclicórico se vio la mejoría en área superficial y porosidad para un concentración de 0.5 M en comparación con la zeolita no tratada. En general concluyen que el ataque químico incremento la puzolanicidad de las zeolitas naturales gracias a la remoción del aluminio en su estructura cristalina lo que aumentaría la relación Si/Al y al aumento también del área superficial interna, el área superficial externa y la porosidad de las zeolitas sometidas a este pre-tratamiento [25].

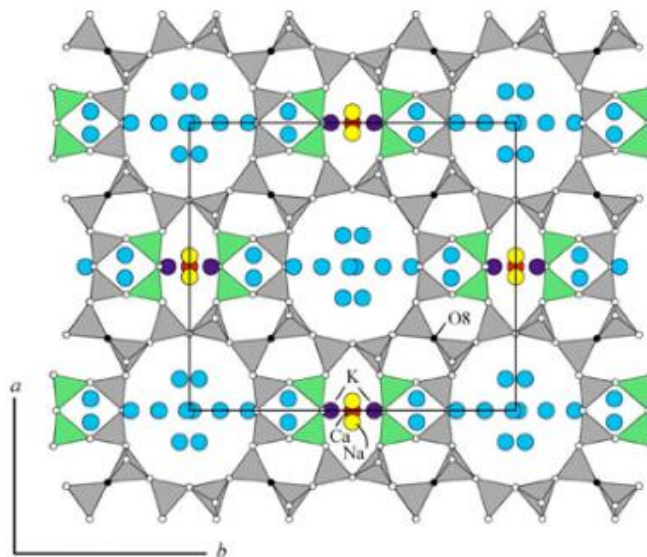


Figura. 7 Proyección estructural de la mordenita en el plano (001), conformación de anillos tetrahedrales, ocupación de moléculas de agua y cationes no estructurales [21].

Se afirma que al calcinar zeolitas naturales tipo heulandita a temperaturas de 350 °C y 450 °C durante 15 horas, su estructura cristalina tiende a disminuir (**Figura 8**) [26]. La puzolanicidad de la zeolita fue medida a diferentes tiempos de hidratación por medio de

análisis DRX, en la que resaltan el hecho de la descomposición simultánea de los picos principales de zeolita y de portlandita a 28 días de hidratación en las mezclas de cemento con zeolita natural, aunque se encontraron también picos de CH a los 6 meses de hidratación en los cementos adicionados. Se señala además que las pastas mezcladas con zeolitas naturales demandan más agua que la muestra control debido a la finura de la zeolita natural aunque también puede estar relacionada a la porosidad, por último, los resultados de resistencias a la compresión de los cementos adicionados obtuvieron valores muy cercanos e incluso mayores a los de la muestra control a partir de los 90 días de curado [26].

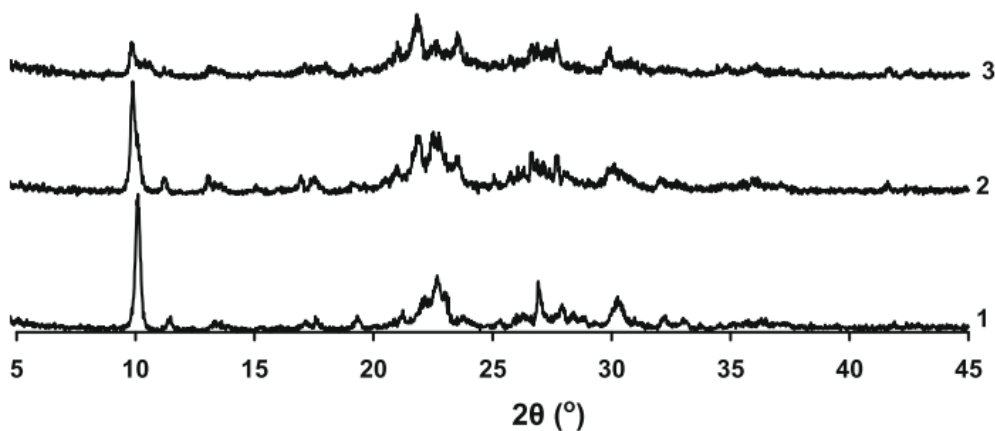


Figura. 8 Descomposición estructural de zeolitas naturales a 350 °C y a 450 °C por un periodo de 15 horas [26].

En cuanto a calcinación como pre-tratamiento, son varias las investigaciones con diferentes resultados de zeolitas naturales como adición al cemento Portland. En una de estas investigaciones se adicionaron zeolitas tipo clinoptilolita en un 20 % y se calcinaron en un horno de laboratorio a 200, 400 y 600 °C por un período de dos horas, resaltando que las muestras disminuyen su área superficial y la demanda de agua, lo que las hace más útiles en cuanto a trabajabilidad se refiere y a su vez, más deseables que las zeolitas naturales sin calcinar dado que la demanda de agua de las zeolitas es uno de los principales problemas cuando se usa como material cementante suplementario. Señalan también que la calcinación como pre-tratamiento de este material afecta positivamente las resistencias mecánicas, pero no gracias a la actividad puzolánica de las zeolitas, sino a la destrucción total o parcial de la estructura cristalina como en el caso de la zeolita calcinada a 600 °C [27]. Muestran también que los morteros adicionados con zeolitas calcinadas a 600 °C, alcanzaron una resistencia a la compresión mayor en comparación a la muestra control y una mayor resistencia en un 16 % a los morteros

adicionados con zeolitas sin calcinar, debido a la porosidad total y distribución de poros en los que se encontró una menor cantidad de poros mayores a 100 nm en las pastas adicionadas con zeolitas calcinadas a 600 °C. Finalmente, mencionan que la calcinación puede afectar positiva o negativamente la solubilidad iónica de las zeolitas en el agua gracias a la capacidad de intercambio catiónico, por lo que se debería evaluar la reacción álcali-agregado en estudios posteriores y la posible aplicación de calcinación flash.

Burris, en su tesis doctoral, indica que la calcinación como pre-tratamiento causó aglomeramiento de las partículas, disminución en el área superficial, pérdida en la porosidad y en algunos casos no se observó pérdida en la cristalinidad de las zeolitas, mientras que en otros casos se vio amorfización completa, esto dependiendo de la temperatura de calcinación, las cuales variaban desde 300 °C hasta 956 °C [28]. Cabe aclarar que en aquella investigación se trabajó con varias muestras que contenían zeolitas con diferentes características y todas fueron sometidas a las mismas temperaturas de calcinación (300, 500, 800 y 956 °C). Sin embargo, indican que la calcinación no tuvo efectos significativos en el incremento de la puzolanicidad, dado que las zeolitas calcinadas presentaban prácticamente los mismos resultados de las zeolitas sin calcinar. La actividad puzolánica fue determinada por medio de contenido de CH en pastas a 28 y 90 días de curado, por Chapelle a 16 horas y por valores de resistencias mecánicas los cuales en algunos casos superaron las resistencias de la muestra control a los 90 días de curado [28].

Otro enfoque de un pre-tratamiento relacionado con la calcinación de zeolitas naturales fue aquel en donde realizaron análisis reológicos a las mezclas adicionadas con zeolitas naturales, teniendo en cuenta parámetros como la viscosidad, el esfuerzo cortante y la velocidad de cizalladura aparente en pastas adicionadas con tres diferentes zeolitas, todas con diferentes propiedades e impurezas pero del mismo tipo de zeolita natural (clinoptilolita). La investigación se basó principalmente en la demanda o necesidad de agua de las zeolitas, cuando éstas son adicionadas al cemento para obtener una trabajabilidad similar a la del OPC [29]. En aquella investigación calcinaron las zeolitas desde temperatura ambiente hasta 800 °C por un periodo de 160 minutos a una velocidad de 5 °C/min, una vez alcanzaron los 800 °C, se mantuvo la temperatura durante 5 horas, después de la calcinación observaron por medio de análisis DRX, que muchas de las impurezas que acompañaban a las diferentes zeolitas naturales como la montmorillonita y la calcita desaparecieron, mientras que otras como el cuarzo, la

crystalita y la anortita permanecieron estables. Concluyeron que el alto requerimiento de agua se debe a la adsorción de esta por parte de los mesoporos y microporos de las zeolitas, esta es una de las principales razones del porqué la demanda de agua de estos minerales cuando son adicionados al OPC. Resaltan además que la calcinación de las zeolitas redujo la necesidad de agua y además mejoró la trabajabilidad, gracias a la reducción de la porosidad y el área superficial gracias a la aglomeración de partículas después de la calcinación [29], ensayos de resistencias a la compresión no se llevaron a cabo en esta investigación.

En el caso de la molienda son varios los estudios que han llevado a cabo diferentes investigadores con el objetivo de mejorar la reactividad de las zeolitas como material cementante suplementario [30], [31]. En estas investigaciones se han utilizado tanto molienda convencional como molienda de alta energía o molienda en molinos planetarios, esta última operando a velocidades por encima de las 500 rpm, condiciones que no son factibles en la industria del cemento debido a las enormes cantidades de material que se debe procesar, indican varios investigadores que por medio de la molienda de alta energía no solo se reduce el tamaño, sino que también las zeolitas pierden su estructura cristalina dependiendo del tiempo de residencia dentro del molino planetario, incrementando de este modo la cantidad de material amorfo [30], [31].

En cuanto a molienda de bolas convencional se refiere, remarcan que las zeolitas naturales no pierden su cristalinidad sin importar el tiempo al que sean expuestas a este proceso (**Figura 9**), aunque señalan que si hay una reducción considerable de tamaño hasta las 4 horas de molienda, luego el tamaño de partícula se mantuvo prácticamente igual hasta las 8 horas de molienda, esta reducción significativa de tamaño ayudó al incremento del área específica superficial, sin embargo, no tuvo mayor efecto en la distribución de tamaño de poro de la zeolita natural [32]. Otro punto a favor de las zeolitas naturales sometidas a molienda, fue que estas generaron ligeramente mayor liberación de calor por gramo en comparación con la pasta sin adición y la pasta adicionada con cuarzo, el cual actuaba como relleno (filler) [32]. La molienda convencional también incrementó la velocidad de reacción durante el periodo de aceleración, al menos en periodos de molienda por 4 horas, de ahí en adelante la velocidad de reacción prácticamente fue similar hasta las 8 horas de procesamiento [32]. Concluyeron finalmente que la adición de zeolitas naturales sometidas a diferentes tiempos de molienda no solo contribuye a la reactividad puzolánica, acelera también las

reacciones de hidratación [32], aumenta la liberación de calor y por último pero no menos importante incrementa la resistencia a la compresión. Otros investigadores han concluido que la molienda a tiempos prolongados, puede romper enlaces Si-O-Si y Si-O-Al en la superficie de la estructura cristalina de la zeolita, favoreciendo la disolución de esta, sin embargo, las características de las superficies sometidas a tiempos prolongados de molienda no fueron analizadas en aquella investigación [32].

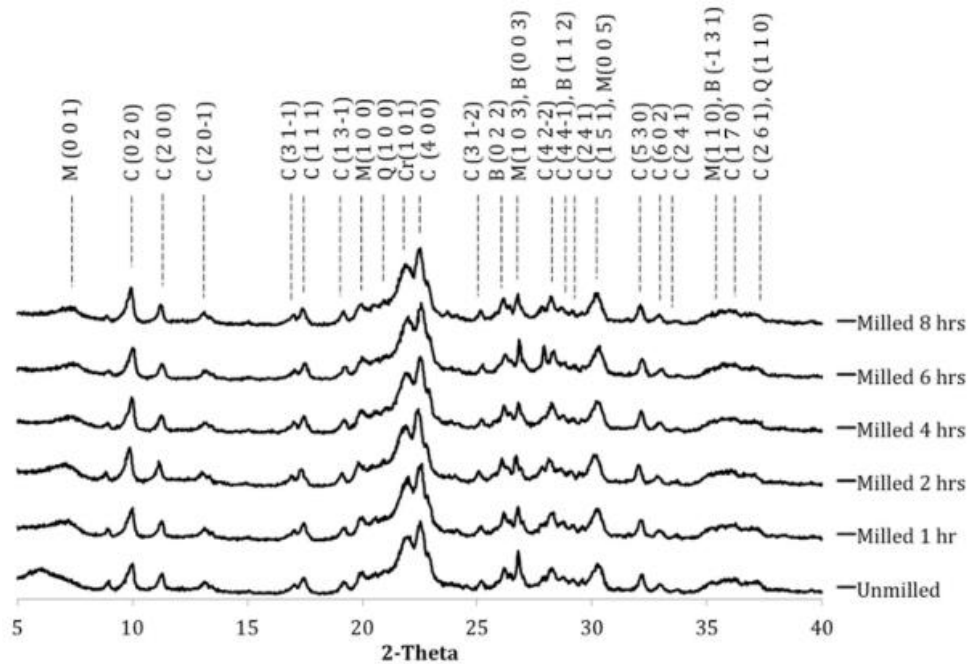


Figura. 9 Fases cristalinas de una zeolita natural tipo clinoptilolita sometida a diferentes tiempos de molienda convencional [32].

En cuanto a combinación de pre-tratamientos se realizó una investigación en la cual combinaron molienda convencional y calcinación, en ese orden, en el que trabajaron con un porcentaje de adición del 15 % y con dos tipos diferentes de muestras de zeolitas naturales [33]. Los tiempos de molienda fueron de 48, 60, 90, 120 y 132 min y las temperaturas de calcinación fueron de 559, 600, 700, 800 y 841 °C por un tiempo constante de 5 horas, estos tiempos de molienda y temperaturas de calcinación se llevaron a cabo como parte de un diseño de experimentos en el que querían encontrar las condiciones óptimas de estos pre-tratamientos hacia las zeolitas naturales. Midieron también el contenido de CH consumido por la actividad puzolánica, la cantidad de CH carbonatado y la resistencia a la compresión, todas las anteriores a 7, 28 y 45 días de [33]. Finalmente, concluyeron que los tratamientos si surtieron efecto siempre y cuando el tiempo de molienda fuera mayor a los 48 minutos y la temperatura de calcinación

estuviera alrededor de los 747 °C, bajo estas condiciones las resistencias mecánicas siempre estuvieron por encima de las muestras control [33].

Hoy en día se conocen efectos positivos como la capacidad de fijar portlandita y negativos como el requerimiento de agua de las zeolitas naturales para obtener una trabajabilidad adecuada cuando son utilizadas como adición al cemento Portland ordinario. La demanda de agua que genera el uso de esta puzolana incrementa la porosidad del material cementante, reduciendo así las propiedades mecánicas del mismo, lo que ha obligado al uso de superplastificantes para disminuir el gran requerimiento de agua obteniendo valores más altos en resistencias a la compresión respecto a las muestras sin tratamiento y muestra control.

Hasta el momento se conocen varios efectos que tienen las zeolitas naturales como adición al OPC, como lo son la disminución en el tiempo de fraguado, el incremento en la porosidad debido a la demanda de agua por parte de las zeolitas y el aumento o no de las resistencias mecánicas teniendo en cuenta el uso o no de un aditivo superplastificante en las mezclas de cemento y zeolita natural. Lo que se espera con los pre-tratamientos es reducir algunos de estos efectos negativos e incrementar los efectos positivos como el área superficial lo que tendrá futuras repercusiones en las resistencias mecánicas. Por otro lado, los investigadores han encontrado zeolitas y portlandita aún sin reaccionar, por medio de análisis de difracción de rayos X (DRX), a un año de curado, lo que abre la discusión de categorizar las zeolitas naturales como puzolanas o no [20].

Si bien todos los pre-tratamientos mencionados anteriormente tienen efectos positivos y o negativos en la puzolanicidad y o en la demanda de agua, entre otros, se plantea realizar un conjunto de varios pre-tratamientos con el propósito de obtener lo mejor de cada uno de ellos, dado que todos aportan a la resistencia a la compresión pero no todos lo hacen de la misma manera.

2.1 Calcinación

La calcinación en las zeolitas naturales es un tema que ha sido investigado con mucho empeño y rigurosidad, cabe aclarar que varios de los efectos que tiene la calcinación sobre las zeolitas naturales varían con la temperatura y con el tiempo de exposición a este tratamiento, uno de los aspectos más relevantes del tratamiento térmico es la

diferenciación entre distintos tipos de zeolitas naturales, un claro ejemplo de ello es la diferenciación entre heulandita y clinoptilolita [34]. Tanto la heulandita como la clinoptilolita son dos tipos de zeolitas naturales muy particulares dadas sus similitudes, por lo que son varios los investigadores que han aportado con diferentes resultados en cada uno de sus trabajos, en los que resaltan tres tipos distintos de comportamiento térmico; **Tipo I** → Ligera contracción de la estructura y deshidratación reversible para $T < 230$ °C, cambios estructurales irreversibles y rehidratación obstaculizada para T 230 - 260 °C y colapso de la estructura para $T > 450$ °C; **Tipo II** → Ligera contracción de la estructura y deshidratación reversible para $T < 280$ °C, cambios estructurales irreversibles y rehidratación obstaculizada para T 280 - 400 °C y colapso de la estructura para $T > 550$ °C; **Tipo III** → Deshidratación continua reversible con ligeras contracciones estructurales pero sin llegar a destruir la estructura hasta $T = 750$ °C [35].

Algunos de los parámetros intrínsecos tanto químicos como estructurales más importantes que controlan la estabilidad de las zeolitas naturales frente al proceso térmico son; la cantidad y tipo de cationes extra estructurales (potencial iónico - Z/r), la relación Si/Al y conectividad de la estructura, la presencia o ausencia de agua, la coordinación de los cationes después de la remoción del agua, así como el tiempo, la temperatura y la velocidad de calentamiento, también es de común conocimiento que existen parámetros extrínsecos los cuales pueden afectar la temperatura bajo la cual las zeolitas naturales se deshidratan y se colapsan o rompen estructuralmente [5] [35], algunos cambios estructurales pueden ser:

a) Contracción de la unidad de celda a causa de la remoción de agua y o formación de moléculas orgánicas. b) Transformaciones de fases reconstructivas a fases que pueden llegar a ser más o menos meta estables. c) Rompimiento y formación de nuevos enlaces T-O-T. d) Contracción e) Colapso estructural en la cual la estructura cristalina todavía reconocible por difracción de rayos X. f) Rompimiento estructural en la cual hay pérdida total o re-cristalización de la estructura cristalina [35].

Otros efectos estructurales y volumétricos que tiene el proceso térmico en las zeolitas naturales esta vez a causa de la deshidratación están categorizadas de la siguiente manera: I) Deshidratación reversible seguida en ocasiones por un reacomodamiento de cationes extra estructurales y moléculas de agua residual, con pocas posibilidades de modificación en la estructura cristalina o en la unidad de celda. II) Deshidratación

reversible completa o cercanamente completa acompañada por una significativa distorsión de la estructura y una pérdida reveladora en la unidad de celda. III) Deshidratación reversible a bajas temperaturas, seguidas frecuentemente por cambios estructurales, seguidas de cambios irreversibles gracias al rompimiento de los enlaces T-O-T (Al-O-Si), antes de su completa deshidratación [36].

Sobre los efectos que tiene la relación Si/Al sobre la estructura cristalina de las zeolitas naturales se conoce que la estabilidad térmica incrementa a medida que lo hace su relación Si/Al, la explicación es que se requiere más energía para romper un enlace Si-O que un enlace Al-O. La alta estabilidad térmica de las zeolitas naturales mordenita y clinoptilolita, es gracias a su alto contenido de sílice, aparte de esto también se esperan bajas temperaturas de deshidratación puesto que la superficie de las zeolitas con alto contenido de sílice se espera sean más hidrofóbicas, cabe aclarar que varias zeolitas naturales con Si/Al bajos como la analcima, chabazita entre otras son más estables que varias zeolitas naturales con Si/Al altos como lo es el caso de la heulandita y la barrerita [5], [35]. En cuanto a los efectos de los diferentes tipos y cantidad de cationes presentes en las zeolitas naturales, se sabe que estos influyen positivamente en la estabilidad térmica de las mismas. Hay una aceptación general en el que las zeolitas naturales que contienen cationes monovalentes como el K^+ y el Na^+ , son generalmente más estables que aquellas zeolitas que poseen cationes divalentes como el Ca^{2+} [5] y [36]. Se cree que el tamaño del catión por ejemplo en la clinoptilolita ayuda a prevenir el colapso de la estructura manteniendo las cavidades o canales abiertos como lo es caso del K^+ [37], mientras que cationes como el Na^+ y el Ca^{2+} son muy pequeños para ayudar a mantener los canales abiertos [35]. Después de la deshidratación y la pérdida del agua enlazada a causa del proceso térmico, los cationes extra estructurales se ven obligados a formar nuevos enlaces con los oxígenos de la estructura cristalina de las zeolitas naturales, esto eventualmente causa tensión en la red tetraédrica y el posterior rompimiento de los puentes T-O-T [35].

Respecto a la afectación que pueda tener el tratamiento térmico sobre la geometría de la estructura cristalina, estas varían según la estructura de cada zeolita natural, por ejemplo, la densidad de la estructura de las zeolitas, estructuras más densas deberían ser más estables que aquellas con canales y cavidades más abiertas. Respecto a los ángulos T-O-T, aquellos con cierto número de anillos regulares deberían ser más

estables que aquellas zeolitas con el mismo número de anillos deformados o irregulares. Referente a la conectividad y flexibilidad de la estructura, las zeolitas con estructuras no articuladas, es decir, sin ejes de rotación deberían ser más estables que las zeolitas con estructuras articuladas, o sea, con ejes de rotación. Como conclusión se podría decir que entre más densa sea la estructura de la zeolita natural más alto será el grado de estabilidad dado el grosor de las paredes entre los poros y los canales. La densidad de la estructura afecta negativamente o disminuye la capacidad de saturación de las zeolitas, es decir, la cantidad total de agua que una zeolita puede retener dentro de sus canales, entre más grandes los espacios o los canales de las zeolitas, mayor será la cantidad de agua y cationes extra estructurales presentes en los canales de las zeolitas. Zeolitas naturales del grupo de la mordenita como la epistilbita, ferrierita y la misma mordenita poseen una particularidad similar y es la presencia de 5 anillos tetraédricos que posee su estructura cristalina, si bien la mordenita y la ferrierita son estables térmicamente hasta los 800 °C con una ligera distorsión en la estructura, la epistilbita a los 300 °C pasa por una transición de fase llegando al colapso y a los 520 °C experimenta la completa ruptura de la estructura cristalina, esto se debe a que la relación Si/Al de la epistilbita es menor y su contenido de cationes Ca^{2+} es mayor que las otras zeolitas ya mencionadas [35].

La hidratación/deshidratación de las zeolitas se dividen en dos procesos, procesos continuos y procesos discontinuos, los continuos son aquellos en los que habitualmente ocurren cambios reversibles en el contenido de agua o en la estructura de zeolitas debido a un ligero cambio en la temperatura o en la presión agua-vapor, mientras que en los discontinuos, este ligero cambio de temperatura o presión de agua-vapor conllevan a una pérdida irreversible en la capacidad de sorción y un cambio irreversible en la estructura de la zeolita. Dentro de los procesos discontinuos se pueden identificar dos tipos: (a) **Colapso estructural** en el cual la estructura aunque todavía identificable y similar a la estructura original de la zeolita, sus enlaces T-O-T se encuentran rotos, generalmente las estructuras una vez colapsadas retienen cierta capacidad de sorción, (b) **Ruptura estructural** con lo cual hay pérdida completa de la estructura de la zeolita, en la que también frecuentemente hay pérdida de toda capacidad de sorción por parte de la zeolita natural [5].

La **Figura 10** muestra el cambio en el tamaño de los poros, el contenido de agua y cationes extra-estructurales en una zeolita natural. Se puede observar la reducción considerable en el tamaño de los poros, así como la reducción en el contenido de agua y

cationes, esto indica que la calcinación como pre-tratamiento reduce el contenido de agua y cationes presente en los poros de cualquier tipo de zeolita natural, dependiendo también de la temperatura y tiempo de calcinación. En la Figura 10 el agua esta representada como OW, mientras que los cationes están representados como Ca^{2+} , Na^+ y K^+ .

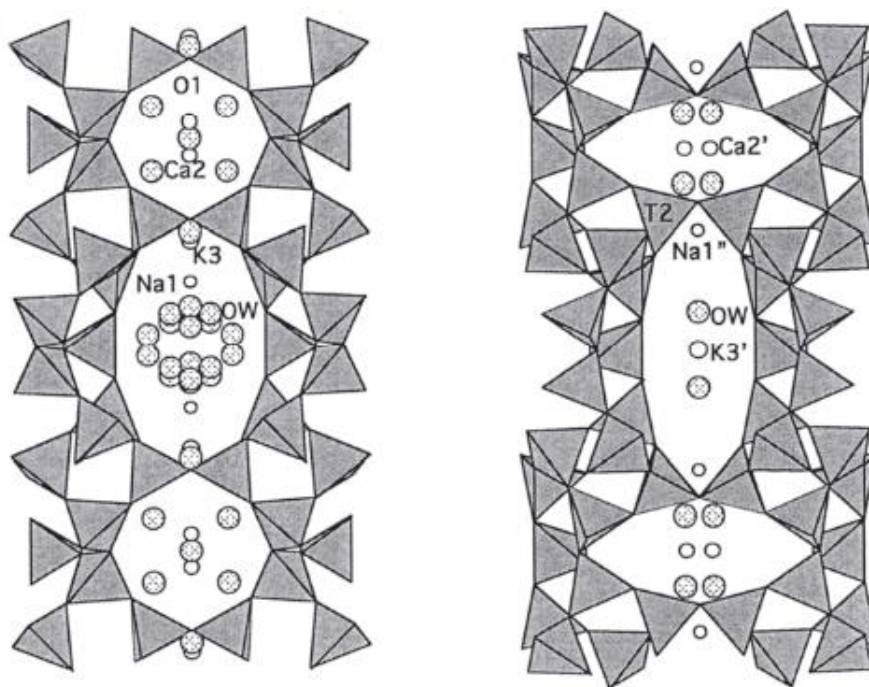


Figura. 10 Cambio volumétrico en contenido de agua (OW) y cationes extra-estructurales de Calcio (Ca), Sodio (Na) y Potasio (K) en los poros de una zeolita natural después de ser sometida a calcinación [5].

Trabajos precedentes señalan por medio de análisis térmicos que existen varios tipos de agua presentes en las zeolitas naturales, estos han sido nombrados como agua zeolítica, levemente retenida, estructural, fuertemente enlazada, externa, entre otras, estas etiquetas o nombres aparte de confundir insinúan varias funciones estructurales aparentes del agua. Con el objetivo de clarificar esta terminología se clasificaron tres únicas distinciones relacionadas con el agua en las zeolitas naturales [5]:

- 1. Agua que varía en contenido como una función continua de temperatura y presión**, este tipo de agua puede denominarse como zeolítica y es distintiva de todas las zeolitas, expresa el hecho de que en la mayoría, si no, todas las zeolitas pierden o ganan agua en respuesta a ligeros cambios en temperatura o presión en un rango de temperatura prolongado.

2. **Agua que cambia discontinuamente a una única temperatura a presión dada**, este tipo de agua puede denominarse como agua de hidratación o cristalización, aunque no es claro si las zeolitas poseen este tipo de agua.
3. **Agua que es absorbida en las superficies externas**, este tipo de agua puede denominarse como externa y está presente en muy pequeñas cantidades en comparación con el agua presente dentro de la estructura para cualquier tipo de partícula considerable de zeolita.

Todas las zeolitas manifiestan continuos cambios en el contenido de agua o en los parámetros de celdas unitarias hasta alcanzar el colapso o ruptura estructural, esto en respuesta a los cambios en presión o temperatura a las que hayan sido sometidas las zeolitas. La naturaleza de la deshidratación de la zeolita y su contenido total de agua es fuertemente dependiente de la energía de hidratación de los cationes extra-estructurales [35]. Investigaciones previas resaltan que zeolitas naturales tipo clinoptilolita y mordenita después de deshidratarse tienen la capacidad de rehidratarse en un periodo de 30 minutos a temperatura ambiente, teniendo claro que si las zeolitas sufrieron algún tipo de daño estructural como el rompimiento de enlaces T-O-T o hubo migración de cationes extra-estructurales a causa de la deshidratación, la rehidratación no será reversible [5].

Tabla 1 Temperaturas (°C) de deshidratación y de colapso estructural, junto con el catión extra-estructural dominante, la Si/(Si+Al) y su potencial iónico Z/r [35]

Nombre Zeolita	T (°C) Deshidratación	T (°C) Colapso	Catión Dominante	Si/(Si+Al)	(Z/r)
Heulandita-K	≈ 100 - 300	>300	K ⁺	0.74	0.10
Heulandita-Ca+Na	≈ 360	>360	Ca ²⁺ + K ⁺	0.74	0.10
Heulandita-Ca+K	≈ 175	>175	Ca ²⁺ + Na ⁺	0.78	0.09
Heulandita-Sr	≈ 100 - 270	<270	Sr ²⁺	0.75	0.11
Heulandita-Cd	≈ 50 - 200	>250	Cd ²⁺	0.77	0.09
Clinoptilolita-Na	≈ 30 - 230	≈920	Na ⁺	0.83	0.08
Clinoptilolita-K	≈ 200	≈1000	K ⁺	0.83	0.06
Clinoptilolita-Cs	≈ 50 - 200	≈1070	Cs ⁺	0.83	0.05
Clinoptilolita-Ca	≈ 140 - 400	≈900	Ca ²⁺	0.81	0.09
Mordenita-Na+Ca	≈ 70 - 630	>830	Na ⁺ + Ca ²⁺	0.85	0.05

El comportamiento térmico de las zeolitas naturales se ve particularmente afectado por los cationes extra-estructurales, logrando que una zeolita natural cambie volumétricamente, como lo es en el caso de la Clinoptilolita-K la cual experimenta un cambio volumétrico de $\approx 1.6\%$, mientras que la Clinoptilolita-Na experimenta un cambio volumétrico de $\approx 8.4\%$.

2.2 Molienda Convencional

La molienda de zeolitas naturales es un tema que también ha sido investigado ampliamente, tanto molienda de alta energía en molinos planetarios, como molienda convencional en molinos de bolas, obteniendo como resultados pérdida en estructura cristalina en molienda de alta energía dependiendo del tiempo de residencia en el molino [30], [31] y conservando intacta la estructura cristalina en molienda convencional por un tiempo de hasta 8 horas de residencia dentro del molino, si bien no hacen mayor énfasis acerca de los parámetros de molienda convencional, resaltan el hecho de que a partir de las 2 horas de molienda, las zeolitas naturales se empastan (adhesión de material en las paredes internas del molino) recubriendo por completo el molino y los medios moledores [32], esto debido a la humedad que liberan las zeolitas naturales a medida que están van reduciendo su tamaño [33]. Más allá de disminuir la DTP, aumentar el área superficial así como la velocidad de hidratación y no afectar la porosidad de las zeolitas naturales, se ha visto que la molienda convencional afecta positivamente la actividad puzolánica de este material gracias a los resultados en consumo de portlandita Ca(OH)_2 en comparación con las muestras no molidas y por los resultados obtenidos en resistencias a la compresión de zeolitas adicionadas al cemento Portland ordinario [32].

3. Materiales y Métodos

Con el fin de observar el comportamiento de las zeolitas naturales como material cementante suplementario y el rendimiento que pueda tener esta puzolana de origen natural con altos porcentajes de sustitución (30 - 40 - 50%) en el OPC, se llevaron a cabo análisis de actividad puzolánica de las zeolitas en su estado natural, calcinadas, molidas y calcinadas-molidas en pastas mediante el ensayo Frattini. Los análisis se realizaron a 8, 15 y 28 días de hidratación acorde a la norma UNE-EN 196-5 [14], con el propósito de observar los cambios en la actividad puzolánica entre las muestras sin tratar y las muestras pre-tratadas.

Las temperaturas de calcinación escogidos para las zeolitas naturales fueron de 300, 600 y 800 °C, según la bibliografía consultada [38][27][29], en la que resaltan también que la calcinación como pre-tratamiento reduce la porosidad [5] y puede tener ligeros efectos positivos en la actividad puzolánica de las zeolitas naturales como adición al OPC [27]. Acerca de las temperaturas de calcinación elegidas y del comportamiento de las zeolitas naturales calcinadas, se va a hacer énfasis más adelante del por qué se eligió cada una de estas temperaturas de calcinación.

En cuanto a molienda convencional como pre-tratamiento, tanto las zeolitas naturales así como las calcinadas se molieron por un tiempo de 3 horas en los que se obtuvieron variaciones en su distribución tamaño partícula (DTP), dependiendo si las zeolitas habían sido previamente calcinadas o no, esto con el objetivo de aumentar el área superficial de las zeolitas y ver su actividad puzolánica la cual ya habían reportado en la literatura consultada como positiva [32].

También se llevaron a cabo análisis de velocidad de hidratación en pastas con porcentajes de sustitución de 30% y 50% con una relación $a/mc = 0.55$ en zeolitas molidas y por combinación de pre-tratamientos, calcinadas (300 °C y 800 °C) - molidas

con el fin de observar cuál de los dos pre-tratamientos tiene mayor incidencia en la velocidad de reacción y los cambios sufridos en comparación con la muestra control.

Se elaboraron morteros con porcentajes de sustitución de 30, 40 y 50 % a una relación $a/mc = 0.5$ para las zeolitas naturales sin ningún pre-tratamiento, para las zeolitas calcinadas a 300 °C y 800 °C y finalmente para las zeolitas en las que se combinaron los pre-tratamientos de calcinación (300 °C y 800 °C) - molienda. Con estos morteros se evaluaron las resistencias relativas entre las muestras sin zeolita, con zeolitas naturales y con las zeolitas pretratada.

En la caracterización de las zeolitas los análisis de FRX y TG se hicieron únicamente antes de someter las zeolitas a cualquier pre-tratamiento, los análisis de DRX se llevaron a cabo en zeolitas naturales sin pre-tratamientos y después de ser sometidas a calcinación, el área superficial BET y porosidad se hicieron en las muestras molidas y por combinación de pre-tratamientos calcinación (800 °C) – molienda convencional, mientras que los análisis de distribución tamaño partícula (DTP) se hicieron para todas las muestras, sin pre-tratamientos, calcinadas, molidas y calcinadas-molidas.

3.1 Materiales

Los materiales utilizados a lo largo de esta investigación se listan a continuación:

3.1.1 Cemento

Para todos los ensayos realizados en esta investigación tanto en pastas como en morteros, se utilizó cemento Portland gris de uso estructural fabricado por Cementos Argos S.A. bajo las especificaciones de la norma ASTM C1157 [39].

Tabla 2 Composición química del cemento por Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Especie	Contenido (%)
Óxido de Silicio (SiO_2)	20.29
Óxido de Titanio (TiO_2)	0.331
Óxido de Aluminio (Al_2O_3)	4.27
Óxido de Hierro (Fe_2O_3)	3.441

Óxido de Manganeso (MnO)	0.038
Óxido de Magnesio (MgO)	2.01
Óxido de Calcio (CaO)	64.12
Óxido de Sodio (Na ₂ O)	0.16
Óxido de Potasio (K ₂ O)	0.383
Óxido de Fosforo (P ₂ O ₅)	0.068
Óxido de Azufre (SO ₃)	2.67
PPI (Pérdidas por Ignición de 105 a 950 °C)	2.13

3.1.2 Zeolita natural

Las zeolitas naturales utilizadas en esta investigación fueron suministradas por la empresa TERKIM S.A.S.

3.1.3 Arena

La arena utilizada para la preparación de morteros cumple con las especificaciones de la norma ASTM C778 [40].

3.2 Metodología

Si bien se han llevado a cabo investigaciones utilizando aditivos en el que mejoran tanto la fluidez como la resistencia a la compresión como los superplastificantes [19], [22], [23], [41], también se han hecho investigaciones en pre-tratamientos en los que reducen o aumentan la porosidad, el área superficial y la actividad puzolánica, esto dependiendo del pre-tratamiento al que haya sido sometido la zeolita natural. Cada uno de los pre-tratamientos ya sea calcinación o molienda tiene algo que aportar para que las zeolitas naturales sean consideradas cada vez más como un material de adición al cemento Portland y finalmente se afiance como un material cementante suplementario.

Los pre-tratamientos bajo los cuales se pretende someter a las zeolitas naturales son calcinación y molienda convencional, en este orden, pues en ambos casos ya se tiene evidencia de lo que puede ofrecer cada uno de estos pre-tratamientos. Si bien existe una

investigación previa en la cual también se combinan estos dos pre-tratamientos, el orden bajo el cual se llevaron a cabo estos pre-tratamientos es diferente. En aquella investigación se realizó primero la molienda y después la calcinación, no solo variaron el orden en el que se llevaron a cabo los pre-tratamientos también variaron los parámetros de molienda y las temperaturas de calcinación [33]. Para ese caso en particular se estaría viendo afectada la reactividad puzolánica, teniendo en cuenta que al calcinar el material este tiende a aglomerarse por lo que afectaría el área superficial proporcionada en el primer tratamiento, que para ese caso en particular es la molienda convencional.

3.2.1 Calcinación

El tratamiento térmico de las zeolitas naturales se llevó a cabo en 4 muflas (Figura 11) en los que se introducían alrededor de 30 crisoles (Figura 12) por mufla, cada crisol con una capacidad de 20 g de muestra, a una rampa de calentamiento de 20 °C/min hasta alcanzar temperaturas de 300 °C, 600 °C y 800 °C, una vez alcanzada la temperatura deseada, esta se mantuvo constante a dicha temperatura por un periodo de 5 horas.



Figura. 11 Mufla para el tratamiento térmico de las zeolitas naturales.



Figura. 12 Crisoles para tratamiento térmico de las zeolitas naturales.

Finalizado el pre-tratamiento de calcinación, en el que se espera según la literatura consultada la deshidratación de zeolita natural, reducción en el tamaño y volumen de poros, disminución de la demanda de agua y la posible ruptura de algunos enlaces T-O-T, lo que indicaría el principio del colapso de la estructura cristalina, se dio más adelante continuidad al pre-tratamiento de molienda convencional.

3.2.2 Molienda Convencional

El equipo utilizado para llevar a cabo la molienda como pre-tratamiento fue un molino cerámico (Figura 13) con un volumen de carga de aproximadamente 5500 cm³. Las dimensiones o aspectos más relevantes del molino y con los cuales se procesaron las zeolitas en su estado natural y las zeolitas naturales previamente calcinadas fueron el diámetro interno y el largo del molino, mientras que para los medios molidores el único aspecto relevante fue el tamaño y la distribución de bolas dentro del molino (Figura 14), el tiempo de molienda para todas las muestras procesadas fue de 3 horas. Las dimensiones del molino y de los 4 tamaños de medios molidores se listan a continuación; estos siempre se tuvieron en cuenta para todos los parámetros de operación de molienda convencional en el molino cerámico:

$\varnothing_{\text{interno}}$: 21 cm

Largo: 18 cm

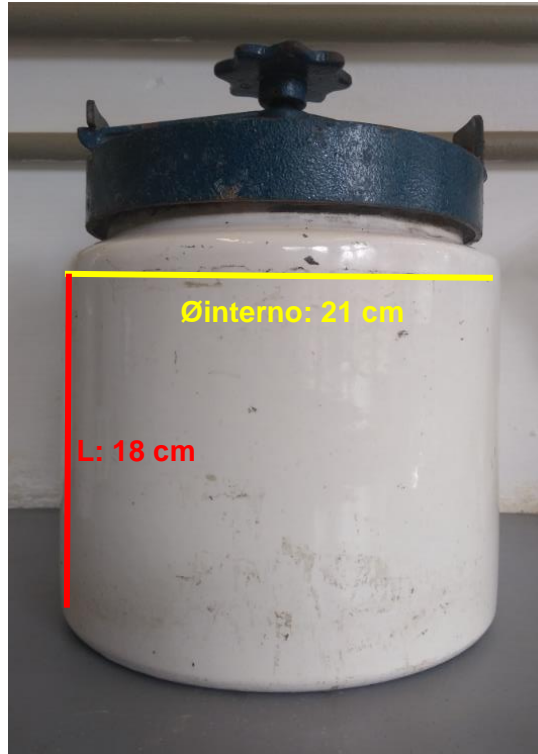


Figura. 13 Molino cerámico convencional

➤ Medios moledores:

\varnothing_1 : 25,5 mm

\varnothing_2 : 19,0 mm

\varnothing_3 : 11,5 mm

\varnothing_4 : 8,5 mm



Figura. 14 Distribución medios moledores dentro del molino cerámico

A continuación, se muestran todas las ecuaciones y parámetros de operación tenidos en cuenta para llevar a cabo la molienda de las zeolitas naturales.

- Porosidad

La porosidad del lecho de bolas varia tenuemente dependiendo de la distribución de tamaño de bolas en el molino, en esta investigación se trabajó con una porosidad medida de 0.4, de este mismo modo lo sugieren trabajos previos en el cual definen una porosidad nominal de 0.4 [42].

- Velocidad critica (VC):

$$VC = \frac{42.2}{\sqrt{D-d}} \quad (1)$$

VC en RPM, donde:

D = Diámetro interno del molino

d = Diámetro máximo de las bolas

D y d en metros

- Fracción de llenado de medios moledores en reposo (J):

$$J = \left(\frac{\text{masa de bolas/densidad de bolas}}{\text{volumen del molino}} \right) \times \left(\frac{1.0}{0.6} \right) \quad (2)$$

- Fracción de llenado de material (fc):

$$fc = \left(\frac{\text{masa del polvo/densidad del polvo}}{\text{volumen del molino}} \right) \times \left(\frac{1.0}{0.6} \right) \quad (3)$$

- Fracción de huecos entre medios moledores en reposo ocupada por lecho de partículas (U):

$$U = \frac{fc}{0.4J} \quad (4)$$

Teniendo en cuenta los parámetros de operación óptimos para molienda convencional en el que revelan, que la velocidad bajo la cual debe operar un molino es de 70 - 85 % de la velocidad crítica (VC), y los valores de carga de bolas y de polvo deben ser tales que permitan una adecuada eficiencia energética, puesto que es tan indeseable el llenar poco o mucho el molino con el material a procesar. Para el caso de bajo llenado de material habría una baja eficiencia energética, dado que esta se consumiría directamente en el contacto de las bolas entre sí, mientras que para un llenado alto de material la eficiencia energética también sería baja, puesto que el mismo material amortiguaría el contacto entre partículas y bolas. Aclarado lo anterior, se resalta el hecho de que para un llenado de bolas de 40 - 45 % se obtienen las capacidades máximas de molienda para molinos pequeños, por último se destaca que el llenado de bolas como de material debe estar entre $0.6 \leq U \leq 1.1$ ya que en este rango se encuentran las condiciones óptimas de llenado para obtener velocidades máximas de fractura para cualquier llenado de bolas (J) [42].

Estos parámetros de molienda permitieron procesar una cantidad de 560 gramos de material por cada 3 horas de molienda continua, tiempo en el cual se llega a un $D_{90} \approx 45 \mu\text{m}$ para las zeolitas naturales y para las zeolitas previamente calcinadas a 300, 600 y 800 °C.

3.2.3 Análisis y equipos

Los análisis y equipos utilizados a lo largo de esta investigación se listan a continuación:

- **Fluorescencia de rayos X (FRX)**

El análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) permite conocer la composición química cuantitativa de la muestra, también brinda acceso a la relación Si/Al de la misma, dado que esta relación de igual forma puede ayudar a identificar el tipo de zeolita natural. El ensayo de fluorescencia de rayos X se llevó a cabo en el laboratorio de Geoensayos S.A.S en un equipo ARL 9900 WorkStation y los resultados están reportados en base seca a 105 °C.

- **Difracción de rayos X (DRX)**

El análisis de difracción de rayos X (DRX) es una herramienta esencial para la caracterización e identificación de las zeolitas naturales. Gracias a la bibliografía consultada se tienen claros los efectos que tienen en la estructura cristalina de las zeolitas naturales cada uno de los pre-tratamientos de calcinación y molienda convencional, en la que se resalta la pérdida de cristalinidad dependiendo del tipo de zeolita y de la temperatura de calcinación y la no afectación en cristalinidad por medio de molienda convencional.

Para el análisis DRX la muestra fue molida a una granulometría D80 pasante malla 325 (44 μm), el equipo utilizado para este análisis fue un PANalytical EMPYREAN modelo 2012, el rango de barrido 2 theta bajo el cual se corrió el ensayo fue de 5 – 70°, el equipo pertenece al laboratorio de catalizadores y adsorbentes de la Universidad de Antioquia.

- **Análisis térmico**

Los análisis térmicos son una agrupación de técnicas de análisis en las cuales una sustancia es monitoreada con el objetivo de observar sus cambios en función de la temperatura. Estos análisis térmicos abarcan una serie de técnicas como la termogravimetría (TG), la derivada termo gravimétrica (DTG) el análisis térmico diferencial (ATD - DTA) y la calorimetría diferencial de barrido (CDB - DSC) entre otros (TG, DTG, DTA y DSC por sus siglas en inglés). El termograma (TG) o la curva de descomposición térmica indica la pérdida de masa de la zeolita natural a medida que incrementa la temperatura y su uso es de vital importancia en el estudio de las zeolitas, dado que permite determinar la cantidad y la naturaleza de las especies químicas perdidas a lo largo del proceso térmico. El DTA permite conocer los picos endotérmicos y exotérmicos, estos picos indican las temperaturas en la que tiene lugar la deshidratación, amorfización y re cristalización de las zeolitas naturales [35]. Mientras que en la calorimetría diferencial de barrido (DSC) se puede observar los picos endotérmicos y exotérmicos con la ventaja que se puede calcular la entalpia para cada una de las reacciones.

El análisis se llevó a cabo en un equipo SDT Q600 y en un crisol de alúmina bajo una atmósfera de Nitrógeno como gas inerte a una razón de 70 mL/min, la rampa de calentamiento fue de 20 °C/min partiendo de temperatura ambiente hasta alcanzar 1000 °C. Los métodos utilizados en los análisis térmicos fueron el TG y el DSC.

- **Distribución tamaño partícula (DTP)**

La DTP juega un papel fundamental en cuanto a molienda se refiere. Es de vital importancia conocer el tamaño partícula de entrada al molino con el propósito de controlar las diferentes variables y/o parámetros de molienda para obtener el tamaño deseado en la salida del molino. Es claro que el tamaño partícula de las zeolitas naturales no está íntimamente relacionado con su área superficial específica, sin embargo, la reducción de tamaño de las zeolitas naturales afecta positivamente la cinética de reacción cuando son adicionadas al cemento Portland ordinario [32].

Los análisis de distribución de tamaño de partícula se llevaron a cabo en el laboratorio del instituto de minerales CIMEX en la Universidad Nacional, por medio de tamices US ASTM y por un analizador de tamaño de partícula Mastersizer 2000 de Malvern Instruments.

- **Área superficial y porosidad**

La estructura abierta de aluminosilicatos de las zeolitas naturales es su característica más relevante y controla su área superficial específica. El Análisis de área superficial BET con isoterma completa permite estipular la diferencia en área superficial y porosidad de las zeolitas en su estado natural con relación a las zeolitas pre-tratadas y como cada uno de los pre-tratamientos contribuyó con el aumento o reducción de estas propiedades. Si bien se ha encontrado en la bibliografía consultada que la calcinación aumenta la DTP afectando negativamente el área superficial, también se tiene claro que la calcinación reduce la porosidad ayudando de este modo a disminuir la demanda de agua, en cuanto molienda convencional se ha demostrado que este pre-tratamiento no tiene efecto alguno en la porosidad, aunque si reduce considerablemente la DTP por lo que incrementaría el área superficial [32].

Las análisis de área superficial específica y porosidad por fisisorción se realizaron en el Laboratorio de Catalizadores y Absorbentes de la Universidad de Antioquia en un equipo Gemini-Micrometrics utilizando Nitrógeno como gas adsorbible en el que previamente se calcinó el material a una temperatura de 150 °C para la eliminación del material volátil presente en las muestras, también con el objetivo de permitir un mayor acceso al gas y obtener mejores lecturas por los resultados de área superficial y porosidad. Los resultados se reportaron bajo las recomendaciones de la IUPAC [43].

- **Actividad puzolánica**

El ensayo Frattini se realizó a 8 y 15 días de hidratación según lo sugiere la norma UNE-EN 196-5 [14] y a 28 días de hidratación por escogencia propia. Como se mencionó anteriormente lo que se buscaba saber en un principio era si el material era puzolánico o no, la norma UNE-EN 196-5 [14] indica que el material posee actividad puzolánica si este, una vez cumplidos los días de hidratación bajo el cual se va a realizar el análisis se ubica por debajo de la curva conocida como isoterma de solubilidad. El índice de actividad puzolánica se realizó a los 28 días de curado en todas las muestras pre-tratadas y adicionadas al OPC según la norma ASTM C618 [44], sin embargo, cabe aclarar que este análisis para determinar puzolanidad está especificado para un porcentaje de sustitución del 20% de material cementante suplementario y en este trabajo se hizo con porcentajes diferentes.

- **Contenido de agua en zeolitas naturales**

Este análisis se llevó a cabo en una termo balanza (Figura 15) en la cual se analizaron 3 gramos de muestra de cada material, a una temperatura de 160 °C con un tiempo de secado de 6 minutos en el interior del equipo.



Figura. 15 Termo balanza para medición de cantidad de agua.

La cantidad de agua en las zeolitas naturales se determinó en estado crudo (ZN), zeolitas calcinadas (ZC - 300 °C y ZC - 800 °C), zeolitas molidas (ZNM) y finalmente aquellas que fueron expuestas a calcinación-molienda como combinación de pre-tratamientos (ZCM-300°C y ZCM-800°C).

- **Calorimetría**

La calorimetría isotérmica es uno de los ensayos más utilizados para estudiar la cinética de hidratación del cemento, a partir de las curvas de flujo de calor se pueden diferenciar las reacciones tempranas, el periodo de inducción y las fases de aceleración y desaceleración.

Los análisis de calorimetría isotérmica se llevaron a cabo en el laboratorio de Química del Cemento de la Universidad Nacional de Colombia (Sede Medellín) en un equipo de calorimetría isotérmica TAM air a 25 °C con una relación $a/mc = 0.55$ durante un periodo de 72 horas.

- **Resistencia a la compresión**

Los ensayos de resistencias a la compresión se llevaron a cabo en morteros en el Laboratorio de Química del Cemento en la Universidad Nacional, con una a/mc = 0.5 a cuatro edades de curado (1, 3, 7 y 28 días), estas resistencias mecánicas se llevaron cabo para la muestra control, las zeolitas naturales sin pre-tratamiento, las zeolitas naturales calcinadas a 300 y 800 °C, las zeolitas naturales sometidas a molienda convencional y finalmente a las zeolitas naturales pre-tratadas por calcinación y molienda, los ensayos se realizaron bajo la orientación de las normas ASTM C109 [45] y ASTM C311 [13].

4. Resultados y Discusión

En primera instancia se presenta la caracterización de las zeolitas naturales y pretratadas, para conocer las propiedades, clasificar el material y evaluar los cambios que sufre con los pre-tratamientos. Se presenta también el comportamiento puzolánico de la zeolita natural y se evalúa modificación con los pretratamientos.

4.1 Caracterización de la zeolita natural

En el caso de esta investigación, además de conocer la composición química y mineralógica, se evaluó el comportamiento térmico por termo gravimetría (TG), así como la distribución tamaño partícula de la muestra (DTP), el análisis de área superficial (BET) y la porosidad.

4.1.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)

La composición química analizada en términos de óxidos, por medio de fluorescencia de rayos X (FRX), de la zeolita natural en estudio se presenta en la **Tabla 3**.

Tabla 3 Composición química de la zeolita natural por Fluorescencia de Rayos X (FRX).

Especie	Contenido (%)
Óxido de Silicio (SiO_2)	71.29
Óxido de Titanio (TiO_2)	0.26
Óxido de Aluminio (Al_2O_3)	11.43
Óxido de Hierro (Fe_2O_3)	2.16
Óxido de Manganeso (MnO)	0.06

Óxido de Magnesio (MgO)	1.11
Óxido de Calcio (CaO)	3.04
Óxido de Sodio (Na ₂ O)	1.72
Óxido de Potasio (K ₂ O)	0.95
Óxido de Fósforo (P ₂ O ₅)	0.08
Óxido de Azufre (SO ₃)	0.05
PPI (Pérdidas por Ignición de 105 a 1000 °C)	7.69

Es importante resaltar también que los resultados aquí expuestos de la fluorescencia de rayos X (FRX) dan cumplimiento a los requerimientos químicos para la clasificación de este material como una puzolana clase N según lo establecido en la norma ASTM C618 – 15. [44].

4.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los análisis por difracción de rayos X (DRX) indicaron la presencia de dos tipos distintos de zeolitas naturales en la muestra: mordenita y clinoptilolita, ambas con propiedades y estructuras cristalinas diferentes. Por lo que se cree que cada zeolita presente responderá de forma diferente a cada pre-tratamiento. La mordenita (MOR) posee una estructura cristalina ortorrómbica [21], mientras que la clinoptilolita (HEU) cuentan con una estructura cristalina monoclinica [21], el cuarzo también está presente en la muestra en una cantidad significativa y superior a cada tipo de zeolita natural identificada, mientras que los minerales con menor presencia en la muestra fueron la mica y la dolomita. Los tipos de zeolita natural fueron identificados y cuantificados por medio del software High Score plus mediante el método Rietveld utilizando como base de datos la ICSD FIZ Karlsruhe 2012-1, la composición porcentual de cada mineral se puede observar en la **Tabla 4**.

Tabla 4 Composición porcentual de los minerales presentes en la muestra (Goodness of fit < 4, Weighted R profile <10).

Mineral	Cuantificación (%)
Cuarzo	40.6
Mordenita	31.2
Clinoptilolita	22.3

Mica	4.7
Dolomita	1.2
	100

No obstante, cabe aclarar que si bien los análisis de DRX indican que la zeolita natural tipo clinoptilolita (HEU) está presente en la muestra, la presencia de este tipo de zeolita natural debe ser corroborada una vez sea sometida al tratamiento térmico, dadas las semejanzas estructurales y la ubicación en el patrón de difracción que comparten la heulandita (HEU) y la clinoptilolita (HEU).

El tratamiento térmico para la diferenciación de estos dos tipos de zeolitas naturales (Heulandita y Clinoptilolita), consiste en someter la muestra a una temperatura de 450 °C por un periodo de 12 horas y por medio de difracción de rayos X (DRX) se identifica cuál de los dos isomorfos está presente en la muestra, según lo establece el método de Mumpton [34].

Una vez identificados y cuantificados los tipos de zeolita natural y el resto de minerales presentes en la muestra, como se aprecia en la **Figura 16**, es necesario recalcar que ambos tipos de zeolitas no responderán de igual manera cuando la muestra esté sujeta a las diferentes temperaturas (300 y 800 °C).

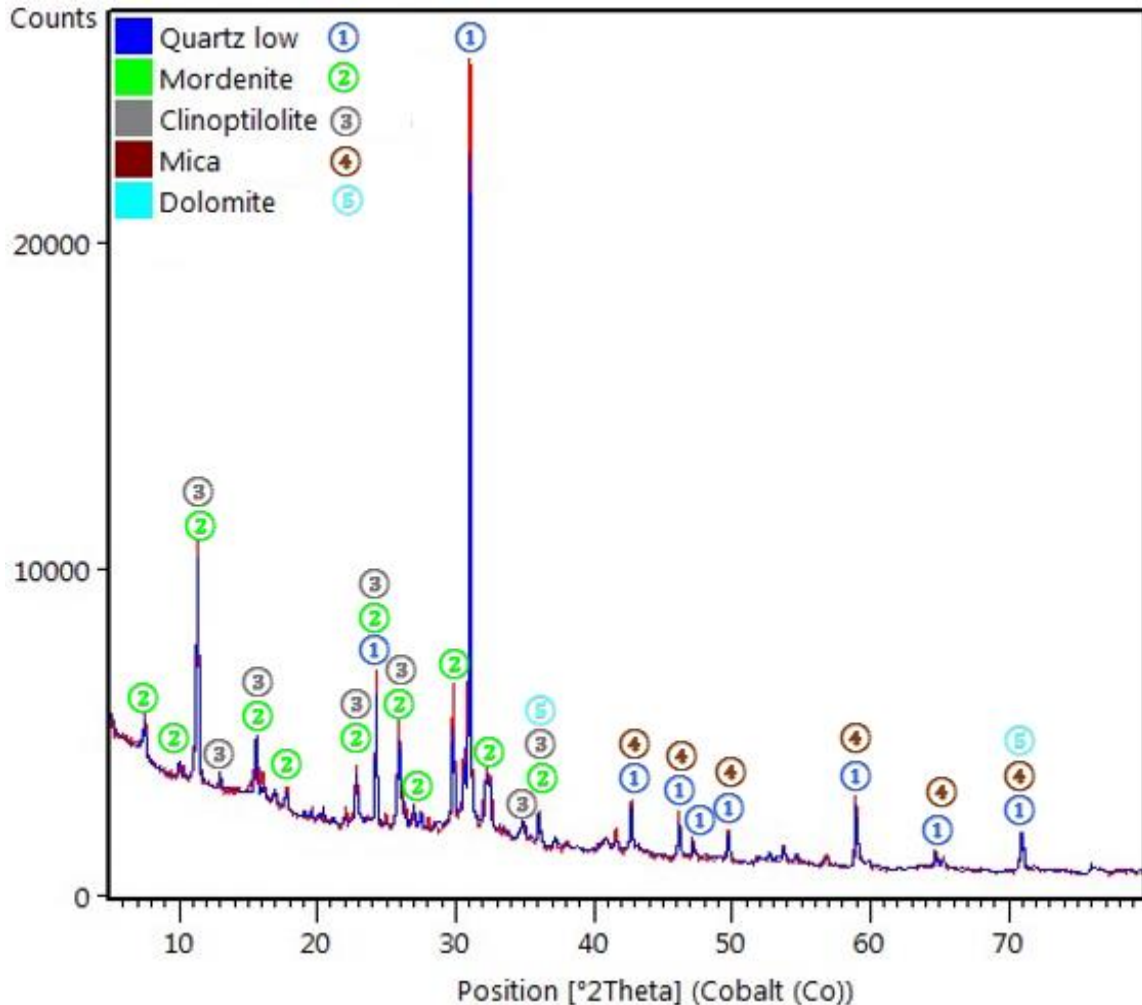


Figura. 16 Difracción de rayos X (DRX) de la zeolita natural.

En la **Figura 17** se pueden observar los cambios estructurales sufridos en las muestras después de ser sometidas a 300 y 800 °C. La comparación de los análisis de difracción de rayos X (DRX) de la muestra en estado natural y calcinadas tanto a 300 °C como a 800 °C, muestra una clara reducción en la cristalinidad de la mordenita, lo que demuestra un colapso estructural de este tipo de zeolita natural a partir de la calcinación a 300 °C, como lo han señalado algunos autores [35], por otro lado y a la misma temperatura de calcinación también se observa la completa desaparición de los planos de difracción de la clinoptilolita, lo que indica una ruptura estructural completa de esta zeolita, lo cual coincide con lo establecido por otros investigadores [35].

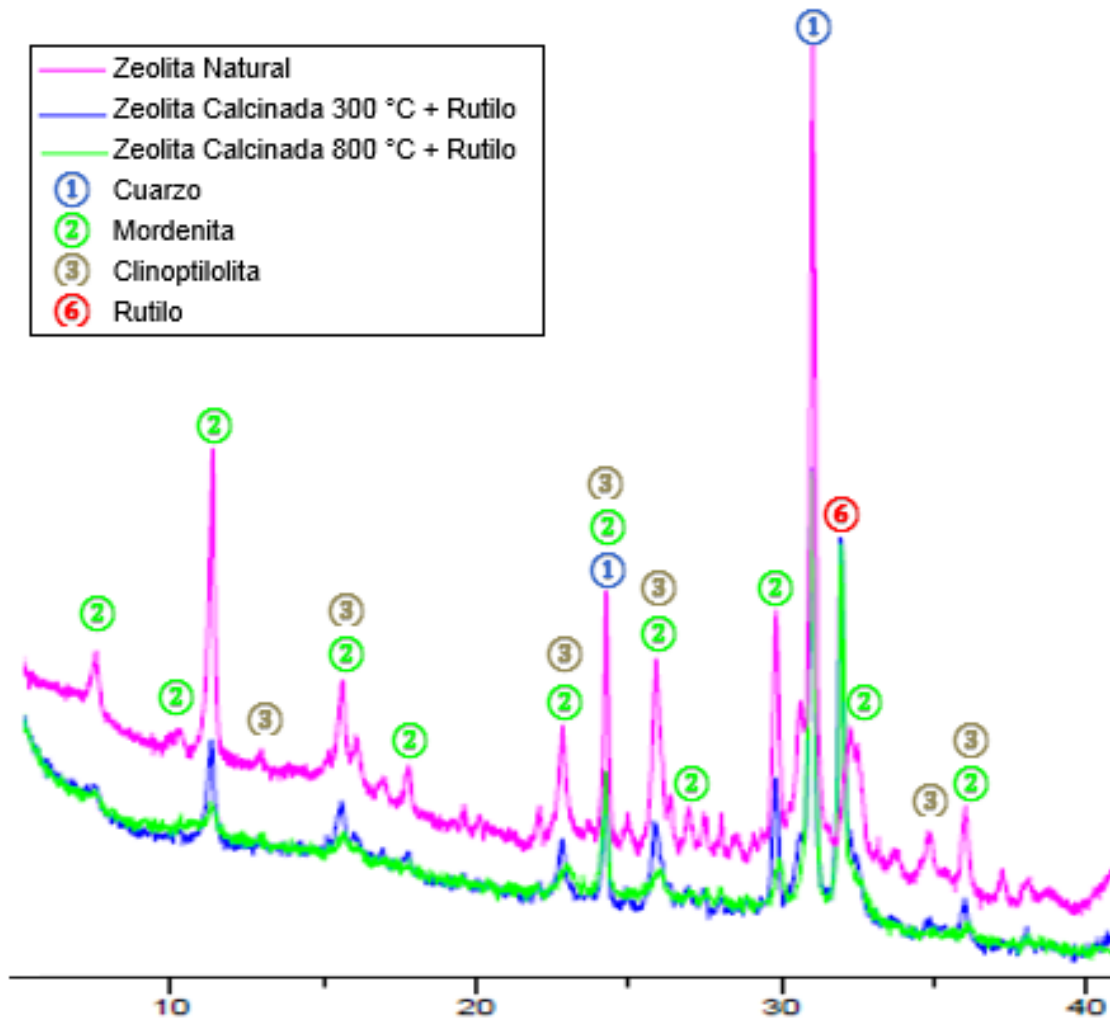


Figura. 17 Difracción de rayos (DRX) de las muestras en estados natural y calcinadas a 300 °C y 800 °C.

Para el análisis por medio de difracción de rayos X de las muestras calcinadas a 300 °C y a 800 °C se adicionó previamente un 20 % de rutilo como estándar interno, esto con el fin de conocer la cantidad de material amorfo presente en cada muestra. La composición porcentual de las muestras calcinadas se puede apreciar en las **Tablas 5 y 6**. Es notable que a medida que incrementa la temperatura de calcinación aumenta la cantidad de material amorfo en la muestra.

Tabla 5 Composición porcentual de los minerales presentes en la muestra calcinada a 300 °C
(Goodness of fit < 4, Weighted R profile <10).

.Mineral	Cuantificación (%)
Cuarzo	29.5
Mordenita	35.1
Dolomita	1.8
Material Amorfo	33.6
	100

Tabla 6 Composición porcentual de los minerales presentes en la muestra calcinada a 300 °C
(Goodness of fit < 4, Weighted R profile <10).

.Mineral	Cuantificación (%)
Cuarzo	31.8
Mordenita	15.2
Material Amorfo	53
	100

De acuerdo al test de Mumpton, en el que señala que la estructura cristalina de la zeolita natural tipo clinoptilolita es todavía apreciable a temperaturas de 450 °C por un tiempo de 12 horas [34], se puede inferir que la zeolita presente en la muestra usada en esta investigación es tipo heulandita y no tipo clinoptilolita, como se creía en el análisis DRX de la muestra sin calcinar, dado que la estructura cristalina de lo que se identificó como clinoptilolita en un principio, no es apreciable en la muestra calcinada a 300 °C.

4.1.3 Análisis Térmicos

Los análisis térmicos permiten distinguir cambios en las zeolitas naturales cuando son tratadas a diferentes temperaturas de calcinación. Son varios los efectos térmicos que se podrían resaltar en las zeolitas naturales, aunque los de mayor importancia para este trabajo serían: pérdida de agua, colapso de la estructura cristalina y amorfización gradual de la estructura cristalina.

Según la literatura consultada, en la que se llevó a cabo calcinación como tratamiento en las zeolitas naturales y análisis térmicos como la termogravimetría (TG) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) [38] [29], indican que el primer pico endotérmico por medio

de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) señala la temperatura bajo la cual las zeolitas comienzan a deshidratarse, mientras que el segundo pico endotérmico, indica la temperatura que da inicio a la desestabilización de la zeolita natural dando a lugar a una fase más reactiva conocida como metazeolita [38], justo antes del colapso de la estructura cristalina del material dependiendo del tipo de zeolita natural [38]. Para el caso de la mordenita el colapso de la estructura cristalina inicia alrededor de los 300 °C [38] mientras que para la clinoptilolita el colapso estructural inicia alrededor de los 800 °C [29]. Sin embargo, en la **Figura 18** a pesar de que se observa visiblemente el primer pico endotérmico, no se observa un claro segundo pico endotérmico en la muestra, por lo que no se tiene un soporte claro sobre la temperatura de calcinación en la que da inicio el colapso de la estructura cristalina de ninguna de los dos tipos de zeolita natural presente en la muestra fuente de esta investigación. En el TG se puede observar una continua pérdida de masa a partir de la temperatura ambiente (25 °C) hasta aproximadamente los 600 °C.

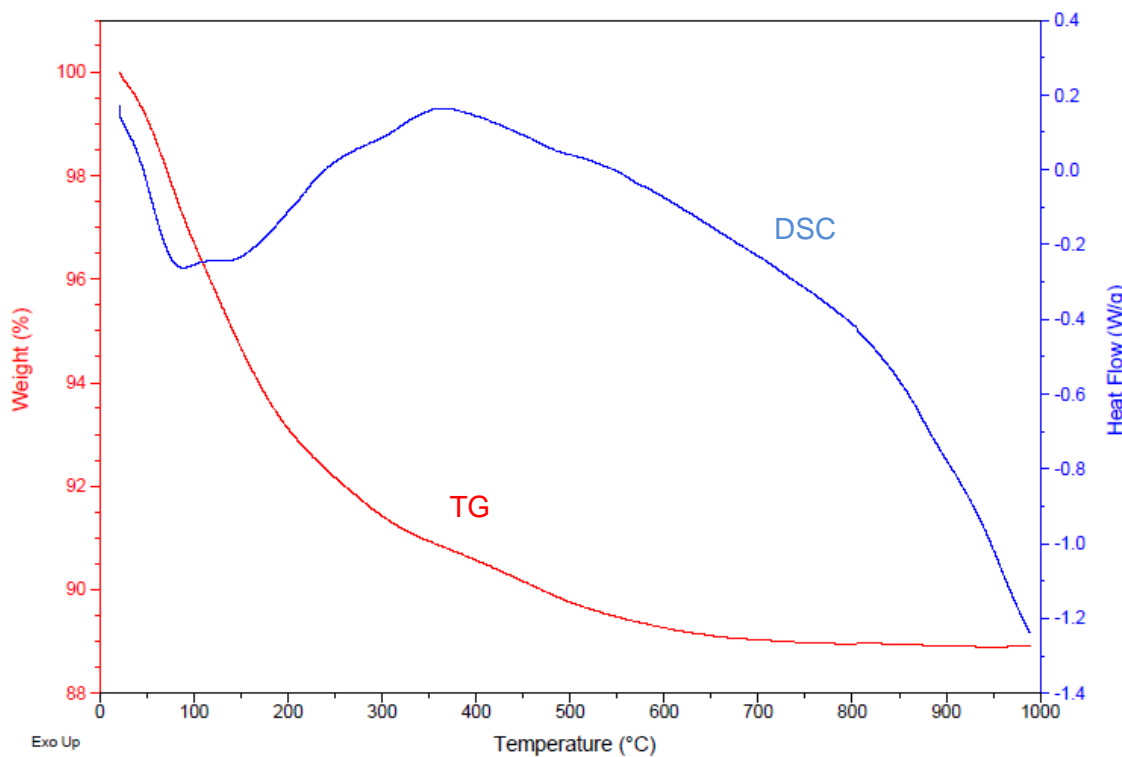


Figura. 18 Análisis termo gravimétrico de la zeolita natural (TG – DSC).

4.1.4 Distribución tamaño partícula DTP

La curva de distribución de tamaño de partícula de las zeolitas naturales usadas en este estudio se puede observar en la **Figura 19**. La información suministrada por la curva en el análisis granulométrico indica los porcentajes de material pasante en cada tamiz utilizado en el ensayo, según la línea de tendencia de la curva se escoge el parámetro que mejor se ajuste, siendo en este caso el de Rosin-Rammler del cual se obtienen los porcentajes de material pasante en cada tamiz (Tabla 7). La cantidad de material utilizado en el ensayo fue de 448.12 g en el que el 10 % del material tiene una granulometría inferior a 55 μm , mientras que para el 80 % del material su granulometría es inferior a 445 μm , lo cual se puede considerar un material con una granulometría gruesa teniendo claro los requerimientos físicos bajo las cuales se puede considerar un material para ser usado como una puzolana clase N según la norma ASTM C618 – 15 [44].

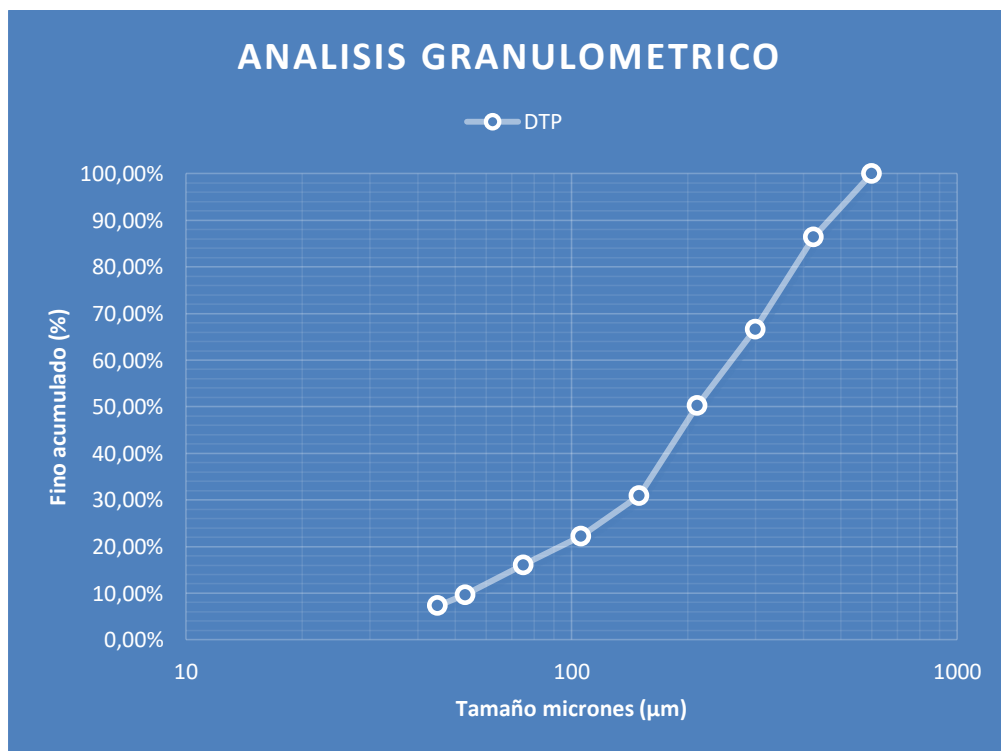


Figura. 19 Análisis granulométrico de las zeolitas naturales.

Tabla 7 Distribucion tamaño partícula de la zeolita natural con parametro de ajuste Rosin-Rammler.

Generalidades	
Peso muestra (g)	448.12
DTP	Rosin-Rammler
D10 (μm)	55
D25 (μm)	119
D50 (μm)	233
D80 (μm)	445

4.1.5 Actividad Puzolánica

El ensayo Frattini permite evaluar la actividad puzolánica de un material a diferentes días de hidratación, el ensayo es positivo cuando la $[\text{CaO}]$ y $[\text{OH}^-]$ de la solución en presencia de la puzolana, se encuentra ubicado por debajo de la isoterma de solubilidad del hidróxido de calcio.

En la **Figura 20** se presentan los resultados del Ensayo Frattini para la zeolita natural con la granulometría de Planta ($D_{80} = 445 \mu\text{m}$) y con porcentajes de sustitución del 30, 40 y 50 %; a 8, 15 y 28 días de hidratación respectivamente.

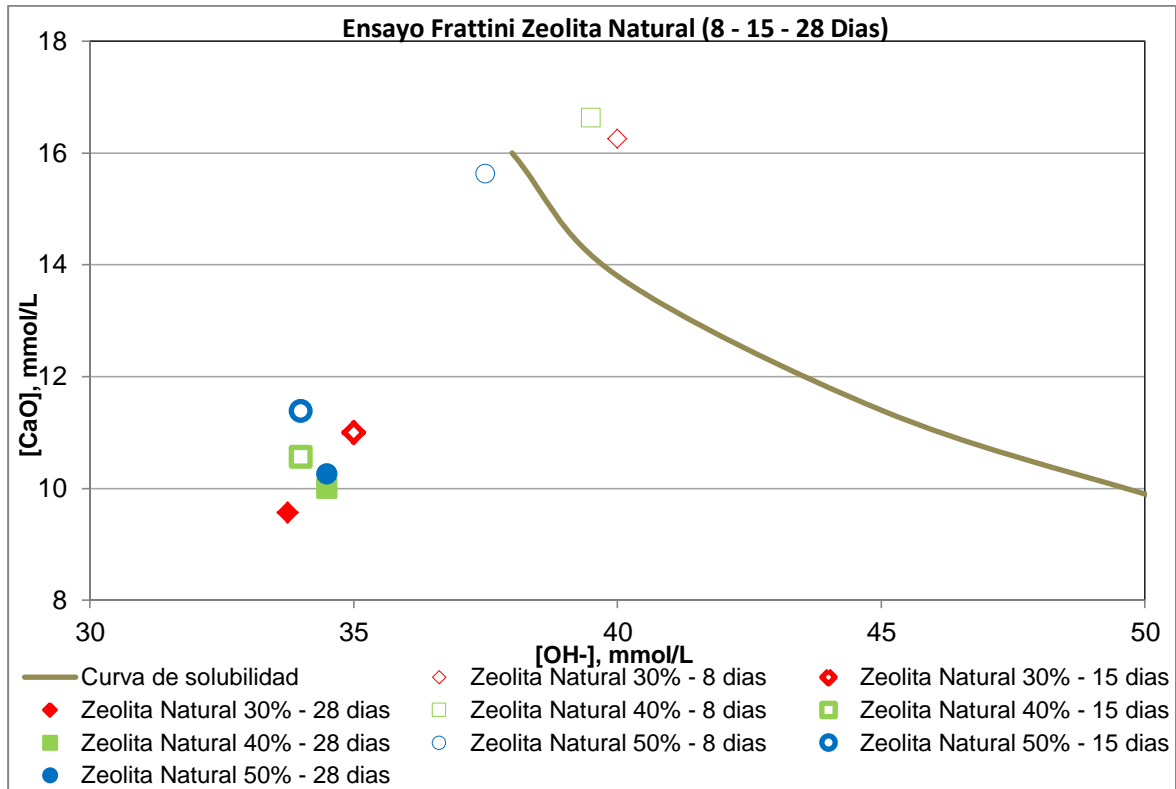


Figura. 20 Puzolanicidad de zeolita natural a 8 - 15 - 28 días de hidratación.

Como se puede observar en la **Figura 20** la zeolita natural no posee actividad puzolánica a los 8 días de hidratación para los porcentajes de sustitución del 30 y 40 %, aunque posee una ligera reactividad para el porcentaje de 50 %. Sin embargo, cuando se analizó la actividad puzolánica a los 15 y 28 días de hidratación, se observa claramente que todos los porcentajes de sustitución utilizados en esta investigación, se ubicaron por debajo de la curva de solubilidad, lo que da a entender que el material zeolítico en su estado natural es una puzolana de reactividad tardía según el ensayo Frattini. También se puede observar que a partir de los 15 días de hidratación ya posee una puzolanicidad apreciable con respecto a todas las muestras analizadas con sus diferentes porcentajes de sustitución a los 8 días de hidratación. Los resultados a 15 días de hidratación no varían mucho de los resultados obtenidos para 28 días, esto concuerda con investigaciones previas en las que indican que la diferencias en reactividad a edades tardías si bien son diferentes no son muy distantes, dado que la variación en portlandita consumida varía entre el 10% - 20% entre los 15 y 28 días de curado [16], [18].

4.2 Efectos de los Pre-tratamientos en actividad puzolánica

Según los resultados obtenidos en el DRX, las zeolitas naturales objeto de esta investigación son tipo mordenita (MOR) y clinoptilolita (HEU), gracias a su previo análisis por medio de difracción de rayos (DRX) e identificación y cuantificación utilizando el software Highscore plus por el método Rietveld y conocida ya la actividad puzolánica de la zeolita natural, se procedió a evaluar y comparar la actividad puzolánica de las zeolitas calcinadas a 300, 600 y 800 °C, el porqué de la elección de estas temperaturas de calcinación se da a conocer a continuación.

Para el caso del pre-tratamiento de molienda convencional, una vez aclarados todos los parámetros de operación que se tuvieron en cuenta para llevar a cabo este pre-tratamiento, se dio continuidad al procesamiento de las zeolitas en su estado natural y previamente calcinadas a las temperaturas antes mencionadas de 300, 600 y 800 °C.

4.2.1 Calcinación

Las temperaturas de calcinación bajo las cuales se analizó la zeolita natural en esta investigación, se realizaron teniendo en cuenta lo resaltado en la caracterización del material, sin embargo dado que no se encontró un segundo pico evidente en el termograma que indicara o brindara información acerca de un cambio estructural en la zeolita natural [38] permitiendo escoger así una temperatura adecuada de calcinación de la zeolita, se optó por realizar la evaluación de la actividad puzolánica con los tres porcentajes de sustitución escogidos, a tres edades de hidratación (8, 15 y 28 días) y en tres diferentes temperaturas de calcinación como pre-tratamiento. Las tres temperaturas se escogieron basándose en investigaciones previas, en los que se eligió una temperatura de calcinación de 300 °C para la mordenita [38], 800 °C para la clinoptilolita [29] y 600 °C con el fin de conocer el comportamiento de la muestra a una temperatura intermedia entre los 300 °C – 800 °C, aunque también se han realizado calcinaciones en clinoptilolita a los 600°C [27], esto con el objetivo de analizar el comportamiento puzolánico de las zeolitas naturales frente a las temperaturas de calcinación escogidas y así elegir la temperatura que obtuviera mejores resultados en la actividad puzolánica para dar inicio con el pre-tratamiento de la molienda convencional. Finalmente, poder

comparar los resultados con investigaciones previas en calcinación de zeolitas naturales tipo mordenita y heulandita-clinoptilolita.

Los resultados de actividad puzolánica para las zeolitas calcinadas a 300, 600 y 800 °C se muestran en las **Figuras 21, 22 y 23** respectivamente. Se observa que las únicas muestras que no pueden considerarse como activas puzolanicamente, son aquellas que fueron calcinadas a 300 °C con porcentajes de sustitución del 30 % y el 40 % a 8 días de hidratación, dado que estas muestras se encuentran por encima de la curva de la isoterma de solubilidad. En cuanto a las muestras calcinadas a 600 °C y a 800 °C es apreciable ya, que a partir de los 8 días de hidratación, todas las muestras poseen puzolanidad, aunque la actividad puzolánica de las muestras calcinadas a 800 °C es ligeramente superior a aquellas muestras calcinadas a 600 °C.

Es para resaltar también, la semejanza en actividad puzolánica en las muestras calcinadas a 300 °C y 600 °C para todos los porcentajes de sustitución a 15 y 28 días de hidratación, en cuanto a las muestras calcinadas a 800 °C, la reactividad a los 15 días de hidratación es sutilmente inferior que a los 28 días de hidratación para todos los porcentajes de sustitución.

La actividad puzolánica o puzolanidad de las muestras calcinadas indican que la reactividad de las zeolitas aumenta a medida que incrementa la temperatura de calcinación, tal y como se puede apreciar en las **Figuras 21, 22 y 23**.

La comparación de la actividad puzolánica de las zeolitas naturales y calcinadas se puede apreciar en la **Figura 24a** y la comparación de todas las muestras calcinadas (300 °C – 600 °C – 800 °C), con todos los porcentajes de sustitución (30% - 40% - 50%) a todas las edades de hidratación (8 – 15 – 28 días), se puede apreciar en la **Figura 24b**, en la que se hace seguimiento y se resalta la evolución de la actividad puzolánica de las muestras calcinadas a 300 °C con 30% de sustitución, calcinadas a 600 °C con 40 % de sustitución y calcinadas a 800 °C con 50% de sustitución.

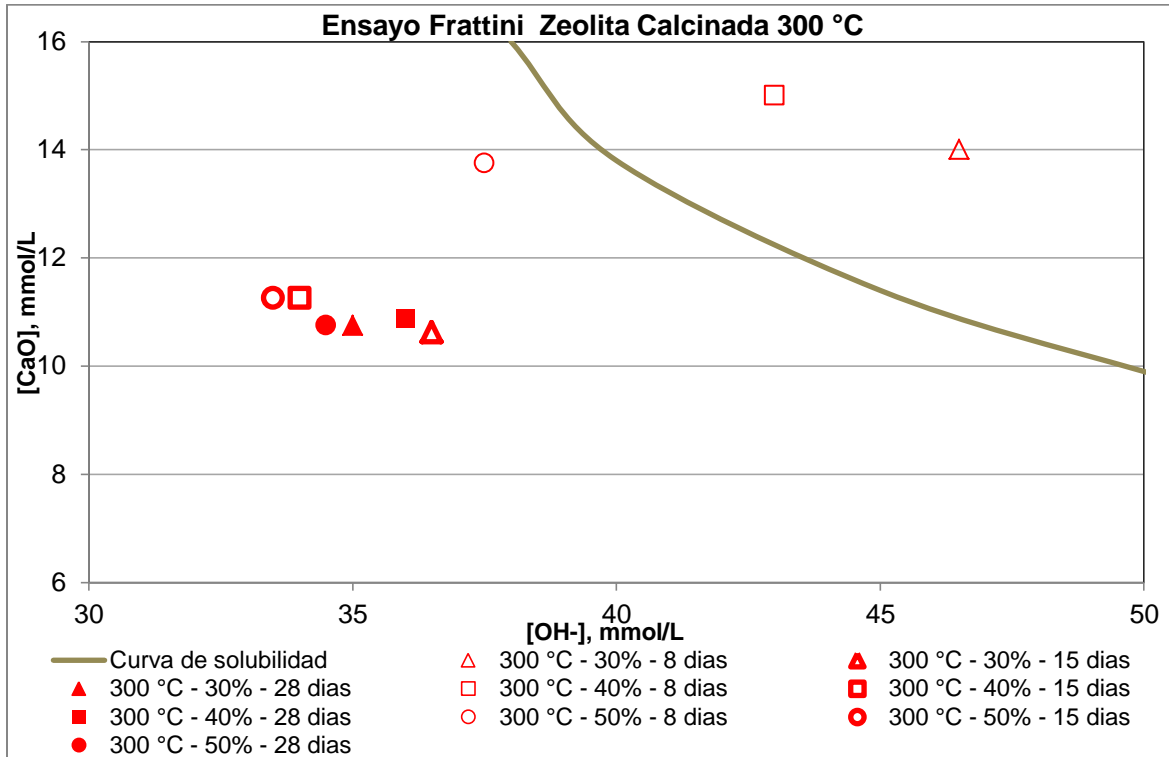


Figura. 21 Puzolanicidad de zeolita calcinada a 300 °C y a 8 - 15 - 28 días de hidratación.

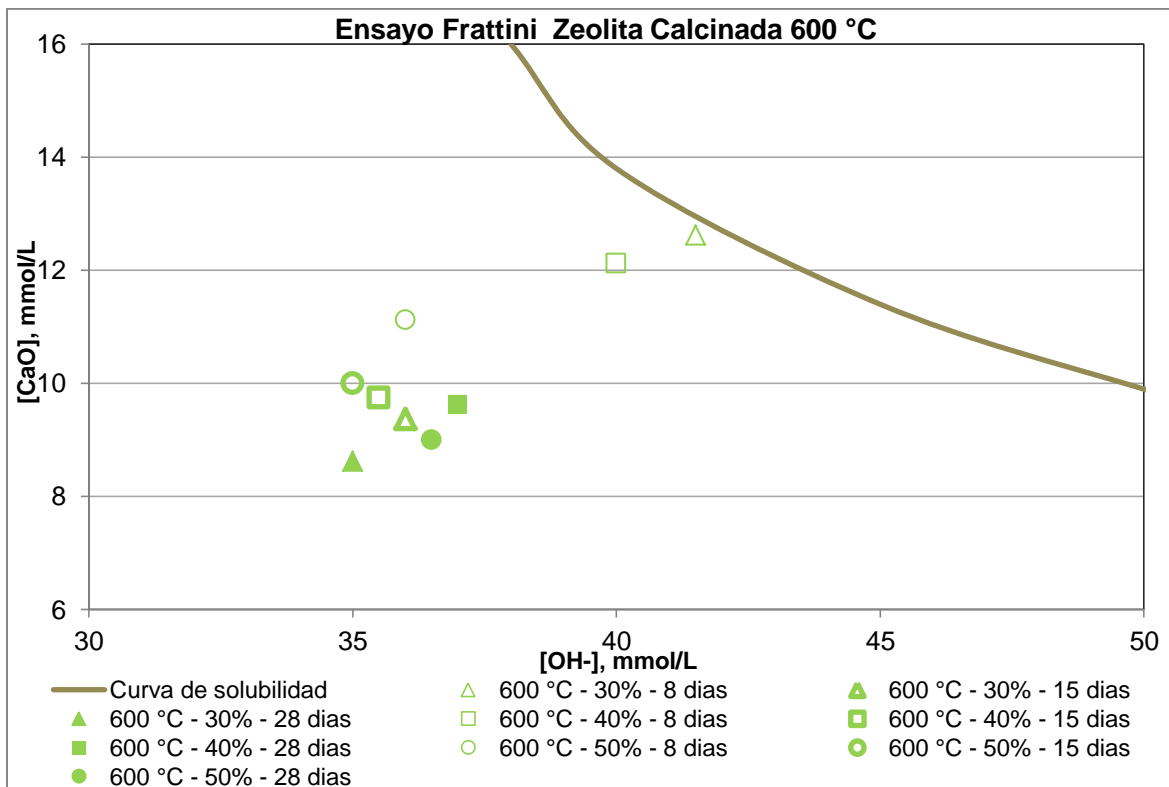


Figura. 22 Puzolanicidad de zeolita calcinada a 600 °C y a 8 - 15 - 28 días de hidratación.

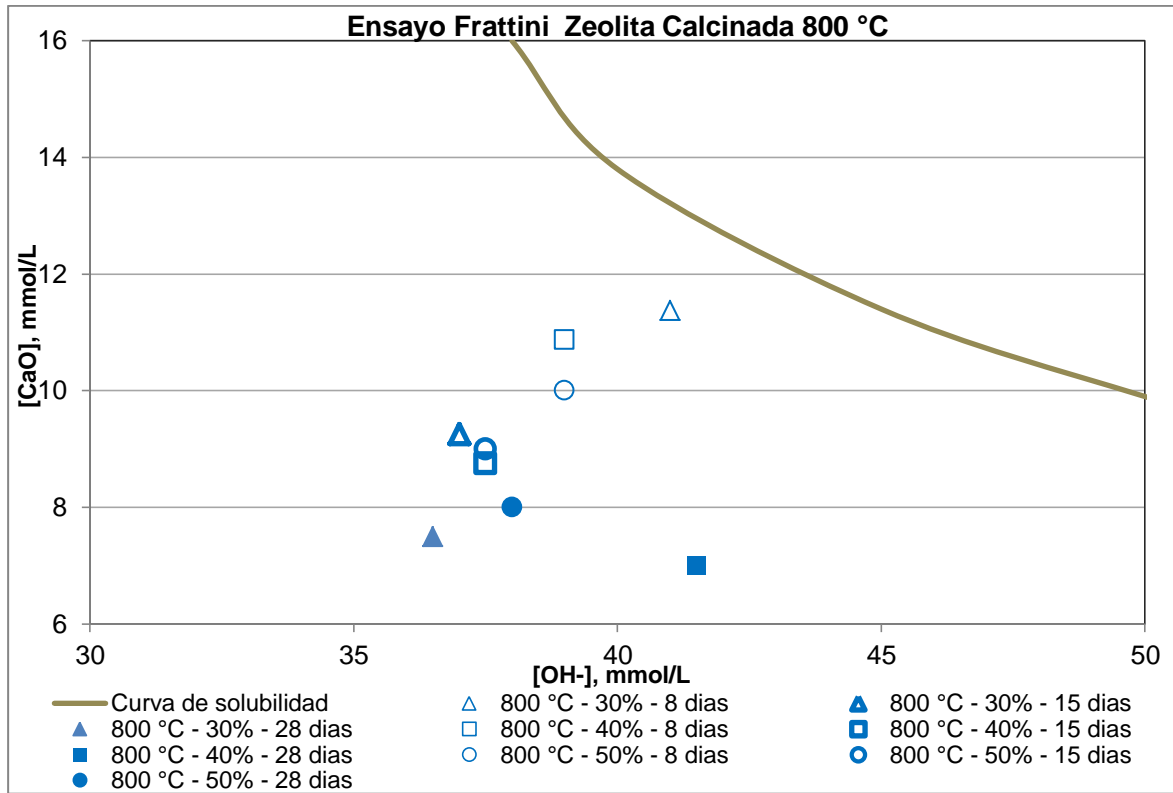


Figura. 23 Puzolanicidad de zeolita calcinada a 800 °C y a 8 - 15 - 28 días de hidratación.

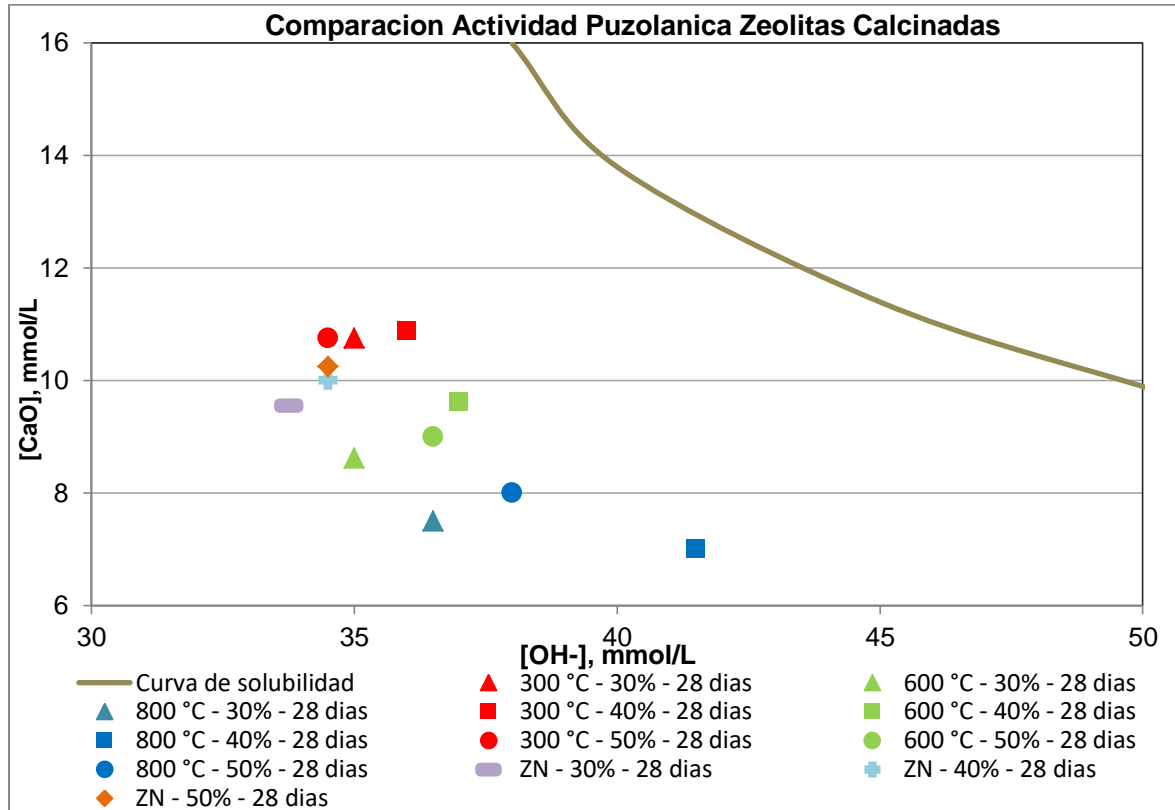


Figura 24a Comparación puzolanidad de zeolitas naturales y calcinadas a 28 días de hidratación.

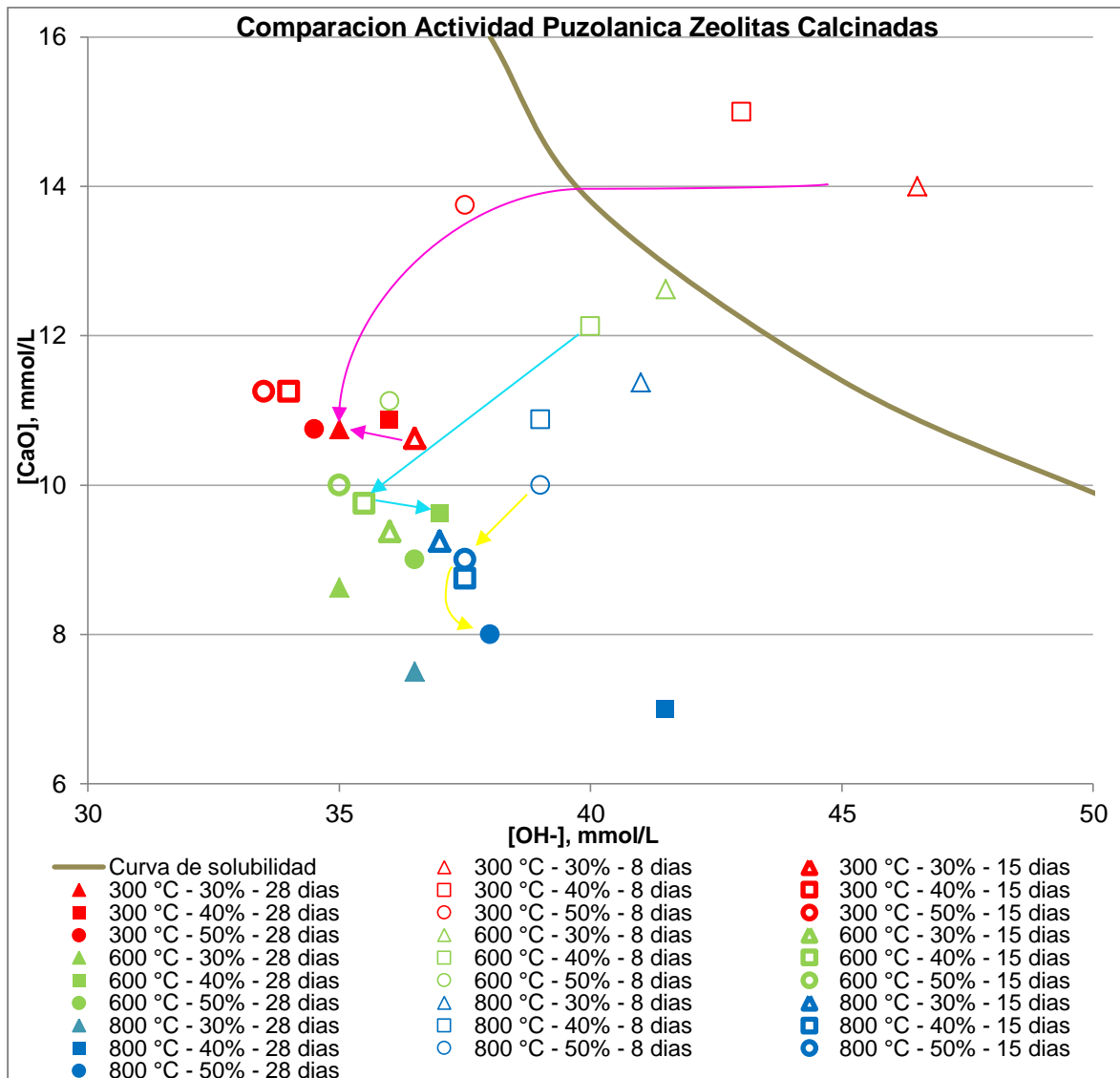


Figura. 24b Comparación puzolanidad de zeolitas calcinadas a 8 - 15 - 28 días de hidratación.

Dada la similitud en los resultados de puzolánicidad, se optó por trabajar en esta investigación con temperaturas de calcinación de 300 °C y 800 °C, a 300 °C dado que su actividad puzolánica es levemente comparable a la actividad puzolánica de las muestras calcinadas a 600 °C para 15 y 28 días de hidratación, aunque también se escogió esta temperatura de calcinación basándose en los resultados de investigación de zeolita natural tipo mordenita calcinada a 300 °C [38], a 800 °C teniendo clara evidencia de que las muestras calcinadas a esta temperatura registran una actividad puzolánica ligeramente mayor que las otras dos temperaturas de calcinación analizadas (300 °C y 600 °C), para todos los porcentajes de sustitución (30, 40 y 50 %) a 28 días de

hidratación y basándose en los resultados para la zeolita tipo clinoptilolita calcinada a 800 °C [29], aunque también se conoce que la mordenita es estable a los 800 °C [35]

4.2.2 Molienda convencional

Los resultados de los parámetros de molienda convencional escogidos para procesar las zeolitas naturales fueron los siguientes:

$$\bullet \quad VC = \frac{42.2}{\sqrt{D-d}} = 69 \text{ RPM} \quad (1)$$

$$\bullet \quad J = \left(\frac{\text{masa de bolas/densidad de bolas}}{\text{volumen del molino}} \right) x \left(\frac{1.0}{0.6} \right) = 0.4 \quad (2)$$

$$\bullet \quad fc = \left(\frac{\text{masa del olvo/densidad del polvo}}{\text{volumen del molino}} \right) x \left(\frac{1.0}{0.6} \right) = 0.17 \quad (3)$$

$$\bullet \quad U = \frac{fc}{0.4J} = 1.1 \quad (4)$$

Establecidas ya las condiciones óptimas y los parámetros de operación para la molienda convencional y una vez molido el material, se procedió a evaluar su actividad puzolánica para todos los porcentajes de sustitución (30 % - 40 % - 50 %) a 15 y 28 días de hidratación como se puede apreciar en **Figura 25**, puesto que de acuerdo con investigaciones previas, la actividad puzolánica de las zeolitas naturales con un tamaño muy fino de partícula ($D_{50} = 2.53 \mu\text{m}$ y $D_{50} = 3.97 \mu\text{m}$) o área superficial específica elevada posee reactividad a edades tempranas de hidratación [17].

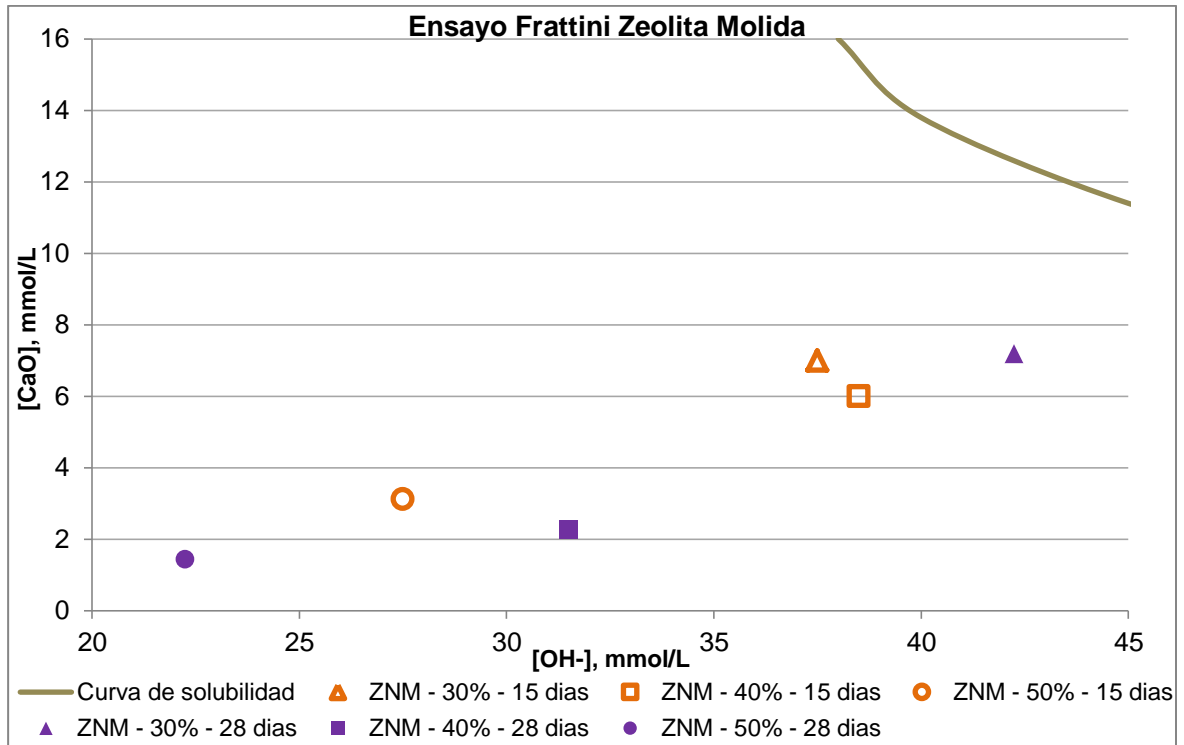


Figura. 25 Puzolanicidad de zeolitas molidas a 15 y 28 días de hidratación.

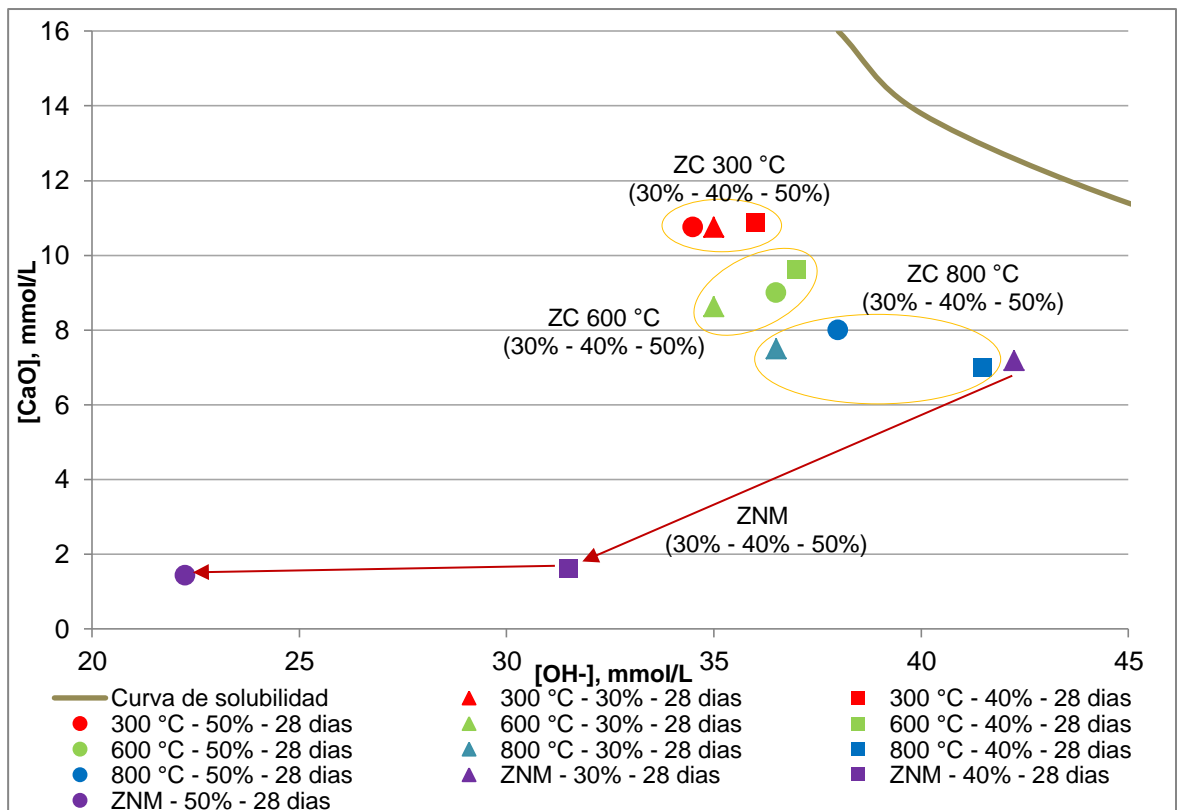


Figura. 26 Comparación de puzolánicidad entre zeolitas naturales calcinadas y zeolitas molidas a 28 días de hidratación.

Los resultados obtenidos en los ensayos de actividad puzolánica en los que se compararon zeolitas naturales sometidas a 3 diferentes temperaturas de calcinación (300 °C – 600 °C – 800 °C), zeolitas naturales molidas bajo los parámetros de operación antes mencionados de porosidad y en las ecuaciones (1), (2), (3) y (4), con 3 porcentajes de sustitución (30% - 40% - 50%) a 28 días de hidratación, en los que se puede observar claramente la diferencia en reactividad entre las muestras calcinadas y las muestras molidas, tal y como se muestra en la **Figura 26**, se hizo especial énfasis y seguimiento en los resultados de las zeolitas naturales molidas y su evolución a medida que iba incrementando el porcentaje de sustitución, es visiblemente notoria la diferencia entre las muestras adicionadas con 30% y 50% de sustitución de zeolita natural, a primera vista es evidente e indudable que la muestra con mayor puzolanidad es aquella sometida a molienda con un 50% de sustitución de zeolita natural.

4.3 Combinación de pre-tratamientos calcinación-molienda convencional

Se procedió a realizar la combinación de pre-tratamientos (Calcinación – Molienda), con el propósito de comparar el comportamiento de las zeolitas naturales frente a cada uno de los pre-tratamientos por separado y con la combinación de pre-tratamientos de calcinación y molienda (en este orden).

A continuación, se enumeran cada uno de los efectos positivos y negativos, tanto físico como químicos, que tuvieron los pre-tratamientos en las zeolitas naturales analizadas en esta investigación, desde cambio de color en las muestras, pasando por distribución tamaño partícula DTP, actividad puzolánica, área superficial BET, porosidad, microcalorimetrías, entre otros, hasta finalmente terminar con resistencias a la compresión.

4.3.1 Color

Uno de los primeros cambios observados en las zeolitas naturales fue su color, a medida que se iba incrementado la temperatura de calcinación con el mismo tiempo de residencia dentro de la mufla (5 horas), su color natural verde se fue tornando en un color cada vez más rojizo (Figura 27).

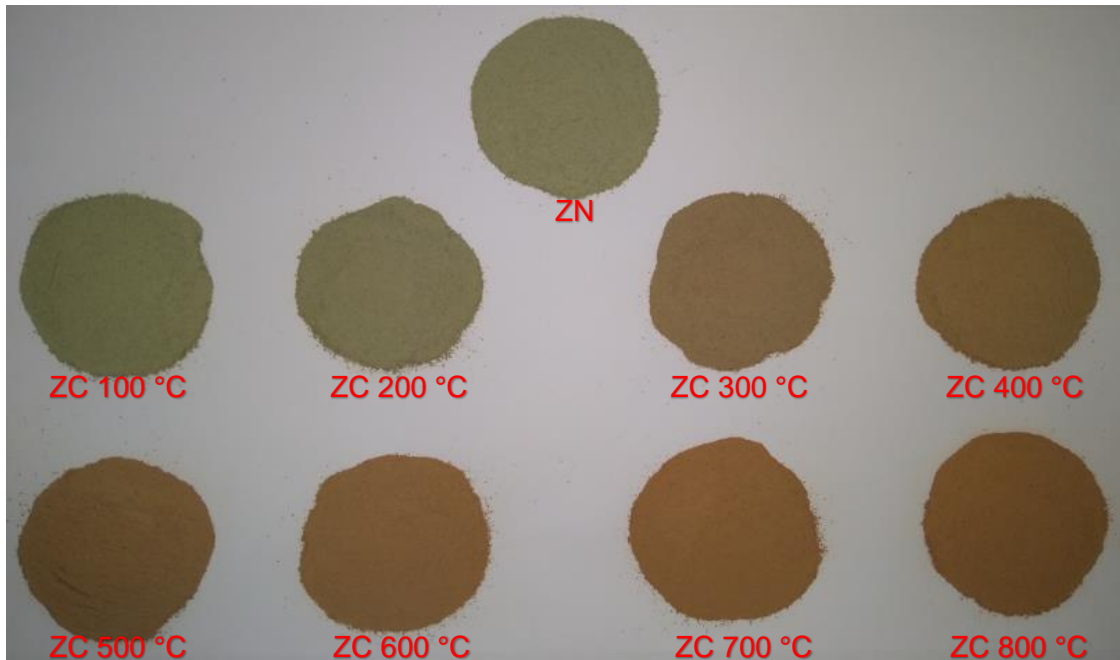


Figura. 27 Cambio de color de zeolitas naturales a medida que incrementaba la temperatura de calcinación.

En la **Figura 27** se puede apreciar el notable cambio de color de la zeolita natural (ZN) y la zeolita calcinada a 800 °C (ZC 800 °C), este cambio de color también influyó en las mezclas de los morteros, pues a medida que se aumentaba el porcentaje de sustitución de las zeolitas naturales calcinadas en las mezclas por el cemento Portland ordinario, también lo hacía el color rojizo en los cubos que se utilizaron para llevar a cabo los ensayos de resistencias a la compresión para todas las edades de curado (1 - 3 -7 -28 días).

El cambio de color en las muestras calcinadas se da por oxidación del material, generando un color rojizo en las mezclas de los morteros, dependiendo del porcentaje de sustitución, sin embargo, el color no tiene relevancia alguna en la actividad puzolánica de las zeolitas naturales.

4.3.2 Distribución Tamaño Partícula (DTP)

La DTP de las zeolitas naturales se ve particularmente afectada en forma negativa cuando estas son sometidas a calcinación como pre-tratamiento, puesto que la calcinación causa aglomeración de las partículas aumentando el tamaño partícula del material [29]. Se puede observar en la **Tabla 8** la diferencia del material pasante D10,

D50 y D90 de las zeolitas naturales en comparación con zeolitas calcinadas a una temperatura de 800 °C (ZC – 800 °C). Es notable el incremento en la DTP de la zeolita calcinada a 800 °C, lo que comprueba los resultados hallados en investigaciones previas sobre los efectos de aglomeración que tiene la calcinación como pre-tratamiento en las zeolitas naturales [29], efecto que a su vez perturba el área superficial y por ende su actividad puzolánica.

Tabla 8 Comparación DTP zeolita natural (ZN), zeolita calcinada a 800 °C (ZC-800 °C), zeolita natural molida (ZNM) y zeolita calcinada y molida a 800 °C (ZC-800 °C).

	ZN	ZC-800°C	ZNM	ZCM-800°C
D10 (µm)	26.033	42.421	3.031	2.943
D50 (µm)	258.543	436.861	13.278	10.888
D90 (µm)	739.643	1363.803	45.279	29.927

Por otro lado, también es apreciable en la **Figura 28** y en la **Tabla 8** la disminución en la DTP de las zeolitas calcinadas a 800 °C y posteriormente molidas (ZCM-800°C) en comparación con la muestra sometida únicamente a molienda (ZNM).

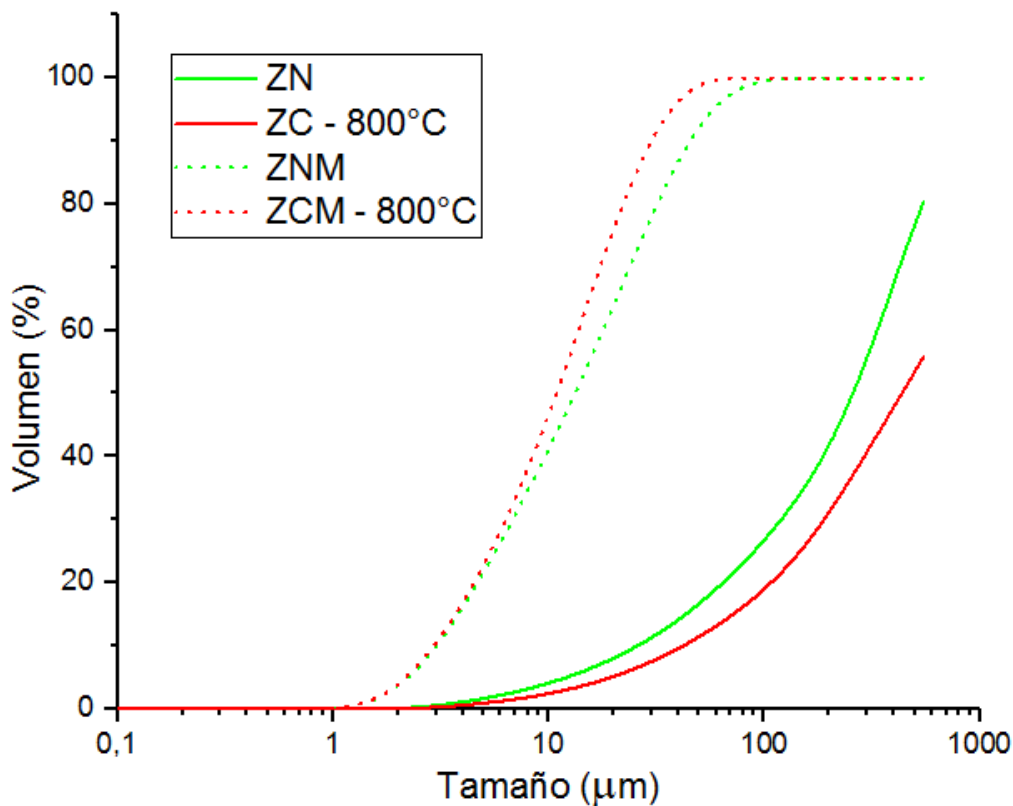


Figura. 28 Curvas DTP de las zeolitas naturales en estado natural y sometidas a pre-tratamientos

Este resultado demuestra otro efecto positivo de la calcinación de las zeolitas naturales antes de ser sometidas al pre-tratamiento de molienda, no solo ayuda a deshidratar la muestra para evitar una aglomeración de material y posterior empastamiento al interior de las paredes del molino y alrededor de los medios moledores (bolas), sino que también permite que la combinación de pre-tratamientos calcinación-molienda, alcancen una DTP inferior que las zeolitas sometidas únicamente a molienda (ZNM) en el mismo tiempo de molienda (3 horas), lo que convenientemente podría ayudar a incrementar la actividad puzolánica de las zeolitas naturales procesadas por esta combinación de pre-tratamientos, dado que su DTP es inferior, lo que en teoría incrementaría el área superficial de la muestra.

4.3.3 Cantidad de Agua en Zeolita Natural

El contenido de agua presente en la zeolita natural puede revelar el efecto que tuvo la calcinación en el tamaño de los poros de las zeolitas naturales, pues es bien conocido ya, que la calcinación como pre-tratamiento reduce las dimensiones de estos poros restringiendo el acceso y la demanda de agua por parte de las zeolitas [5], permitiendo así, una trabajabilidad similar a la de la muestra control sin la necesidad de utilizar aditivos superplastificantes [29], cuando se utilizan zeolitas calcinadas como adición al cemento Pórtland ordinario.

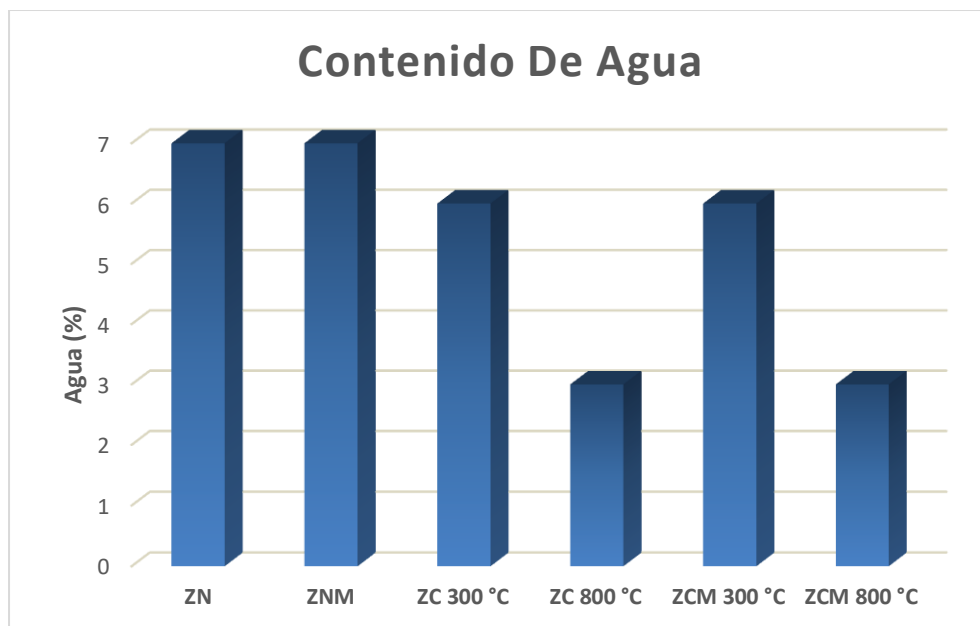


Figura. 29 Cantidad de agua en las muestras analizadas en estado natural y pre-tratadas.

Tal y como se puede observar en la **Figura 29**, la molienda como pre-tratamiento no tiene efecto alguno sobre la cantidad de agua presente en las zeolitas naturales, dado que las zeolitas sometidas a molienda presentan el mismo porcentaje de agua (7%) que las zeolitas naturales no pre-tratadas, sin importar la diferencia en tamaño ($D_{90_{ZN}} = 739.6$ y $D_{90_{ZNM}} = 45.3$), mientras que para las zeolitas que fueron calcinadas a 300 °C y 800 °C el porcentaje de agua fue de 6% y 3% respectivamente, las zeolitas calcinadas a las temperaturas ya conocidas y que posteriormente fueron sometidas a molienda, tienen el mismo porcentaje de agua que las zeolitas únicamente sometidas a calcinación, por lo que se infiere que a medida que aumenta la temperatura de calcinación disminuye el porcentaje de agua presente en los poros de las zeolitas naturales de forma definitiva.

Lo anterior se puede verificar en los resultados de los análisis de difracción de rayos X (DRX) para las zeolitas calcinadas a 300 °C y a 800 °C (Sección 4.1.2), pues es notable que a partir de los 300 °C hay un colapso estructural en la mordenita (MOR) y una ruptura estructural en la heulandita (HEU). Por último, cabe resaltar que tanto la mordenita como la heulandita son estables a temperaturas superiores a 175 °C por lo que el análisis de contenido de agua no afectaría la estructura cristalina ni la porosidad de ningún tipo de zeolita [35].

4.3.4 Área Superficial BET y Porosidad

En las **Tablas 9, 10 y 11** se muestran los resultados obtenidos en el análisis de fisorción, en el que se analizaron área superficial específica BET, volumen de poros y tamaño de poro.

En la **Tabla 9** se puede observar el efecto que tiene la calcinación y la molienda en el área superficial de las zeolitas naturales, se puede apreciar que la calcinación como pre-tratamiento tiene un efecto negativo en el área superficial específica, pues esta disminuye, en comparación con el pre-tratamiento de molienda convencional.

En la **Tabla 10** se puede observar que la calcinación como pre-tratamiento reduce el volumen total de poros.

Si bien en el tamaño de poro la zeolita natural molida (ZNM) muestra un tamaño inferior de poro en un 3 % que aquella sometida a calcinación – molienda (ZCM 800 °C) **Tabla**

11, se puede inferir que la molienda convencional también ayuda a reducir la porosidad de la zeolita.

Tabla 9 Área superficial BET de las zeolitas naturales molidas y calcinadas-molidas.

Muestra	Área Superficial BET (m²/g)
Zeolita natural molida (ZNM)	9.9702
Zeolita calcinada-molida (ZCM 800 °C)	6.6553

Tabla 10 Volumen de poros de las zeolitas naturales molidas y calcinadas-molidas.

Muestra	Volumen de Poros (cm³/g)
Zeolita natural molida (ZNM)	0.0363
Zeolita calcinada-molida (ZCM 800 °C)	0.0249

Tabla 11 Tamaño de poros de las zeolitas naturales molidas y calcinadas-molidas.

Muestra	Tamaño de Poros (nm)
Zeolita natural molida (ZNM)	14.5673
Zeolita calcinada-molida (ZCM 800 °C)	15.0247

Después de analizados el área superficial específica con un cambio del 33.2 %, el volumen de poros con un cambio de 31.4 % y el tamaño de poro con un cambio poco significativo de 3 %, se podría concluir que para este caso en particular predominó el pre-tratamiento de la calcinación, sobre el pre-tratamiento de la molienda convencional sin importar la diferencia en la DTP y el tamaño de los poros.

4.3.5 Actividad Puzolánica

Si bien a lo largo de los capítulos de caracterización y pre-tratamientos se han mostrado valores de los ensayos de reactividad Frattini con el objeto de analizar la actividad puzolánica y las respuestas de cada uno de los pre-tratamientos bajo los cuales se procesaron las zeolitas naturales, a continuación se confrontan los mejores resultados obtenidos en actividad puzolánica de las zeolitas naturales calcinadas (ZC-800°C), las zeolitas naturales molidas (ZNM) y la combinación calcinación-molienda de las zeolitas naturales (ZCM-300°C y ZCM-800°C) a 28 días de hidratación, para así evidenciar los efectos en la puzolanidad de cada pre-tratamiento, calcinación y molienda por separado

y los efectos cuando estos pre-tratamientos calcinación-molienda se mezclan en este orden.

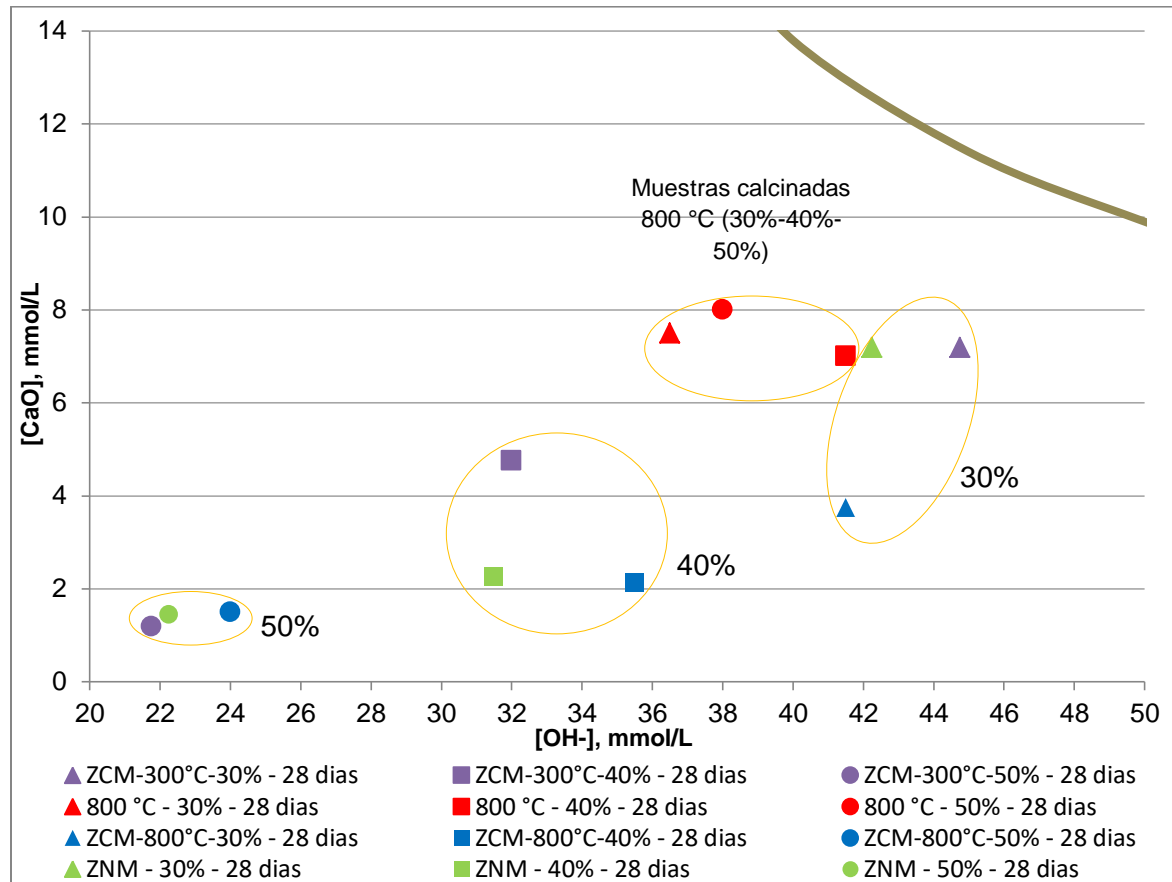


Figura. 30 Comparación de los efectos y rendimiento en la actividad puzolánica de cada pre-tratamiento calcinación (ZC-800°C) y molienda (ZNM) por separado y en conjunto (ZCM-300°C y ZCM-800°C) a 28 días de hidratación.

Es significativa la diferencia en puzolanidad de las zeolitas naturales sometidas únicamente a calcinación (ZC-800°C), en comparación con las zeolitas procesadas exclusivamente por molienda (ZNM) y con aquellas procesadas por calcinación-molienda (ZCM-300°C y ZCM-800°C) para todos los porcentajes de sustitución (30% - 40% - 50%) a 28 días de hidratación. Llama la atención la actividad puzolánica de las muestras procesadas exclusivamente por molienda o por combinación de pre-tratamientos (calcinación-molienda), pues se observa que la molienda aumentó la puzolanidad en todos los casos y sobre todo aquel en el que se usó un porcentaje de sustitución del 50%. Por último cabe aclarar, que las muestras pre-tratadas por calcinación-molienda (ZCM-800 ° C) poseen un D90 menor que las muestras sometidas únicamente a molienda (ZNM). En teoría aquellas muestras con una DTP inferior deberían ser más

reactivas dado que se incrementa su área superficial. En esta investigación este no fue el caso, porque como se observó en la **Tabla 9** el $D90_{ZCM-800^{\circ}C} = 29.9 \mu m$, mientras que el $D90_{ZNM} = 45.3 \mu m$ y la actividad puzolánica de ambas muestras es prácticamente igual, siendo ligeramente mayor la reactividad de las muestras sometidas únicamente a molienda, lo que indicaría que existe una DTP para la cual las zeolitas naturales no mejoran su puzolanicidad, pues el reducir más el tamaño la partícula no necesariamente incrementa su reactividad.

4.3.6 Calorimetría

Los ensayos de calorimetría se realizaron tanto para la muestra control como para las muestras pre-tratadas, en donde se determinaron las curvas de liberación de calor normalizada (mW/g) y la energía liberada total (J/g) (**Figura 31**). Los ensayos se llevaron a cabo durante 3 días seguidos a una temperatura de 25 °C. En cada una de las muestras analizadas se utilizó una $a/mc = 0.55$, esto con el fin de garantizar la completa hidratación de las muestras, pues como se ha explicado a lo largo de la investigación, las zeolitas naturales demandan grandes cantidades de agua.

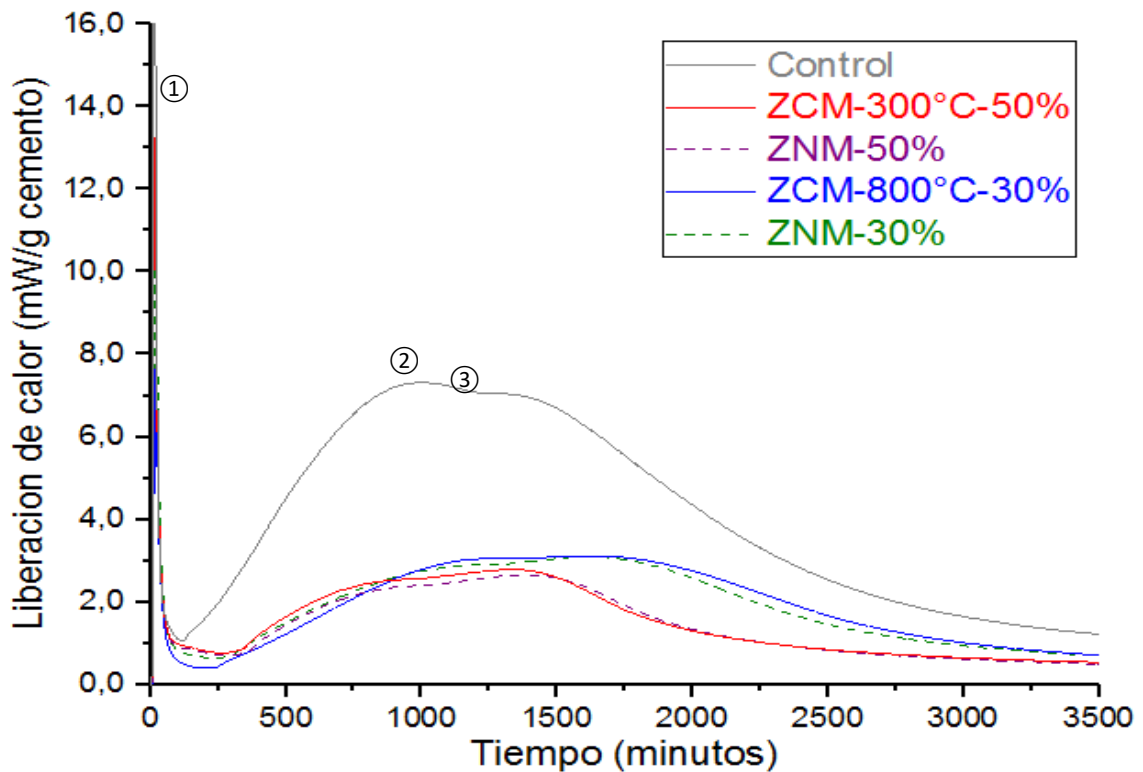


Figura. 31 Liberación de calor de las zeolitas naturales pre-tratadas adicionadas al OPC.

En los resultados de liberación de calor se puede observar que para el primer pico el cual es conocido como la primera etapa de reacción o disolución y en el que se da la formación de las primeras fases AFt gracias a la hidratación de la fase vítrea (C_3A), es notable la diferencia entre las muestras pre-tratadas respecto a la muestra control tal y como se puede observar en la **Figura 32**, esto debido a la baja cantidad de cemento (efecto dilución) y la influencia que tiene el porcentaje de sustitución de zeolita natural en las muestras adicionadas. Así mismo se puede apreciar en la **Figura 31** como se ve afectado el pico principal (Segundo pico) al cual se le atribuye la hidratación del C_3S para la posterior formación del C-S-H y el $Ca(OH)_2$. Se puede apreciar la notable discrepancia de intensidad en el segundo pico de la muestra control en comparación con los picos de las muestras pre-tratadas únicamente por molienda o por combinación de pre-tratamientos calcinación-molienda, esto resalta el hecho de que a medida que aumenta el porcentaje de sustitución de zeolita pre-tratada, la liberación de calor es cada vez menor por lo que la velocidad de hidratación también se va haciendo cada vez más lenta. El tercer pico al que se le asocia la formación secundaria de ettringita se encuentra bien definido tanto para la muestra control como para las muestras adicionadas con zeolita natural.

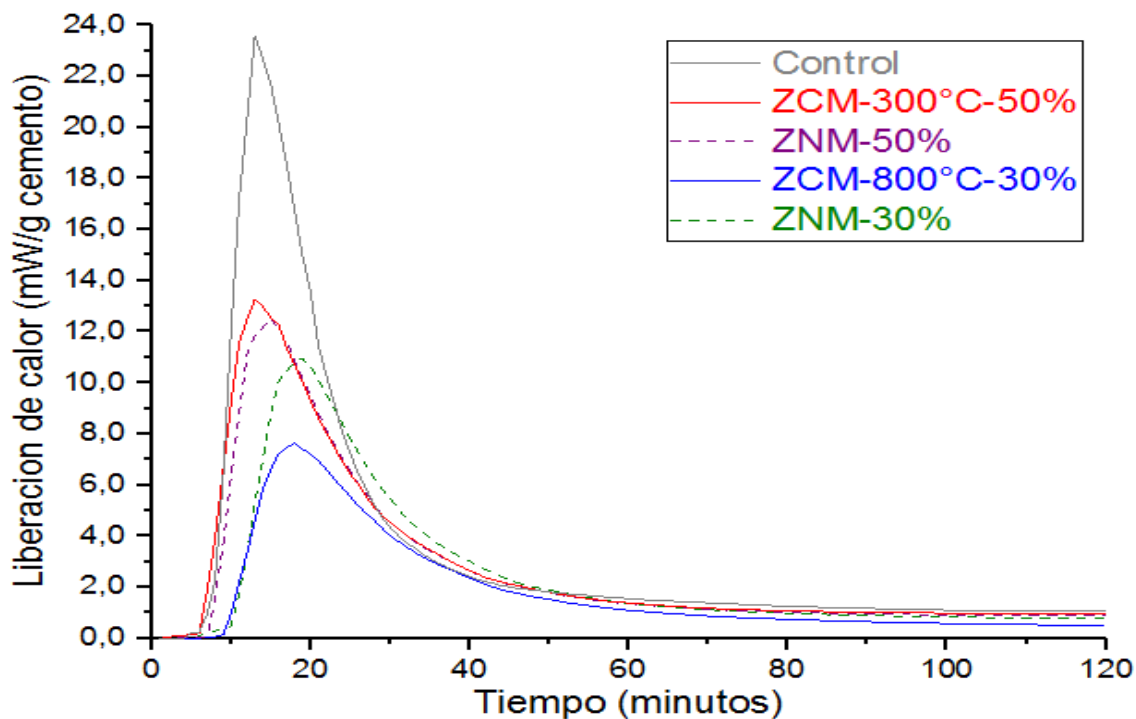


Figura. 32 Liberación de calor de las zeolitas naturales pre-tratadas adicionadas al OPC (Primer pico).

En la **Figura 33** se puede apreciar la cantidad de energía liberada en la muestra control y en las muestras adicionadas con zeolitas naturales molidas y calcinadas-molidas, con un porcentaje de sustitución del 30 y 50 %.

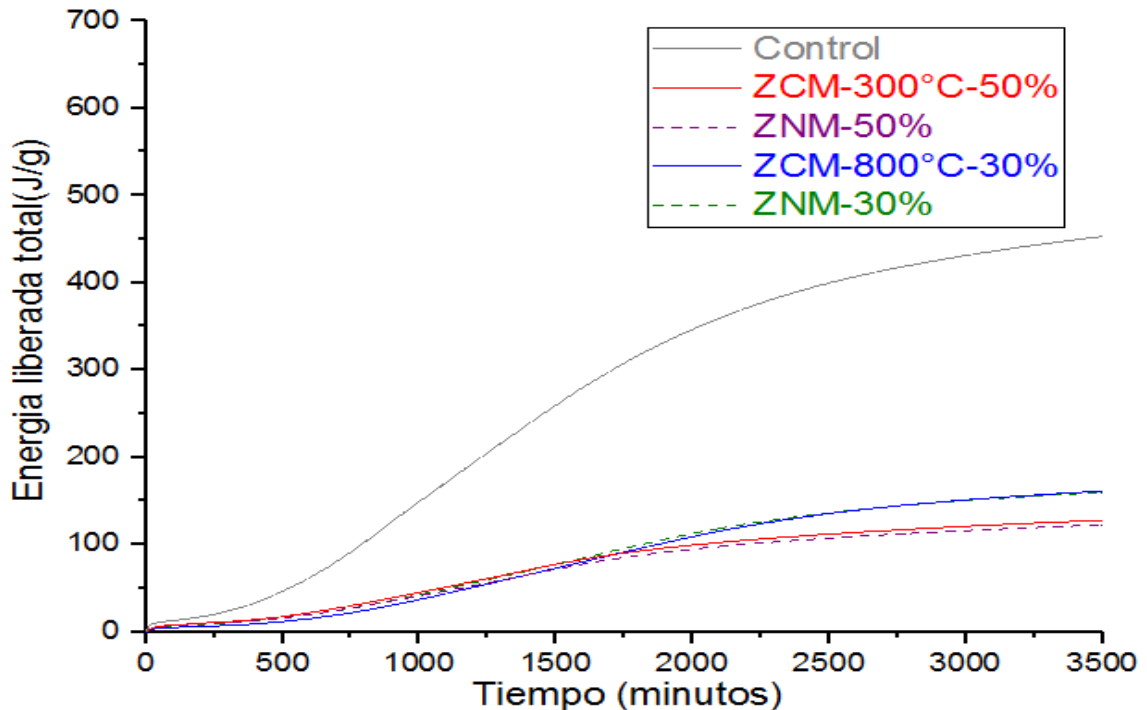


Figura. 33 Energía liberada total de las zeolitas naturales pre-tratadas adicionadas al OPC.

Según los resultados de liberación de calor y energía liberada en las **Figuras 31, 32 y 33** se puede decir que la actividad puzolánica de las zeolitas pre-tratadas por molienda convencional o por combinación de pre-tratamientos tienen un efecto negativo y su actividad puzolánica no permite superar el efecto dilución. Lo anterior corrobora los resultados en actividad puzolánica de las zeolitas naturales, dado que para varias muestras fueran pre-tratadas o no, la actividad puzolánica a los 8 días de hidratación según el método Frattini no cumplía o apenas estaba por debajo de la curva de solubilidad.

4.3.7 Resistencia a la Compresión

En los resultados de resistencias a compresión se puede observar la diferencia que hay de la muestra control, para todas las edades de curado, en comparación con las muestras pre-tratadas individualmente (calcinación o molienda) (**Figuras 34 y 35**) o por

combinación de pre-tratamientos calcinación-molienda (**Figura 36**). Si bien es notable la diferencia entre las muestras calcinadas, las muestras molidas y las muestras calcinadas-molidas en comparación con las zeolitas naturales crudas, se destaca el hecho de que a medida que incrementa el porcentaje de sustitución de zeolitas sean pre-tratadas o no, la resistencia a la compresión tiende a ser menor (especialmente por el efecto dilución), con la excepción de las muestras sometidas a combinación de tratamientos calcinación-molienda (ZCM-800°C), en la que se observa que las resistencias no varían cuantiosamente según el porcentaje de sustitución.

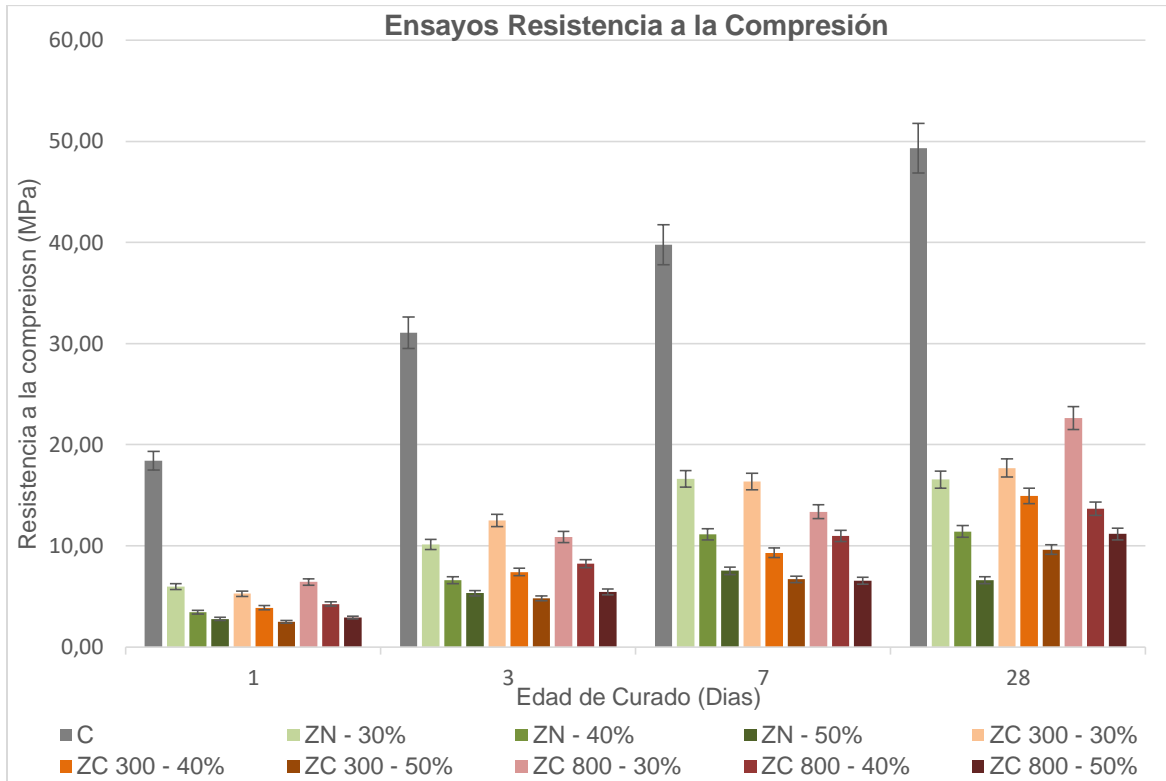


Figura. 34 Ensayos de resistencias a la compresión a 1 - 3 - 7 - 28 días de curado para las muestras calcinadas, partiendo de la muestra control (C), zeolitas naturales (ZN), zeolitas calcinadas (ZC - 300 °C y ZC - 800 °C), con 30%, 40% y 50% de sustitución.

La calcinación de las zeolitas a 300 °C tiende a mejorar ligeramente la resistencia a compresión a partir de los 28 días de curado cuando se comparan con las zeolitas naturales adicionadas sin ningún pre-tratamiento, mientras que para las zeolitas calcinadas a 800 °C el aumento en resistencias mecánicas es sutilmente apreciable a los 28 días de curado en comparación con las zeolitas naturales sin pre-tratamiento y aquellas calcinadas a 300 °C (Figura 34). De acuerdo con las resistencias a la compresión de las zeolitas calcinadas se puede decir que la calcinación como pre-

tratamiento comienza a tener efectos positivos en las resistencias mecánicas a partir de los 28 días de curado, pero que tal vez no sea económicamente viable porque la mejora en resistencia no es muy significativa.

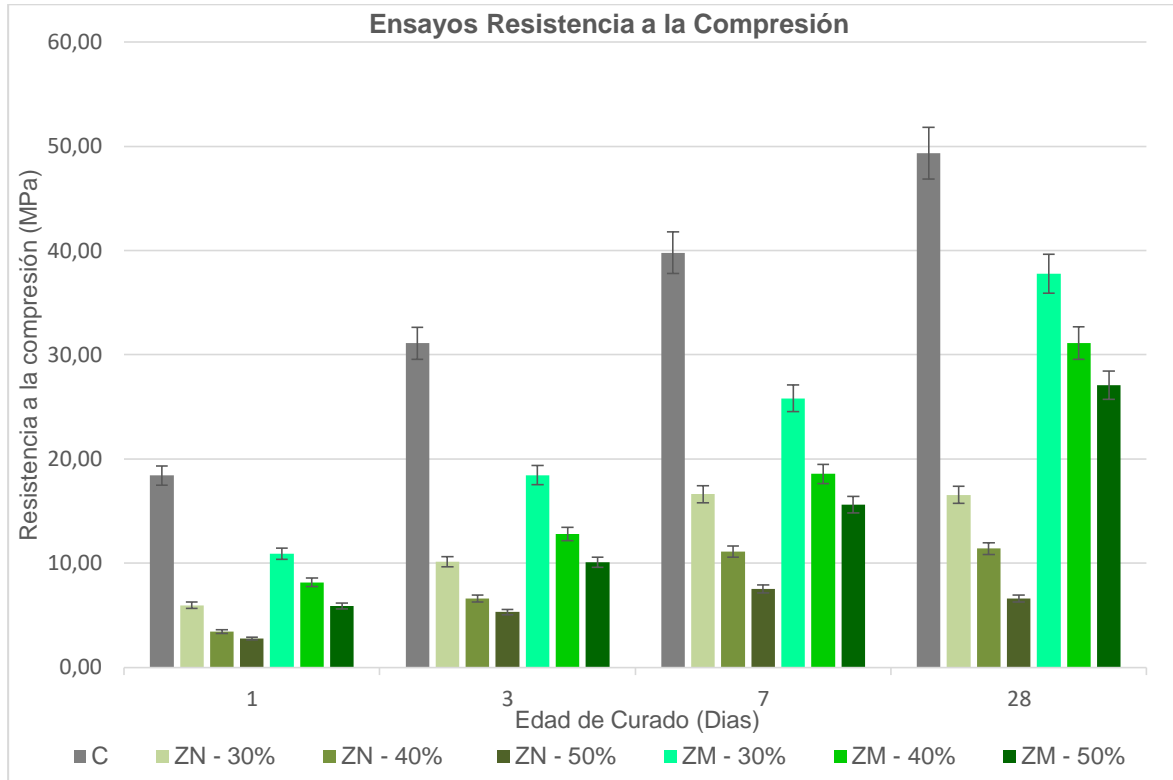


Figura. 35 Ensayos de resistencias a la compresión a 1 - 3 - 7 - 28 días de curado para las muestras molidas, partiendo de la muestra control (C), zeolitas naturales (ZN), zeolitas naturales molidas (ZM), con 30%, 40% y 50% de sustitución.

Por otro lado es de destacar los resultados de las muestras sometidas a molienda convencional ya sea en las zeolitas en su estado natural o previamente calcinadas **Figuras 35 y 36**, el impacto positivo que tiene este pre-tratamiento en las zeolitas es notable para todas las edades de curado, a tal punto que todas las muestras sometidas a molienda hayan sido previamente calcinadas o no y con un porcentaje de sustitución del 30% dan valores por encima del 75% requerido en el índice de actividad resistente (superando el efecto dilución), tal y como se puede observar en la **Tabla 13**. La molienda se muestra como un pretratamiento mucho más efectivo que la calcinación cuando se hacen de manera separada. Cuando los pretratamientos se hacen de manera conjunta y en el orden propuesto parecen tener un efecto sinérgico.

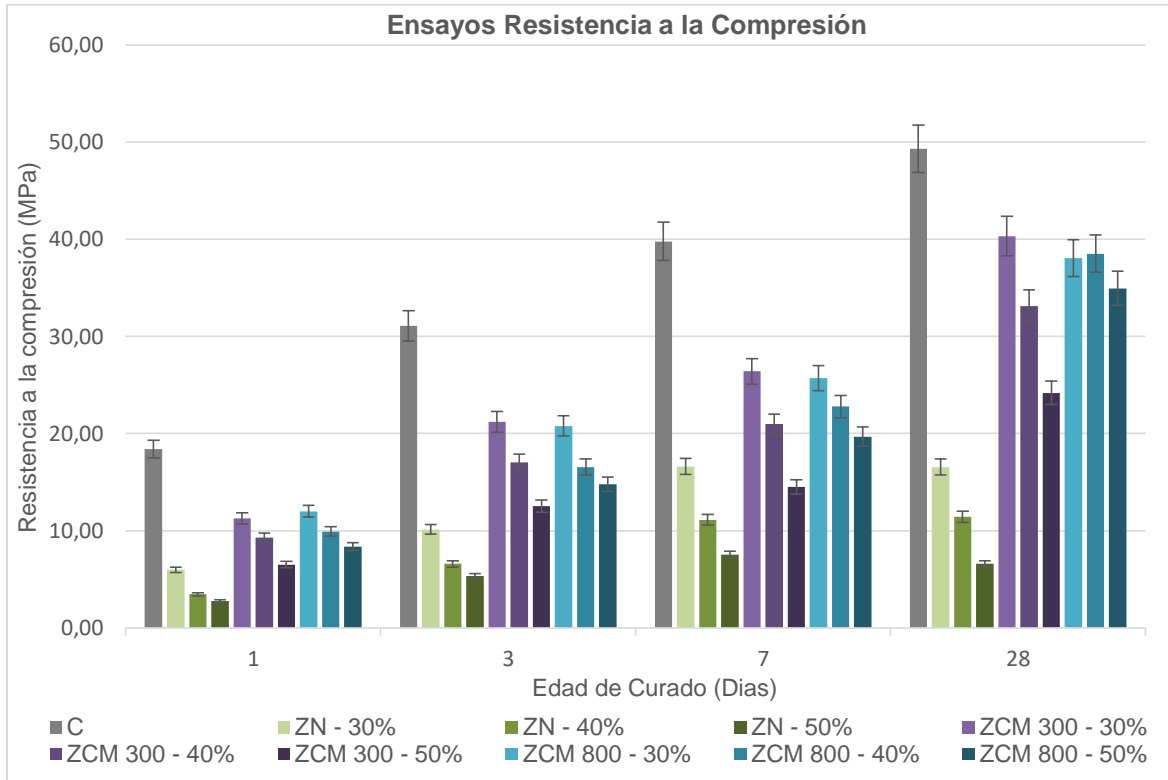


Figura. 36 Ensayos de resistencias a la compresión a 1 - 3 - 7 - 28 días de curado para las muestras calcinadas, partiendo de la muestra control (C), zeolitas naturales (ZN), zeolitas calcinadas y molidas (ZCM-300°C y ZCM-800°C), con 30%, 40% y 50% de sustitución.

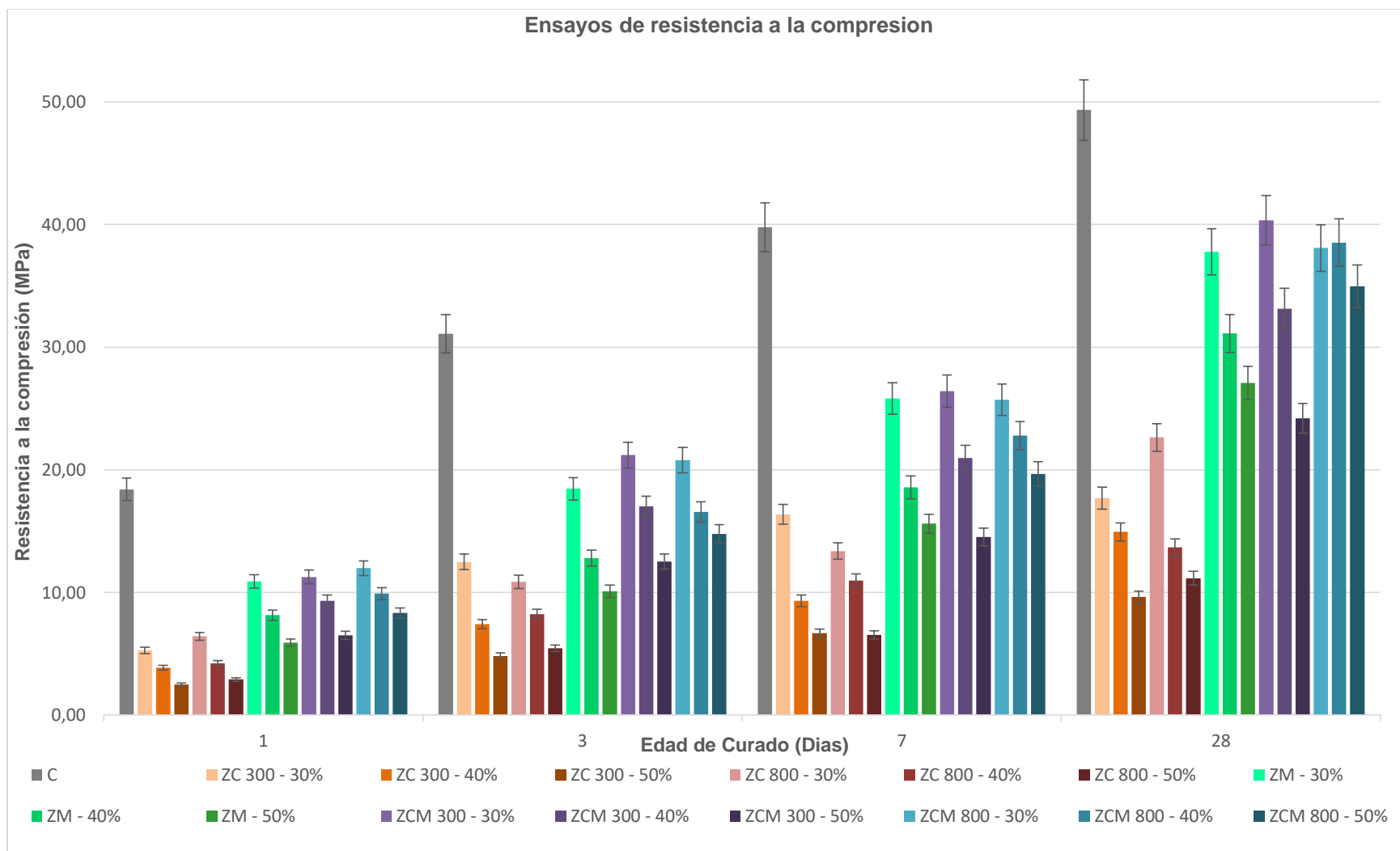


Figura. 37 Ensayos de resistencias a la compresión a 1 - 3 - 7 - 28 días de curado para todas las muestras pre-tratadas en esta investigación, partiendo de la muestra control (C), zeolitas calcinadas (ZC - 300 °C y ZC - 800 °C), zeolitas naturales molidas (ZNM) y las zeolitas calcinadas y molidas (ZCM-300°C y ZCM-800°C), todas con 30%, 40% y 50% de sustitución.

Gracias a los resultados obtenidos en las resistencias mecánicas a los 28 días de curado se puede determinar nuevamente la actividad puzolánica de todas las zeolitas adicionadas al OPC y evaluar que tan efectivos fueron cada uno de los pre-tratamientos por separado (calcinación y molienda convencional) y combinados (calcinación – molienda convencional) en comparación con la zeolita en su estado natural y las muestras control, basándose en el índice de actividad resistente cuyo cálculo se especifica en la norma ASTM C618 y en la norma ASTM C311 [13], [44]. A continuación se muestran los resultados de todas las muestras a las que se les realizó resistencias a compresión **Tabla 12** y se resaltan aquellas que cumplieron con el índice de actividad resistente modificado **Tabla 13**, puesto que la norma antes mencionada especifica que este ensayo se debe hacer para porcentajes de sustitución del 20%.

$$IAR \text{ (modificado)} = \frac{\text{Muestras adicionadas (30\% - 40\% - 50\%)}}{\text{Muestra Control}} \times 100$$

Tabla 12 Resistencias a la compresión a 28 días de curado.

Muestra	Resistencia a la Compresión (MPa)
Control	49,34
ZN - 30%	16,55
ZN - 40%	11,41
ZN - 50%	6,59
ZC 300 - 30%	17,70
ZC 300 - 40%	14,94
ZC 300 - 50%	9,63
ZC 800 - 30%	22,64
ZC 800 - 40%	13,67
ZC 800 - 50%	11,17
ZM - 30%	37,78
ZM - 40%	31,12
ZM - 50%	27,10
ZCM 300 - 30%	40,34
ZCM 300 - 40%	33,15
ZCM 300 - 50%	24,20
ZCM 800 - 30%	38,09
ZCM 800 - 40%	38,53
ZCM 800 - 50%	34,96

Tabla 13 Índice de actividad resistente modificado para todas las muestras a 28 días de curado.

Muestra	IAR (%)
ZN - 30%	33,5
ZN - 40%	23,1
ZN - 50%	13,4
ZC 300 - 30%	35,9
ZC 300 - 40%	30,3
ZC 300 - 50%	19,5
ZC 800 - 30%	45,9
ZC 800 - 40%	27,7
ZC 800 - 50%	22,6
ZM - 30%	76,6
ZM - 40%	63,1
ZM - 50%	54,9
ZCM 300 - 30%	81,8
ZCM 300 - 40%	67,2
ZCM 300 - 50%	49,1
ZCM 800 - 30%	77,2
ZCM 800 - 40%	78,1
ZCM 800 - 50%	70,9

Se puede apreciar también que para las zeolitas sometidas a calcinación-molienda a temperatura de 800 °C y con un porcentaje de sustitución del 40% también cumple el valor del IAR, superando por poco margen el valor de la muestra sometida a la misma combinación de pre-tratamientos con un porcentaje de sustitución del 30%.

5. Conclusiones y recomendaciones

A lo largo de esta investigación se determinaron los efectos más influyentes que tienen la calcinación, la molienda convencional y la combinación de estos pre-tratamientos calcinación – molienda convencional (en este orden) sobre el comportamiento de las zeolitas naturales cuando se utilizan como material cementante.

La calcinación como pre-tratamiento a 300 °C y a 800 °C consiguió mejorar la actividad puzolánica de las zeolitas naturales, aunque la calcinación a 300 °C es comparable a la de la zeolita en su estado natural. La calcinación a 800 °C incrementó sutilmente la actividad puzolánica de las zeolitas en comparación a las zeolitas sin calcinar. Si bien la calcinación tiene efectos positivos en el incremento de la actividad puzolánica, la molienda convencional como pre-tratamiento mejoró radicalmente la puzolanidad de todas las zeolitas naturales sin importar si fueron calcinadas previamente o no. La correlación entre el ensayo Frattini y el índice de actividad resistente en términos generales es buena, lo que indica que, si bien existían dudas de la categorización de las zeolitas como puzolanas de origen natural, gracias a estos resultados se podría ratificar que efectivamente las zeolitas naturales se pueden clasificar como puzolanas. Se ha establecido en esta investigación que el pre-tratamiento que mayor incidencia tiene en la actividad puzolánica de las zeolitas naturales es la molienda convencional, la puzolanidad de las zeolitas que fueron sometidas a molienda o a combinación de pre-tratamientos calcinación – molienda es tajantemente superior a las zeolitas en su estado natural y a las calcinadas a 300 °C y 800 °C. Gracias a los resultados en resistencias mecánicas y a la tendencia creciente de las muestras sometidas a calcinación – molienda convencional como combinación de pre-tratamientos, se puede inferir que en algún punto las resistencias a la compresión de las zeolitas pre-tratadas alcanzarán las resistencias de la muestra control.

5.1 Conclusiones particulares

- Existe una DTP en particular aproximada a 45 μm en la que la actividad puzolánica de las zeolitas sometidas a molienda convencional permanece constante, pues dada la

diferencia entre las DTP de las zeolitas molidas ($D90_{ZNM} \approx 45 \mu\text{m}$) y las calcinadas-molidas a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ($D90_{ZCM-800^\circ\text{C}} \approx 29 \mu\text{m}$), se vio que ambas muestras a pesar de la diferencia significativa en tamaño, tienen el mismo comportamiento en actividad puzolánica para todos los porcentajes de sustitución.

- Se pueden ajustar los parámetros de molienda para llegar a una DTP $\approx 45 \mu\text{m}$, el cual se encontró como el tamaño en el que la actividad puzolánica de las zeolitas naturales sometidas a molienda convencional es máxima, lo que ahorraría tiempo y energía en el proceso de molienda.
- La molienda convencional es el pre-tratamiento más efectivo de los dos efectuados en esta investigación, la molienda predomina sobre la calcinación en cuanto a mejorar la actividad puzolánica se refiere.
- Durante el proceso de molienda se observó que la calcinación previa a la molienda convencional no solo previene el empastamiento al interior del molino, sino que también hace que las zeolitas naturales sean más propensas a disminuir su DTP, y como lo evidencia la muestra calcinada a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ y posteriormente sometida a molienda convencional pues su $D90 \approx 29 \mu\text{m}$, aclarando que todas las muestras fueron sometidas al mismo tiempo de molienda.
- La actividad puzolánica por medio del ensayo Frattini de las muestras sometidas a molienda convencional mejora radicalmente para todas las muestras sometidas a este pre-tratamiento, también incrementa a medida que incrementa el porcentaje de sustitución de las zeolitas naturales en el cemento, esta actividad puzolánica se puede corroborar con los índices de actividad resistente modificados los cuales alcanzaron valores desde 76.6% hasta el 81.8% .
- La puzolanidad medida por medio del ensayo Frattini y corroborado por los índices de actividad resistente, indican efectivamente que las zeolitas naturales poseen actividad puzolánica.
- Las zeolitas sometidas a calcinación y a calcinación-molienda contienen una menor cantidad de agua que aquellas que no fueron calcinadas o pre-tratadas únicamente por molienda convencional, lo que corrobora la reducción en porosidad, así no se

haya observado la reducción en el tamaño de los poros de las zeolitas sometidas a molienda convencional y a calcinación-molienda por el método de fisorción.

- De los resultados obtenidos en velocidad de hidratación en disolución de la C_3A y la hidratación de la C_3S se corrobora que las zeolitas naturales no tienen actividad puzolánica a edades tempranas de reacción.
- La resistencia a la compresión de todas las muestras adicionadas con zeolitas naturales, sean pre-tratadas o no, disminuyen la resistencia a la compresión a medida que aumenta el porcentaje de sustitución, con la excepción de las muestras calcinadas-molidas (ZCM-800°C) a los 28 días de hidratación.
- A partir de los 28 días de curado se puede observar el incremento en resistencias a la compresión en comparación con las muestras no pre-tratadas, lo que indica el efecto que tiene cada pre-tratamiento por separado o por combinación de pretratamientos para con la actividad puzolánica de las zeolitas naturales.
- El incremento en los resultados de resistencias a la compresión a partir de los 28 días de curado para las muestras calcinadas a 300 °C y a 800 °C, indican una mayor actividad puzolánica, que aquellas muestras adicionadas con zeolitas naturales sin ningún pre-tratamiento y también resaltan el efecto que tuvo la calcinación como pre-tratamiento en la reducción de los poros en las zeolitas naturales.
- Los resultados de los índices de actividad resistente modificada reflejan que se podría utilizar zeolitas naturales pre-tratadas por molienda o por calcinación molienda desde un 30% hasta un 40% lo que se traduce en una reducción contundente en producción de CO_2 .

5.2 Recomendaciones

Se debe investigar la actividad puzolánica de las zeolitas naturales con la combinación de estos pre-tratamientos calcinación-molienda convencional, en muestras con un contenido mayor de pureza y que contengan un único tipo de zeolita natural, evitando de

este modo suposiciones de cuál es el tipo de zeolita natural que está activa puzolanicamente.

Se debería indagar sobre la combinación de pre-tratamientos con calcinación flash es decir temperaturas elevadas en un periodo de tiempo significativamente menor, un ejemplo podría ser el tiempo y la temperatura usados en la producción de Clinker.

Realizar la combinación de pre-tratamiento en el orden aquí estipulado calcinación-molienda ayuda a que la DTP de las zeolitas se reduzca en un menor tiempo, por lo que se debería tener en cuenta para futuras investigaciones y no solo tener el tiempo como la principal variable en la molienda convencional.

Bibliografía

- [1] W. S. Wise and C. Santa, "Structure of Zeolites," *Encyclopedia of Geology*. pp. 591–600, 2005.
- [2] K. H. Obla, C. L. Lobo, and H. Kim, "The 2012 NRMCA Supplementary Cementitious Materials Use Survey," *NRMCA Concrete InFocus Magazine*, 2012.
- [3] C. Colella, "Natural zeolites," in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 157, 2005, pp. 13–40.
- [4] N. Q. Feng and G. F. Peng, "Applications of natural zeolite to construction and building materials in China," *Constr. Build. Mater.*, vol. 19, no. 8, pp. 579–584, 2005.
- [5] D. L. BISH and D. W. MING, *NATURAL ZEOLITES: OCCURRENCE, PROPERTIES, APPLICATIONS*, vol. 45. 1992.
- [6] H. F. W. Taylor, *Cement chemistry*, vol. 20, no. 4. 1990.
- [7] K. Scrivener, R. Snellings, A. Favier, X. Li, F. Avet, and Z. Hu, "Curso | cementX | edX," 2017. [Online]. Available: <https://courses.edx.org/courses/course-v1:EPFLx+cementX+3T2017/course/>. [Accessed: 04-Aug-2019].
- [8] T. Wang, "U.S. and world cement production 2010 - 2018," 2019. [Online]. Available: <http://www.statista.com/statistics/219343/cementproductionworldwide/>. [Accessed: 03-Sep-2019].
- [9] M. Garside, "Global cement production top countries 2018," 2019. [Online]. Available: <https://www.statista.com/statistics/267364/world-cement-production-by-country/>. [Accessed: 03-Sep-2019].
- [10] S. A. Rackley, "Carbon capture from industrial processes," in *Carbon Capture and*

- Storage*, Elsevier, 2017, pp. 103–114.
- [11] P. A. Claisse, "Introduction to cement and concrete," in *Civil Engineering Materials*, Elsevier, 2016, pp. 155–162.
- [12] F. Lea, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete by Peter Hewlett*, Fourth Edi., vol. 58, no. 10. 2004.
- [13] ASTM C 311-04, "Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete.," *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 04.02. pp. 204–212, 2005.
- [14] UNE-EN 196-5, "Métodos de ensayo de cementos Parte 5: Ensayo de puzolanidad para los cementos puzolánicos." 2011.
- [15] A. Naranjo and E. Lukefahr, "Where Has the Fly Ash Gone ?," *Constr. Mater. Tips*, pp. 1–3, 2012.
- [16] B. Uzal, L. Turanli, H. Yücel, M. C. Göncüoğlu, and A. Çulfaz, "Pozzolanic activity of clinoptilolite: A comparative study with silica fume, fly ash and a non-zeolitic natural pozzolan," *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 3, pp. 398–404, 2010.
- [17] G. Mertens, R. Snellings, K. Van Balen, B. Bicer-Simsir, P. Verlooy, and J. Elsen, "Pozzolanic reactions of common natural zeolites with lime and parameters affecting their reactivity," *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, no. 3, pp. 233–240, 2009.
- [18] B. Ahmadi and M. Shekarchi, "Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 32, no. 2, pp. 134–141, 2010.
- [19] C. Bilim, "Properties of cement mortars containing clinoptilolite as a supplementary cementitious material," *Construction and Building Materials*, vol. 25, no. 8. Elsevier Ltd, pp. 3175–3180, 2011.
- [20] Č. R. & I. E. Rahhal. V, Pavlík. Z, Tironi. A, Castellano. C, Trezza. M, "Effect of cement composition on the early hydration of blended cements with natural zeolite," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 128, 2017.

- [21] Structure Commission of the International Zeolite Association, "Database of Zeolite Structures," 2017. [Online]. Available: <http://www.iza-structure.org/databases/>. [Accessed: 05-Aug-2019].
- [22] B. Uzal and L. Turanli, "Blended cements containing high volume of natural zeolites: Properties, hydration and paste microstructure," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 34, no. 1, pp. 101–109, 2012.
- [23] D. Nagrockiene and G. Girskas, "Research into the properties of concrete modified with natural zeolite addition," *Constr. Build. Mater.*, vol. 113, pp. 964–969, 2016.
- [24] Y. Kocak, E. Tasci, and U. Kaya, "The effect of using natural zeolite on the properties and hydration characteristics of blended cements," *Constr. Build. Mater.*, vol. 47, pp. 720–727, 2013.
- [25] L. E. Burris and M. C. G. Juenger, "The effect of acid treatment on the reactivity of natural zeolites used as supplementary cementitious materials," *Cem. Concr. Res.*, vol. 79, pp. 185–193, 2016.
- [26] T. Perraki, E. Kontori, S. Tsvivilis, and G. Kakali, "The effect of zeolite on the properties and hydration of blended cements," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 32, no. 2, pp. 128–133, 2010.
- [27] E. Küçükyıldırım and B. Uzal, "Characteristics of calcined natural zeolites for use in high-performance pozzolan blended cements," *Constr. Build. Mater.*, vol. 73, pp. 229–234, 2014.
- [28] L. Burris *et al.*, "the Dissertation Committee for Lisa Elanna Burris Certifies That This Is the Approved Version of the Following Dissertation: Increasing the Reactivity of Natural Zeolites Used As Supplementary Cementitious Materials."
- [29] S. Seraj, R. D. Ferron, and M. C. G. Juenger, "Calcining natural zeolites to improve their effect on cementitious mixture workability," *Cem. Concr. Res.*, vol. 85, pp. 102–110, 2016.
- [30] C. Kosanović *et al.*, "Mechanochemistry of zeolites: Part 2. Change in particulate properties of zeolites during ball milling," *Zeolites*, 1995.

- [31] P. A. Zielinski, A. Van Neste, D. B. Akolekar, and S. Kaliaguine, "Effect of high-energy ball milling on the structural stability, surface and catalytic properties of small-, medium- and large-pore zeolites," *Microporous Mater.*, vol. 5, pp. 123–133, 1995.
- [32] L. E. Burris and M. C. G. Juenger, "Milling as a pretreatment method for increasing the reactivity of natural zeolites for use as supplementary cementitious materials," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 65, pp. 163–170, 2016.
- [33] M. H. Cornejo, J. Elsen, C. Paredes, and H. Baykara, "Thermomechanical treatment of two Ecuadorian zeolite-rich tuffs and their potential usage as supplementary cementitious materials," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 115, no. 1, pp. 309–321, Jan. 2014.
- [34] F. A. Mumpton, "Clinoptilolite redefined," *Am. Mineral.*, vol. 45, no. 3–4, pp. 351–369, 1960.
- [35] G. Cruciani, "Zeolites upon heating: Factors governing their thermal stability and structural changes," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 67, pp. 1973–1994, 2006.
- [36] A. Alberti and G. Vezzalini, "Topological changes in dehydrated zeolites: breaking of T-O-T oxygen bridges," *Proc. Sixth Int. Zeolite Conf.*, pp. 834–841, 1984.
- [37] K. Koyama and Y. Takéuchi, "Clinoptilolite: The distribution of potassium atoms and its role in thermal stability," 1977.
- [38] R. Vigil De La Villa, R. Fernandez, O. Rodriguez, R. Garcia, E. Villar-Cociña, and M. Frias, "Evolution of the pozzolanic activity of a thermally treated zeolite," *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 8, pp. 3213–3224, 2013.
- [39] ASTM C1157 / C1157M-11, "Standard Performance Specification for Hydraulic Cement," *ASTM Int.*, pp. 1–5, 2011.
- [40] ASTM International, "Standard Specification for Standard Sand," *Annu. B. ASTM Stand.*, vol. 04.01, no. ASTM C778-06, 2011.

-
- [41] M. N. Mohammad Shekarchi, Babak Ahmadi, "Use of Natural Zeolite as Pozzolanic Material in Cement and Concrete Composites," in *Handbook of Natural Zeolites*, 2012.
- [42] L. G. Austin and F. Concha, *Diseño y Simulación de Circuitos de Molienda y Clasificación*. 1994.
- [43] K. S. W. SING *et al.*, "REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity," *Int. UNION PURE Appl. Chem.*, vol. 57, pp. 603–619, 1985.
- [44] ASTM C618, "Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolona for use in concrete." p. 5, 2015.
- [45] W. Devices, "Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars," vol. 04, no. May, pp. 1–6, 1999.