

Introducción

El cemento Pórtland, resultado innegable del desarrollo histórico de la humanidad, es hoy día uno de los materiales más empleados en la vida moderna. Este material se fabrica en aproximadamente 150 países, principalmente en Asia, Europa, y el Medio Oriente (56). Su uso universal en prácticamente todos los trabajos de la construcción, su costo relativamente bajo, la posibilidad de su producción industrial masiva y los buenos resultados obtenidos en sus aplicaciones han sido la causa de que hoy en día este aglomerante haya desplazado a todos los que le antecedieron, que han quedado relegados a aplicaciones menores en trabajos de albañilería.

Sin embargo, aunque se le reconoce haber sido uno de los elementos que más ha contribuido al desarrollo de la humanidad, y hoy incluso se asocia con el nivel de desarrollo de un país (1, 56, 162), también ha resultado ser, de forma paradójica, uno de los principales responsables de la degradación ambiental del planeta, debido a que su proceso productivo en lo fundamental está montado sobre la base de la explotación intensiva de recursos no renovables (materias primas y combustibles), y se emiten en él significativos volúmenes de gases de efecto invernadero.

La producción de cemento mundial crece de forma espectacular. Esta alcanzó en el año 2002 1.75 10⁹ ton, con un crecimiento promedio anual del 3.5%, medido desde 1970. (56,125, 162). Estos volúmenes de producción deberán seguir aumentando en los próximos años, con estimados de crecimiento entre el 120-180% para el año 2020. (162)

En los últimos años se han producido cambios en las zonas geográficas donde se realiza la producción de cemento Pórtland. Considerada en sus inicios como una producción de países industrializados, la misma se ha abierto paso en los países en vías de desarrollo, con crecimientos de más de un 55% entre 1999 y 2000, mientras que en los países desarrollados solo creció un 3% (162). Las razones son claras: los países en vías de desarrollo están en proceso de construir su infraestructura, y para esto necesitan inmensas cantidades de cemento Pórtland. Esto es también un resultado de la tendencia mundial de los países industrializados a desplazar las producciones contaminantes hacia los países en vías de desarrollo.

Cuba se destaca entre los primeros países en vías de desarrollo que asumió un crecimiento de su industria del cemento. Aunque la producción de cemento se remonta al siglo XIX (41), el verdadero desarrollo de esta industria en el país comenzó con el proceso revolucionario, a partir de 1959. En 1980 existía ya una capacidad de producción por encima de las 4 millones de toneladas anuales, distribuida en 6 grandes plantas productoras. La crisis energética de los años 1990 deprimió la producción de cemento, que poco a poco ha vuelto a acercarse a sus niveles históricos.

El alto consumo energético y los grandes volúmenes de emisiones de gases de invernadero se convierten en amenazas a la sostenibilidad de la producción de este aglomerante en los próximos años. El sostenido incremento del precio de los combustibles fósiles a corto plazo, el previsible reforzamiento a escala global de las políticas impositivas a productos o producciones que contribuyan al calentamiento global (impuestos ecológicos), harán que el incremento de costos de la producción llegue a niveles prohibitivos para la industria. Se precisa entonces delinear estrategias para poder contribuir a resolver este problema a mediano plazo. (56, 163)

Las medidas principales tomadas para disminuir, o al menos detener el incremento de las emisiones de CO₂ por la producción de cemento pueden ser clasificadas en dos grandes grupos: a) Las orientadas a aumentar la eficiencia del proceso, disminuyendo el consumo de combustibles, y b) Las orientadas a extender el clinker usando adiciones activas o inertes, que son añadidas en fábrica o a la hora de utilizar el cemento. (56, 116, 162)

En general la contribución a la reducción del consumo energético y nivel actual de emisiones de la producción de cemento de cualquiera de las medidas explicadas es pequeña, en comparación con los incrementos de producción pronosticados. Según reportes actuales, entre 1987-2005 la reducción del consumo específico de energía a partir de combustible será de un 20%. (132). Aunque la meta es sustituir hasta el 50% de los combustibles fósiles por alternativos, en términos prácticos se ha logrado solamente un 15% de sustitución (135). De igual forma, el uso de adiciones extensoras del clinker apenas reporta disminuciones de un 22% en las emisiones de CO₂. Las mejoras tecnológicas para aumentar la eficiencia avanzan, pero no con un ritmo tan dinámico, y dependen de las características específicas de la economía del país donde se realice la producción (56, 135, 184).

Para poder mantener los niveles de consumo energético y emisiones del presente en 10 años, la industria del cemento necesita reducir las emisiones en más del 50%. Este reto implica, de forma inobjetable, un cambio de paradigmas en la producción y utilización del cemento Pórtland, que permita una adecuación a las exigencias ambientales actuales. Cualquier solución al problema pasa por la reducción del contenido de clinker puro en los materiales aglomerantes.

El extraordinario avance que se ha producido en la ciencia del hormigón en los últimos años con la introducción de modernas técnicas de estudio de la microestructura, unido al dinámico desarrollo de la industria química de los aditivos, han abierto nuevas posibilidades al hormigón como material moderno de construcción. Estos estudios han demostrado que este es un material compuesto, con propiedades muy superiores a la suma aritmética de las de cada uno de sus componentes. (1)

Es posible pensar en lograr hormigones con muchísimo menos aglomerante de clinker de cemento Pórtland, y que superen las propiedades de los actuales. Esto será posible a partir del acertado empleo de aditivos y adiciones, que compartirán el protagonismo del cemento Pórtland en el hormigón. En específico, la utilización de grandes volúmenes de adición activa, combinado con agentes dispersantes de alto poder, parece ser una vía muy atractiva de mejorar el perfil ambiental de los hormigones, ya que permitiría de esta forma lograr significativas reducciones del consumo de cemento Pórtland en la fabricación de hormigón.

Desarrollar e implementar de forma práctica soluciones de este tipo puede convertirse en una prioridad máxima para la humanidad en los próximos años. En el caso específico de Cuba, país que desde épocas tempranas adoptó los Acuerdos de Río y los concretó en el Programa Nacional de Medio Ambiente y Desarrollo (PNMAD), que constituye la adecuación cubana de la Agenda 21 adoptada en Río (188), este tipo de desarrollo es de hecho una prioridad estatal, y una preocupación de la industria cubana del cemento.

El trabajo que se presenta pretende dar respuesta práctica a este problema, para lo cual se propone el empleo del aglomerante cal-puzolana en la fabricación de hormigones como adición mineral activa de alta finura, por constituir una vía para disminuir sensiblemente el contenido de clinker de cemento Pórtland en la fabricación de hormigones más resistentes y más durables.

Para esto el trabajo asume como **hipótesis:** El paradigma para la producción de hormigones en condiciones ecológicamente compatibles en el siglo XXI, necesariamente implica la sustitución de una parte considerable del clinker de cemento Pórtland en los mismos por adiciones minerales activas, para lo cual *el aglomerante cal-puzolana, molido con alta finura y utilizando una puzolana de alta reactividad, puede ser utilizado. Su empleo contribuye a mejorar las propiedades mecánicas y durabilidad de estos materiales, a la vez que su perfil medio-ambiental.*

El **objetivo general** del trabajo sería demostrar que en las condiciones actuales, y con las fuentes de puzolana disponibles en el país, es posible usar el aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa para producir hormigones con propiedades mecánicas y durabilidad superiores, siendo ésta una alternativa ambientalmente ventajosa para la disminución del consumo de aglomerantes de clinker de cemento Pórtland en estas aplicaciones, extensible a otros materiales con características similares y en otras regiones del planeta, lo cual permitiría a la industria mejorar su perfil medio-ambiental.

Los **objetivos específicos** serían:

1. Formular los principios y requerimientos necesarios para el empleo del aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa para sustituir cemento Pórtland en hormigones.
2. Identificar alternativas viables de puzolanas abundantes, de alta calidad y adecuado perfil ecológico para la producción de aglomerante cal-puzolana, en específico, los desechos agroindustriales.
3. Caracterizar y fundamentar los cambios en las propiedades del hormigón cuando se sustituyen grandes volúmenes de cemento Pórtland por el aglomerante cal-puzolana, como adición mineral activa de alta finura.
4. Fundamentar los nuevos paradigmas en la producción y empleo de aglomerantes de clinker de cemento Pórtland, a la luz de los retos tecnológicos que debe enfrentar la industria para mejorar su perfil medio-ambiental.

El cumplimiento de los objetivos anteriormente enunciados se logra a partir de las siguientes **tareas científicas:**

1. Desarrollar y aplicar una metodología para la evaluación de la reactividad de las puzolanas que parta de realizar una interpretación de los cambios producidos en la micro y macro estructuras durante la hidratación de pastas de aglomerante cal-puzolana, como alternativa a los métodos actuales de determinación de la actividad puzolánica.
2. Evaluación de algunos desechos de la industria azucarera cubana como posibles fuentes de puzolanas: a) Cenizas de bagazo y paja de caña sin procesamiento, b) Cenizas de paja de caña sometidas a un tratamiento térmico controlado en un incinerador especialmente diseñado a tal efecto, c) Cenizas de la quema de briquetas de biomasa y arcilla prensadas, denominadas por el autor “bloque sólido combustible,” BSC.
3. Desarrollo de una estrategia para la utilización de altos volúmenes de aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa de alta finura para sustituir cemento Pórtland en hormigones. Esta incluye una metodología de corrección de las dosificaciones tradicionales para poder asimilar el incremento de finos en la mezcla, sin variar las propiedades del hormigón fresco y endurecido.

4. Evaluar las propiedades mecánicas y durabilidad del hormigón para la fabricación de prefabricados de pequeño formato, cuando se utilizan grandes volúmenes de aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa.
5. Proponer alternativas tecnológicas viables para implementar los cambios en la industria del cemento, que permitan disminuir las emisiones de gases de efecto de invernadero en su producción.
6. Desarrollar un paquete tecnológico para la producción y utilización del aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa en hormigones para la producción local de materiales de construcción con tecnología apropiada..

En su realización, la investigación ha utilizado los métodos de investigación más actuales disponibles en la Ciencia de los Materiales para el análisis y procesamiento de una extensa base experimental creada para la investigación; ha trabajado además conceptos de planificación estratégica, prospectiva tecnológica, consulta a expertos y otros. Para su presentación, el trabajo está organizado de la siguiente forma:

- Capítulo 1: La problemática del empleo de adiciones minerales activas en hormigones: Incluye un análisis de la bibliografía existente sobre la problemática a escala mundial, en específico la relacionada con el perfil ambiental de la producción de cemento Pórtland, el desarrollo más reciente de la industria del cemento y el hormigón, y los avances en el uso de grandes volúmenes de adiciones en el hormigón.
- Capítulo 2: El aglomerante cal puzolana: en este capítulo se establece la base conceptual que permite definir al aglomerante cal puzolana como una adición mineral activa. Además, se hace la evaluación de las diversas alternativas de puzolanas de calidad existentes en el país, haciendo énfasis en la forma de mejorar sus propiedades a partir de un tratamiento térmico.
- Capítulo 3: Utilización del aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa en hormigones: en este capítulo se delinea la estrategia propuesta para el empleo de grandes volúmenes de adición mineral activa en hormigones, en específico la metodología para la corrección de dosificaciones de hormigón para la incorporación de grandes volúmenes de estas adiciones. Como comprobación, se hace un estudio a fondo del caso de hormigones para la fabricación de bloques huecos.
- Capítulo 4: Opciones prácticas para reducir el consumo de clinker de cemento Pórtland: en este capítulo se presentan las propuestas para la implementación de las soluciones prácticas presentadas en este trabajo. Como ejemplo específico se trabaja el caso de la producción de hormigón para prefabricados de pequeño formato con tecnología apropiada, en proyectos de construcción de interés social.

La ejecución de este trabajo redundó en significativos aportes científicos que pueden ser considerados **novedad científica**. De forma general el trabajo demuestra, a partir de una exhaustiva investigación a ciclo completo y una consecuente aplicación, que es posible fabricar hormigones de alta calidad y durabilidad utilizando grandes volúmenes de aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa, y que esto redundó en mejoras de las propiedades físico-mecánicas y durabilidad del hormigón producido. Esto además permite disminuir significativamente el consumo de aglomerante de clinker de cemento Pórtland en hormigones, lo que mejora su perfil medioambiental. El aglomerante cal-puzolana representa una alternativa ambientalmente compatible y económicamente atractiva respecto a otras adiciones finas, como la micro-sílice y las cenizas volantes, para sustituir grandes volúmenes de aglomerantes de clinker de cemento Pórtland en la fabricación de hormigón.

Este enfoque abre nuevas perspectivas a la industria de materiales de construcción, entre otras, la diversificación del mercado de aglomerantes y sus aplicaciones, a la vez que

disminuye significativamente el impacto ambiental del uso tradicional de los aglomerantes de clinker de cemento Pórtland. *Este concepto es en principio aplicable en todos los escenarios de tecnología, desde la producción industrial masiva altamente tecnificada, hasta la producción local con tecnologías apropiadas vinculada a proyectos sociales de construcción de viviendas. En específico se considera novedoso:*

1. El método unificado desarrollado para la evaluación del aglomerante cal-puzolana, basado en la combinación los siguientes estudios: a) Evolución del contenido de Hidróxido de Calcio en el tiempo, b) Evolución de la estructura de poros en el tiempo, c) Estudio de la morfología de los productos de reacción, y d) Resistencia mecánica. Este método brinda un análisis más completo y objetivo de la cinética de la reacción puzolánica que los métodos actuales de actividad puzolánica, ya que combina el estudio de la micro y macro estructuras del aglomerado a la luz de las modernas herramientas de la Ciencia de los Materiales.
2. Desarrollo e implementación de la tecnología para la fabricación del Bloque Sólido Combustible, que permite la producción de puzolanas altamente reactivas a partir de desechos de la industria azucarera u otros desechos orgánicos, los que son sometidos a un proceso de activación térmica con alta eficiencia energética y simplicidad de ejecución. Esta tecnología es aplicable para el reciclaje de cualquier tipo de desecho orgánico de base seca, tales como los residuos agrícolas de cosecha, los desechos forestales o las plantas acuáticas
3. Desarrollo de una estrategia para la utilización de altos volúmenes de adiciones minerales finas en hormigones, que incluye un método de corrección de las dosificaciones tradicionales, sin afectar las propiedades del hormigón fresco y endurecido. La estrategia parte del efecto químico físico que se produce con el empleo del aglomerante cal-puzolana como adición mineral, que permite aumentar la compacidad de la mezcla y el grado de hidratación de los productos de reacción, lo que redunde en mejores propiedades mecánicas y mayor durabilidad del hormigón.
4. Demostrar la validez de estos principios en un estudio profundo realizado en uno de los casos particulares en los que se puede aplicar la metodología: el hormigón utilizado en la fabricación de bloques huecos de hormigón, sin aditivos superplastificantes.
5. Diseño e implementación nacional e internacional del paquete tecnológico integral para la producción del aglomerante cal-puzolana, que entre sus componentes tiene: a) Diseño, fabricación y puesta a punto de la maquinaria apropiada, b) Diseño de los métodos y procesos para la fabricación del material a pequeña escala, y c) Sistema de aseguramiento de la calidad de la producción.

Los resultados de este trabajo han tenido una amplia introducción en la práctica en el país y en el extranjero. Su realización ha contribuido a la producción de importante información científico-técnica en el tema, que se ha desarrollado a través de trabajos de Doctorado, Maestrías y Trabajos de Diploma, así como la presentación de dos patentes de invención y la publicación en revistas internacionales de punta.

Los trabajos de Doctorado donde el autor ha sido tutor / asesor son:

1. Betancourt S.: Utilización de desechos de la industria azucarera en la producción de aglomerante puzolánico. Fecha de presentación: Diciembre 1999.
2. González R: Densificación de biomasa y aprovechamiento de los desechos de combustión para producir materiales de construcción. Fecha de presentación: Julio 2004.

3. Martínez I.: Hormigones con altos volúmenes de adición de aglomerante cal-puzolana. Propiedades mecánicas y durabilidad. Fecha de presentación: Diciembre 2003.
4. Quiñónez, J.: Propiedades del hormigón con puzolanas naturales como admixtura mineral para la región centroamericana. Universidad San Andrés, Guatemala. Fecha de presentación: Diciembre 2005.
5. Meléndez, M.: Procedimientos para la toma de decisión sobre empleos de ecomateriales / ecotecnologías en la construcción social de Nicaragua. Nicaragua. Fecha de presentación: Diciembre 2005.

También la temática ha sido objeto de interés para diversos organismos nacionales e internacionales, los que han financiado proyectos de investigación aplicada relacionados con el tema. Los principales proyectos realizados son:

1. Producción de ecomateriales en el MICONS en la provincia de Villa Clara. Proyecto financiado por el MICONS 1998
2. Producción de CP-40 en Latinoamérica. Proyecto co-financiado por la Unión Europea. Nicaragua, Ecuador, Cuba. 1998
3. De los desechos a las casas. Proyecto co-financiado por la Unión Europea. Nicaragua, Ecuador, Cuba. 2000
4. Manual de calidad del aglomerante CP-40. Proyecto financiado por el MICONS 2001
5. Beca de la Fundación “Alexander von Humboldt” para el autor de este trabajo. Alemania. 2001.
6. Hormigón de alta calidad fabricado a pequeña escala. Proyecto financiado por el MICONS. 2003.

Los resultados a que ha arribado el trabajo han tenido amplia visibilidad nacional e internacional. Los artículos publicados sobre el tema por el autor son:

1. J. Martirena: The development of pozzolanic cement in Cuba. Journal of Appropriate Technology vol. 21, No. 2, Sept. 1994. U.K., pp. 25-27
2. J. Martirena: Los ecomateriales en Colombia. Revista WASICHAY, 8va edición, Federación Nacional de Vivienda Popular, Bogotá, Colombia. 1997, pp 18-21
3. J. Martirena; S. Betancourt; L. Martínez; I. Machado; R Gonzalez: A new ball mill for the manufacture of alternative binders BASIN NEWS No. 16 Oct 1998. U.K. pp. 14 - 17
4. J. Martirena; B. Middendorf; M. Gehrke; H. Budelmann: Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime pozzolana binders: study of the reaction Cement & Concrete Research Vol 28, No. 11 pp. 1525-1536. November 1998- USA
5. J. Martirena; S. Betancourt; L. Martínez; I. Machado; R Gonzalez: Combustion of waste biomass for the manufacture of building materials. The energy-efficiency at small-scale production. BASIN NEWS, No. 18 UK, pp 23-27, November 1999
6. Martirena J., Martínez L.: Producción de un aglomerante cal-puzolana a pequeña escala, revista Ingeniería Estructural y Vial, vol. XX, No. 3, 1999, ISPJAE, Ciudad de La Habana, Cuba.
7. J. Martirena; S. Betancourt; B. Middendorf, L. Martínez; A. Rubio, I. Machado; R González: Propiedades puzolánicas de desechos de la industria azucarera (primera parte). Instituto de Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja” (CSIC), Revista Materiales de Construcción Vol. 50, No. 260, octubre / noviembre / diciembre 2000. España
8. J. Martirena; S. Betancourt; B. Middendorf, L. Martínez; A. Rubio, I. Machado; R González: Propiedades puzolánicas de desechos de la industria azucarera (segunda parte). Instituto de Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja” (CSIC), Revista Materiales de Construcción, Vol. 51, No. 261, enero / febrero / marzo 2001. España

9. Martirena F.: “Networking has proved successful”, GATE 18th vol 2000. Issue 4/2000. Alemania. Pp. 8-13
10. Martirena J.F.: Housing renovation as part of a post hurricane response programme. Development Alternatives Newsletter, Vol. 11 No. 5, May 2001. India. pp. 5-6
11. Middendorf B., Mickley J., Martirena F., Day R. L., “Masonry Wall Materials prepared by Using Agriculture Waste, Lime and Burnt Clay”, Masonry: Opportunities for the 21st Century, ASTM STP 1432, D. Throop and R.E. Klingner, Eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2003, USA. p. 274-283
12. Waste to energy technologies targeting the poor. The Cuba case study. J. Fernando Martirena H., Pedro Seijo P., Smail Khennas, Ivan Machado, and Raul González. Full Proceedings World Renewable Energy Congress VII. Published by Pergamon Press, Elsevier Ltd.
13. Martirena, F., “Building Materials Supply, a Strategy for Disaster Relief: CIDEM's actions” ECOSOUTH Bulletin, November 2002, Publish by the Latin American Network for the Habitat, ECOSUR/ECOSOUTH.
14. Martirena F., “Cement of agri wastes: turning sugar cane into building material”, Journal “Kosmos”, publicada por la Fundación “Alexander von Humboldt”, No. 80, Diciembre 2002.
15. Martirena, F.: Creando el futuro. Revista Ciencia Innovación y Desarrollo, Vol. 7, No. 3, CITMA, Cuba, 2002

Capítulo 1: La problemática del empleo de adiciones minerales activas en hormigones

1.1. Aglomerantes y aglomerados. Retrospectiva histórica

Los materiales aglomerantes han formado parte de la civilización humana desde sus comienzos. Su función ha sido siempre la misma: servir de “pega o pegamento” a materiales pétreos para hacer mezclas que a su vez sirvan para la fabricación de los llamados “materiales aglomerados”, entre los que están los morteros y hormigones; o para pegar entre sí materiales pétreos de mayor tamaño, entre ellos los mampuestos, ladrillos cocidos o bloques de hormigón, con los que forman un conglomerado mayor.

Las primeras referencias que se tienen del empleo de materiales cementantes, se remontan a la civilización Egipcia (3000 ANE), en la que se usaba barro mezclado con paja para pegar ladrillos. En esta época se reportan las primeras aplicaciones de morteros de cal y de yeso en la construcción de las famosas pirámides. Simultáneamente, pero al otro lado del mundo, los chinos usaban ya materiales cementantes para construir la Gran Muralla China. (40, 180)

La verdadera revolución en el uso de aglomerantes se produjo en el Imperio Romano, que usó de forma generalizada aglomerantes en base a cal. Mezclaban con cal las cenizas volcánicas depositadas en la localidad de Pozzoli, cerca de Nápoles, para fabricar morteros, en lo que sería la primera referencia de aglomerantes hidráulicos cal-puzolana. (30, 40, 180)

Luego de la caída del Imperio Romano, el arte de construir en hormigón se perdió, y solo a finales del siglo XVIII y principios del siglo XIX se producen cambios significativos en los aglomerantes usados. En esta época ocurre una transición del uso de aglomerantes aéreos, básicamente cal, al empleo de aglomerantes hidráulicos. En 1756 John Smeaton, ingeniero británico, descubrió que podía fabricarse un cemento hidráulico quemando piedra caliza contaminada con arcilla. En 1812 Louis Vicat demostró que la hidraulicidad de estos

aglomerantes era el resultado de quemar conjuntamente piedra caliza y arcilla. En 1824 Joseph Aspdin, albañil y maestro de obras en Leed, Inglaterra, patentó lo que él llamó cemento Pórtland. (30, 180)

El nuevo producto se adaptó perfectamente a las características de la producción industrial masiva y en breve desplazó al resto de los aglomerantes en uso hasta ese momento. Se comenzaron a suceder las aplicaciones en obras de ingeniería cada vez más desafiantes: puentes, presas y edificios altos fueron contruidos en hormigón, material que ha pasado a ser el más usado por la Humanidad (181).

La industria del hormigón se ha desarrollado paralela a la del cemento. Aunque surgió con gran nivel de empirismo, la ciencia del hormigón se ha perfeccionado y sistematizado en los últimos 100 años. En la década de 1930-40 se producen importantes contribuciones con la introducción de aditivos aireantes para mejorar el comportamiento del material ante las heladas. En la década 1970-80 se formula el concepto de hormigón como material compuesto que emplea refuerzo continuo de fibras en toda su matriz. La década de 1980-90 trae un nuevo salto en la resistencia de los hormigones, con la introducción de los aditivos súper-plastificantes, cuyo surgimiento trajo consigo la aparición de los llamados “hormigones de altas prestaciones”, producidos básicamente con el empleo de adiciones minerales activas en combinación con estos aditivos, para bajar drásticamente el consumo de agua y aumentar la compacidad de la matriz. (1, 2, 72, 152).

La ciencia del hormigón dejó de ser empírica y se convirtió en una disciplina de sólido fundamento. En los últimos 30 años el hormigón pasó de ser, una simple mezcla de agua, áridos y cemento, para convertirse en un complejo material compuesto, donde coexisten productos amorfos y minerales, agua, moléculas orgánicas más o menos complicadas, y en ciertos casos, sales minerales. Las investigaciones actuales en el hormigón requieren complicados equipos de medición, que han permitido a los científicos explorar la microestructura del mismo. Las modernas herramientas de la Ciencia de los Materiales posibilitan la explicación de los complejos procesos que ocurren en la interacción gel de cemento-árido-aditivos para dar resistencia y estabilidad a una matriz de hormigón, y han permitido que la dosificación de mezclas deje de ser un simple proceso de prueba y error, para convertirse en un proceso modelado casi en su totalidad, y predecible. (1, 2, 70 , 182)

1.1.3. Datos actuales de producción y utilización

La producción mundial de cemento crece de forma espectacular: en el año 2001 alcanzó 1.75 10⁹ ton, con un crecimiento del 3.5% en relación al año anterior. La mayor producción ocurre en Asia, con un 64.2% de la producción mundial, de la que solamente en China se produce 37.7%. Europa tiene solo el 15.5% de la producción mundial. (56, 162, 180, 186).

Desde sus inicios, las características del cemento Pórtland han evolucionado significativamente. Esta evolución está caracterizada por: a) la tendencia a variar las proporciones entre las fases del clinker, buscando cementos de propósitos específicos, b) el incremento de la finura de molido del clinker de cemento, en busca de una mayor superficie específica de reacción, que hace aumentar la reactividad del cemento, y por ende su resistencia inicial, c) el uso de extensores del clinker, y d) mejoras en el proceso de producción, por ejemplo un mejor mezclado y molido de las materias primas, disminución de la temperatura de combustión, uso de mineralizadores, etc.. (1, 154) Estos cambios han resultado en principio una consecuencia del desarrollo de la industria del hormigón, que demanda cada vez cementos que endurezcan con mayor rapidez y sean resistentes a sustancias agresivas, a la vez que sean más baratos y tengan menos impacto ambiental. (1)

Presiones de tipo ecológico y económico, y la necesidad de lograr aplicaciones donde el calor de hidratación sea bajo, han propiciado un desarrollo acelerado del empleo de adiciones minerales extensoras, sean materiales puzolánicos o cementos de hidraulicidad latente, para producir los cementos tipo II (de moderado calor de hidratación), o de tipo IV (de muy bajo calor de hidratación). Estas adiciones son generalmente mezcladas íntimamente con el clínker de Pórtland, o con el cemento Pórtland directamente en obra. (154, 159)

La tecnología de producción ha avanzado también de forma muy dinámica, sobre todo en busca de la eficiencia. De forma general se ha pasado del proceso húmedo al proceso seco, y de los hornos verticales a los hornos rotatorios (56, 116). Estos están equipados con precalentadores que emplean el aire caliente que sale del horno, y muchos tienen incluso ya su propio pre-calcinador, que permite realizar de forma independiente la calcinación de la piedra caliza antes de que las materias primas entren al horno rotatorio. Finalmente, hay una tendencia a la reducción del empleo de combustibles fósiles no-renovables, por la utilización de los llamados “combustibles alternativos”, es decir, desechos con cierto poder calorífico que pueden ser quemados en los hornos rotatorios (56, 116, 135, 137, 170, 184).

El hormigón, principal destino del cemento, es hoy uno de los materiales más popularmente empleados. La producción global de materiales aglomerados con cemento alcanzó en el año 1997 los $1.07 \cdot 10^9$ ton. Este material es fabricado principalmente en el mundo en desarrollo, que necesita nuevas carreteras, cientos de miles de viviendas y otras acciones de creación de infraestructura. (162)

En los últimos 30 años, el diseño de mezclas de hormigón dejó de ser un proceso empírico para convertirse en una ciencia. Ayudó a ello el desarrollo de la industria de los aditivos, que creció paralela a la del cemento. Nuevos materiales, adiciones minerales, aditivos, han entrado en la arena internacional, y han permitido producir hormigones de propiedades y resistencias impensables hace apenas 30 años.

No obstante, el material que en un momento pareció ser tan fuerte y eterno como la misma piedra, demostró recientemente que puede ser sensible al ataque de determinados agentes agresivos, cuyo resultado puede llevar a la destrucción de la matriz completa. Este fenómeno ha generado un voluminoso trabajo de investigación sobre la durabilidad de hormigones ante el ataque de sulfatos, cloruros y ácidos. (8, 12, 59, 98, 133, 178, 179). Estos estudios han demostrado que esta depende de las propiedades del clínker del cemento Pórtland y de las características del sistema de poros de la matriz de hormigón (8, 178, 179).

Los “hormigones de altas prestaciones” surgieron como alternativa de un producto no solo resistente, sino durable. Este nuevo material se origina por la necesidad de optimizar las dimensiones de elementos estructurales en edificios altos y puentes de gran tamaño, y por los problemas de durabilidad causados por el ataque de sustancias agresivas. Fabricados con una compleja mezcla de materiales pétreos y adiciones minerales, pueden alcanzar resistencias superiores a los 100 MPa, con niveles de consistencia que les permiten incluso ser bombeados. Su baja porosidad los hace prácticamente impermeables, y por ende poco susceptible de ser atacado por sustancias agresivas. La beneficiosa relación resistencia a compresión vs. contenido de cemento, unido a su durabilidad, mejoran sustancialmente su perfil ecológico con relación a los hormigones tradicionales, sobre todo si se considera el ciclo completo de vida del material (1, 2, 19, 20, 114)

1.1.4. El caso Cuba

La producción local de cemento Pórtland comenzó muy temprano en Cuba. El 7 de Julio de 1895 se inauguró en la Habana la primera fábrica de cemento gris tipo Pórtland, también la primera de las Antillas, con una capacidad de producción de unas 20 ton diarias, es decir, unas 6000 ton anuales. A principios del siglo XX comienza su producción la segunda fábrica de cemento en las cercanías del río Almendares, con capacidad de unas 60 000 ton por año. Las producciones se realizaban con tecnologías aun muy rústicas y poco productivas, pero que podían abastecer la demanda nacional. (41, 42)

El triunfo de la Revolución en 1959 trajo significativos cambios para la industria cubana del cemento. El total de la producción de cemento en Cuba entre los años 1988 y 1989 iguala la suma de la alcanzada entre 1918 y 1955. Entre 1959 y 1993 el país invirtió en la industria del cemento por encima de 465 millones de pesos, que representan más del 41% del total invertido en la industria de materiales de construcción en ese tiempo. Con esta inversión se multiplicó la capacidad de producción instalada en más de 5 veces en relación a la existente en 1959, aunque nunca fueron utilizadas a plena capacidad todas las instalaciones creadas.

Desde principios de los años 1980-90 comenzó la utilización de puzolanas como extensores del clínker de cemento Pórtland en Cuba. En el país existe un gran potencial de puzolanas naturales, con numerosos yacimientos de rocas zeolitizadas y de vidrio volcánico diseminados por prácticamente todo el territorio nacional, las cuales generalmente muestran una elevada actividad puzolánica. Estas fueron utilizadas como adiciones en fábrica para producir otras variedades de cemento Pórtland, conocidas como PP-350, PP-250 y CA-160 (41, 119).

La crisis que comenzó con el colapso del Socialismo en el este de Europa trajo, a partir de 1989, una seria reducción de la producción de cemento en Cuba, la cual llegó a tener valores similares a los de los años 1970-80. La falta de portadores energéticos, y la escasez de divisas convertibles, unido a la necesidad de mantener intocables los programas sociales de la Revolución, hicieron que el país se orientara hacia alternativas más económicas que la producción de cemento en grandes plantas.

De esta forma surge el llamado popularmente “Cemento Romano”, con la puesta en marcha de la primera planta en “El Brujo”, Santiago de Cuba, a mediados de 1987. A este desarrollo siguieron otros en las provincias orientales, algunos de los cuales están aun hoy en explotación. El más importante fue la construcción de una planta de producción de aglomerante puzolánico en la zona de Palmarito, con un molino de bolas continuo con capacidad de producir hasta 100,000 ton anuales del aglomerante cal puzolana. Esta planta se encuentra aun en explotación. (119)

Desde 1993, el Ministerio del Azúcar decidió aprovechar como puzolanas las grandes cantidades de cenizas de bagazo y paja de caña disponibles en el país, para producir de forma descentralizada un aglomerante puzolánico, llamado “aglomerante alternativo”. Aunque llegaron a montarse más de 170 pequeñas fábricas de aglomerante con capacidad de producción entre 1-2 ton diarias, este proceso no se desarrolló con todo el éxito que se esperaba y requería, principalmente por problemas de indisciplina tecnológica en la diseminación y escalado de la tecnología. Como consecuencia del desprestigio sufrido por este producto, su producción ha sido abandonada casi de forma completa desde finales de los 1990s. (89, 119)

A partir de 1996, la producción industrial de cemento Pórtland ha tenido una lenta recuperación, provocada por la inserción de Cuba en el mercado caribeño y el incremento de las inversiones nacionales en áreas estratégicas como el turismo. La producción en el 2001 fue de 1,854 miles

de toneladas, de las que más del 70% fue de cemento gris. Se ha introducido además la variante de exportación de clinker, con más de 500 miles de toneladas en 2001 y 627 mil toneladas en 2002. Aun así, se está usando solamente un 48% de la capacidad de producción instalada. (42)

Aunque ha tenido muchas aplicaciones, el principal destino del cemento Pórtland en Cuba ha sido la producción de elementos prefabricados de variados tipos, entre ellos baldosas para pisos, tubos de hormigón centrifugado, bloques de hormigón, y paneles de viviendas prefabricados. En la década de los 1970s se hicieron grandes inversiones en la industria de bloques, en la cual se montaron más de 20 grandes plantas. Estas producciones dieron respuesta a los programas sociales de construcción de viviendas por la vía estatal y por esfuerzo propio. Hoy en día no son muchas las instalaciones que se mantienen en funcionamiento, debido básicamente a problemas con el suministro de repuestos y la falta de mantenimiento. (41)

Los volúmenes de producción de hormigón en 1965 estaban en el entorno de los 179 000 m³. En el período 1966-1970 ascendió a 633 000 m³, en una amplia gama de producciones. La construcción de obras educacionales, agropecuarias e industriales que se produjo a mediados de los 1970s aumentó la demanda de hormigón, que llegó a sobrepasar los 100 000 m³ en un año. Las mejoras tecnológicas introducidas, entre ellas los moldes metálicos, permitieron que en el quinquenio 1971-1975 la producción de hormigón alcanzara los 2 millones 754 mil metros cúbicos. Ya en el quinquenio 1976-1980 se llegó a tres millones 329 mil metros cúbicos, cifra récord para el país, que aun no ha sido superada. (41)

Cuba ha hecho importantes aportes en el desarrollo de la ciencia del hormigón. Desde principios de los 1970s se han utilizado, de forma sistemática, aditivos químicos para mejorar las propiedades de hormigones. Se destaca en especial el trabajo realizado por el Dr. Vitervo O'Reilly en el desarrollo, aplicación y generalización de un método para la dosificación de hormigones, utilizable cuando se emplean áridos de forma irregular, con un alto porcentaje de partículas planas y alargadas. (65)

La crisis de los 1990s cambió el panorama de la producción de hormigón en el país, que ahora se dirige básicamente a resolver los problemas de la construcción de obras del turismo. Hay una tendencia marcada a la desaparición y desuso de sistemas prefabricados, y el hormigón premezclado comienza de nuevo a abrirse paso de forma semejante a como lo hizo en la década de los 1950s (41)

1.2 Aspectos técnico-económicos y ambientales de la producción y utilización de aglomerantes ricos en clinker de cemento Pórtland

El llamado “cemento Pórtland” no es más que una mezcla íntima de clinker y yeso, molido hasta una finura de polvo. Las variaciones a esta fórmula han dado lugar a los distintos tipos de cemento. En este epígrafe se analizarán los aspectos técnico-económicos y ambientales de la producción del cemento Pórtland.

El yeso controla la velocidad de fraguado del cemento, y puede ser sustituido por otras formas de sulfato de calcio. El clinker tiene una composición promedio de 67% CaO, 22% SiO₂, 5% Al₂O₃, 3% Fe₂O₃ y 3% de otros componentes. Las principales fases del cemento Pórtland son alita, belita, aluminatos y ferrita. Cantidades menores de otras fases como álcalis y óxido de calcio son también reportadas. La alita (silicato tri-cálcico Ca₃SiO₅) es el elemento más importante del cemento, y constituye un 50-70% del clinker de cemento Pórtland. En cementos ordinarios es responsable de la resistencia temprana. La belita (silicato bi-cálcico) constituye un 15-30% del clinker de cemento Pórtland, y aumenta la resistencia a altas edades. La fase aluminato constituye un 5-10% del clinker; puede reaccionar muy

rápidamente con el agua, causando un anticipado fraguado, a no ser que se adicione un controlador de fraguado, como el yeso. La ferrita reacciona de forma muy variable, debido posiblemente a las diferencias de composición. (135, 154, 181, 184)

1.2.2. Aspectos energéticos de la producción de cemento Pórtland

La industria del cemento, junto con la siderurgia, la química, la refinación de petróleo y la producción de papel, está entre los cinco sub-sectores industriales mayores consumidores de energía a escala mundial, que son a su vez responsables del consumo del 50% de energía primaria, y del 53% de las emisiones de dióxido de carbono asociadas (116). En específico se reporta que la industria del cemento, a escala mundial, tiene el 2% del consumo global de energía, y el 5% del consumo global de energía industrial. (56)

El proceso de producción de cemento demanda grandes cantidades de energía, básicamente en la combustión de las materias primas en el horno y en la molienda, para reducir hasta polvo el clinker. Aunque el requerimiento mínimo teórico de energía del proceso es de 1.75 ± 0.1 MJ por Kg. de cemento producido (56), se estima que la producción de 1 Kg. de clinker requiere, de forma efectiva, entre 3.2 y 6 MJ de energía térmica, en dependencia del tipo de proceso utilizado. El consumo eléctrico de la producción de 1 ton de clinker se estima entre 90 y 120 Kw. /h (128, 135, 170). El promedio de consumo mundial es de 4.8 MJ /Kg. de cemento. Las regiones con más consumo son: Europa Oriental y la antigua Unión Soviética (5.5 MJ /Kg.), Norteamérica (5.4 MJ /kg) y el Medio Oriente (5.1 MJ /kg). (56, 126, 127, 147)

1.2.3. Emisiones de gases de efecto invernadero

Gran parte del CO₂ se produce durante la descomposición de la piedra caliza para formar óxido de calcio (CaO), en el proceso de producción de clinker, y otra parte considerable, se origina de forma directa, al quemar el combustible en el horno rotatorio, y de forma indirecta en el combustible utilizado para generar la energía eléctrica usada para el molido del clinker. (49, 56, 162)

El promedio mundial de emisiones varía entre 0.81 – 0.89 Kg. de CO₂ por Kg. de cemento Pórtland producido. Existen grandes diferencias entre las emisiones en diferentes países y regiones, que dependen de: a) las características del proceso productivo, b) el contenido de clinker en el cemento, c) la eficiencia energética en la fase de calcinación, y d) las diferencias en el contenido de carbono en los combustibles fósiles empleados. (56, 162)

Los principales emisores de CO₂ se concentran en las llamadas “economías emergentes”, generalmente países en vías de desarrollo. En algunos, como China y la India, la mayor parte de la producción se realiza en hornos verticales de baja eficiencia, por lo que hay un alto potencial de reducción de emisiones, materializable solo con mejorar (cambiar) el proceso productivo.

1.2.4 Alternativas para la reducción del impacto ambiental de la producción de cemento Pórtland

Grande es el interés en reducir las emisiones de CO₂ en la producción de cemento, en especial en los últimos 30 años. En países europeos, por ejemplo, se habla de reducir las emisiones relacionadas con el empleo de energía en un 28%, y las globales en un 16% para el año 2012 (156). Estas drásticas reducciones de las emisiones se basan principalmente en:

- a) Incremento de la eficiencia energética del proceso productivo, en especial en la fase de combustión de materias primas.
- b) Utilización de combustibles de más bajo contenido de carbono.
- c) Uso de extensores que permitan disminuir el porcentaje de clínker en el cemento.

La evolución de la tecnología de producción de cemento ha permitido incrementar la eficiencia del proceso productivo, de forma que el consumo de energía por Kg. de material producido disminuye sistemáticamente. El aumento de la eficiencia energética en el proceso se hace cada vez más limitada, a medida que se acerca a los límites físicos por encima de los cuales es imposible ser más eficiente, de forma que esta no es considerada como la vía principal para disminuir el impacto de la producción de cemento, al menos en los países industrializados. (76, 156)

Los combustibles representan más de un 90% de la energía empleada en el proceso productivo. El resto se gasta en electricidad. Una vía importante de reducir las emisiones de dióxido de carbono es cambiar del empleo de combustibles de alto contenido de carbono, por ejemplo el carbón mineral, por otros de menor contenido de carbono, como el gas natural. (56, 184, 187).

Una forma más eficiente de ahorrar energía y de minimizar las emisiones de CO₂ relacionadas con el proceso productivo es la producción de los llamados “cementos mezclados” o, de acuerdo con la EC-Norma de Cemento EN 197, “cementos compuestos”. Estos cementos consisten en mezclas de clínker con materiales extensores reactivos o no reactivos, por ejemplo escorias de horno granuladas, cenizas volantes de la quema de carbón mineral, puzolanas naturales, *filler* calcáreos y otros materiales. En dependencia de las características del material extensor, las proporciones de clínker empleadas oscilan entre el 6 y 55% de la masa total del cemento compuesto. (49, 56, 135, 184)

Aunque las posibilidades de utilización de extensores son grandes, y aun muchas no han sido convenientemente exploradas, existen evidentes limitaciones, debidas básicamente a la disponibilidad de materiales adecuados y a las regulaciones existentes para asegurar la calidad del cemento. La posibilidad de sustituir clínker en fábrica tiene sus límites físicos, para evitar que se afecten las propiedades del producto. (56, 135). La tendencia actual (mitad de la década de 1990) es a la disminución del contenido de clínker puro, con valores entre 70% y 90% como promedio (EEUU con 88%, Japón con 88%, Europa con 70%)

En general, la contribución de cualquiera de las medidas explicadas a la reducción del consumo energético y nivel actual de emisiones de la producción de cemento es pequeña, en comparación con los incrementos de producción pronosticados. Según reportes actuales, entre 1987-2005 la reducción del consumo específico de energía a partir de combustible será de un 20%. (187) Aunque la meta es sustituir hasta el 50% de los combustibles fósiles por alternativos, en términos prácticos se ha logrado solamente un 15% de sustitución. De igual forma, el uso de adiciones extensoras del clínker apenas reporta disminuciones de un 22% en las emisiones de CO₂. Las mejoras tecnológicas para aumentar la eficiencia avanzan, pero no con un ritmo tan dinámico, y dependen de las características específicas de la economía del país donde se lleva a cabo la producción (56, 135, 184).

Para poder mantener las emisiones actuales en la industria del cemento en 10 años, es necesario, sobre todo, un cambio de paradigmas en la producción y utilización del cemento Pórtland, que permita una adecuación a las exigencias ambientales actuales y futuras. *Cualquier solución al problema pasa por la reducción del contenido de clínker puro en los materiales aglomerantes.*

1.2.5 El caso Cuba

El control de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) es otra de las prioridades de la industria cubana del cemento. Durante 1998 se emitieron en el país 1.179 Gt de GEI, donde el CO₂ tiene el mayor aporte. Los principales emisores fueron la industria de cemento, la producción de acero, y en menor escala, la industria química. En este mismo año se produjeron en Cuba 22.9 Kton de clinker blanco y 1622.3 Kton de clinker gris. Se reporta para estos valores de producción emisiones de CO₂ en el orden de 850.8 Kton, lo que representa aproximadamente 0.516 ton de CO₂ por cada ton de clinker, cifra por debajo de la media mundial. (161)

La principal forma de contribuir a la disminución de las emisiones de GEI en Cuba es la sustitución parcial de clinker por puzolanas naturales, de gran abundancia en varias regiones del país. Los niveles de adiciones realizadas en tres de las fábricas cubanas de cemento en el primer semestre de 2003, se encuentran en todos los casos entre el 10-20%, es decir, cerca de la media mundial. Toda la adición se realiza en fábrica; no se conoce de reportes de adiciones hechas en obra, ni en instalaciones industriales de premezclado. (191)

1.3 Uso de adiciones minerales activas para disminuir el consumo de clinker en hormigones.

Los problemas económicos y ecológicos, unidos al avance de la Ciencia de los Materiales en los últimos 50 años, han inducido el empleo de extensores de clinker de cemento Pórtland, hecho que ha posibilitado el surgimiento de un grupo genérico de cementos conocido como “cementos compuestos” o “cementos mezclados”, que son una mezcla del Pórtland ordinario con uno o más materiales inorgánicos que participan en la hidratación, y por tanto contribuyen a los productos de hidratación. Esta clasificación excluye aditivos que influyen en el proceso de hidratación, pero en sí no contribuyen a la mejora del producto. (40, 81, 148, 154)

Los materiales inorgánicos añadidos son denominados “adiciones minerales”. Estas adiciones pueden ser mezcladas y molidas íntimamente con el clinker en fábrica (B108), o mezcladas en obras a la hora de producir el hormigón o mortero. Las adiciones minerales activas más comúnmente empleadas son las cenizas volantes, las escorias granuladas, la microsilíce y las puzolanas naturales y artificiales. (40, 81, 148, 154)

1.3.2. Uso de puzolanas como adición mineral activa

Debido al amplio campo de posibilidades de las adiciones minerales activas, este trabajo se concentrará solamente en algunas de las clasificadas como “puzolánicas”, en específico las puzolanas naturales y artificiales. De acuerdo con ASTM, las puzolanas son *“materiales silíceos o aluminosos que por sí mismos poseen poca o ninguna actividad hidráulica, pero que finamente divididos y en presencia de agua pueden reaccionar con Hidróxido de Calcio (Ca(OH)₂) a temperatura ambiente para formar compuestos con propiedades cementantes”* (ASTM 618-78) (189)

Los materiales puzolánicos tienen generalmente un alto contenido de SiO₂ y algunas veces también de Al₂O₃. Estos se presentan de forma general en una estructura vítrea, caracterizada por su baja cristalinidad. A veces presentan minerales inactivos, como cuarzo, feldespato, magnetita, etc., en variadas proporciones. Otras contienen sustancias orgánicas o arcillas, que podrían influir en el fraguado y endurecimiento del cemento. (154)

Las puzolanas, independientemente de su clasificación, reaccionan con los productos de reacción del cemento Pórtland, en específico con la portlandita, para producir compuestos insolubles que contribuyen a la resistencia y durabilidad de la matriz aglomerada. Aunque su contribución como material aglomerante es su principal acción, la adición de puzolanas puede producir, además, otros efectos positivos sobre la mezcla. (40, 81, 148, 154)

La naturaleza de los productos que se forman durante la reacción puzolánica en cementos mezclados depende de las características específicas de la puzolana y del clinker empleados. Se reconoce que los principales productos de reacción son los hidrosilicatos de calcio (CSH), y algunas cantidades de etringita e hidrogranate, junto con mono-sílico aluminatos hidratados. Estos últimos se forman especialmente cuando las puzolanas son ricas en aluminatos, o se utiliza yeso como aditivo. (40, 154, 158, 172)

Cuando los finos granos de clinker son hidratados, se produce un intercambio iónico entre las partículas sólidas y la solución. Debido a su alta solubilidad, los sulfatos son los primeros en disolverse. La solución acuosa contenida en los poros, (agua de poros), saturada con iones Ca^{2+} , se enriquece con iones Na^+ , K^+ y OH^- . La concentración de Ca^{2+} depende de la alcalinidad, que a su vez depende de la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelta y de los álcalis aportados por el yeso presente en el cemento. Esto parece ser muy dependiente de la relación agua / cemento con que se fabrica la mezcla. (27, 28, 40, 45, 48, 144, 148, 158, 173, 174)

Se ha observado, además, que cuando se emplean puzolanas muy finas, de alta superficie específica, como las cenizas volantes, se produce una aceleración de la reacción en las primeras horas, atribuido aparentemente a la capacidad de estas partículas de aportar sitios adicionales para que se produzca la precipitación de productos de la reacción del clinker de cemento Pórtland, en este caso cal, gel de CSH y etringita en su fase líquida. Este efecto desaparece a medida que los granos de puzolana son disueltos durante la reacción. (73, 168, 173)

Se conoce poco sobre lo que pasa en soluciones sobresaturadas de HC, tanto en el aglomerante cal-puzolana como en cementos mezclados. Aparentemente, el HC en exceso, aun sin disolver, podría propiciar sitios adicionales para la precipitación de productos de reacción, debido a su alta superficie específica. La mayor presencia de HC a edades tempranas parece ayudar a aumentar la velocidad de la reacción puzolánica, posiblemente por el aumento de la presencia de iones Ca^{2+} disponibles en solución, producidos por el incremento de superficie específica del HC en relación a la puzolana. (169)

1.3.3. Propiedades de hormigones con adiciones

La utilización de adiciones minerales de alta finura puede beneficiar al hormigón. Los efectos pueden ser puramente físicos, como el complemento de la granulometría para las fracciones muy finas del hormigón, o efectos físico-químicos, como el producido por la reacción puzolánica. En ambos casos, el resultado final es similar: disminución de la porosidad y del tamaño de partícula. Estos fenómenos pueden modificar las propiedades reológicas del hormigón en estado fresco, así como la resistencia y durabilidad del hormigón endurecido.

1.3.3.1. Mecanismos de acción de las adiciones minerales

El papel de las cenizas volantes como agente reductor de agua es casi unánimemente reconocido por los autores que trabajan el tema. El fenómeno se atribuye a la forma redondeada de las cenosferas y la lisa superficie de las partículas, que ayudan a plastificar la

mezcla sin necesidad de agua adicional. No obstante, esta información puede ser contradictoria si se tienen en cuenta los resultados similares obtenidos cuando se emplean otras adiciones, como las escorias y algunas cenizas agroindustriales, que a diferencia de las cenizas volantes, tienen forma irregular y superficie rugosa. (2, 81).

Algunos autores explican este fenómeno argumentando que el efecto de reducción de la demanda de agua puede ser provocado por los mecanismos de adsorción-dispersión, de acción muy parecida a la de aditivos químicos dispersantes. Las partículas muy finas añadidas en las adiciones son adsorbidas en la superficie de los granos de cemento, que tienen carga opuesta, y de esta forma evitan la floculación de las partículas de cemento, que son entonces dispersadas, y pierden en parte la capacidad de retener grandes cantidades de agua. Así, el sistema reduce, de forma general, su demanda de agua para una determinada consistencia. (81, 175).

El efecto de empaquetamiento que se produce al incorporar partículas muy finas que ocupan los espacios vacíos entre los granos de cemento, también ayuda a disminuir la demanda de agua para lograr una determinada consistencia en las mezclas. Esto ocurre para tamaños de granos inferiores a las 50 μm , los que son capaces de llenar los espacios vacíos entre granos de cemento. Se descarta la contribución de los granos finos de cemento, ya que ellos son disueltos al comienzo de la reacción. En este caso, las adiciones minerales, sean activas o inertes, pueden actuar como microagregados. (36, 81, 117, 175)

La presencia de partículas muy finas de las adiciones ayuda además a contrarrestar el debilitamiento que se produce en la zona de transición entre el árido grueso y la pasta de gel, aparentemente la principal causa de la microfisuración de la matriz de hormigón. La causa es la alta porosidad de los productos formados en esta zona, básicamente grandes cristales de hidróxido de calcio y etringita, producidos a una alta relación agua / cemento, que tiene su origen en el exceso de agua retenida, debido al efecto de pared del árido grueso. Los finos granos de las adiciones ocupan los espacios vacíos y ayudan a disminuir la cantidad de agua retenida, y de esta forma reducen la relación agua / cemento en la zona de transición. (10, 36, 81, 176)

Uno de los efectos más conocidos de las adiciones minerales puzolánicas es el refinamiento de los poros capilares. En un primer momento de la hidratación, predomina el efecto de empaquetamiento, ya que las finas partículas que aún no reaccionan se acomodan en los espacios libres entre los granos de cemento. A medida que avanza la reacción de hidratación, aparecen las condiciones para que ocurra la reacción puzolánica. Los productos de la reacción puzolánica ocupan los espacios creados por los poros capilares, cuyo diámetro se reduce considerablemente. La proporción de poros de gel aumenta, mientras que los capilares disminuyen. Se considera que esta es la causa de la baja permeabilidad de hormigones fabricados con adiciones minerales puzolánicas, que se reporta en algunos casos de hasta en tres órdenes de magnitud en relación a pastas idénticas fabricadas con cemento Pórtland con la misma relación agua / sólidos. (22, 50, 81, 84, 106, 153, 175)

1.3.3.2. Hormigones en estado fresco

Es generalmente aceptado que la adición de puzolanas naturales y otros materiales puzolánicos, como las cenizas de desechos agroindustriales, pueden incrementar la demanda de agua de pastas para una similar consistencia, debido principalmente a la forma irregular de sus granos y la alta superficie específica interna de estos materiales. El autor de este trabajo considera que este problema puede ser resuelto moliendo finamente las puzolanas hasta destruir la estructura porosa interna, con la consiguiente reducción de la demanda de agua.

Es conocido, además, que el empleo de adiciones minerales muy finas disminuye la segregación y exudación del hormigón, básicamente producto del efecto de empaquetamiento y la baja demanda de agua de las mezclas. Las finas partículas de la puzolana obstruyen los canales por donde fluye el agua en un hormigón recién consolidado, y por otra parte, los granos más finos pueden ser adsorbidos en los granos de cemento, lo que podría ayudar a disminuir la demanda general de agua.

1.3.3.2. Hormigones en estado endurecido

La contribución más importante de las adiciones minerales está en la resistencia y durabilidad de la matriz de hormigón. En dependencia de la relación agua / finos que se logre, la adición de una masa de cenizas volantes igual o incluso mayor que la del cemento, puede permitir mantener las propiedades de la mezcla, o incluso mejorarlas. El fenómeno se produce, al parecer, por una combinación del efecto físico (empaquetamiento), y el químico (reacción puzolánica)

En aplicaciones “normales” se ha logrado mantener las propiedades de los hormigones a los 28 días, con adiciones del 15-35% de la masa de cemento Pórtland. En estos casos, se ha trabajado con relaciones agua / finos por encima de 0.35. El mayor aporte de las adiciones es de tipo químico, por la reacción puzolánica, pero sus efectos se comienzan a ver después de un par de semanas de fabricado el hormigón, por lo que la resistencia a temprana edad es baja. (53, 100, 104, 138, 143, 169)

En “hormigones de altas prestaciones” (HAP), de resistencia generalmente superior a los 60 MPa, se trata por lo general de optimizar la gradación de los finos, utilizando adiciones minerales, muy frecuentemente partículas de muy alta finura, como la micro-sílice, lo que unido al empleo de potentes superplastificantes y áridos de alta resistencia, permite lograr mezclas altamente fluidas, con muy baja relación agua / cemento y poca o ninguna segregación o exudación, de las que sale un hormigón de muy alta densidad y resistencia, y muy baja porosidad. No obstante, la masa de adición generalmente no excede el 15% de la de cemento Pórtland. (1, 10, 11, 15, 36, 81, 155, 176)

Dentro de los HAP está el caso de los “hormigones con altos volúmenes de cenizas volantes” (HAVCV), donde la masa de adición mineral es superior a la de cemento Pórtland, y la relación agua / finos es muy baja (muy por debajo de 0.35). Se obtienen resistencias a 28 días entre 60-90 MPa, mucho más alta que la de una mezcla de control fabricada con 100% de cemento Pórtland. (18, 19, 23, 31, 32, 72, 75, 111, 114, 115)

Recientemente han surgido los llamados “hormigones autocompactables” (HAC), que se caracterizan por tener una fluidez muy alta, en contraste con una alta resistencia a la segregación de los áridos gruesos. Esto permite colocar estos hormigones sin necesidad de ninguna energía de compactación, ya que por auto-nivelación (gravedad) pueden rellenar el molde. Esta alta fluidez se logra con el empleo de áridos más pequeños, y una cantidad mayor de finos en la mezcla, junto con potentes superplastificantes. Estos hormigones logran resistencias en el entorno de 160 MPa y una altísima durabilidad, ya que son muy impermeables. La masa de adiciones minerales finas, generalmente polvos de arena sílice, puede en estos hormigones llegar a alcanzar 300-400 l/ m³. (15, 17, 37)

Junto con los HAC han aparecido también los “hormigones de ultra altas prestaciones”(HUAP), diseñados también sobre el principio de combinar áridos pequeños y resistentes, y una mezcla de varias adiciones minerales muy finas, que unido al empleo de

potentes superplastificantes y un tratamiento térmico intensivo en el curado, permite la fabricación de hormigones con resistencias superiores a los 200 MPa., en los que los poros capilares prácticamente desaparecen, lo que hace que la matriz sea muy impermeable. Estos hormigones tienen la desventaja de que son muy frágiles, y es por esto necesario reforzar su matriz con fibras de acero de alta resistencia, para evitar fallos explosivos en compresión. (14, 15, 16, 37)

La contribución de la adición mineral actúa en dos sentidos: por un lado, las partículas de las cenizas volantes ocupan los espacios entre las de cemento (empaquetamiento), y mejoran la compacidad de la mezcla. Por otro lado, la alta superficie específica de los granos de las adiciones aparentemente permite que se mejore el contacto entre las cenizas y los granos de cemento, lo que de por sí aumenta la cohesión de la mezcla y por ende su resistencia. Esto se evidencia porque en la mayoría de estos hormigones con altos volúmenes de adición se logra un incremento de resistencia que no se corresponde con el bajo nivel de hidratación de las puzolanas, muchas veces por debajo del 20%, lo que indica que además del aporte de los productos de reacción del cemento Pórtland y la reacción puzolánica, podría haber un mecanismo adicional que contribuye al efecto aglomerante en estos hormigones. Algunos autores han tratado el tema en artículos muy recientes, y atribuyen el aporte a las interacciones eléctricas o enlaces débiles que se producen entre las pequeñas partículas de cenizas volantes. (72, 114, 115, 117)

El fenómeno descrito anteriormente ocurre solamente en HAVCV con relaciones agua / finos muy bajas. En estos casos se ha demostrado que es posible lograr una mejor hidratación de las partículas de cemento sin incrementar significativamente la relación agua / cemento. Cuando la relación agua / finos aumenta, la concentración del ión Ca^{2+} disminuye, y la hidratación del cemento Pórtland se ve afectada, a la vez que la superficie de contacto entre las partículas. (4, 18, 73, 114, 115)

El autor de este trabajo considera posible lograr similares efectos trabajando con puzolanas naturales o cenizas agrícolas, si estas son molidas hasta una finura superior a la de los granos de cemento Pórtland. Al moler hasta polvo fino las puzolanas, se destruye parte de la estructura interna de ellas, lo que disminuye la demanda de agua al disminuir la porosidad interna; se aumenta además la superficie específica de reacción, y de esta forma se incrementa la reactividad de la puzolana. Esta puede entonces actuar como relleno o microagregado entre los granos de cemento Pórtland, ayudando a aumentar la compacidad de la mezcla. El incremento de la demanda de agua que se puede producir, puede ser contrarrestado por el empleo de agentes dispersantes de alto poder, aunque no se descarta la posibilidad de que el mecanismo adsorción-dispersión también contribuya a evitar bruscos aumentos de dicha demanda.

Existen reportes en la literatura que confirman la mejora de las propiedades de cementos al añadir grandes volúmenes (hasta un 55% de la masa de cemento) de variadas adiciones minerales molidas muy finamente, que podrían apoyar la hipótesis expresada en los párrafos anteriores. Las principales adiciones usadas son cenizas de cenicero, escorias y cenizas agrícolas, las que, a diferencia de las cenizas volantes, tienen forma irregular, superficie rugosa y alta porosidad interna. Se reporta que el empleo de estas adiciones minerales superfinas en combinación con superplastificantes mejora significativamente las propiedades de los hormigones. (18, 19, 20, 117)

Cuando se emplean grandes volúmenes de adiciones puzolánicas, se corre el riesgo de que se produzca el fenómeno conocido como “auto-neutralización”. Este tiene lugar por un consumo excesivo de la cal producida en la hidratación del cemento (portlandita). La

desaparición de la portlandita crea un desequilibrio entre los restantes productos de reacción, que conlleva a la destrucción parcial de estos, lo que puede conducir a la destrucción de la matriz de hormigón. (52, 103)

En la mayoría de las puzolanas, la reacción puzolánica parece comenzar a partir del séptimo día, cuando ya existen suficientes productos de reacción y la concentración de álcalis es lo suficientemente alta como para destruir los enlaces de las puzolanas, a la vez que la alta concentración de calcio permite que se formen los productos de dicha reacción. En la mayoría de los casos, y en dependencia de la reactividad de la puzolana, la mayor parte de esta reacción ocurre antes de los 60 días. Muchos autores recomiendan no utilizar más de un 30% (masa) de puzolanas naturales o cenizas agrícolas como adiciones minerales, básicamente porque la resistencia a 28 días puede ser afectada. (61, 81, 100, 138)

Ambos efectos pueden ser contrarrestados, en opinión del autor de este trabajo, con la adición de cal mezclada íntimamente con la puzolana. La cal en exceso evita la autoneutralización, incluso para grandes volúmenes de sustitución, y ayuda a una mejor hidratación de las puzolanas presentes en la mezcla; permite, además, incrementar la concentración del ión Ca^{2+} , lo que contribuye a una más rápida formación de los productos de reacción del cemento. La presencia de cal incrementa asimismo la concentración de iones OH^- , responsables de la destrucción de los enlaces de la sílice en la puzolana, lo que en teoría permitiría acelerar el comienzo de la reacción puzolánica, que de esta forma ocurriría simultáneamente con la hidratación del cemento Pórtland. La adición de cal a edades tempranas podría tener, además, un efecto físico sobre las propiedades del hormigón. Los pequeños granos de cal, con dimensiones entre 1-30 μm , podrían rellenar los espacios vacíos entre los granos de cemento, contribuyendo así a mejorar la compacidad de la mezcla.

Referencias en la literatura confirman las ventajas del empleo de cal como adición mineral activa en hormigones. Se reporta la adición de lodos ricos en hidrato de cal a mezclas preparadas con grandes volúmenes de puzolanas, en proporción de 0-25% de la masa de cemento. Las mezclas evaluadas exhiben en especial una alta durabilidad ante el ataque de agentes agresivos y la carbonatación, al parecer porque los productos de la reacción puzolánica crean una estructura de poros mucho más densa, que es más impermeable e impide la entrada de agentes agresivos. (97, 106)

La adición de cal, de conjunto con la puzolana, podría entonces permitir correr las fronteras actuales en la sustitución de cemento Pórtland por adiciones minerales, lo que contribuiría de forma significativa al descenso del consumo de clinker de cemento Pórtland en aplicaciones, a la vez que a mejorar sus propiedades físico-mecánicas y su durabilidad.

Capítulo 2: El aglomerante cal-puzolana

2.1 Criterios para la selección de puzolanas

La selección correcta de la fuente de puzolana es un paso crucial para tener éxito en su uso como adición mineral activa en morteros y hormigones. Debido a su composición química, las puzolanas existen prácticamente en todos los lugares del planeta; sin embargo, la selección depende de muchos más factores.

El autor considera que las principales fallas asociadas al empleo de puzolanas han estado en que no se ha hecho un estudio tecnológico de las posibilidades reales de utilización de las mismas, de su disponibilidad y de la tecnología necesaria para su procesamiento. Resultados

que en la etapa de laboratorio aparentan ser excelentes, luego en la práctica resultan poco viables desde el punto de vista técnico-económico. Es por esto que varios autores insisten en los aspectos prácticos de utilización de las puzolanas a la hora de realizar su evaluación y propuestas de empleo. (40)

El autor ha realizado un estudio sobre las posibilidades prácticas de combinar materias primas para obtener aglomerantes hidráulicos o materiales potencialmente hidráulicos, o con hidráulicidad latente, en función del tratamiento térmico de las materias primas más comúnmente utilizadas en la industria. De este análisis, que incluye aspectos técnicos, tecnológicos y económicos, puede obtenerse información útil sobre las alternativas más atractivas para obtener diversos materiales con estas características, en específico en el caso de Cuba. Según criterio del autor, en las condiciones de Cuba hay dos vías por las que se pueden obtener puzolanas activas:

1. La incineración de residuos agrícolas combustibles, ricos en silicio, a temperatura y tiempo de residencia controlados, por debajo de 700° C.
2. La calcinación de arcillas, en dependencia de la temperatura óptima, siempre entre 500° C y 900° C.

El autor de este trabajo exploró una tercera posibilidad, que utiliza las bondades de los dos procesos descritos arriba. El principio está en mezclar la arcilla y la biomasa, prensarlo en un bloque que después de secado tenga potencialmente propiedades combustibles, y que pueda ser utilizado de forma práctica en la quema de materiales de construcción. Este nuevo producto, conocido como Bloque Sólido Combustible (BSC), puede ser quemado a cualquier temperatura entre 500° C y 900° C, y las cenizas resultantes deben ser una puzolana de alta reactividad. El calor producido puede ser aprovechado, por ejemplo, en la producción de cal, o de ladrillos de arcilla; el volumen de cenizas que se produce es mucho mayor, con respecto a la combustión de la biomasa. lo que aumenta su productividad.

Con vistas a comparar las diferentes opciones de puzolanas, se analizaron las siguientes variantes:

- a) Cenizas de bagazo y paja de caña quemadas en la industria: obtenidas directamente como residuo sólido de la combustión del bagazo y la paja de caña.
- b) Cenizas de paja de caña quemadas en condiciones de temperatura y tiempos de residencia controlados: quemada en un incinerador diseñado para lograr parámetros óptimos de reactividad en la ceniza resultante, en especial temperatura y tiempo de combustión.
- c) Cenizas de la quema de una combinación de biomasa y arcilla, prensada en un bloque sólido combustible: quemadas en el hogar de un horno de cualquier especificación, donde la temperatura de llama esté por debajo de 1000° C.

2.1.1. Actividad puzolánica

Existen infinidad de ensayos para determinar la actividad puzolánica. En general estos se pueden dividir en tres grandes grupos:

- a) Ensayos de tipo químico: que a su vez se dividen en dos categorías: los que miden la cantidad de óxidos solubles en álcalis o en ácidos, y los que miden la velocidad de desaparición del ión Ca^{2+} cuando se añade la puzolana a una solución saturada de hidróxido de calcio. (109)

- b) Ensayos de tipo físico: miden también de forma indirecta parámetros que indican el avance de la reacción puzolánica. Varios de estos procedimientos miden indirectamente el contenido de HC sin reaccionar, usando técnicas analíticas, o por medio de ensayos termo-gravimétricos; otros determinan el consumo de Ca^{2+} en una solución saturada de HC a partir de la variación del índice de conductividad eléctrica de la solución a diferentes edades. (40, 78, 110, 118, 145, 148)

El autor considera que ninguno de estos métodos permite, de forma definitiva, pronosticar la actividad puzolánica de una puzolana dada, y no deben por tanto ser utilizados como argumentos para sustentar posteriores inversiones en la producción de materiales puzolánicos, basados en la idoneidad de la puzolana evaluada.

2.1.2. Método unificado para evaluar la reactividad del aglomerante cal-puzolana.

Para poder determinar la verdadera capacidad de una puzolana para reaccionar con el hidróxido de calcio a temperatura ambiente, el autor considera que es necesario hacer un cuidadoso estudio de la reacción puzolánica en todos sus estadios, y verificar de diversas formas que evidentemente se están formando productos estables de reacción con capacidad aglomerante. Para esto se requiere combinar el análisis de resultados de varios métodos analíticos de investigación. El autor de este trabajo propone una metodología que pretende resolver, de forma práctica, este problema.

La metodología desarrollada y propuesta por el autor se basa en la realización de una serie de pruebas que permiten pronosticar la capacidad de la puzolana para producir productos estables cuando reacciona con el hidróxido de calcio a temperatura ambiente.

Los ensayos a realizar son:

- a) Evolución del contenido de Hidróxido de Calcio en el tiempo: se monitorea el avance de la reacción de hidratación mediante la medición de la cantidad de cal que se ha combinado. La desaparición de la cal en la pasta indica que ha reaccionado de alguna forma con las sustancias presentes, para formar productos de reacción. Básicamente podrían producirse dos reacciones: a) combinación con la puzolana para formar los productos de la reacción puzolánica, o b) combinación con el CO_2 del aire para formar carbonato de calcio, si la superficie de la pasta no se protege suficientemente. Si a los 28 días desaparece la mayor parte de HC sin combinar, la puzolana evaluada presuntamente es reactiva. Esto, sin embargo, no necesariamente quiere decir que una vez molida y mezclada con cal aporte resistencia. En sentido contrario, la prueba es concluyente: si a 28 días quedan aún muestras evidentes de cal sin reaccionar, la puzolana es poco reactiva, y debe ser rechazada.
- b) Evolución de la estructura de poros en pastas: los cambios en la estructura de poros se deben orientar hacia un refinamiento de la red de estos, con incremento de la proporción de poros de gel a costa de disminuir la proporción de los capilares, y en algunos casos, a una leve disminución de la porosidad total. Esto se produce porque los productos de reacción se precipitan en la superficie de los granos ricos en sílice y van ocupando los espacios vacíos entre los granos de cemento y puzolana. A medida que avanza la reacción, los nuevos productos continúan expandiéndose, y llegan a ocupar parcialmente los poros capilares. Este proceso matiza la madurez de la reacción; también se caracteriza por una reducción del tamaño de poros capilares, por similares razones.

El autor considera que si a los 28 días no se hace evidente un significativo aumento de la proporción de poros de gel y la consecuente disminución de la proporción de poros

capilares, es muy probable que la puzolana no haya reaccionado suficientemente con la cal añadida, aunque el monitoreo del CH haya arrojado una desaparición de este material. En este caso, se puede pronosticar que la puzolana no es reactiva. Por el contrario, si los cambios esperados se manifiestan, el investigador cuenta con más evidencias para confirmar la actividad de la puzolana, aunque los dos ensayos hasta ahora descritos no son aun suficientes. Es necesario comprobar por observación microscópica si en realidad se forman productos de reacción.

- c) Observación de la morfología de los productos de reacción: La observación de secciones pulidas en el Microscopio Electrónico de Rastreo (MES) puede brindar importante información acerca de la morfología de los productos de reacción, y también sobre la composición de las diferentes fases presentes. Si a los 28 días de edad la observación de las muestras de pastas no arroja suficientes evidencias de morfologías de los productos de la reacción puzolánica, no es posible afirmar que se haya producido esta reacción. Si por el contrario se verifica la presencia de las morfologías esperadas, es necesario aun verificar si esto se refleja en un aumento de la resistencia mecánica, prueba que es definitoria sobre la reactividad de una puzolana.
- d) Resistencia mecánica en pastas y morteros: la resistencia mecánica es la evidencia más consistente de la ocurrencia de una reacción hidráulica cuando la cal y la puzolana son molidas íntimamente y humedecidas. Para verificarla, los prismas experimentales se someten a ensayos a compresión, a los 7 y 28 días. Las muestras ensayadas deben exhibir resistencias superiores a los 2 MPa a los 7 días, y mayores que 4 MPa a los 28 días. (5, 23, 36, 48, 52, 63)

2.2. Evaluación de alternativas para puzolanas en Cuba

A continuación se presentará el estudio realizado utilizando el método propuesto por el autor sobre diferentes fuentes de puzolanas disponibles en Cuba. Las investigaciones cuyos resultados se muestran en esta parte fueron realizadas entre los años 1993-2002 por el autor directamente, y los autores de tres trabajos de Doctorado realizados bajo su dirección.

2.2.1. Cenizas de bagazo y paja de caña en su estado natural

Para el estudio se seleccionaron las cenizas de bagazo de caña de azúcar (CBC) y las de paja de caña de azúcar (CPC), materiales originalmente considerados como desechos de la producción azucarera en Cuba. Se utilizó la ceniza de cascarilla de arroz (CCA) como patrón de comparación, ya que en la literatura se cuenta con suficiente información sobre su comportamiento. (34, 66, 80, 94, 100, 101, 118, 176)

Para la investigación se prepararon tres series de pastas, y su evaluación se realizó aplicando la metodología desarrollada por el autor. El primer paso fue estudiar la evolución del contenido de HC en las pastas a diferentes edades. Se utilizaron las técnicas de difracción de rayos X y termogravimetría. La figura 2.3 presenta los resultados del estudio termogravimétrico realizado en las pastas fabricadas con CBC y CPC a los 28 días de edad. Se ve claramente que en las pastas fabricadas con CBC se producen pérdidas de más del 12% del peso, a temperaturas cercanas a los 500° C, claro indicador de presencia de HC aun sin reaccionar. En las pastas fabricadas con CPC sin embargo, las pérdidas de peso a esa misma temperatura son apenas perceptibles, lo que podría indicar que toda el HC ha reaccionado ya.

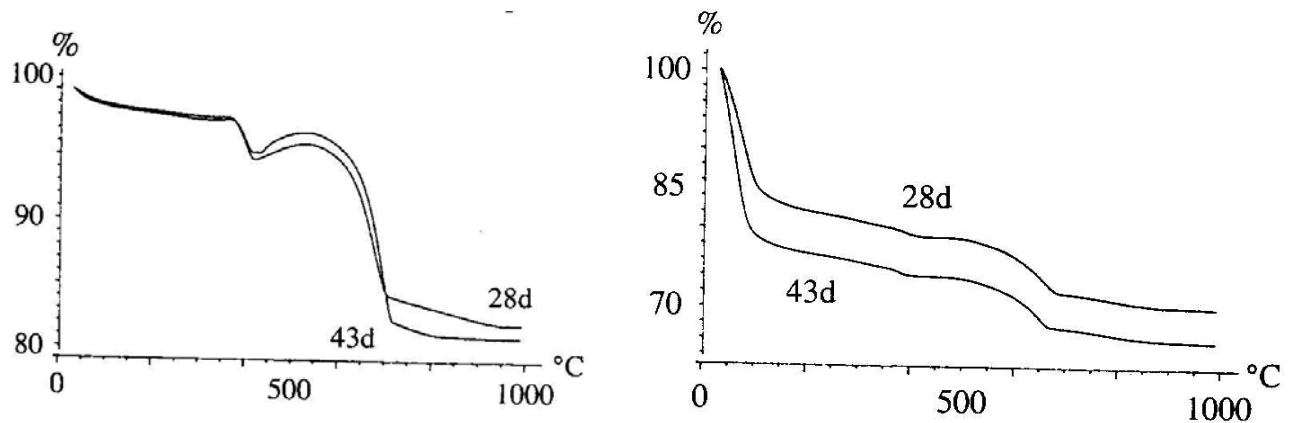


Figura 2.3: a) Diagramas de TG de pastas fabricadas con CBC, b) Diagramas de TG de pastas fabricadas con CPC

Estos mismos resultados se obtienen al estudiar las pastas a través de la difracción de rayos X. A los 7 días, en las pastas fabricadas con CBC se ve claramente el pico de la portlandita, que aparece en el ángulo $2\theta = 18$, mientras que a esta misma edad en las pastas de CPC es apenas perceptible. A los 28 días este pico desaparece en ambas pastas, lo que puede indicar que el HC ha reaccionado. Este primer paso indica que presumiblemente las CPC son más reactivas que las CBC, dado básicamente por el consumo del HC antes de los 28 días.

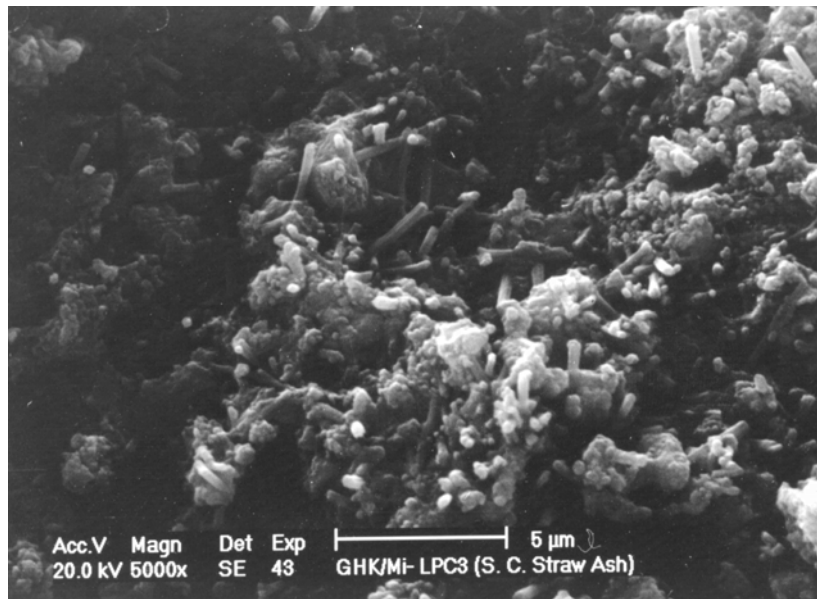


Figura 2.6: Pastas a base de CPC a los 28 días de edad, vistas en el MER

El análisis de la evolución de la estructura de poros en las pastas a los 28 días de edad, muestra que en comparación con las fabricadas con CCA, la estructura de poros en las pastas de CBC apenas ha evolucionado, ya que la cantidad de poros de gel es relativamente pequeña, y los poros capilares priman por encima de todos. Sin embargo, en las pastas de CPC se evidencia un importante cambio en la estructura de poros, caracterizada por su

refinamiento, que se manifiesta en el crecimiento de la cantidad de poros de gel en relación a los capilares.

La observación de las pastas en el MER, presentada en la figura 2.6, permite confirmar que en ambas se detectan fases de CSH, claramente identificadas por su forma de agujas radiando de los granos de puzolana. Estas evidencias corroboran la presencia de picos de CSH en el diagrama de rayos X, realizado en pastas a los 28 días, hecho que a veces es cuestionado por la posible superposición del pico de calcita. En las pastas a base de CBC no se visualizan fases de CSH, ni algún otro producto de reacción, lo que podría indicar que la reacción puzolánica aun no ha ocurrido.

La evaluación de las propiedades mecánicas de las pastas fabricadas confirman las hipótesis elaboradas con los resultados de los estudios anteriores. Como era de esperar, las pastas a base de CBC presentan mucha más baja resistencia que las de CPC. Es interesante observar como la resistencia alcanzada por las pastas a base de CBC a los 28 días, 7 MPa, es alcanzada por las pastas a base de CPC en sólo 7 días, lo que indica que las últimas son mucho más reactivas que las primeras.

El análisis realizado permite concluir que la CBC recogida de las calderas de los centrales azucareros cubanos puede ser clasificada como un material puzolánico de baja reactividad. Por otra parte, la CPC que se produce por la quema incontrolada de este material al aire libre ha demostrado ser una puzolana con buenos niveles de reactividad, y cumple las principales exigencias a los materiales puzolánicos.

2.2.2. Cenizas de paja de caña quemadas de forma controlada

El autor trabajó sobre el diseño de un incinerador que permitiera incinerar bajo condiciones controladas las cenizas de paja de caña. Por sus características también puede ser utilizado en el procesamiento de otros desechos agrícolas, como la cascarilla de arroz. Para las pruebas se construyeron dos incineradores, uno en las cercanías del Central Azucarero “Héctor Rodríguez” en Sagua la Grande, y otro en San Juan de la Maguana, República Dominicana.

La instalación fue diseñada para quemar la biomasa en condiciones de temperatura y tiempo de residencia controlados. De acuerdo con las indicaciones encontradas en la literatura (80, 89, 94), para producir una ceniza suficientemente reactiva la temperatura de quema debe estar por debajo de los 700° C, y el tiempo debe ser inferior a las 2 horas, La producción teórica esperada fue de 30 kg/ hora. La instalación experimental fue equipada con termopares, colocados en varias posiciones, a fin de medir los valores de la temperatura. Para las pruebas se quemó paja de caña de azúcar sin posterior procesamiento.

Los resultados de las pruebas del incinerador fueron los siguientes:

1. La máxima temperatura medida en diferentes lugares del incinerador fue de 600° C. Las diferencias de temperaturas entre las partes altas y bajas del horno son inferiores a 50° C.
2. La producción de ceniza nunca excedió los 15 kg/ hora, menos de la mitad de lo que se esperaba. La diferencia fue aparentemente causada por los problemas constructivos de la instalación, y el alto contenido de humedad de la biomasa procesada.
3. Se confirmó la existencia de una fuerte relación entre el tiro de aire y la temperatura en diferentes lugares del incinerador, lo que verifica que el mecanismo de enfriamiento propuesto funcionó.

A continuación se procedió a evaluar la reactividad de las cenizas obtenidas, para lo que el autor nuevamente utilizó la metodología por él desarrollada. Se tomaron muestras de cenizas en dos puntos del incinerador: directamente en la cámara de combustión, denominadas ASH 1, y en el cenicero, denominada ASH 2, para de esta forma poder verificar la homogeneidad de las cenizas producidas.

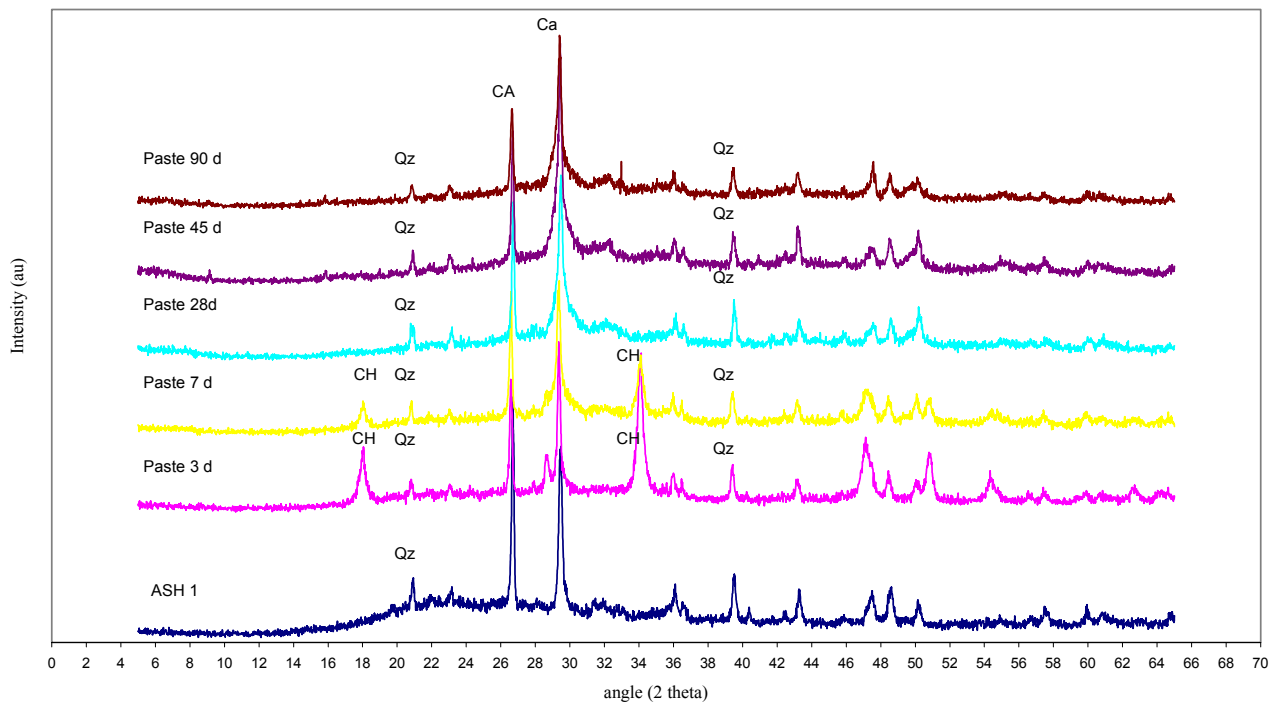


Figura 2.9: Ensayos de difracción de rayos X en pastas fabricadas con ASH 1 a varias edades (Qz: cuarzo, CSH: hidro silicato de calcio, CH: hidrato de calcio)

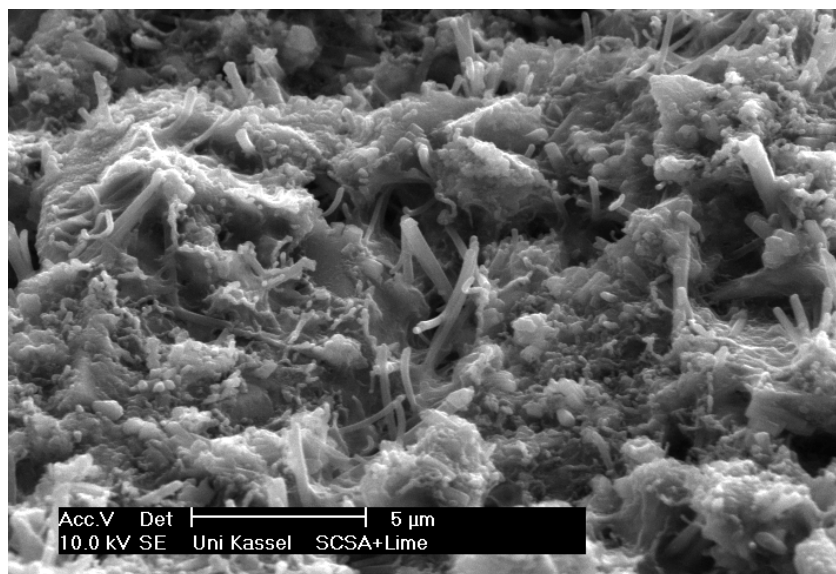


Figura 2.12: Foto en el SEM de pastas fabricadas con cenizas ASH 1

El diagrama de difracción de rayos X de las pastas fabricadas con la ceniza ASH 1, (Fig. 2.9), muestra que el HC presente a los 3 y 7 días, ha desaparecido a los 28 días. Esto se confirma en el ensayo de titulación de HC por vía química, que indica que la mayor parte del HC componente de las pastas desaparece aproximadamente a las 2 semanas de edad.

Al estudiar la distribución de tamaño de poros de las pastas fabricadas con cenizas ASH 1 y ASH 2, se puede detectar claramente que se ha producido un evidente refinamiento de la estructura de poros. Contrario a lo usualmente esperado, se observaron muy pocas diferencias entre la distribución del tamaño de poros en pastas fabricadas con cenizas obtenidas en combustión controlada y cenizas quemadas al aire libre, lo que podría indicar que la reacción en ambas pastas ha progresado de similar forma. Esto podría justificar el comentario de que el tratamiento térmico bajo condiciones controladas no ha producido un incremento significativo de la reactividad de las cenizas, en comparación con las cenizas quemadas en condiciones no controladas.

Las observaciones de pastas en el microscopio electrónico, presentadas en la figura 2.12 confirman la presencia de fases de CSH en forma de agujas, similares a las reportadas en la literatura (63, 64, 85). No se encontraron diferencias significativas con la morfología observada en pastas fabricadas con cenizas de paja de caña sin tratamiento controlado.

Finalmente, los ensayos de resistencia a compresión realizados sobre pastas permiten arribar a conclusiones definitivas sobre la reactividad de las cenizas evaluadas. La resistencia obtenida a los 28 días es superior a los 12 MPa. Se observa que a los 7 días la resistencia a compresión es ligeramente mayor en las cenizas quemadas en incinerador, aunque a los 28 días estas diferencias no son significativas. Esto confirma que las cenizas quemadas en incinerador, aunque tienen un excelente nivel de reactividad, no son más reactivas que las quemadas al aire libre, sin combustión controlada.

Este estudio ha demostrado que en el caso de las cenizas de paja de caña, debido a las condiciones especiales en que la quema al aire libre se realiza, no tiene gran sentido realizar una quema controlada en incineradores, básicamente porque las mejoras en las propiedades de las cenizas obtenidas, por ejemplo, la reducción de fases cristalinas, no inciden de forma significativa en su reactividad. Debe agregarse, además, que la baja productividad del incinerador, así como la complejidad de su construcción y operación, hacen de esta una alternativa poco práctica para el procesamiento de desechos de la agricultura para producir puzolanas reactivas.

2.2.3. Cenizas del Bloque Sólido Combustible

El procesamiento de desechos de forma productiva es un complejo proceso que depende de muchos factores. Las soluciones anteriormente presentadas para el procesamiento de desechos de la industria azucarera han tenido el problema de las bajas temperaturas a las que debe realizarse la combustión, y los largos tiempos de residencia, para poder lograr una reactividad adecuada. Esto puede remediarse a partir de una propuesta realizada por el autor: el Bloque Sólido Combustible (BSC)(90, 130).

El BSC no es más que una briqueta formada por aproximadamente un 80% de materia orgánica combustible, y un 20% de aglomerante, preferentemente arcilla. Las materias primas se mezclan por vía húmeda, y luego se moldean en una prensa manual o mecánica, a una presión que oscila entre 4-8 MPa, en dependencia de la tecnología empleada. La biomasa, generalmente desechos agrícolas, hace la función de material combustible, mientras que la

arcilla hace la de aglomerante, para poder lograr el moldeado a presiones relativamente bajas. Después de cierto tiempo de secado, el BSC está listo para ser quemado.

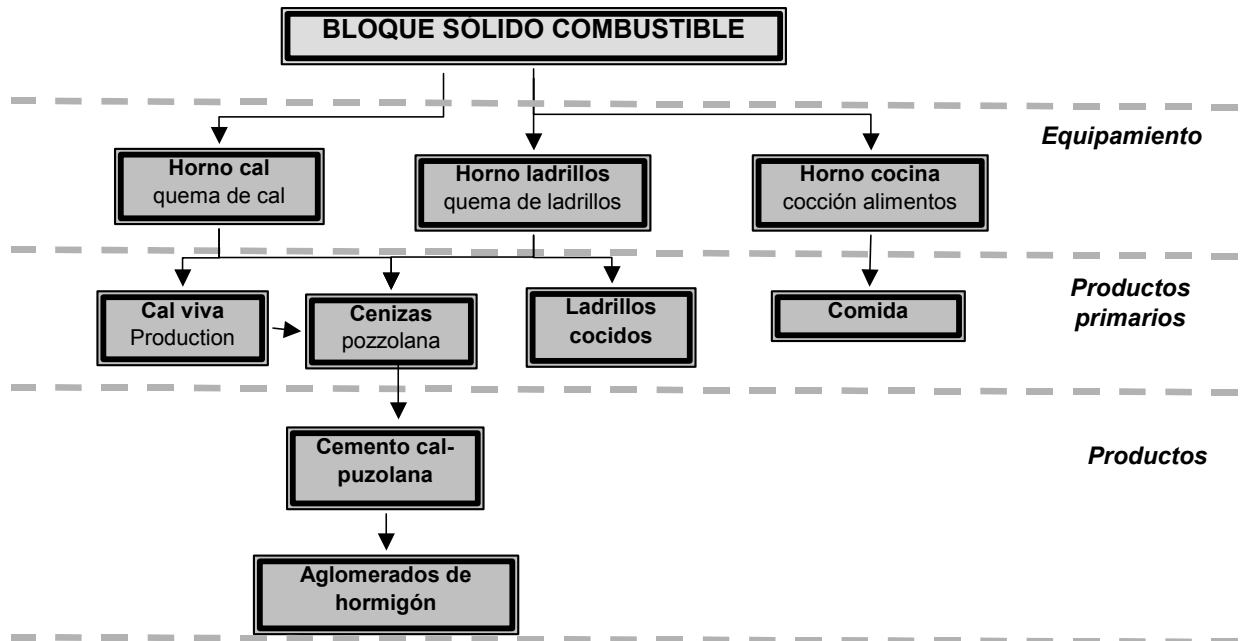


Figura 2.14: Posibles aplicaciones del bloque sólido combustible

La Fig. 2.14 presenta las diversas aplicaciones del BSC propuestas y desarrolladas por el autor. Los estudios realizados como parte de este trabajo demuestran que este combustible tiene suficiente poder calórico para sustituir con éxito el que tradicionalmente se utiliza en la producción de muchos materiales de construcción en países no industrializados: la leña. A diferencia de esta, el BSC representa una alternativa ecológica y económica, digna de tener en cuenta. Su utilización en la producción permite reciclar, de forma productiva, desechos que de otra forma sería bien difícil hacerlo; si la medición de la actividad puzolánica se prueba que las cenizas de la combustión son puzolánicas, el proceso productivo tendría muy pocos desechos.

A las temperaturas de combustión estimadas entre 900° y 1000° C, las cenizas de la biomasa dejan de ser reactivas, mientras que varios tipos de arcilla pueden aun ser activados. Al ser predominante el contenido de arcilla, es de suponer que, debido a la actividad de las arcillas, la ceniza resultante sea mayoritariamente reactiva. Las cenizas de los desechos agrícolas actuarían solamente como relleno, aunque se conoce que cenizas cristalinas finamente molidas pueden reaccionar, pero de forma más lenta.

La utilización del BSC como combustible brinda varias ventajas, entre ellas:

1. Disponer de un combustible de muy buen perfil ecológico y propiedades relativamente similares a las de la leña.
2. Poder realizar la combustión a temperaturas más altas, con aprovechamiento del calor producido por la combustión de los desechos agrícolas.
3. Obtener una puzolana más reactiva, ya que las arcillas calcinadas de forma general son altamente reactivas.

4. Garantizar una mayor homogeneidad en la ceniza, lo que sería muy útil al considerar la posibilidad de producción masiva de materiales de construcción, usando estas cenizas como materia prima.

Es muy importante, a la hora de establecer un criterio sobre la reactividad de la ceniza resultante, evaluar tanto las temperaturas de combustión, como las condiciones de enfriamiento de la masa de cenizas. El estudio se hizo para las siguientes condiciones:

1. Tratamiento a 900° C y 1000° C en un horno de laboratorio, durante dos horas consecutivas.
2. Dos regímenes de enfriamiento: a) Enfriamiento rápido, sacando las cenizas directamente del horno a las 2 horas y esparciéndolas sobre una superficie capaz de absorber rápidamente el calor, b) Enfriamiento lento, dejando que las cenizas reposen en el horno hasta que este se enfríe.

Estudiando por separado los diagramas de difracción de rayos X en las cenizas y arcillas calcinadas a diferentes temperaturas y enfriadas con diferentes regímenes, se pueden formular interesantes hipótesis sobre el efecto de la temperatura y el régimen de enfriamiento sobre la reactividad de las cenizas resultantes. La calcinación de las cenizas de paja de caña a altas temperaturas incrementa la cantidad de fases cristalinas presentes, y disminuye la cantidad de sustancias amorfas, evidenciadas por el “halo” que se forma entre el ángulo 2 theta: 18° y 30°. Entre las nuevas fases cristalinas se destaca la cristobalita.

La calcinación en las arcillas destruye la estructura cristalina existente, y propicia la presencia de fases amorfas, por el desordenamiento de la estructura después de la calcinación, producido por la salida del agua combinada químicamente en los minerales arcillosos. Este efecto se hace evidente en los diagramas de rayos X, donde se ve que a ambas temperaturas se ven menos picos, y se nota la presencia modesta de un “halo” de sustancias amorfas, sobre todo en las arcillas calcinadas a 900° C. El régimen de enfriamiento aparentemente no tiene efecto sobre la composición mineralógica de las arcillas.

La reactividad de las cenizas del BSC quemadas a 900° C y 1000° C sin activador fue estudiada, utilizando para esto la metodología elaborada por el autor. Las pastas elaboradas con cenizas tratadas a 1000° C fueron automáticamente eliminadas, ya que a los 7 días aun no se había producido un efecto aglomerante entre la cal y la puzolana, y las muestras se desmoronaron al ser colocadas en agua. En las dos muestras de cenizas tratadas a 900° C evaluadas se observa que queda aun mucha cal por reaccionar aun a los 28 días. De acuerdo con la metodología propuesta por el autor, este es un indicador definitorio de que la puzolana no es reactiva.

Sin embargo, los resultados de resistencia a compresión a 120 días resultan particularmente contradictorios, ya que estas mismas pastas alcanzan una resistencia relativamente alta, por encima de 10 MPa, en especial las fabricadas con cenizas enfriadas rápidamente. Esto podría indicar que las cenizas tienen una puzolanidad latente, que de alguna forma debe ser activada externamente.

Day y Shi^{24, 26, 27, 28} han estudiado el efecto de la adición de sulfato de sodio (Na_2SO_4) sobre la actividad de diversos tipos de puzolanas, entre ellas las cenizas volantes y las puzolanas naturales. Ellos han podido comprobar que la activación química es mucho más efectiva que por ejemplo, incrementar la finura de molido. (29) Estos autores han observado que en pastas con adiciones de un 4% de Na_2SO_4 por peso, se produce un incremento del consumo de HC a temprana edad, lo que según ellos indica que la reacción puzolánica ha sido acelerada. Este

fenómeno se refleja además en un aumento significativo de la resistencia a compresión en las pastas.

El autor decidió, con este antecedente, verificar el efecto que podría causar la adición de sulfato de sodio sobre las pastas de aglomerante cal-puzolana fabricadas con cenizas del BSC. Se fabricaron pastas en las mismas condiciones que sus antecesoras, pero con la adición de un 4% en peso de Na_2SO_4 .

Se procedió a aplicar a continuación la metodología desarrollada para evaluar la reactividad de las cenizas en estas nuevas condiciones, empezando por observar el consumo en el tiempo de HC en pastas. En las pastas fabricadas con cenizas quemadas a 900°C se verifica que la mayor parte del HC fue consumido en los primeros 7 días, y que entre 7 y 28 días no se produjeron grandes cambios en la intensidad del pico de HC en el diagrama de difracción de rayos X. Este resultado es consistente con los de la literatura (24, 26, 27, 28)

La observación de los diagramas de termogravimetría de las mismas pastas a los 28 días, presentado en la figura 2.19, confirma la interpretación de los diagramas de difracción de rayos X. En las pastas quemadas a 900°C con enfriamiento rápido, casi todo el HC ha sido ya consumido a los 7 días. Esto podría indicar que la reacción en estas pastas ha ocurrido más rápido que en las restantes, lo que podría explicarse producto de una mayor reactividad de las cenizas quemadas a más bajas temperaturas. Estos resultados son concluyentes para afirmar que 900°C es la máxima temperatura a la que se pueden quemar las cenizas sin afectar su reactividad.

Es interesante observar las diferencias que se producen en pastas fabricadas con cenizas quemadas a 900°C , pero con diferentes regímenes de enfriamiento. Aunque no hay grandes diferencias entre la porosidad total, las pastas fabricadas con cenizas enfriadas rápidamente muestran una estructura de poros característica de una reacción más madura, con casi el doble de poros de gel que la otra pasta. Esto podría indicar que el régimen de enfriamiento puede influir significativamente en la reactividad de las cenizas, fenómeno que además ha sido observado en las pastas fabricadas sin aditivo.

La observación de las pastas quemadas a 900°C con enfriamiento rápido en el MER, presentada en la figura 2.21, muestra una muy avanzada reacción, con fases de CSH en forma de agujas aciculares cubriendo prácticamente todos los granos de puzolana. Se observa también en estas pastas la morfología típica de la etringita, confirmada en la literatura (24, 26, 27, 28), e incluso los cristales hexagonales de los aluminatos de calcio hidratados, ambos formándose lejos de los granos de puzolana, consistente con el modelo propuesto en la literatura.

El ensayo de resistencia a compresión en pastas, presentado en la figura 2.22, corrobora todas las hipótesis anteriormente formuladas. Las pastas fabricadas con cenizas quemadas a 900°C con enfriamiento rápido son las que alcanzan las mejores propiedades a todas las edades, con un rendimiento muy superior a las fabricadas con cenizas enfriadas lentamente, superior también al de las pastas fabricadas con cenizas de paja de caña tratadas en incinerador descritas en la sección 2.2.2, con 4% de Na_2SO_4 , e incluso superior a las fabricadas con puzolana natural y 4% de Na_2SO_4 , que han sido reportadas por Day y Shi²⁷.

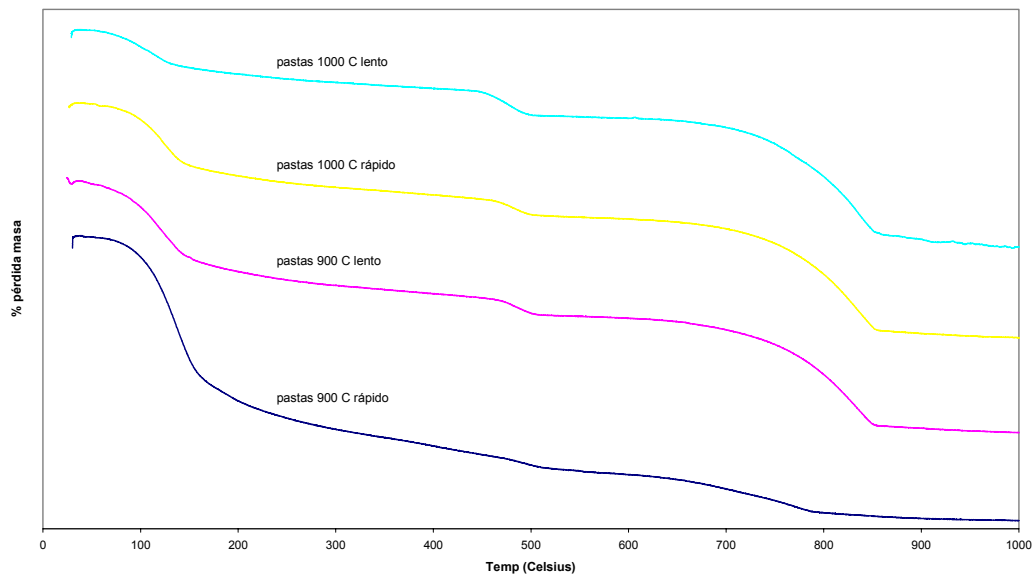


Figura 2.19: Diagrama de termogravimetría en pastas con aditivo a los 28 días

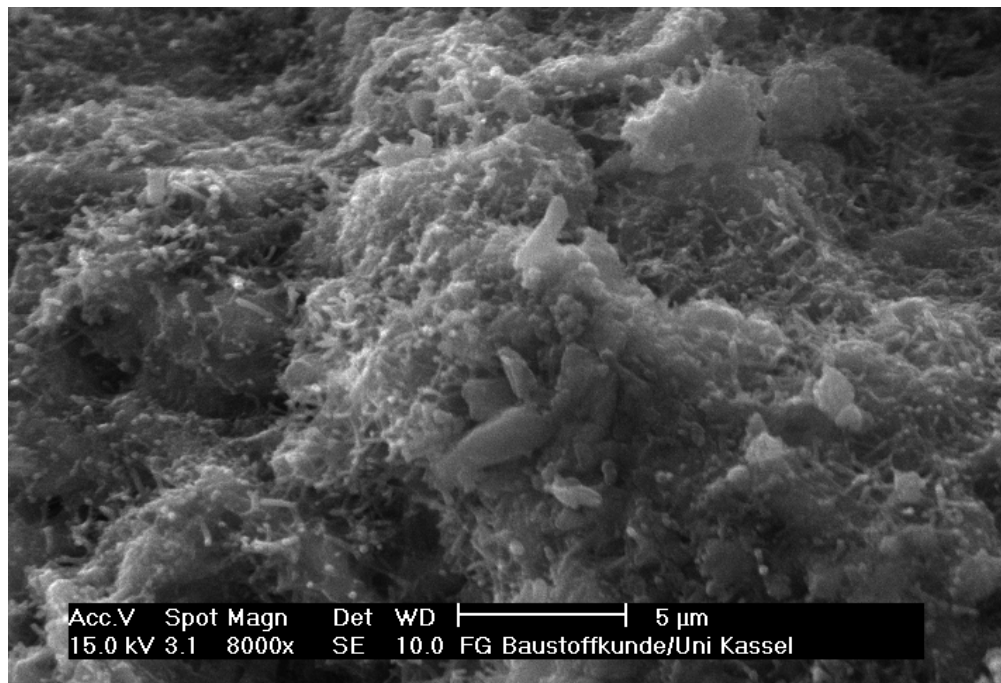


Figura 2.21: Foto en el MIR de pastas quemadas a 900° C con enfriamiento rápido

Es posible entonces afirmar que las cenizas del BSC, cuando la combustión se produce a temperaturas en el orden de 900° C, y con régimen de enfriamiento rápido, se comportan como puzolanas de mucha mayor reactividad (super-puzolanas) en relación con las cenizas de desechos agrícolas y algunas puzolanas naturales, pero para lograr esto es necesario realizar una activación química, que en este caso se logra con la adición de un 4% de Na_2SO_4 . Estas puzolanas por sí solas garantizan un alto performance, logrando resistencias muy cercanas a las de algunos cementos en base a clinker.

Es evidente que el régimen de enfriamiento de las cenizas juega un papel muy importante en la reactividad de las mismas, e incide directamente sobre la resistencia a tempranas edades, aunque a largo plazo las diferencias en las propiedades logradas en pastas no son significativas. Este tema debe ser estudiado con más detalle en trabajos futuros.

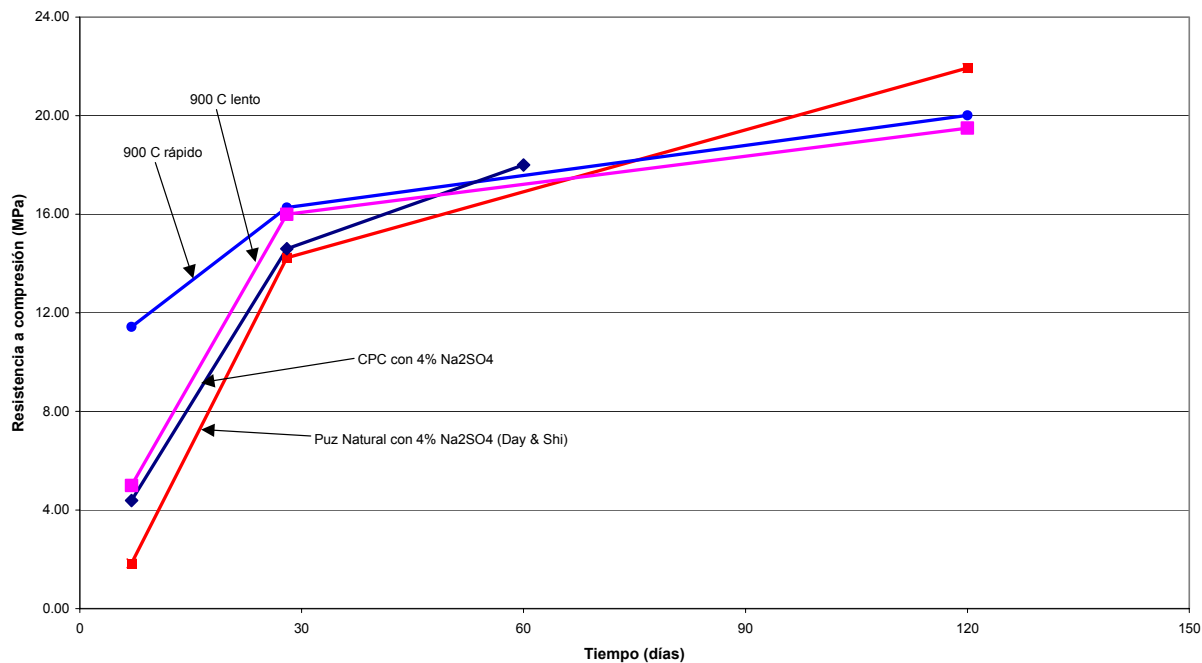


Figura 2.22: Resistencia a compresión en pastas fabricadas con cenizas del BSC con aditivo

El ensayo de resistencia a compresión en pastas, presentado en la figura 2.22, corrobora todas las hipótesis anteriormente formuladas. Las pastas fabricadas con cenizas quemadas a 900° C con enfriamiento rápido son las que alcanzan las mejores propiedades a todas las edades, con un rendimiento muy superior a las fabricadas con cenizas enfriadas lentamente, superior también al de las pastas fabricadas con cenizas de paja de caña tratadas en incinerador descritas en la sección 2.2.2, con 4% de Na₂SO₄, e incluso superior a las fabricadas con puzolana natural y 4% de Na₂SO₄, que han sido reportadas por Day y Shi²⁷.

Es posible entonces afirmar que las cenizas del BSC, cuando la combustión se produce a temperaturas en el orden de 900° C, y con régimen de enfriamiento rápido, se comportan como puzolanas de mucha mayor reactividad (super-puzolanas) en relación a las cenizas de desechos agrícolas y algunas puzolanas naturales, pero para lograr esto es necesario realizar una activación química, que en este caso se logra con la adición de un 4% de Na₂SO₄. Estas puzolanas por sí solas garantizan un alto performance, logrando resistencias muy cercanas a las de algunos cementos en base a clinker.

Es evidente que el régimen de enfriamiento de las cenizas juega un papel muy importante en la reactividad de las mismas, e incide directamente sobre la resistencia a tempranas edades, aunque a largo plazo las diferencias en las propiedades logradas en pastas no son significativas. Este tema debe ser estudiado con más detalle en trabajos futuros.

Capítulo 3: Utilización del aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa en hormigones

3.1. Hormigones con altos volúmenes de aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa.

3.1.1. Naturaleza de la resistencia en el hormigón

La evolución de las propiedades del hormigón ha permitido producir hormigones cada vez más resistentes y fluidos, a la vez que disminuir el consumo de agua de amasado. Esto ha sido el resultado del rápido desarrollo de la ciencia del cemento, y sobre todo, del empleo de los aditivos. No obstante, queda aún mucho por hacer en la reducción del contenido de aglomerantes de clinker de cemento Pórtland, para de esta forma poder mejorar el perfil ecológico del hormigón. (61)

En hormigones normales, de resistencia relativamente baja, el fallo se produce por el mortero que une los granos de árido. Estos hormigones tienen una alta porosidad interna, producida por discontinuidades en los áridos, y por los vacíos que inicialmente fueron ocupados por el agua de amasado, cuando esta se evapora o combina en los productos de reacción. En hormigones de alta resistencia, el mortero tiene una gran densidad, y es capaz de resistir las cargas sin colapsar. El fallo se produce generalmente por la llamada “zona de transición”, que aparece entre el árido y la pasta de cemento que le rodea. Una solución de este problema, sería reducir el tamaño máximo del árido grueso, para aumentar la superficie de contacto con la pasta y disminuir la tensión de cortante en la superficie de falla. La alta densidad en estos hormigones se logra a partir de aumentar el volumen de finos en las mezclas, básicamente cemento Pórtland, y disminuir el consumo de agua de amasado a través del empleo de superplastificantes. Se emplean, además, adiciones muy finas que ayudan a rellenar los espacios entre los granos de cemento. (10, 36, 81, 83)

En los Hormigones Auto Compactables (HAC) y Hormigones de Ultra Altas Prestaciones (HUAP) se logran resistencias mucho mayores. En estos se trata de disminuir la cantidad de agua de amasado, por un lado trabajándola con una menor relación agua /finos, con la ayuda de superplastificantes de muy alta potencia, y por otro, disminuyendo la proporción de cemento Pórtland dentro de los finos de la mezcla, para de esta forma poder lograr una buena hidratación del material aun a relaciones agua /polvo muy bajas. Las espectaculares propiedades reológicas logradas se justifican por el empleo de áridos de menor tamaño, y el aumento de la proporción de finos, buscando una mayor superficie de contacto entre árido y pasta, y una mayor fluidez de la mezcla. (9, 15, 16, 17, 71, 139, 164, 165)

El efecto de los superplastificantes ha sido siempre asociado a la dispersión de los grumos de granos de cemento que se forman al añadir agua a la mezcla que contiene partículas mucho más pequeñas. Debido al efecto de la dispersión, se incrementa la fluidez de la mezcla. Este fenómeno está relacionado con el desarrollo de cargas electrostáticas en los granos de cemento, que generan fuerzas de atracción que los unen en grumos. La adsorción de polímeros aniónicos podría neutralizar este efecto. (37, 112, 125) Todo parece indicar que este mecanismo no funciona como tal para la nueva familia de superplastificantes de polímeros acrílicos. En estos, la adsorción de los polímeros en los granos de cemento parece ser directamente responsable de la dispersión de los aglomerados de partículas de cemento. Este mecanismo de dispersión se explica porque las largas cadenas de las moléculas del polímero limitan la floculación de los granos de cemento cuando actúan sobre su superficie directamente. (37, 112, 125)

El autor ha seguido con interés el trabajo de Bornemann y Schmidt^{15,16,17,136} en sus investigaciones en HUAP realizadas en la Universidad de Kassel, Alemania. Ellos han introducido el concepto de relación volumétrica agua / finos, definida como la relación entre el volumen de agua y el del total de finos en la mezcla. Para mezclas con igual relación volumétrica agua / finos, la que menos clinker de cemento molido tenga podrá, por un lado necesitar menos agua para la reacción de hidratación, y por otro, hidratarse de forma más efectiva, ya que el cemento añadido tendrá una relación agua / cemento mucho más alta que en otras aplicaciones. (14, 15, 16, 17)

En la opinión del autor, para optimizar el consumo de cemento Pórtland en el hormigón, es necesario primero comprender bien la relación entre resistencia a compresión y contenido de cemento y finos en el hormigón. Es imposible lograr una matriz más densa y resistente, es decir, con menos discontinuidades, solamente incrementando el contenido de cemento Pórtland, ya que esto implica una mayor demanda de agua de amasado para hidratar el clinker, lo que necesariamente provoca el incremento de discontinuidades en la matriz de hormigón endurecido, producidas por el agua que se combina o evapora, y por las propias discontinuidades que existen entre los granos de cemento.

Es más práctico utilizar adiciones minerales muy finas, que sustituyan parte del cemento Pórtland y no demanden tanta agua de amasado, en combinación con superplastificantes de alto poder, para fabricar mezclas de hormigón con una relación agua / finos mucho más baja. Esto se reflejaría en la disminución de las discontinuidades producidas por la evaporación o combinación del agua en exceso añadida, mientras que se podría garantizar una mejor hidratación del cemento Pórtland utilizado. Adicionalmente se lograría complementar la granulometría del cemento utilizando adiciones finas, que rellenarían los espacios vacíos entre granos de cemento, y potencialmente los existentes entre la fracción más fina de la arena. Este principio puede ser aplicado a cualquier tipo de hormigón, de la misma forma en que ha sido aplicado en el HAC y HUAP, con la seguridad de poder lograr excelentes propiedades mecánicas y durabilidad, y un muy bajo consumo de cemento Pórtland.

3.1.2. Estrategia para el empleo del aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa en hormigones.

La estrategia que se propone en este trabajo para reducir el consumo de aglomerantes en base a clinker de cemento Pórtland en hormigones, consiste en propiciar la sustitución de una parte importante del cemento Pórtland en las mezclas por igual masa de aglomerante cal-puzolana, cuidando de mantener la relación agua/ finos lo más baja posible, y no variar la consistencia y la resistencia a compresión de la mezcla. El efecto de esta sustitución sobre las propiedades del hormigón se puede resumir en:

- Sobre las propiedades del hormigón en estado fresco: se produce un aumento del volumen de finos en la mezcla. El efecto inmediato es un incremento del volumen de pasta en el hormigón fresco, y una disminución de la proporción de árido grueso. Los granos gruesos se separan y dejan de estar en contacto, lo que permite aumentar la plasticidad de la mezcla y reducir el peligro de segregación. Los ahorros potenciales de cemento por reducción del volumen de agua de amasado justifican la utilización de superplastificantes de alta eficiencia.
- Sobre las propiedades del hormigón endurecido: se aumenta la compacidad de la matriz, a partir de que los finos ingresados rellenan discontinuidades existentes entre los granos más finos de la mezcla. Por su alta finura, los granos de cal podrían rellenar los espacios vacíos entre los granos de cemento, mientras que los de puzolana molida podrían rellenar

los vacíos entre la fracción más fina del árido fino. El volumen de productos hidratados aumenta, y la reacción puzolánica comienza antes, al disponer de cal suministrada externamente y una puzolana altamente reactiva. La matriz resultante es más densa, y por ende más resistente e impermeable.

La puzolana a utilizar debe ser altamente reactiva, y debe tener una alta finura. Muchos autores argumentan que la utilización de las puzolanas naturales y cenizas de desechos agrícolas como adición mineral en hormigones implica un aumento de la demanda de agua, debido a la forma irregular de estas partículas y su alta porosidad interna. El autor ha podido comprobar que cuando estas partículas se muelen, la estructura interna se destruye, los granos adquieren una forma más regular, y la porosidad interna disminuye sensiblemente. (47) En la figura 3.2 se observa un grano de CPC molido, de 10 μm de tamaño aproximadamente, con forma redondeada, y poca cavernosidad visible, supuestamente por haber sido destruida en el proceso de molienda.

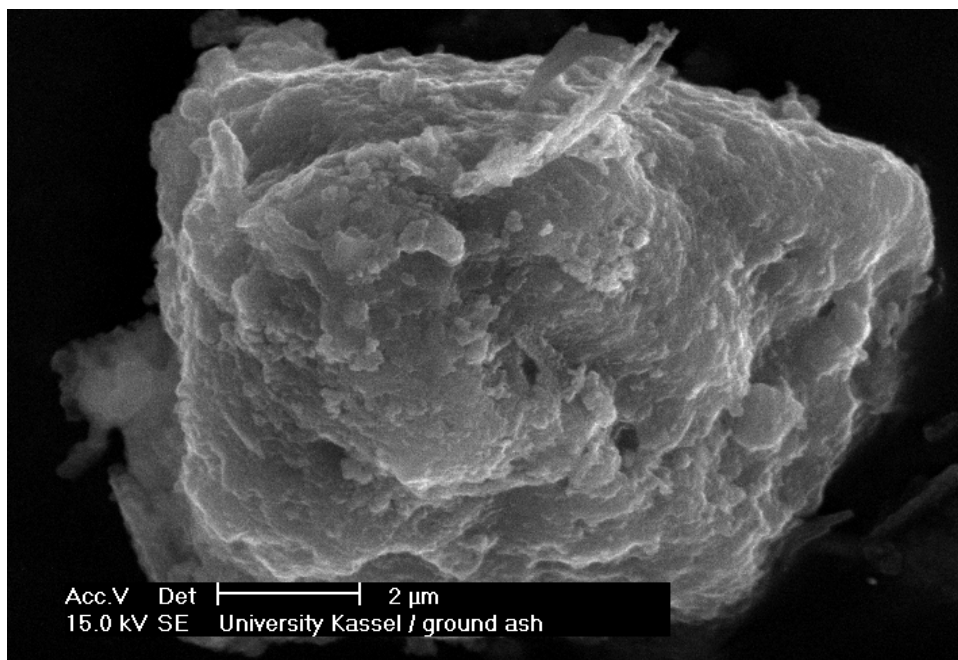


Figura 3.2: Foto del MER de un grano de puzolana (cenizas de paja de caña) después de molido

El mezclado e íntima molienda de la cal y la puzolana debe hacerse hasta que se logre una finura de partículas igual o superior a la del cemento Pórtland ordinario. El autor ha logrado esta finura en molidas de aproximadamente 1 hora de duración, utilizando un molino de bolas discontinuo. A través de la molienda mejora la distribución granulométrica de la puzolana, al fragmentarse esta en partículas muy finas, lo que compensa el efecto de la forma irregular de sus granos.

La interacción con la cal durante la molienda es también un aspecto de mucho interés. Al ser más suave, la cal se muele más finamente que la puzolana; el tamaño de partículas resultante está entre 0.1 - 30 μm . La puzolana siempre tiene un mayor tamaño máximo de grano, entre 10-100 μm , debido principalmente a que algunos granos ricos en sílice cristalina son muy duros, y no se muelen completamente. La figura 3.4 presenta las distribuciones granulométricas estándar de los materiales finos cuya utilización se propone. (63, 89)

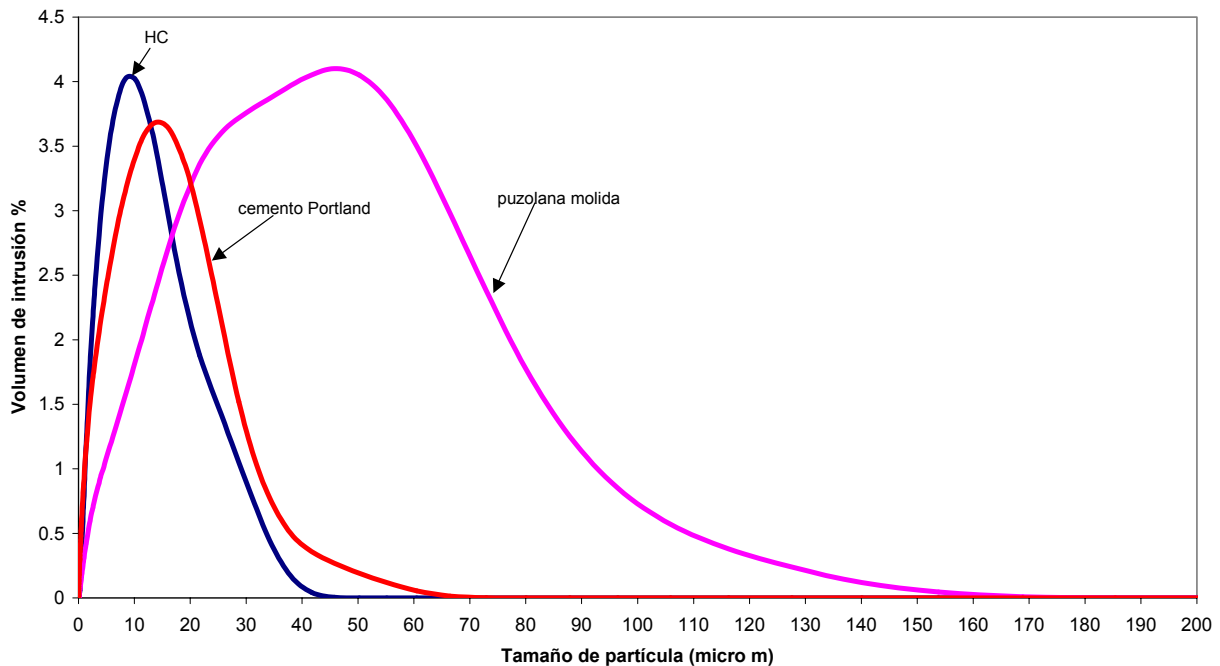


Figura 3.4: Granulometría estándar de los materiales finos propuestos

El autor estableció, a través de estudios experimentales, que el empleo del aglomerante cal-puzolana como adición mineral en el hormigón, brinda las siguientes ventajas:

- Mejora de la compacidad de la mezcla: los granos más finos del HC podrían desempeñar el papel de micro-agregados en hormigones, al rellenar espacios vacíos entre los granos de cemento en la dimensión de 0.1-10 μm . Esta es una alternativa atractiva en comparación con la micro-sílice, material internacionalmente utilizado para este fin. La puzolana finamente molida podría rellenar los espacios vacíos en la dimensión entre 10-100 μm , que se corresponden con las discontinuidades existentes en la fracción más fina del árido fino, y de esta forma sustituir a los materiales comúnmente usados en estos casos: las cenizas volantes y el fino de arena sílice.
- Aumento de la concentración de los iones Ca^{2+} y OH^- en el agua de poros a edades tempranas: la alta concentración de iones Ca^{2+} favorece la precipitación de productos de la reacción, y minimiza el efecto negativo que podría producir un eventual aumento de la relación agua/ cemento. Por otra parte, la alta concentración de OH^- aumenta la alcalinidad del agua de poros, lo que ayuda a una más rápida disolución de la sílice reactiva en la puzolana.
- Aumento del nivel general de hidratación de los productos de reacción: se favorece una mejor hidratación del cemento Pórtland, debido a la alta relación agua/ cemento específica que se logra, y al aumento de la concentración de iones Ca^{2+} a edades tempranas. El exceso de cal añadido acelera la reacción puzolánica, y permite una mayor hidratación de las puzolanas presentes en la mezcla. Esto permite trabajar mezclas con mínimas cantidades de cemento Pórtland sin afectar la durabilidad de la matriz.
- Disminución del peligro de la auto-neutralización: la cal adicionada compensa el déficit de HC que se produce cuando el gran volumen de puzolanas añadido consume todo el HC disponible; de esta forma se evita la auto-neutralización.
- La adición de HC ayuda a mantener el pH del agua de poros alto, y contribuye a mantener activa la protección química pasiva del acero. Esto permite superar una de las grandes desventajas de los hormigones con altos volúmenes de puzolanas, que generalmente no

pueden ser utilizados en hormigón reforzado. Aun cuando la mayor parte de la reacción puzolánica haya concluido, existe siempre una concentración mínima de HC que asegura mantener un pH superior a 11.

3.1.2. Corrección de la dosificación de la mezcla de hormigón para considerar la sustitución del cemento Pórtland por grandes volúmenes de adición mineral.

La estrategia de sustitución de cemento Pórtland por adiciones minerales de gran finura, no implica la necesidad de desarrollar un nuevo método de dosificación de mezclas de hormigón; sólo bastaría hacer una corrección a la cantidad de finos calculada según los métodos tradicionales para la mezcla a modificar. Esta corrección no debe variar las exigencias iniciales en relación a las propiedades del hormigón fresco y endurecido.

Para realizar de forma práctica esta corrección, el autor propone la siguiente metodología:

1. Dosificar los componentes del hormigón sin adiciones, utilizando los métodos clásicos, según las materias primas y las características deseadas para el material resultante, entre ellas la consistencia necesaria para lograr la laborabilidad exigida por la tecnología a utilizar, y la resistencia mecánica a 28 días. Este será el punto de partida para las correcciones que se harán, a partir de la sustitución del cemento Pórtland por adiciones minerales activas.
2. Buscar el límite posible de sustitución de cemento Pórtland dentro de la consistencia exigida: en este paso es necesario ver hasta cuánto cemento Pórtland puede ser sustituido sin variar la consistencia inicial de la mezcla. Si se usan superplastificantes, el volumen de agua inicial se debe mantener constante hasta que varíe la consistencia de la mezcla. Entonces se debe comenzar a añadir agua hasta el punto en que nuevamente cambie la consistencia. Cuando no se emplea superplastificante, se añade agua desde el principio. La sustitución se debe hacer en base a la masa, por ejemplo, empezando por 20% de la masa de cemento Pórtland, y así sucesivamente, hasta llegar al límite en el que varía la consistencia. El volumen de finos obtenido en el límite, es el máximo volumen de finos que la mezcla puede asimilar para una consistencia determinada.
3. Buscar el límite de sustitución de cemento Pórtland para mantener las propiedades mecánicas exigidas al hormigón: Dentro del rango de volumen de finos máximo, y manteniendo la relación volumétrica agua /finos constante, según la propuesta de Bornemann y Schmidt¹⁷, se pueden variar las proporciones entre el cemento Pórtland y la adición, en especial, disminuir más aun la cantidad de cemento Pórtland, sin afectar las propiedades mecánicas del material, en especial la resistencia a compresión. Como resultado de este paso, se obtienen las cantidades definitivas de cemento Pórtland y adición mineral a utilizar en la fabricación de la mezcla.

Los pasos 2 y 3 de esta metodología implican la fabricación de mezclas experimentales, para poder de forma iterativa determinar los parámetros buscados. Aunque el autor ha desarrollado esta metodología de corrección especialmente para el uso del aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa, no existen limitaciones para su aplicación cuando se empleen otras adiciones minerales finas en mezclas de hormigón. En estos casos, habría que considerar las características de las adiciones a utilizar, y sus efectos específicos sobre las propiedades del hormigón.

Esta metodología sería en especial efectiva en hormigones cuya resistencia a compresión esté en el rango entre 15-70 MPa, ya que en estos casos los áridos no deben exhibir propiedades muy exigentes en cuanto a resistencia y las adiciones minerales finas no deben cumplir ciertos requisitos especiales en cuanto a su granulometría. Por encima de estos

valores de resistencia no es recomendable su empleo. Es la opinión del autor que, en dependencia de las características de la puzolana, los áridos, el cemento Pórtland y los superplastificantes empleados, pueden lograrse reducciones en el consumo de cemento Pórtland que estén entre 40%-80% (peso), sin afectar las propiedades de los hormigones.

3.1.3. Influencia de la adición de aglomerante cal-puzolana en la durabilidad.

Es común la afirmación de que la presencia de cal en la matriz de hormigón es perjudicial en términos de durabilidad. Este criterio tiene su base en una interpretación parcializada de los mecanismos de ataque físico y químico al hormigón. El autor demostró experimentalmente que la cal, utilizada en ciertas proporciones y en combinación con otras adiciones minerales, puede ayudar significativamente a mejorar la durabilidad del hormigón.

Siendo este un material poroso, su durabilidad está asociada a la entrada y salida de líquidos desde y hacia la matriz. En climas fríos, el agua retenida en conductos capilares puede expandirse a temperaturas de congelación y destruir la matriz. Ante el ataque de sustancias químicas agresivas, el agua que entra al sistema de poros puede convertirse en el electrolito en el que reaccionan los iones sulfato, cloruro o dióxido de carbono. Por ello, la forma óptima de mejorar la resistencia de un hormigón ante el ataque de agentes externos es aumentar su impermeabilidad, para evitar que se produzca el transporte de líquidos a través del sistema de poros. (102)

La presencia de HC en exceso en la mezcla puede inducir el riesgo de carbonatación, si la matriz no es suficientemente impermeable. Sin embargo, en una matriz de hormigón como la que se propone en este trabajo, con un alto porcentaje de finos y una alta densidad, se logra una alta impermeabilidad, que la protege de la carbonatación. El autor ha demostrado anteriormente que en breve espacio de tiempo gran parte del HC añadido habrá reaccionado con las puzolanas, y quedará sólo un mínimo para mantener el equilibrio entre los productos de reacción. De esta forma, el porcentaje de productos hidratados es superior a cuando se emplean otras adiciones minerales finas, y por ende la estabilidad de los productos de reacción y la impermeabilidad de la matriz son mayores.

El autor demuestra en los epígrafes subsiguientes que la presencia de cal en la matriz, por contraproducente que parezca, puede ayudar a mejorar el comportamiento del hormigón ante la eventualidad del lavado del HC, o del ataque ácido. La justificación está, por un lado, en la mejora de la impermeabilidad producida por el refinamiento de la red capilar que ocurre en estos hormigones a causa de la mayor madurez de la reacción puzolánica, y por otro, la desaparición de gran parte del HC en la reacción puzolánica, ya que este debe reaccionar con la puzolana. (28, 98, 102, 124, 157, 167, 177)

El autor considera que una de las principales ventajas que tiene la utilización del aglomerante cal-puzolana como adición mineral en hormigones está en la elevación del pH del agua de poros en la matriz, debido a la presencia de HC, lo que impide que se destruya la capa de protección pasiva en el acero, algo que pasaría por ejemplo, en los hormigones con altos volúmenes de cenizas volantes, donde prácticamente toda la cal producida en la reacción de hidratación del cemento Pórtland es consumida en la reacción puzolánica. El incremento de la impermeabilidad de la matriz anteriormente explicado, obstaculiza la entrada del ión cloruro en la matriz.

Los hormigones en los que se emplea el aglomerante cal-puzolana como adición mineral fina, tienen una resistencia superior al ataque de sulfatos, dada principalmente por el aumento de la impermeabilidad de la matriz ya referido anteriormente. No obstante, en ciertos casos

específicos de ataques de sulfatos, y para ciertas puzolanas con altos contenidos de aluminatos, por ejemplo las arcillas, este tema debe ser estudiado con más profundidad.

3.2 Aplicaciones

3.2.1. Aglomerante puzolánico como adición mineral activa en la fabricación de hormigones para prefabricados de pequeño formato.

Como ejemplo de verificación de la metodología propuesta, se seleccionó el caso más representativo en cuanto a baja resistencia: los bloques huecos de hormigón. Este hormigón es generalmente producido sin aditivos, por el alto costo de los mismos. El hormigón utilizado en bloques de construcción tiene muy baja resistencia, entre 8-16 MPa, y un contenido de cemento relativamente alto, entre 175-290 Kg./ m³. En estado fresco, este material tiene una consistencia seca, por lo que se necesita mucha energía para su compactación durante la fabricación del bloque. Dicho hormigón debe estar lo suficientemente seco para conservar su forma una vez que se extrae del equipo compactador, en este caso la máquina de bloques, y a la vez lo suficientemente húmedo para que la pasta aglomerante se distribuya de forma adecuada en toda la masa durante el proceso de mezclado y vibración. La presencia de pasta en este tipo de mezclas no se evidencia hasta que la misma no está compactada; por esta razón, popularmente se dice que debe tener una apariencia de tierra húmeda.

El trabajo realizado partió de la metodología de corrección de dosificación de mezclas para adiciones minerales desarrollada por el autor. Para el primer paso, se seleccionó una dosificación de las que se usan de forma estándar en los laboratorios de la Empresa Nacional de Investigaciones Aplicadas (ENIA), realizada siguiendo el método de dosificación del Dr. O'Reilly (104).

Para poder aplicar el segundo paso de la metodología propuesta, es necesario buscar una consistencia óptima para la fabricación de bloques. La aceptada fue aquella para la que la mezcla fabricada alcanzó la mayor compacidad a los 28 días, parámetro que se midió de forma indirecta a través de la resistencia a compresión de una serie de bloques que se fabricó. La mezcla con relación agua/ cemento 0.4, evaluada para arena natural y artificial, se logró con una consistencia entre 80 y 60 segundos VeBe respectivamente; lo que indica que la consistencia óptima se puede lograr en este entorno de valores.

En este mismo paso, fue necesario hacer un estudio de la influencia del reordenamiento interno de las partículas en la mezcla cuando se emplean grandes volúmenes de adiciones minerales finas. La sustitución de cemento Pórtland por este material produce un aumento de la cantidad de finos en la mezcla, ya que al ser el aglomerante cal-puzolana menos denso que el cemento Pórtland, se genera un incremento del volumen de pasta.

Para poder comprobar esta hipótesis, se fabricaron de forma experimental varias series de mezclas con diferentes combinaciones entre sus áridos gruesos / finos, variando el % de vacíos entre áridos para acomodar la pasta en exceso. El hormigón fue colocado con la tecnología disponible, en moldes huecos para bloques, para verificar que las condiciones de fabricación fueran lo más parecidas posible a la realidad. Los bloques fueron curados en ambiente húmedo por 7 días y a los 28 días se realizaron los ensayos de resistencia a compresión.

La figura 3.6 muestra los resultados de resistencia a compresión neta obtenidos en los ensayos realizados a 28 días de edad. Sin duda alguna, las muestras dosificadas con el criterio de porcentaje óptimo de vacíos entre sus agregados fueron las que mostraron mayor

resistencia, lo que prueba que este criterio, utilizado para el diseño de mezclas normales sin adiciones, permite lograr las mezclas más compactas y por ende más resistentes, aun cuando se añaden al hormigón significativos volúmenes de adiciones minerales finas.. Esto es consistente con la estrategia desarrollada por el autor, presentada en el epígrafe 3.1.2.

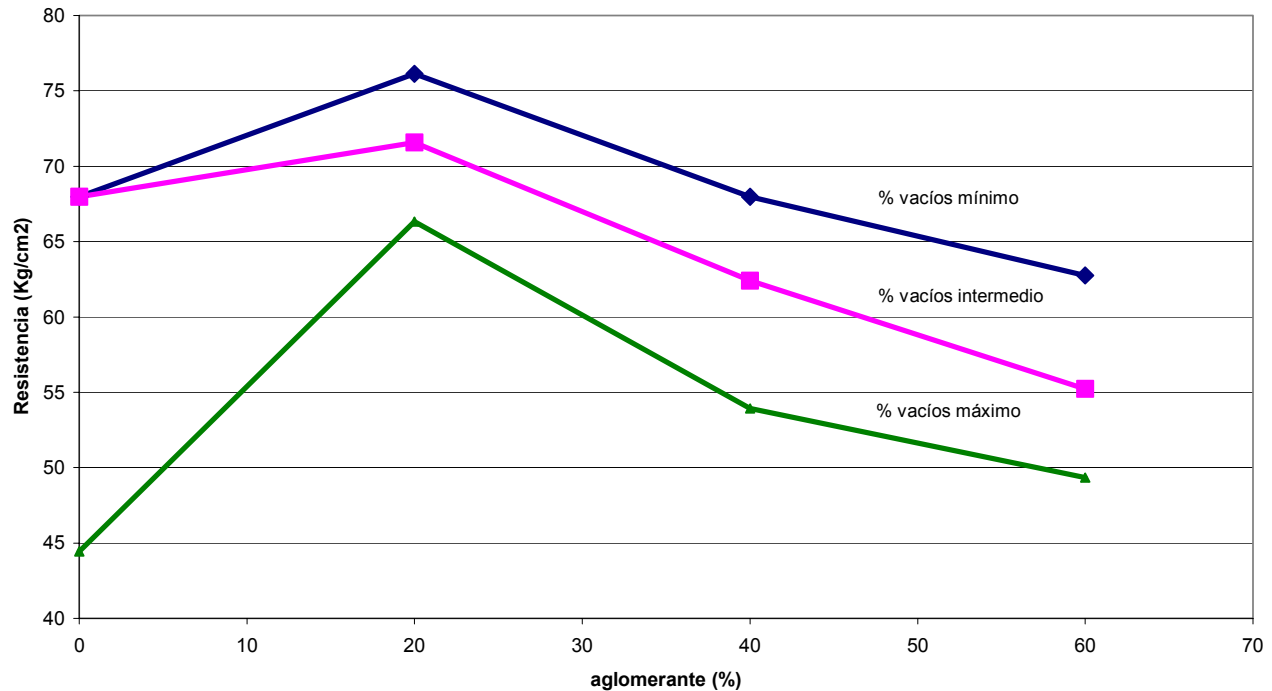


Figura 3.6: Resistencia a compresión a 28 días de bloques con variados porcentos de vacíos

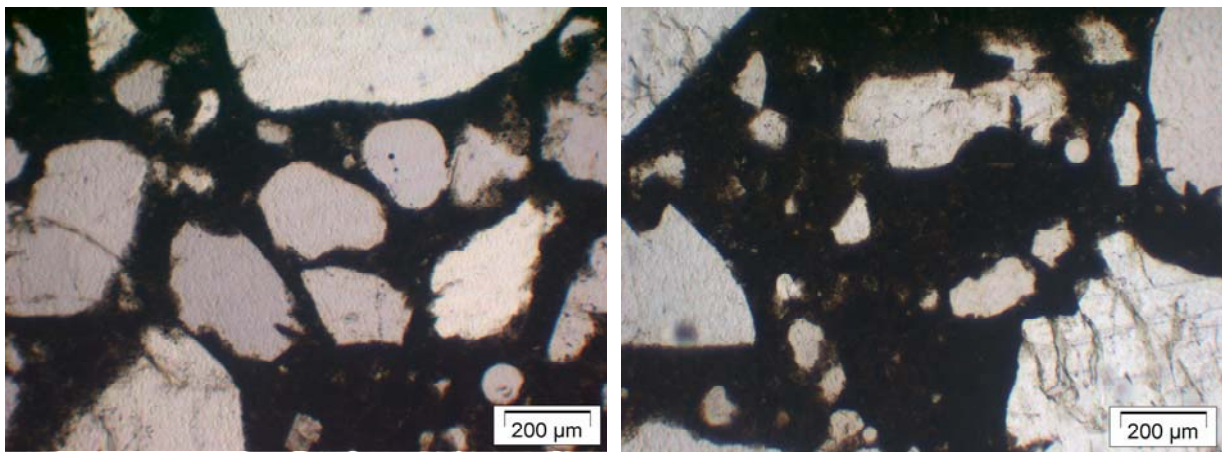


Figura 3.7: Secciones delgadas de morteros fabricadas con cemento Pórtland (izquierda), y con un 40% de adición de cal puzolana (derecha)

Como se esperaba, se produjo un incremento de la proporción de la pasta en la mezcla. La proporción entre los áridos y la pasta cambia a medida que se sustituye cemento Pórtland por aglomerante cal-puzolana; en este caso, aumenta el volumen de pasta hasta llegar al nivel donde no se puede mantener más la consistencia. La observación de secciones delgadas de morteros en el microscopio óptico, presentadas en la figura 3.7, muestra claramente que en

los morteros donde se sustituye un 40% de la masa de cemento Pórtland por aglomerante cal-puzolana los granos del árido se separan mucho más entre sí, aparentemente debido al incremento del volumen de pasta.

El estudio del hormigón en estado fresco demostró que es posible incrementar el volumen de finos en la mezcla hasta el punto de sustituir un 60% de la masa de cemento Pórtland por adición mineral fina de aglomerante cal-puzolana, sin salir del rango de consistencia de diseño de la mezcla. Esto aparentemente se produce, por un lado, por la contribución a la plasticidad de la mezcla que trae el incremento del volumen de pasta por la adición de finos, que supuestamente ayuda a mantener la consistencia dentro del rango deseado, y por otro lado, debido al incremento del agua de amasado añadida, que es demandada por la incorporación adicional de finos a la mezcla. Este volumen de finos, equivalente a 103.70 l/m^3 , parece ser el máximo que puede aceptar esta mezcla sin variar su consistencia y sin utilizar superplastificantes

En las mezclas fabricadas con *filler* calcáreo como adición mineral, el volumen máximo de finos que aceptó la mezcla sin cambiar su consistencia fue de 98.33 lt/m^3 . La diferencia de aproximadamente 5% entre un valor y otro es muy pequeña. Este análisis permite comprobar el criterio sostenido por el autor, *en relación a que el volumen máximo de finos que es capaz de asimilar determinada mezcla sin cambiar su consistencia no depende básicamente de la naturaleza de la adición en sí, sino de su finura y distribución granulométrica.*

El último paso sería determinar cuál es el límite máximo de sustitución de cemento Pórtland que se puede alcanzar sin afectar la resistencia mecánica del hormigón endurecido. Para ello, y conocido el máximo volumen de finos que la mezcla puede asimilar (103.70 l/m^3), habría solamente que probar a variar las proporciones entre el cemento Pórtland y la adición mineral, sin exceder dicho parámetro.

Para hacer este estudio se fabricó en el laboratorio un grupo de probetas de hormigón de $10 \times 10 \times 10 \text{ cm}$, y bloques huecos de hormigón con mezclas de similares características, básicamente con el objetivo de verificar que se garantizara la necesaria laborabilidad con los cambios producidos en las dosificaciones de las mezclas. Todos los elementos fueron curados sumergidos en agua por 28 días. Adicionalmente se replicó la mezcla, sustituyendo al aglomerante cal-puzolana por un *filler* calcáreo de similares propiedades granulométricas, en similares condiciones a las descritas en el párrafo anterior. Esta mezcla se hizo con el objetivo de comprobar el efecto aglomerante de la adición mineral en el hormigón. Se pudo lograr en todas las muestras una relación volumétrica agua / finos $< 125 \mu\text{m}$, que se mantuvo constante, en este caso de 0.87. Cada mezcla tiene, sin embargo, una relación agua / cemento Pórtland real diferente, que depende de la cantidad de adición mineral añadida.

La figura 3.9 muestra los resultados de los ensayos en el hormigón fabricado en el laboratorio, donde se observa que los mejores se obtienen para un 20% de sustitución en peso del cemento Pórtland, aunque con un 40% de sustitución la resistencia excede la de la serie de control. En estos valores de sustitución, la relación real agua/ cemento es ligeramente superior a la de la mezcla patrón, lo que entre otras cosas permite una mejor hidratación del cemento. Para sustituciones del 60% o más, la resistencia del hormigón cambia, lo cual puede ser explicado a través de la excesivamente alta relación agua/ cemento, que hace la matriz mucho más porosa. De haber utilizado superplastificantes, la relación efectiva agua/ cemento habría sido menor, y el porcentaje de sustitución de cemento Pórtland a lograr podría haber sido mayor.

Los resultados de los ensayos de resistencia a compresión en hormigones fabricados utilizando *filler* calcáreo, presentados en la figura 3.10, son muy interesantes. Las resistencias de las mezclas son, en todos los casos, menores que las de las mezclas fabricadas con aglomerante cal-puzolana. Con un 20% de sustitución, caen abruptamente incluso por debajo de la serie control, y a un 40% se produce un ligero aumento, que podría ser explicado por el efecto de aumento de compacidad que producen los finos añadidos. Las diferencias entre las series comparadas podrían producirse porque: a) En el *filler* inerte no tienen lugar reacciones químicas que aporten resistencia al hormigón, y b) Es conocido que la demanda de agua de los *filler* calcáreos es inferior a la de las puzolanas, lo que puede haber ayudado a aumentar el agua en exceso en la mezcla, que redundaría en la formación de discontinuidades en la matriz. (35, 55, 154)

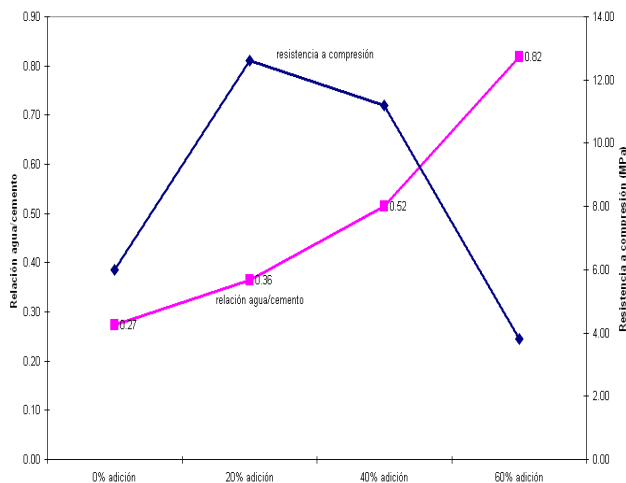


Figura 3.9: Resistencia a compresión de hormigones con diferentes porcentajes de aglomerante cal-puzolana

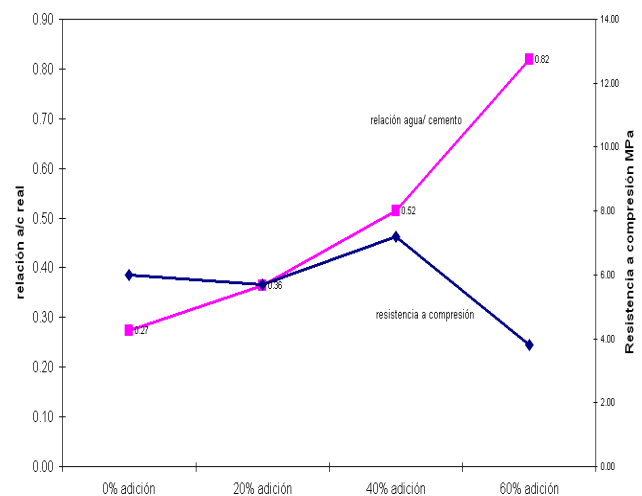


Figura 3.10: Resistencia a compresión de hormigones con diferentes porcentajes de *filler* calcáreo inerte

En general las mejoras de las propiedades mecánicas observadas pueden atribuirse a:

- Una mejora significativa de la compacidad de la matriz con la adición del nuevo material fino, a partir del relleno de los espacios vacíos existentes entre las partículas de cemento y los granos más finos del árido.
- Una mejor hidratación de los productos de reacción, principalmente por el aporte de la reacción puzolánica a la resistencia de la matriz. Este fenómeno se puede explicar a partir de las diferencias en la resistencia a compresión a 28 días entre las mezclas fabricadas en las que se empleó el aglomerante cal-puzolana como adición mineral, y en las que se utilizó un relleno calcáreo fino.

En conclusión, se ha podido demostrar que es posible sustituir en este tipo de hormigón hasta un 40% de cemento Pórtland por igual masa de aglomerante cal-puzolana, logrando mejores propiedades mecánicas del material resultante. Esto confirma la validez de la estrategia propuesta por el autor en este trabajo para disminuir el contenido de aglomerantes de clinker de cemento Pórtland en hormigones sin afectar sus propiedades mecánicas.

3.2.2 Estudio de la durabilidad

En esta parte se presenta un estudio realizado para comprobar la durabilidad de las mezclas de hormigón diseñadas en el epígrafe 3.2.1 para su utilización en la elaboración de bloques huecos, donde la proporción óptima de sustitución había sido el 40% de la masa de cemento Pórtland a utilizar. En este estudio se verificó el efecto sobre la durabilidad del hormigón de la acción de agentes físicos, en específico, violentos cambios de temperatura, el ataque de sustancias ácidas, en particular la lluvia ácida, y el ataque de sulfatos. Los estudios se llevaron a cabo en especímenes fabricados en el laboratorio especialmente para estas pruebas.

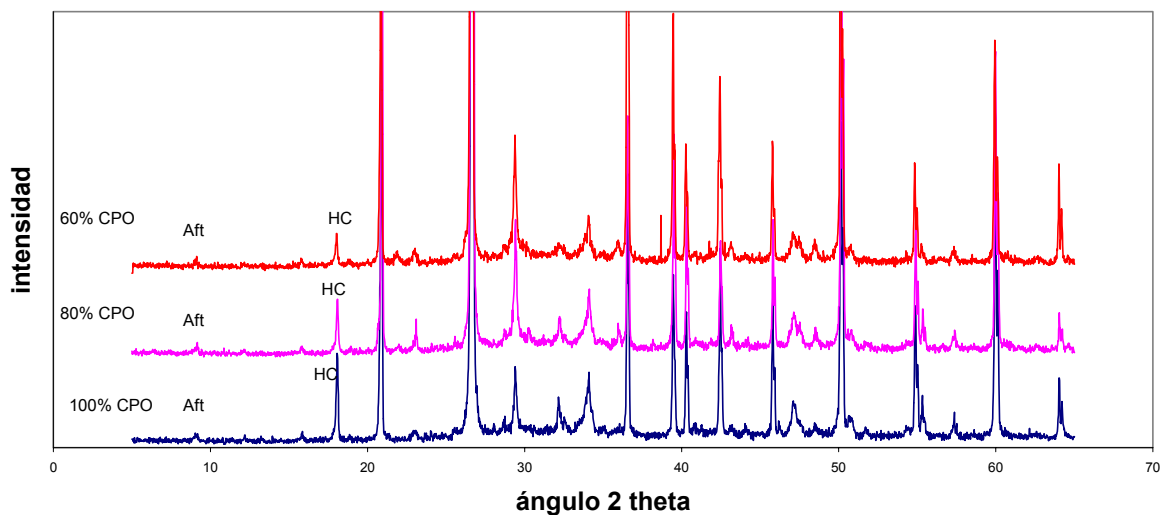


Figura 3.17: Diagrama de difracción de rayos X de pastas sometidas a la acción de sustancias agresivas

El ataque físico se simuló mediante ciclos de humedecido-secado realizado sobre bloques reales de hormigón fabricados en planta. En cada ciclo, los bloques ensayados estuvieron aproximadamente 20 min sumergidos en agua, y después fueron guardados en una estufa a 105° C. La experiencia se extendió a 8 ciclos, de forma interrumpida. Al final de cada ciclo se realizó una medición del peso y las dimensiones de cada espécimen estudiado. La masa fue medida en estado húmedo y seco respectivamente.

Para la evaluación del efecto del ataque químico, en específico el ataque de sulfatos y de ácidos, se preparó un grupo de pequeños prismas de 10 x 10 x 100 mm. El primer grupo de prismas fue colocado en una solución de Na_2SO_4 saturada ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ al 10%, con pH =7) para simular el ataque de sulfato que se describe en la norma ASTM C 1012 – 95A. Un segundo grupo de prismas fue colocado en una solución de H_2SO_4 (H_2SO_4 disuelto a razón de 10 -2 moles /L (0.01 mol / l), con pH=4 y 0.1%), que simula la acción de la lluvia ácida (178). Un último grupo de prismas fue colocado como referencia en agua común. Los prismas permanecieron en agua por espacio de 120 días. Las dimensiones y masa de cada prisma

fueron medidas cuidadosamente antes y después de colocarlos en las respectivas soluciones. A los 20 días, los prismas fueron sometidos a ensayos de resistencia a flexión y adicionalmente a ensayos de porosimetría por intrusión de Mercurio, difracción de rayos X, y observación en el microscopio electrónico de rastreo, para poder caracterizar los cambios producidos en su composición mineralógica y en la estructura.

Las mayores pérdidas de masa seca medidas en las muestras sometidas a los ciclos de humedecido-secado, aproximadamente un 2%, ocurren en la serie control,. La más baja se detecta en los prismas fabricados con un 40% de adición. Las mayores pérdidas en masa saturada, de un 5%, se observaron en la serie control, y las menores en la de un 40% de adición.

Estos resultados muestran que, a partir del tercer ciclo, se incrementa la porosidad interna del material, probablemente debido al lavado de productos solubles a través del sistema de poros capilares, o a la destrucción parcial del sistema de poros capilares debido a los violentos cambios de temperatura. A medida que aumenta la sustitución de cemento Pórtland, disminuyen las pérdidas de masa en los prismas, probablemente debido a su mejor impermeabilidad causada por la ocurrencia de la reacción puzolánica. (102, 115)

Los prismas colocados en la solución saturada de ácido sulfúrico no mostraron pérdidas significativas de peso ni de volumen. A medida que aumenta el volumen de sustitución de cemento Pórtland, disminuyen las pérdidas de peso, y disminuyen los cambios de volumen de los prismas. En los ensayos a resistencia a flexión de los prismas no se evidencian diferencias significativas entre las pastas evaluadas, quizá debido a que la concentración del ácido fue muy baja y no logró debilitar la estructura de las pastas, aunque el valor de concentración utilizado semeja el de la lluvia ácida.

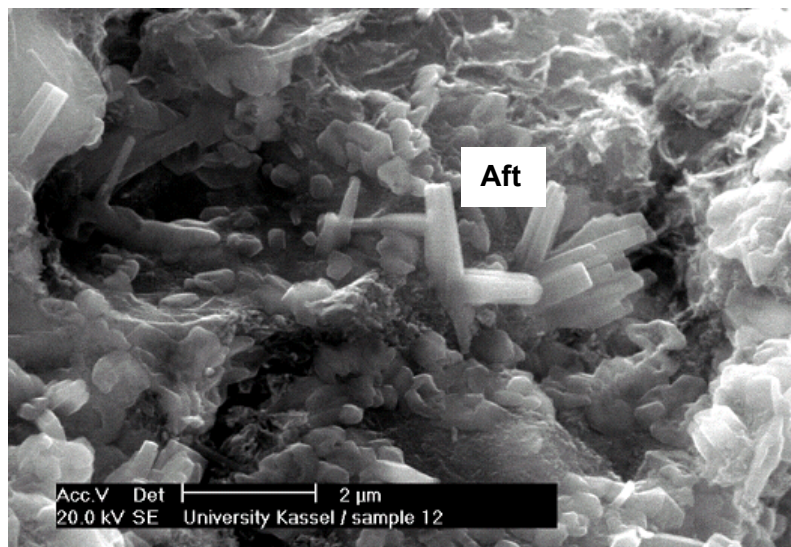


Figura 3.18: Foto de fases de etringita (Aft) en pastas sin adición atacadas por H_2SO_4

Los cambios en la estructura de las pastas ante el ataque ácido son aparentemente causados por la precipitación de productos expansivos, posiblemente etringita, como resultado de esta reacción. La presencia de etringita podría indicar que esta reacción se ha desdoblado en una reacción a sulfatos, donde a bajas concentraciones el producto principal es la etringita. Los diagramas de difracción de rayos X confirman la presencia de este producto, sobre todo en las pastas fabricadas con 100% de cemento Pórtland. A medida que aumenta el volumen de

sustitución, disminuye su presencia. La observación de las muestras en el MER, presentada en la figura 3.18, permitió visualizar la etringita solamente en las pastas fabricadas con 100% de cemento Pórtland.

A medida que aumenta el volumen de sustitución de cemento Pórtland, disminuye la cantidad de HC sin combinar en la pasta, o sea, las pastas con mayor volumen de adición se comportaron como menos susceptibles a ser atacadas por el ácido. Esto se comprueba también al evaluar los cambios en la porosidad total que ocurren en relación a la muestra patrón en agua, a todas luces producidos por la precipitación de etringita expansiva en el sistema capilar. En las pruebas PR3 y PR11, con 40% de adición, apenas son perceptibles los cambios en la porosidad total, mientras que en las muestra PR12 (100% CPO) se produce una reducción de la porosidad en relación a la muestra PR4, que puede ser atribuida a la precipitación de etringita en el sistema capilar.

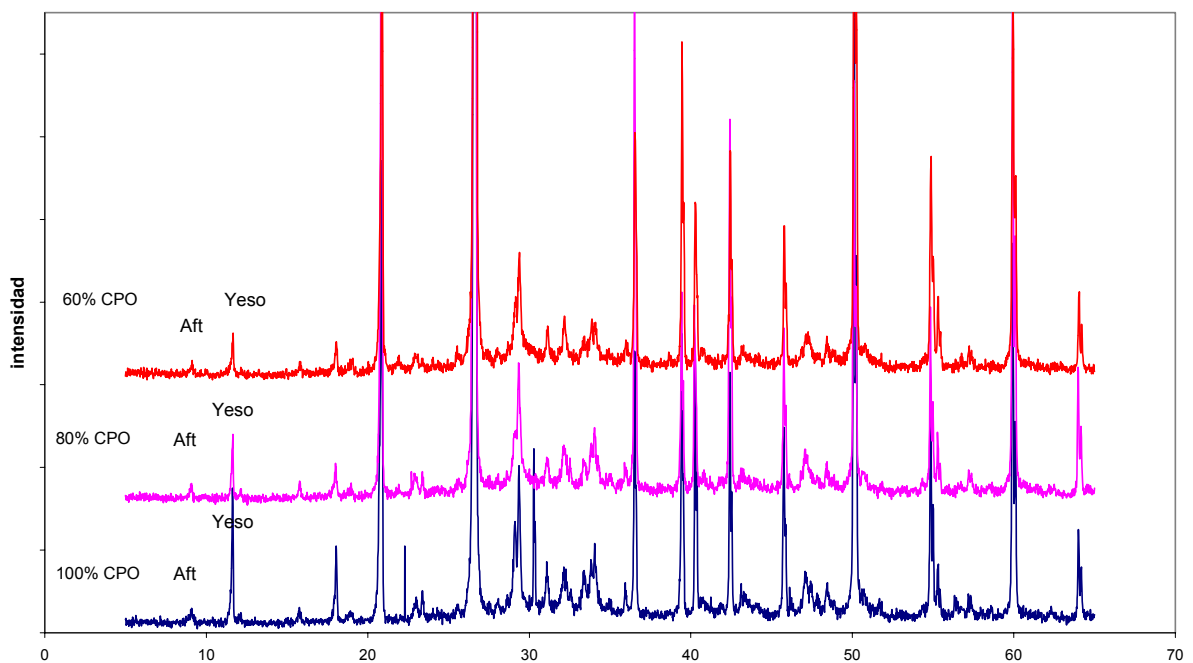


Figura 3.20: Diagrama de difracción de rayos X de pastas ante ataque de sulfatos

Los prismas colocados en una solución de sulfato de sodio apenas mostraron un incremento de volumen. La menor expansión se reporta en prismas con el mayor porcentaje de adición. No se visualizaron grietas ni delaminaciones, explicable porque la estructura de poros capilares fue capaz de acomodar los nuevos productos expansivos formados durante el ataque de sulfatos. Se notó un cambio del color de la superficie exterior en todos los prismas, probablemente debida a la precipitación de algunos productos de reacción.

La expansión puede ser atribuida a la presencia de yeso, como se muestra en los diagramas de difracción de rayos X en pastas, presentados en la figura 3.20, donde a medida que disminuye la presencia de cemento Pórtland, disminuye el pico de yeso, hasta hacerse casi imperceptible con un 40% de adición. Los grandes cristales de yeso son perfectamente visibles solamente en las pastas fabricadas con 100% CPO, presentados en la figura 3.21. La presencia de yeso es consistente con la teoría de que para una alta concentración de SO_4 el principal producto de reacción es el yeso. (12, 82)

El incremento de volumen y peso es siempre mayor en la serie control, fabricada con 100% CPO, lo que podría indicar que en esta se forma mucho más yeso que en las pastas donde se emplean adiciones. En el gráfico de porosimetría se observa que la disminución de la porosidad total en la muestra PR 16 (100% CPO), aparentemente producida por la precipitación de yeso, es mayor que en la muestra PR15 (40% adición), siempre en relación con la serie de referencia en agua. Aquí nuevamente se confirma que las pastas más resistentes al ataque de sulfato son las que tienen el mayor volumen de adición.

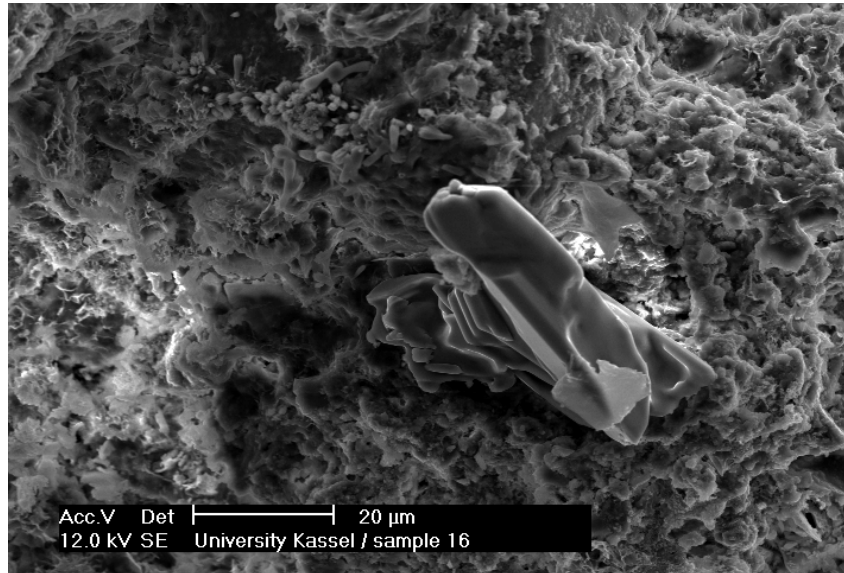


Figura 3.21: Cristales de yeso formados en pastas de CPO ante ataque de sulfatos

Los resultados presentados en este epígrafe demuestran que el empleo del aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa en el hormigón para bloques huecos, produce significativas mejoras en la resistencia de la matriz ante agresiones externas que afectan su durabilidad. Este resultado es consistente con la afirmación realizada por el autor, en el sentido de que la sustitución del cemento Pórtland por aglomerante cal-puzolana trae consigo una significativa mejora de la durabilidad del material.

Capítulo 4: Opciones prácticas para reducir el consumo de clinker de cemento Pórtland.

4.1. Tendencias actuales de la industria del cemento

Las condiciones de la industria del cemento se diferencian mucho entre países, regiones y, sobre todo, en dependencia del nivel de desarrollo de cada país. Es por esto necesario observar por separado las tendencias actuales de esta industria en el mundo desarrollado y en los países en vías de desarrollo.

A partir de principios de los años 1990, la industria del cemento sufrió fuertes críticas por su papel en la emisión incontrolada de CO₂ y otros gases contaminantes a la atmósfera. Esto, unido al encarecimiento de los combustibles, desató una carrera hacia el aumento de la eficiencia en la producción, buscando principalmente reducir el consumo de energía en el proceso, lo que de forma indirecta podría influir en la disminución de las emisiones. (76)

Las mejoras realizadas se han orientado principalmente al proceso tecnológico; así, por ejemplo, ya en casi todas las plantas existentes en Europa y en muchas de Norteamérica se ha producido el cambio del proceso húmedo al seco. El aumento de la eficiencia en el proceso ha llegado en los últimos años en la Europa desarrollada a un punto crítico, donde ya no es posible reducir sensiblemente el consumo energético solo a partir del aumento de la eficiencia. (76, 156) La amenaza del “impuesto de energía” y posteriores regulaciones de las emisiones de CO₂, obligan a la búsqueda de nuevas soluciones. La disminución del consumo energético y emisiones se ha concentrado entonces en el empleo de combustibles alternativos de bajo contenido de carbón, o que constituyan desechos, y en aumentar la producción de los llamados “cementos compuestos”, es decir, cementos del tipo II. (76, 156)

Es en especial interesante el desarrollo experimentado en los últimos años asociado a los cementos compuestos. Se observa una tendencia clara al incremento de las ventas del cemento CEM II, en los 10 últimos años en Europa, el que puede tener hasta un 25% de extensores de clinker. La reciente aparición de la nueva norma europea, DIN EN 197, ha abierto el camino para ampliar la participación de estos cementos en el mercado, y ya hay 27 marcas de este tipo de cemento que califican según esta norma. (76, 147, 156) La tendencia también ha sido el empleo de variados materiales como extensores del cemento, en especial los *fillers* inertes, como el carbonato de calcio, que son usados de forma individual o en “cóctel”, para poder alcanzar determinadas propiedades pedidas por los clientes; tal es el caso de los hormigones premezclados.

En los países no industrializados, la industria del cemento se encuentra en una etapa de desarrollo diferente. La producción está más o menos concentrada en varias regiones, principalmente en el continente asiático, con cerca del 60% del monto mundial y grandes productores como China y la India (116, 186). En Latinoamérica se concentra casi toda la producción en Brasil y México, y en el Medio Oriente y en el Este Europeo hay también algunos volúmenes de producción.

Las mejoras introducidas en los últimos años en la industria se dirigen principalmente al cierre de pequeñas instalaciones ineficientes, básicamente operadas con proceso húmedo o con hornos verticales, y la apertura de nuevas instalaciones dotadas de hornos rotatorios, que trabajan con el proceso seco, aunque aún en menor cuantía funcionan plantas con métodos anticuados, que contaminan mucho más. Existe en general en estos países un potencial para disminuir las emisiones en un 25-35%. (116)

Un caso especial, muy difundido en la India y China, son las llamadas “mini-plantas de cemento”, consideradas como instalaciones capaces de producir hasta 100 ton del material por día. Estas plantas operan generalmente con hornos verticales, que queman combustible sólido, aunque en la India se popularizan ya los hornos rotatorios con capacidad de hasta 100 ton diarias. Esta tecnología, además, ha ganado el mercado en China, donde funcionan ya más de 4,800 plantas, para producir, aproximadamente, el 75% de la producción nacional, lo que equivale al 28% de la producción mundial reportada (116, 132)

Aunque con el tiempo esta tecnología se ha desarrollado, quedan muchos aspectos en los que es aventajada por la tradicional de hornos rotatorios, principalmente el peligro del movimiento vertical de la carga y el de sobre-calentamiento. En contraste con la tecnología de quema en hornos rotatorios, donde la productividad óptima se logra para volúmenes superiores a 300 ton diarias, en estos hornos verticales se puede alcanzar una razonable economía de escala con producciones diarias muy por debajo de esta cifra. (129, 132)

4.1.3. Retos de la industria del cemento en los próximos años

El autor considera que la industria del cemento tendrá que enfrentar en los próximos años muchos retos para poder mantenerse. Entre ellos están:

1. Alza de los precios de los combustibles fósiles, en especial el petróleo. En los próximos años, los precios de estos productos, en especial el petróleo crudo y el carbón, deben aumentar de forma constante, y pueden reflejarse en sustanciales incrementos de los costos de producción del cemento.(186)
2. Reforzamiento de las regulaciones medio-ambientales para los grandes emisores de gases de efecto de invernadero. Las regulaciones e impuestos ambientales pueden llegar a ser tan fuertes que conduzcan al cierre de instalaciones, amén de los altos costos que implicarán las modificaciones al proceso para poder cumplir los requisitos establecidos.
3. Aparición de nuevos productos competitivos. El desarrollo de la industria química y de la ciencia de los materiales puede propiciar la presencia de nuevos materiales, más resistentes y duraderos que los fabricados con cemento, los que podrían representar una verdadera competencia en el mercado en los próximos años.

4.2. Una posible alternativa tecnológica

Es muy complicado evaluar alternativas para responder a estos retos en un sector tan complejo como lo es la producción de cemento. No obstante, los resultados prácticos del trabajo que se presenta permiten al autor intervenir en el tema y organizar algunas propuestas.

4.2.1. Clinker y cal como objeto de producción industrial a gran escala

Las mejoras tecnológicas introducidas en la industria del cemento permiten alcanzar hoy en día niveles de eficiencia energética nunca antes soñados. Los hornos donde se produce clinker funcionan a gran escala, con sistemas de dirección completamente automatizados, que permiten verificar continuamente una gran cantidad de parámetros en cada etapa del proceso y hacer las necesarias correcciones cuando hay problemas. Sería ingenuo pensar que la tendencia actual hacia la concentración de la producción pudiera invertirse hacia una descentralización. Es por esto que es necesario tener este factor en cuenta a la hora de proponer alternativas para enfrentar el futuro de la industria.

El clinker es el producto de mayor intensidad energética en la producción de cemento, y de hecho, es en su producción que se emplea más del 60% de la energía básica del proceso. En el estado en que sale, el producto no es reactivo, y para que lo sea debe molerse hasta la finura deseada, de conjunto con una pequeña fracción de yeso, en lo cual también se consume una considerable cantidad de energía. Para el transporte del clinker no molido no se exigen condiciones especiales pues, por ejemplo, el producto no se daña por la presencia de humedad. Es muy común la práctica de exportar clinker de un país a otro, (76, 156) lo que generalmente se realiza cuando, por determinadas razones, (costo de la energía, por ejemplo en un país) es más factible producir el clinker y exportarlo a otros países o regiones, en cuyas instalaciones de molienda sería triturado hasta polvo y envasado en sacos o en silos.

El autor considera que la industria del cemento podría cambiar su estrategia para poder adaptarse a las nuevas condiciones. Una variante interesante podría ser concentrar la producción de clinker en los lugares donde se puede lograr mayor eficiencia, es decir, con hornos más eficientes, con costo más bajo de la energía, etc. De esta forma se crearía una red de “fábricas de clinker” que producirían esta materia prima básica a bajo costo, con alta

eficiencia y bajos niveles de emisión. En estrecha relación con esta red, podría articularse otra de plantas que sólo realizarían la molienda del clínker, y el envasado del cemento para su comercialización. Ambas operaciones se realizarían entonces con la máxima eficiencia industrial, a mínimos costos y con la menor afectación posible al entorno.

Concentrar la producción de clínker en “centros de alta eficiencia” brinda a la industria del cemento las siguientes ventajas:

1. Aumento de la eficiencia y reducción de emisiones, sin necesidad de hacer grandes inversiones.
2. Flexibilidad para adaptarse a las variaciones del mercado, con la fabricación de cementos de propósito específico, fabricados con clínker de propiedades específicas.
3. Posibilidad de utilizar conceptos de economía de escala, en especial en la molienda y envasado del producto, lo que redundaría en rebajas de los costos de transporte para la distribución.
4. Mejor utilización de las capacidades instaladas.

Es posible pensar que parte del crecimiento de las capacidades de producción de cemento en países en vías de desarrollo se haga montando plantas de mediano tamaño, concebidas para moler y envasar cemento Pórtland para su comercialización local, lo que permitiría disminuir la inversión de capital, a la vez que reducir el tiempo en que la misma está inactiva. Estas plantas, denominadas por el autor como “líneas tecnológicas frías”, adquirirían externamente el clínker, ya sea producido en el país o importado. El mismo tendría que cumplir con ciertas regulaciones ecológicas de eficiencia para ser comercializado, lo que se reflejaría en su precio.

Además, la industria debe diversificar sus producciones para poder, de esta forma, enfrentar con flexibilidad estos retos. Podría pensarse, por ejemplo, en la reactivación de la producción de cal a gran escala, proyectada hacia la elaboración de “nuevos componentes del hormigón”, en este caso adiciones minerales de alta reactividad. Aquí podría procederse de forma parecida: la cal se produciría en instalaciones sofisticadas, con muy alta eficiencia energética y bajo nivel de emisiones. Esta sería posteriormente utilizada en la fabricación de la adición mineral, lo que se podría realizar en instalaciones de molienda de menor complejidad y costos de operación más bajos. El nuevo producto podría ser comercializado de la misma forma en que se hace hoy en día con el cemento, lo que aumentaría las ganancias de la industria, con un excelente perfil ecológico.

La vía de la utilización de cementos compuestos, o cementos tipo II, ha demostrado que no resuelve completamente el problema de disminuir las emisiones de CO₂ de la industria. Un análisis prospectivo apunta a que es posible que la solución esté en la dirección contraria, es decir, en la producción de un cemento de alta pureza (tipo CEM I), que se comercialice a precios super-valorizados, y que permita a los tecnólogos mayores posibilidades a la hora de diseñar una mezcla de hormigón con muy bajo consumo de aglomerante de clínker de cemento Pórtland. Esta podría ser una vía para poder aceptar los retos del mañana, sin incremento considerable de las emisiones de CO₂ y con los niveles de ventas requeridos a mediano y largo plazo

4.2.4. El caso Cuba

Cuba tiene condiciones económicas y tecnológicas que le permiten potencialmente aceptar los retos que enfrentará la industria del cemento en los próximos años. Para lograrlo, es necesario cambiar el actual paradigma en la producción y utilización del cemento en el país,

basado en lograr mejores calidades y propiedades del hormigón por la vía del incremento del consumo de cemento.

La red de grandes fábricas de producción de cemento, geográficamente bien distribuida, y la disponibilidad de combustible (crudo) nacional a bajo costo, crean una excelente oportunidad para producir clínker de alta calidad a costos reducidos. Adicionalmente, podría renovarse la red de plantas productoras de cal, con extensión nacional, creada hace unos 25 años para abastecer la industria azucarera, y que hoy tiene un alto grado de deterioro por deficiente mantenimiento constructivo. La industria de las adiciones podría tomar fuerza, por ejemplo, estimulando la producción industrial de aglomerante cal puzolana en la fábrica de cemento puzolánico de Palmarito en el oriente del país, montada a principios de la década de 1990 con la tecnología disponible en aquel momento. Esta instalación dispone de capacidad para moler hasta polvo y envasar una producción diaria de 50 ton de aglomerante cal-puzolana con alta calidad, lo que permite incluso considerarlo como un posible producto de exportación.

La industria azucarera tiene también la oportunidad de utilizar, de forma productiva, un desecho que hoy tiene un bajo nivel de utilización: la paja de caña, separada en los centros de acopio, que funcionan en coordinación con los centrales azucareros. Podría pensarse en la producción industrial de combustible alternativo, al estilo del bloque sólido combustible descrito en este trabajo, con la idea de dar una posterior utilización a las cenizas del proceso, por ejemplo en la producción local de aglomerante puzolánico. Ello incluso solucionaría uno de los problemas que limitan la utilización eficiente de la paja como combustible industrial, que es su baja densidad, a la vez que facilitaría su almacenaje por tiempo indefinido en forma de bloque sólido combustible. La fabricación de estos bloques podría constituir una fuente de trabajo adicional, tanto en período inactivo como en la propia zafra, a la vez que ampliar el tiempo efectivo de generación de energía eléctrica en la fábrica., como un elemento importante en la diversificación de la industria azucarera.

4.3. Estudio de caso: Tecnología apropiada para la producción del aglomerante cal-puzolana “CP-40”

Los conceptos enunciados anteriormente en este capítulo fueron puestos en práctica por un equipo de trabajo dirigido por el autor, que se dedicó al desarrollo de una tecnología para la producción del aglomerante cal-puzolana a pequeña escala, de forma descentralizada, como una alternativa para la sustitución de cemento Pórtland en la producción de bloques huecos de hormigón. El trabajo de gestión tecnológica que desembocó en lo que se dio en llamar la tecnología para la producción del cemento CP-40 (Iniciales de Cal y Puzolana, y 40 por la resistencia que se le exige a los 28 días -40 kg/ cm^2 -) se concibió sobre los principios de la tecnología apropiada, es decir, organizar una producción a pequeña escala, con uso intensivo de fuerza de trabajo y equipamiento sencillo, para satisfacer las demandas de un mercado local.

4.3.1. Desarrollo de la tecnología de producción del CP-40.

El desarrollo de la tecnología para la producción del aglomerante cal-puzolana se realizó sobre la marcha. Cada nuevo avance en la teoría incluyó la construcción y puesta a punto de unidades piloto, donde fueron probadas y evaluadas las innovaciones. De esta forma, a partir de un comienzo en 1990, se fue avanzando en varios frentes, entre ellos la producción de la maquinaria adecuada, la profundización en la evaluación del producto, el desarrollo de un sistema de control de calidad, su uso en aplicaciones, y otros.

De forma general, el trabajo fue realizado en cuatro grandes etapas:

- I Etapa: Empirismo (1990-1992). En esta etapa sólo había informaciones y datos obtenidos de la literatura, que describían experiencias internacionales en el tema. Se trabajó fundamentalmente con el Ministerio de las Fuerzas Armadas Revolucionarias (MINFAR), en específico con las Empresas Constructoras Militares. El trabajo en sus inicios, se orientó al empleo de las cenizas de cascarilla de arroz como extensor del cemento Pórtland, que en aquellos momentos se entregaba de forma restringida a estas empresas. Esto posteriormente derivó en otras aplicaciones, muy lejanas de los objetivos inicialmente planificados, pero aún así dejó importantes resultados.
- II Etapa: Desarrollo tecnológico y científico (1992-1996). Fue la etapa más importante del trabajo. En esta se decidió trabajar con los residuos de la Industria Azucarera. Se comenzaron investigaciones serias sobre las puzolanas, con una fuerte base experimental. Se inició el trabajo de desarrollo de la maquinaria adecuada a las necesidades de la producción, y se experimentó en su producción. Fue en esta época que surgió el primer diseño de incinerador. Se logró evaluar materiales de varias regiones, y comenzar a establecer regularidades en su comportamiento. Se pudo desarrollar una versión rudimentaria del sistema de aseguramiento de la calidad, que fue evaluado en talleres (190), y se pusieron en operación más de 150 talleres en todo el país, para una producción total que excedió las 10,000 toneladas.(tienes que decir en qué tiempo)
- III Etapa: Internacionalización (1995-1998). Se terminó la construcción y evaluación del incinerador de biomasa. Se montó el primer “Taller Modelo”, en la base de “San Lorenzo”, provincia de Villa Clara, Cuba, en 1996, con todas las producciones y condiciones óptimas de operación. Se logró dar un salto cualitativo en la parte científica, con una beca otorgada por la DAAD al autor, que le permitió realizar en la *Universitaet Kassel* estudios profundos de la reacción de hidratación del aglomerante. Comienza la comercialización internacional de la tecnología, con exportaciones de maquinaria y asesoría a países como República Dominicana, Colombia y Nicaragua. Comienza el primer trabajo conjunto con el Ministerio de la Construcción, para permitir introducir de forma generalizada este tipo de eco-tecnología en las empresas constructoras de viviendas del país. La producción de maquinaria se perfecciona y diversifica. Las nuevas relaciones comerciales con la Empresa Mecánica “Fabric Aguilar Noriega” implican contratos de producciones anuales de producción de maquinaria.
- IV Etapa: Aplicaciones (1998-2003): la aplicación del CP-40 en la producción de hormigón para la fabricación de bloques huecos. Amplio estudio de las propiedades mecánicas y durabilidad de bloques fabricados con varios porcentajes de CP-40. De forma paralela a las investigaciones científicas, fue creciendo el numero de talleres que utilizaban la tecnología para producir bloques, en Cuba y en el extranjero. En esta etapa se imprime el Manual de la Calidad del CP-40, que provee al productor de todas las herramientas necesarias para hacer una excelente producción del aglomerante. También se desarrolla la investigación completa para la producción del bloque sólido combustible, en busca de una puzolana aun más reactiva. La tecnología entra en una fase de madurez. La producción de CP-40 logra consolidarse en los talleres de Villa Clara a finales del 2001; ya en el 2000 los primeros talleres de CP-40 en Nicaragua entran en fase comercial, compitiendo en el mercado. La tecnología salta a Ecuador y Guatemala, donde encuentra excelentes puzolanas. A finales del 2002 el primer taller de CP-40 en África es inaugurado en Abuja, Nigeria.

4.3.2. El proceso de fabricación del aglomerante cal-puzolana

La concepción de una planta típica de producción de CP-40 se basa fundamentalmente en la experiencia internacional estudiada, donde la práctica ha demostrado que las plantas con

parámetros de explotación más eficientes son aquellas cuya producción está entre 0.5 y 3 toneladas diarias, llegando excepcionalmente a 5 toneladas por día (34, 80, 89, 121, 146). Estas plantas se ubican cercanas a la fuente de puzolana, por ejemplo, un central azucarero.

La organización de la producción tiene 3 puntos fundamentales:

1. Recepción y almacenamiento de la materia prima. Hay dos materias primas fundamentales: la puzolana y la cal.
2. Dosificación, mezclado, y molienda de los materiales: Esta es la etapa más importante en el proceso de producción del cemento, y de su correcta realización depende en gran medida el éxito en la fabricación de este producto. Los ingredientes se mezclan totalmente en la cámara de molienda, donde son procesados hasta la finura deseada. Finalmente, el producto alcanza una finura que debe de ser similar o superior a la del cemento Pórtland (250-400 m²/kg o un retenido de 10% máximo en el tamiz No. 200 ASTM)
3. Almacenamiento y distribución del producto terminado. El aglomerante producido debe almacenarse en un lugar seco, preferentemente cerrado y con alguna protección contra la humedad.

4.3.3. Aseguramiento de la calidad de la producción de aglomerante cal-puzolana

Como parte de este trabajo se ha preparado un conjunto de directivas técnicas que permiten a la entidad introductora implementar un sistema de aseguramiento de la calidad, que de forma descentralizada ayude a mantener los mínimos niveles requeridos en la producción local. El sistema trabaja fundamentalmente a dos escalas: a) Ensayos de laboratorio, que se realizan de forma ocasional, cuando se detectan por parte del productor algunos problemas en la producción y b) Ensayos de campo, que son realizados frecuentemente por el productor de forma directa, con métodos simples, que permiten detectar la ocurrencia de problemas en la calidad del producto, aunque muchas veces no llegan a descifrar la causa del problema.

Los principales ensayos de laboratorio que deben realizarse son:

- Resistencia Mecánica
- Tiempo de fraguado
- Finura de molido

Las pruebas de laboratorio garantizan un nivel de certeza sobre la calidad del producto fabricado, pero la viabilidad de su aplicación es poca, en especial en proyectos pequeños, debido fundamentalmente al alto costo de su ejecución. En estas condiciones es necesario realizar un número de pruebas de campo, que permitan asegurar de forma primaria la calidad del producto. Estos ensayos pueden ser realizados por el productor en las condiciones rústicas del taller de producción. Deben ser hechos con regular frecuencia, y sus resultados deben ser conservados como referencia para nuevos estudios. Luego de un largo y complejo proceso de extrapolación de los resultados de los ensayos de laboratorio a ensayos de campo más sencillos, se proponen los siguientes:

- Finura de molido
- Hidraulicidad
- Consistencia
- Resistencia mecánica

Para facilitar más la tarea de divulgar este resultado, el autor coordinó la edición de un manual donde, de forma amena, se describen los ensayos a realizar. Este documento fue impreso en una tirada de 3000 ejemplares.

4.3.4. Viabilidad de la producción de aglomerante cal-puzolana

La inversión de una planta de cemento CP-40 depende de la fuente y el tipo de puzolana que empleará. La producción interna de puzolana puede representar una inversión del orden de los \$US 16,000, que se justifica por la adquisición de maquinaria (molino MB-600) y la creación de infraestructura. Estos datos son para una planta que opere con 1 molino, con producciones diarias cercanas a los 800 Kg. de material.

Los costos de la puzolana en general oscilan entre los \$US 10 y \$US 30 por tonelada. Cuando este excede los \$US 30/ton, los precios que se lograrán para el cemento CP-40 no serán competitivos. En todos los casos, los costos de producción del cemento CP-40 oscilan entre los \$US 40 y \$US 80 por tonelada, en dependencia fundamentalmente de los costos de la cal y la puzolana.

4.3.5. Ejemplos de diseminación de la tecnología de producción del aglomerante cal-puzolana

4.3.5.1. El caso Cuba. Estrategia para la innovación tecnológica

A partir del año 1993, la Dirección de Construcción y Montaje del Ministerio del Azúcar (MINAZ) solicitó la asesoría del CIDEM para montar un programa nacional de producción alternativa de materiales de construcción. Este trabajo se realizó por más de tres años, y brindó excelentes resultados, aunque tuvo algunos aspectos negativos. En cualquier caso, es imposible negar la trascendencia que tuvo el trabajo realizado por el MINAZ, y su importancia para el país en momentos en que la economía del mismo se hallaba en medio de una seria crisis. Los resultados positivos perduran, y sobre los errores hay que meditar, para evitar que se repitan en el futuro.

A partir de 1998, el equipo de investigación cambió de estrategia. En lugar de hacer alianzas con organismos nacionales, se procedió a trabajar con los talleres directamente, en conexión con las municipalidades, y con apoyo financiero internacional. Por esta vía han surgido varios talleres, que hoy día se mantienen funcionando en los municipios Sagua la Grande, Quemado de Guines, Camajuani, Santa Clara y Caibarién.

4.3.5.2. El caso red ECOsur. Estrategia de diseminación.

La Red Latinoamericana para el Hábitat Sostenible (ECOsur) identificó desde muy temprano al CP-40 como una tecnología con gran potencialidad para resolver la necesidad de disponer de materiales de construcción buenos y baratos en países en vías de desarrollo. Esta institución ha apoyado todos los programas desarrollados y ha contribuido al reconocimiento y diseminación internacional de la tecnología (123).

Su participación se ha definido claramente en dos etapas:

- Conocimiento de la tecnología y aprendizaje (1995-1999): luego de identificar el potencial de la tecnología, se decidió montar un primer taller modelo con maquinaria cubana en República Dominicana. Adicionalmente se construyó un incinerador para la quema de

cascarilla de arroz. En Noviembre de 1996, el autor impartió el primer seminario para productores de CP-40, donde se introdujeron los principales aspectos de la tecnología. En 1997 se montó el segundo taller de producción de CP-40 en Nicaragua, el que fue inaugurado con un curso de dos semanas impartido por el autor y otro colega cubano, y versó sobre los problemas técnicos y económicos de la tecnología. Puede considerarse que este fue su lanzamiento al mercado mundial. Una descripción más detallada de estas experiencias se presenta en el anexo 4.6.

- Lanzamiento de la tecnología en el mercado internacional (1998-2003): con el apoyo financiero internacional, pudo propiciarse el montaje de nuevos talleres en Nicaragua en 1999. El próximo paso fue Ecuador, año 2000, donde se montó un taller prototipo en Riobamba. En el 2001 se montaron dos talleres más en Guatemala, y se ampliaron los talleres en Nicaragua. A finales del 2002 se montó el primer taller de CP-40 en África, específicamente en Nigeria. El año 2003 comenzó con nuevos pedidos de talleres en diferentes zonas geográficas. Información detallada sobre los talleres en funcionamiento fuera de Cuba se presenta en el anexo 4.7.

4.3.6. Impactos globales del empleo de la tecnología.

El desarrollo de la tecnología para la producción del CP-40 ha tenido un alto impacto científico-técnico, económico, social y ecológico. Desde el punto de vista científico-técnico, se ha logrado implementar de forma práctica conceptos sobre la producción y utilización del aglomerante cal-puzolana en la producción de materiales, que sólo habían sido trabajados a escala de laboratorio. En específico, se logró demostrar que los desechos fibrosos de la industria azucarera (bagazo y paja de caña) representan una fuente de puzolanas de alta reactividad con mucho potencial, y que su utilización como adición mineral en hormigones permite realizar significativas reducciones del consumo de cemento Pórtland. Ello puede contribuir a alcanzar el nuevo paradigma propuesto para la industria del hormigón en los países cañeros, cuya industria azucarera se vería fuertemente beneficiada con la diversificación de su producción, a través de una mayor producción de energía eléctrica renovable, comercializable a precios mejores que la obtenida de fuentes no renovables y un subproducto de la combustión de sus residuos fibrosos de uso creciente en la industria de los materiales de construcción.

También se debe mencionar el voluminoso trabajo de ingeniería inversa realizado para desarrollar, producir y poner a punto la maquinaria adecuada para fabricar aglomerante cal puzolana a pequeña escala. La diseminación fue complementada con la preparación y divulgación del sistema para el aseguramiento de la calidad de la producción del CP-40 a pequeña escala, que permite niveles decorosos de calidad en pequeños talleres, con costos e instalaciones mínimas. Estos elementos han posibilitado el logro de una amplia diseminación de los resultados a escala nacional e internacional.

La tecnología también ha tenido un fuerte impacto económico: Los productores se han podido beneficiar con los ahorros de cemento, a la vez que se ha hecho posible una actividad constructiva de gran repercusión social. La producción y comercialización de maquinaria se hace hoy día de forma auto sostenible, y el país ingresa divisas con su comercialización. En general el impacto económico se puede analizar en tres dimensiones:

1. Ahorro de cemento en la producción de bloques huecos de hormigón: se estima que hasta el presente se han producido más de un millón de bloques huecos de hormigón en Cuba, y unos dos millones de bloques en el extranjero utilizando proporciones de CP-40 que oscilan entre un 30% y 40% del cemento Pórtland.

2. El Ministerio de Educación Superior ha comercializado a través de la firma MERCADU S.A. hasta el momento 24 molinos de bolas y 32 máquinas de bloques. Por concepto de ventas brutas esta entidad ha recibido ingresos cercanos a los \$US 200,000.
3. Por concepto de proyectos internacionales se ha podido captar hasta el presente más de \$US 250,000, dinero que ha sido empleado para apoyar los trabajos de investigación y diseminación de las tecnologías. Adicionalmente, el equipo de investigación se ha beneficiado con 5 becas de estancia corta en Europa, principalmente en Alemania y España. Sólo en estas investigaciones se han utilizado más de € 70,000.

Se debe además agregar que se ha logrado una transferencia de tecnología SUR-SUR. Es decir, esta tecnología se originó y desarrolló en un país en vías de desarrollo, y se ha transferido a países con condiciones semejantes. La maquinaria es producida en estos países, a costos más bajos que si se hiciera en el Primer Mundo, y la asesoría técnica es suministrada por especialistas locales.

El impacto ecológico de la tecnología está dado principalmente por la búsqueda de alternativas de empleo de los residuos de la industria azucarera, más la contribución a la reducción de las emisiones de CO₂ producto de la sustitución de cemento Pórtland en la producción de bloques.

Desde el punto de vista social, la nueva tecnología es una fuerte herramienta de creación de empleos locales, permite estimular las economías municipales con la diversificación de sus producciones y la creación de fuentes locales de riqueza no consideradas con anterioridad. Este trabajo es de especial interés para zonas rurales en desarrollo, donde se puede acoplar perfectamente con el desarrollo de programas agrícolas.

Debe finalmente decirse que este trabajo de innovación tecnológica se ha realizado como una investigación a ciclo completo, esto es, la investigación fundamental, la aplicada, el desarrollo tecnológico, y la comercialización del producto en forma de paquete tecnológico. Este proceso, descrito de forma gráfica en la figura 4.3 tuvo las siguientes características:

- La investigación fundamental fue realizada en universidades europeas, con financiamiento internacional. De esta forma, los investigadores cubanos pudieron acceder a información de primera mano y utilizar las técnicas experimentales más modernas disponibles.
- La investigación aplicada y el desarrollo tecnológico fueron realizados en Cuba, principalmente con fondos de instituciones cubanas como el Ministerio de la Construcción, y financiamiento internacional, lo que permitió el montaje de talleres pilotos “en el traspatio”, donde el desarrollo de la tecnología y su adaptación a los requisitos prácticos pudo ser observado de cerca por los investigadores.
- La producción de maquinaria fue realizada en Cuba, autofinanciada por las ventas de equipos y consultoría en el mercado nacional e internacional. De esta forma, se pudo ofrecer maquinaria de excelente calidad a precios competitivos.
- El vínculo con proyectos sociales a escala internacional, en especial con la red ECOsur, propició la comercialización limitada de la tecnología “en el patio del amigo”, lo que permitió adaptarla a las condiciones y exigencias internacionales. Estas acciones fueron básicamente financiadas por agencias internacionales de ayuda al desarrollo.
- Las tecnologías probadas entraron en el mercado internacional en esquemas competitivos, con la creación de bancos regionales y alianzas comerciales con socios internacionales.

Este complejo proceso de interacciones entre entidades de diverso tipo para el desarrollo e implementación de una nueva tecnología, se ha realizado de forma tal que todos los

participantes tienen algo que ganar, y el mecanismo garantiza una sostenibilidad financiera a largo plazo. Visto de esta forma puede considerarse como un buen ejemplo de cómo debe hacerse un trabajo de innovación tecnológica desde un país en vías de desarrollo (88).

Conclusiones Generales

1. La utilización del aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa es una alternativa viable para mejorar el perfil ecológico del hormigón, ya que por esta vía puede lograrse una drástica reducción del consumo de aglomerantes de clínker de cemento Pórtland. En el presente trabajo se han formulado y demostrado los principios y requerimientos básicos necesarios para utilizar este material en la fabricación de hormigón, mejorando las propiedades mecánicas y la durabilidad de este material.
2. La metodología desarrollada por el autor para la evaluación de la reactividad de las puzolanas ha demostrado ser consistente y efectiva en la evaluación de los tres tipos diferentes de puzolana estudiadas. Esta propuesta supera los problemas e imprecisiones de los métodos existentes para la evaluación de la reactividad de las puzolanas, y constituye un instrumento imprescindible para desarrollar alternativas de producción de hormigón con sustitución de volúmenes considerables de clínker de cemento Pórtland.
3. Los desechos de la industria azucarera cubana, en especial las cenizas de paja de caña, brindan una excelente oportunidad para producir una puzolana altamente reactiva, que cumple los requisitos para ser utilizada en la producción del aglomerante cal-puzolana. Ello podría contribuir a la diversificación de la industria azucarera, a través del incremento de las posibilidades de producción y comercialización de energía eléctrica de base renovable, a la vez que de una adición mineral activa capaz de sustituir el cemento Pórtland en proporciones considerables en la fabricación de hormigón, para uso local o comercializable nacional o internacionalmente.
4. La estrategia propuesta por el autor para el empleo de grandes volúmenes de aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa de alta finura para sustituir cemento Pórtland en la fabricación del hormigón, ha demostrado su efectividad en la mejora de las propiedades mecánicas y durabilidad de este, así como del perfil ecológico del material, al reducir drásticamente el contenido de clínker de cemento Pórtland. La misma fue aplicada con éxito en el diseño del hormigón para la fabricación de bloques huecos, donde fue posible sustituir hasta un 40% de cemento Pórtland en la mezcla por igual masa de aglomerante cal-puzolana, mejorando significativamente las propiedades mecánicas y la durabilidad, en comparación con el hormigón sin adiciones.
5. El bloque sólido combustible representa una atractiva alternativa de combustible ecológico, que puede sustituir a la leña en la quema de ladrillos y la producción de cal. Cuando la combustión se realiza alrededor de los 900° C, con un enfriamiento brusco, sus cenizas resultan ser una puzolana de muy alta reactividad, superior a las cenizas de desechos agrícolas. La tecnología del BSC abre perspectivas para la utilización económica de desechos agrícolas en la producción de esta puzolana, como adición mineral activa en la fabricación de hormigones, con el consiguiente ahorro de cemento, a la vez que para la producción de energía térmica que pudiera transformarse en energía eléctrica de base renovable, de gran demanda y posibilidades de desarrollo.
6. El desarrollo de la tecnología de producción del aglomerante CP-40 y su aplicación, en Cuba y otros países de América Latina y África, ha demostrado que es posible lograr en la práctica una significativa reducción en el consumo de aglomerante de clínker de cemento Pórtland en la producción de hormigón, utilizando aglomerante cal-puzolana, que en este caso particular es producido con tecnologías apropiadas. Esta experiencia se perfila como un ejemplo de innovación tecnológica en países en vías de desarrollo, que se ha generalizado en varias zonas de Cuba, y en varios países latinoamericanos y africanos.

7. Para mantener en 10 años los niveles globales actuales de emisiones de gases de efecto invernadero asociadas a la producción de cemento Pórtland, es preciso cambiar los paradigmas, no solo en la producción, sino también en el empleo de este material. Los nuevos paradigmas exigen, además de la producción con alta eficiencia de clinker y otros aglomerantes, como la cal y las adiciones minerales activas, un cambio en la organización actual de la industria en su conjunto, hacia esquemas productivos más flexibles y eficientes, que le permitan enfrentar los retos que el futuro plantea a la sostenibilidad de la producción de este material.

Recomendaciones

1. Ampliar el espectro de aplicaciones de hormigón producidas con la adición de grandes volúmenes de finos, en específico en hormigones de altas prestaciones, con la utilización de la metodología de corrección de dosificación desarrollada en este trabajo.
2. Continuar explorando las posibilidades de empleo de la cal y puzolana como adiciones minerales activas en hormigones, en específico con respecto a la durabilidad y los aspectos económicos.
3. Continuar el desarrollo del bloque sólido combustible, estudiando más profundamente sus propiedades como combustible, y la reactividad de sus cenizas. En particular se debe profundizar más en el análisis de la influencia del sistema de enfriamiento y la temperatura sobre la reactividad de la ceniza resultante, así como proyectarse en la problemática de su utilización industrial a gran escala.
4. Evaluar alternativas para el desarrollo prospectivo de la industria del cemento en las condiciones que se avizoran en el futuro mediano e inmediato, teniendo en cuenta las limitantes de la producción en lo relativo a materias primas, combustible, y sobre todo al impacto ambiental. Estas alternativas deben dirigirse no sólo a la actividad industrial, sino a todo el espectro de esferas desde las cuales pueden surgir soluciones al grave reto que enfrenta esta industria.

Literatura de referencia

1. Aitcin Pierre-Claude, “Cements of yesterday and today. Concrete of tomorrow”, Cement & Concrete Research Issue No. 9, Vol. 30, 2000, pp: 1349-1359
2. Aitcin Pierre-Claude, “Developments in the application of high performance concrete”, Construction and Building Materials No. 1, Vol. 9, 1995, pp: 13-17
3. Alcántara Ortega Elena, Cheeseman Chris, Knight Jonathan, Loizidou Maria. Properties of alkali-activated clinoptilolite. Cement & Concrete Research Vol. 30, pp 1641-1646, 2000. USA
4. Alonso Santiago, Palomo Angel, “Calorimetric study of alumin activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures”, Cement & Concrete Research Issue No. 2 Vol. 31, 2001 pp: 25-30
5. Arjunan P, Kumar A.: Rapid techniques for Determination of Free Lime and Free Magnesia in Cement Clinker and Portlandite in Hydrates, Cement and Concrete Research, Vol. 24, pp 343-352, 1994.
6. Barkakati P, Bordoloi D. and Borthakur P.: Paddy Husk as Raw Material and Fuel for Making Portland Cement, Cement and Concrete Research, Vol. 24, pp 613-620, 1994
7. Baronio Giulia et al “Study of the pozzolanicity of some bricks and clays”, Construction and Building Materials Vol. 11, Nr. 1, 1997, pp: 41-46
8. Basheer Lulu et al, “Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review”, Construction and Building Materials No. 2-3, Vol. 15, 2001, pp: 93-103

9. Bentz D.P, et al, “Effect of cement particle size distribution on performance properties of Portland-cement-based materials”, Cement & Concrete Research Issue No. 10, Vol. 29, 1999 pp: 1663-1673
10. Bentz, D.P, Stutzman P.E.: EVolution of Porosity and Calcium Hydroxide in Laboratory Concretes Containing Silica Fume, Cement and Concrete Research, Vol. 24, pp 1044-1050, 1994.
11. Beshr H, Almusallam A.A, Maslehuddin M. Effect of coarse aggregate quality on the mechanical properties of high strength concrete. Construction and Building Materials Vol. 17 (2003), pp 97-103
12. Bing Tian et al, “Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion?”, Cement & Concrete Research Issue Vol. 30, 2000 pp: 117-123
13. Boateng A.A, Skeete D.A.: Incineration of Rice Hull for Use as Cementitious Material. The Guyana Experience, Cement and Concrete Research, Vol. 20, pp 795-802, 1990.
14. Bornemann R, Fehling E. Ultrahochfester Beton – Entwicklung und Verhalten. Leipziger Massivbau - Seminar, Band 10. Titel der Veranstaltung: Hybrides Bauen mit Hochleistungswerkstoffen - Höhere Effizienz durch geschicktes Zusammenfügen. v Leipzig 2000, pp. 1 – 15
15. Bornemann R, Schmidt M. Moderne Betone und ihre Anwendung nach EN 206-1/DIN 1045-2. Kasseler Seminar: Einführung in die neue DIN 1045-1 und 2. Kassel 2001, pp. 187 – 200
16. Bornemann R, Schmidt M, Fehling E, Middendorf B. Ultra-Hochleistungsbeton UHPC. Publicación especial de BETON UND STAHLBAU 96, H.7, pp. 458-467. Berlin 2001
17. Bornemann, R. The role of powders in concrete. 6th international Symposium on utilization of high strength / high performance concrete. Leipzig 2002.
18. Bouzoubaa N et al, “Laboratory-produced high-Volume fly ash blended cements: physical properties and compressive strength of mortars”, Cement & Concrete Research Issue No. 11, Vol. 28, 1998 pp: 1555-1569
19. Bouzoubaa N. et al, “Laboratory-produced high-Volume fly ash blended cements. Compressive strength and resistance to the chloride-ion penetration of concrete”, Cement & Concrete Research Issue No. 7, Vol. 30, 2000 pp: 1037-1046
20. Bouzoubaa N. et al, “Mechanical properties and durability of concrete made with high-Volume fly ash and blended cement using coarse fly ash”, Cement & Concrete Research Issue No. 10, Vol. 31, 2001 pp: 1393-1402
21. Brameshuber W, Uebachs S, Einfluß der Temperatur und des Fließmittels auf die rheologischen Eigenschaften und Modelle von Selbstverdichtendem Mörtel und Beton. Proceedings de la 15 Conferencia “IBAUSIL”. Weimar, 24-27 septiembre 2003, pp.2-0145-0154
22. Buil M, Delage P. Some further evidence of a specific effect of silica fume on the pore structure of Portland cement mortars. Cement & Concrete Research Vol. 17, pp 65-69, 1987. USA
23. Caijun S, Day R.L.: Acceleration of the Strength Gain of Lime Pozzolana Cements by Thermal Activation, Cement and Concrete Research, Vol. 23, pp 824-832, 1993.
24. Caijun Shi and Robert L. Day: Acceleration of the Reactivity of Fly Ash by Chemical Activation. Cement & Concrete Research Vol. 25 No. 1 pp 15-21, 1995 A16-98
25. Caijun Shi and Robert L. Day: Chemical Activation of Blended Cements Made with Lime and Natural Pozzolans. Cement and Concrete Research, Vol. 23, pp 1389-1396, 1993.
26. Caijun Shi, “Early microstructure development of activated lime-fly ash pastes”, Cement & Concrete Research Issue No. 9, Vol. 26, 1996 pp: 1351-1359
27. Caijun Shi, Robert Day, “Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators. Part 1: Reaction kinetics”, Cement & Concrete Research Issue No. 1, Vol. 30, 2000, pp: 51-58

28. Caijun Shi, Robert Day, “Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators. Part II. Reaction products and mechanisms”, Cement & Concrete Research Issue No. 4, Vol. 30, 2000, pp: 607-613
29. Caijun Shi, Robert L. Day, “Comparison of different methods for enhancing the reactivity of pozzonlans”, Cement & Concrete Research Issue No. 5, Vol. 31, 2001, pp: 813-818
30. Callebaut K, et al, “Nineteenth Century restoration mortars in the Saint Michelle Church (Leuven, Belgium). Natural hydraulic lime or cement?, Cement & Concrete Research Issue No. 3 Vol. 31, 2001 pp: 397-403
31. Chan W.W.J, et al, “Durability of concrete with high cement replacement”, Cement & Concrete Research Issue No. 6, Vol. 30, 2000 pp: 865-879
32. Chao-Lung Hwang and Der-Hslen Shen: The Effect of Blast Furnace Slag and Fly Ash on the Hydration of Portland Cement, Cement and Concrete Research, Vol. 21, pp 410-425, 1991.
33. Chaterjee A.K, “Future technological options. Part II”, Cement & Concrete Research Issue No. 8, Vol. 26, 1996 pp: 1227-1237
34. Chopra S.K.: Utilization of RHA For the Production of Cement and Cement-Like Binders. Proceeding of the Joint Work Shop organised by UNIDO in Pakistan, 22-26 January 1979.
35. Cisse I.K, M. Laquerbe. Mechanical characterization of filler sandcretes with rice husk ash additions. Cement & Concrete Research Vol. 30, pp 13-18, 2000. USA
36. Cohen M.D, Goldman A, Wai-Fah Chen: The Role of Silica Fume in Mortar: Transition Zone Versus Bulk Paste Modification, Cement and Concrete Research, Vol. 24, pp 95-98, 1994.
37. Collepardi M. A very close precursor of self-compacting concrete (SCC). Publicado en la Internet en el sitio de ENCO Engineering Concrete. Italia. 2003.
38. Cook A.R. et al, “Mercury porosimetry of hardened cement pastes”, Cement & Concrete Research Issue No. 6, Vol. 29, 1999 pp: 933-943
39. David Moore, P.E, 1995. The Pantheon. Publicado en la Internet en <http://www.romanconcrete.com/>. 1999
40. Day Robert L. Pozzolans for use in low cost housing: state of the art report. Department of Civil Engineering. Universidad de Calgary. Investigación reportada No. CE92-1. Enero 1992
41. de la Cueva Toraya, Juan. La Industria Cubana de Materiales de Construcción. Ministerio de la Industria de Materiales de la Construcción. La Habana. 1993
42. de las Cuevas Toraya Juan, Salom Compañy José, The cement industry of the Antilles. Cement International, Vol. 1 No. 5, 2003.
43. Demetrio Gaspar Tebar, Aditivos para Hormigones, morteros y pastas: Estado actual de la problemática en España. Revista Cemento y Hormigón. No. 640 pp. 237-278. Marzo 1987.
44. Diamond S, “Aspects of concrete porosity revisited”, Cement & Concrete Research Issue No. 8, Vol. 29, 1999, pp: 1181-1188
45. Dongxu Li et al, “The influence of alkalinity on activation and microstructure of fly ash”, Cement & Concrete Research Issue No. 6, Vol. 30, 2000 pp: 881-886
46. El-Didamony H. Et al, “Physicochemical characteristics of fired-clay-limestone mixes”, Cement & Concrete Research Issue No. 1, Vol. 30, 2000 pp: 7-11 B17 pp: 1037-1031
47. Erdogdu K, “Effect of fly ash particle size on strength of Portland cement fly ash mortars”, Cement & Concrete Research Issue No. 9, Vol. 28, 1998 pp: 1109-1117
48. Fraay A.L.A, Bijen J.M, de Haan Y.M.: The Reaction of Fly Ash in Concrete. A Critical Evaluation, Cement and Concrete Research, Vol. 19, pp 235-246, 1989
49. Frédéric Davidovits, Joseph Davidovits, Up to 80% reduction of CO₂ Greenhouse Gas emission during cement manufacture. Publicado en la World Wide Web.

50. Frias Moises et al, “Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin cement pastes”, Cement & Concrete Research Issue No. 4, Vol. 30, 2000 pp: 561-569
51. Gebler S. Y Klieger, P. „Effect of fly ash on the air-void stability of concrete“ Proceedings First International Conference on the use of fly ash, silica fume, slag and other mineral by-products in concrete, Montebello, Canada, Julio 31-agosto 5, 1983.
52. Groves G.W, and Richardson I.G.: Microcrystalline Calcium Hydroxide in Pozzolanic Cement Pastes, Cement and Concrete Research, Vol. 24, pp 1191-1196, 1994.
53. Guerrero A et al, “Mechanical properties, pore size distribution, and pore solution of fly ash-belite cement mortars”, Cement & Concrete Research Issue No. 11, Vol. 29, 1999 pp: 1753-1758
54. Hasan Biricik et al, “Study of pozzolanic properties of wheat straw ash”, Cement & Concrete Research Issue No. 5, Vol. 29, 1999 pp: 637-643
55. Heikal M. et al, “Limestone filled pozzolanic cement“, Cement & Concrete Research Issue No. 11, Vol. 30, 2000 pp: 1827-1834
56. Hendriks C.A, et al: Emission reduction of greenhouse gases from the cement industry. Fourth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Interlaken, August 30-September 2, 1998.
57. Hill Neville: Energy and Cementitious Materials: A Burning Problem?, BASIN NEWS U.K. July 1993.
58. Hime G. William, “Sulfate attack, or is it?”, Cement & Concrete Research Issue No. 5, Vol. 29, 1999 pp: 789-791
59. Irassar F, Batic O. Effect of low calcium fly ash on sulfate resistance of OPC cement. Cement & Concrete Research Vol. 19, pp 194-202, 1989. USA
60. Iyer R.S.et al, “Specific surface of fly ashes”, Cement & Concrete Research Issue No. 7, Vol. 25, 1995 pp: 1403-1405
61. Jamal Shannag M, “Properties of pastes, mortars and concrete containing natural pozzolana”, Cement & Concrete Research Issue No. 3, Vol. 25, 1995 pp: 647-657
62. Jambor J.: Pore Structure and Strength Development in Cement Composites. Cement and Concrete Research, Vol. 20, pp 984-9540, 1990
63. James J, Subba Rao M.: Reaction Product of Lime and Silica from the Rice Husk Ash, Cement and Concrete Research, Vol. 16, pp 67-73, 1986.
64. James J, Subba Rao M.: Reactivity of rice Husk Ash, Cement and Concrete Research, Vol. 16, pp 296-302, 1986.
65. James Mc Lean, Trends in coal combustion products. Utilization in North America. APEC Conference, Kuala Lumpur, Marzo 5, 2002
66. Jauberthie J. et al, “Origin of the pozzolanic effect of rice husks”, Construction and Building Materials No. 8, Vol. 13, 2000, pp: 419-423
67. Kazuyuki Torii, Mitsunori Kawamura. Effects of fly ash and silica fume on the resistance of mortar to sulfuric acid and sulfuric attack. Cement & Concrete Research Vol. 24, No. 2, pp 361-370, 1994. USA
68. Khangaonkar P.R, Azmi Rahmat : Kinetic Study of the Hydrothermal reaction Between Lime and Rice Husk Ash-Silica, Cement and Concrete Research, Vol. 22, pp 577-588, 1992.
69. Koch A, Steinegger H, „Ein Schnellprüfverfahren für Zemente auf ihr Verhalten bei Sulfatangriff“, ZEMENT-KALK-GIPS Nr. 7/1960
70. Kuennen Tom. What is “high performance concrete”? . Publicado por The Expressways Publishing Project en la Internet en <http://www.ota.fhwa.dot.gov/>. 2003
71. Lagerblad, B, Vogt C, Moosberg-Bustnes H, Fine ground quartz as cement replacement and pozzolana. Proceedings de la 15 Conferencia “IBAUSIL”. Weimar, 24-27 septiembre 2003, pp.1-0543-0551
72. Lam L. et al, “Degree of hydration and gel/space ratio of high Volume fly ash/cement systems”, Cement & Concrete Research Issue No. 5, Vol. 30, 2000 pp: 747-756

73. Larbi J.A, Fraay, and Bijen M.J.M.: The Chemistry of the Pore Fluid of Silica Fume-Blended Cement Systems, Cement and Concrete Research, Vol. 20, pp 506-516, 1990
74. Liang L.H, Malhotra V.M, „Reduction in water demand of non-air-entrained concrete incorporating large Volumes of fly ash”, Cement & Concrete Research Issue No. 11, Vol. 30, 2000 pp: 1785-1789
75. Linhua Jiang, Yugang Guan. Pore structure and its effect on strength of high-Volume fly ash paste. Cement & Concrete Research Vol. 29, pp 951-955, 1999. USA C57
76. Ludwig, M. Influence of process technology on the manufacture of market-oriented cements. Revista Cement International, No. 3. 2003, pp 77-85
77. Luis Malleza Piñeiro, Francisco Milian Arocha, Eliminación de aceites lubricantes de desecho por el método de incineración en plantas de cemento. Ponencia al XIV Forum Nacional de Ciencia y Técnica. La Habana. 2001.
78. Luxan M.P, Madruga F, Saavedra J.: Rapid Evaluation of Pozzolanic Activity of Natural Products by Conductivity Measurement. Cement and Concrete Research, Vol. 19, pp 63-68, 1989.
79. Luxan M.P, Sanchez de Rojas M.I. and Frías M.: Investigation of the Fly Ash-Calcium Hydroxide Reactions, Cement and Concrete Research, Vol. 19, pp 69-80, 1989.
80. Malhotra S.K.: Cementitious Binders from Agro-Industrial By-Products. BASIN NEWS (Publication of the Network BASIN). U.K. 1993.
81. Malhotra V.M, Mehta P.K. Pozzolanic and cementitious materials. Publicado por Gordon and Breach. Inglaterra. 1996
82. Manu Santhanam, “Sulfate attack Research-whither now?, Cement & Concrete Research Issue No. 6, Vol. 31, 2001 pp: 845-851
83. Marchand J. et al, “The microstructure of dry concrete products”, Cement & Concrete Research Issue No. 3, Vol. 26, 1996, pp: 427-438
84. Marsh B.K, Day R.L, Bonner D.G. Pore structure characteristics affecting the permeability of cement paste containing fly ash. Cement & Concrete Research Vol. 15, pp 1027-1038, 1985. USA
85. Martirena F. et al, “use of wastes of the sugar industry in lime-pozzolana binder. A study of the reaction”, Cement & Concrete Research Issue No. 11, Vol. 28, 1998 pp: 1525-1536
86. Martirena J, Betancourt S.: Notes for a Book on Technology for the Manufacture of Lime Pozzolana Binders.
87. Martirena J.F. Housing renovation as part of a post hurricane response program. Revista Development Alternatives No. 5 Vol. 11, India, Mayo 2001.
88. Martirena J.F. Networking has proved successful. GATE Journal, Vol. 18, No. 4, 2000. Alemania.
89. Martirena J.F.: The Development of Pozzolanic Cement in Cuba, Journal of Appropriate Technology, Vol. 21, No. 2, September 1994, Intermediate Technology Publications, U.K.
90. Martirena, J.F. Biomass for the manufacture of building materials. The efficiency at small scale of production. Revista BASIN NEWS, No. 18, Noviembre 1999.
91. Martirena J, Martínez L.: Producción de un aglomerante cal-puzolana a pequeña escala, revista Ingeniería Estructural y Vial, Vol. XX, No. 3, 1999, ISPJAE, Ciudad de La Habana, Cuba.
92. Massazza, F,” Pozzolana and Pozzolanic Cements”, Lea’s Chemistry of Cement and Concrete, P.C. Hewlett, Ed, 4th Edition, London: Arnold, 1998
93. Mehrotra and Irshad Masood: Pozzolanic Behavior of Bagasse Ash. Building Research and Information, Vol. 20, Number 5, pp 299-304, 1992.
94. Mehta K.: The Chemistry and Technology of Rice Husk Ash Cements, Proceeding of the Joint Work Shop organized by UNIDO in Pakistan, 22-26 January 1979.

95. Mehta P. Kumar, Monteiro Paulo J.M. “CONCRETE: Microstructure, Properties, and Materials”, Second edition, The Mc Graw Hill Companies Inc, College Custom Series, 1993
96. Min-Hong Zhang and Odd E. Gjerv: Effect of Silica Fume on Cement Hydration in Low Porosity Cement Pastes, Cement and Concrete Research, Vol. 21, pp 800-808, 1991.
97. Mira. P, Papadakis V.G, Tsimas S. Effect of lime putty addition on structural and durability properties of concrete. Cement & Concrete Research Vol. 32, pp 683-689, 2002. USA
98. Mirjana Djuric et al, “Sulfate corrosion of Portland cement-pure and blended with 30% fly ash”, Cement & Concrete Research Issue No. 9, Vol. 26, 1996 pp: 1295-1300
99. Mridul Garg et al, “Some aspects of the durability of a phosphogypsum-lime-fly ash binder”, Construction and Building Materials No. 4, Vol. 10, 1996, pp: 273-275
100. Muhammed Shoaib Ismail et al, “Effect of rice husk ash in high strength concrete”, Construction and Building Materials No. 6, Vol. 10, 1996, pp: 521-526
101. Nehdi M, Duquette J, El Damatty A.. Performance of rice husk ash produced using a new technology as a mineral admixture in concrete. Cement & Concrete Research Vol. 33, pp 1203-1210, 2003. USA
102. Neville, A. M. Properties of concrete. Marsfield : Pitman Publishing, 1981. UK
103. Nuran Ay, et al, “The use of waste ceramic tile in cement production”, Cement & Concrete Research Issue No. 3, Vol. 30, 2000 pp: 497-499 B21
104. O’Reilly Díaz, V. A. Métodos para dosificar mezclas de hormigón La Habana, Editorial Científico Técnica, 1990
105. Paillere A.M, Ben Bassat M, Akman S. Guía para el uso de aditivos para concreto. Revista Construcción y Tecnología, Vol. VII, No.78, Nov. 1994
106. Pandey S.P, Sharma R.L., The influence of mineral additives on the strength and porosity of OPC mortar. Cement & Concrete Research Vol. 30, pp 19-23, 2000. USA
107. Paya J. et al, “Thermogravimetric methods for determining carbon content in fly ashes”, Cement & Concrete Research Issue No. 5, Vol. 28, 1998 pp: 675-686
108. Paya J, J. Monzo, M.V. Borrachero, and E. Peris-Mora: Mechanical Treatment of Fly Ashes. Part 1: Physico-chemical Characterization of Ground Fly Ash. Cement & Concrete Research Vol. 25 No. 7 pp 1469-1479, 1995
109. Paya, J, Monzo M.V. Borrachero et al, “Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytic method”, Cement & Concrete Research Issue No. 2 Vol. 31, 2001 pp: 227-231
110. Paya, J, Monzo M.V. Borrachero et al, “Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity”, Cement & Concrete Research Issue No. 2 Vol. 31, 2001 pp: 41-49
111. Pera J. Et al, “Use of incinerator bottom ash in concrete”, Cement & Concrete Research Issue No. 1, Vol. 27, 1997 pp: 1-5
112. Planck J, Hirsch, Ch, Winter, P, Chatzigoratson, P. Neues zur Wirkungsweise von Policarboxylat-basierten Fliessmitteln. Proceedings de la 15 Conferencia “IBAUSSIL”. Weimar, 24-27 septiembre 2003, pp.1-1393-1408
113. Poon C.S. et al, “A study of the hydration rate of natural zeolite blended cement pastes”, Construction and Building Materials No. 8, Vol. 13, 1999, pp: 427-432
114. Poon C.S. et al, “A study on high strength concrete prepared with large Volumes of low calcium ash”, Cement & Concrete Research Issue No. 3, Vol. 30, 2000 pp: 447-455
115. Poon C.S. et al, “The influence of different curing conditions on the pore structure and related properties of fly-ash cement pastes and mortars”, Construction and Building Materials No. 7-8, Vol. 11, 1997, pp: 383-393
116. Price Lyan, Worrel Ernst, Philipsen Dian. Energy Use and Carbon Dioxide Emissions in Energy-Intensive Industries in Key developing Countries. Proceedings of the 1990 Earth Technologies Forum, Washington, DC, September 27-29, 1999.

117. Qualin Niu, Naiqian Feng, Jing Yang, Xiaoyan Zheng. Effect of superfine slag powder on cement properties. Cement & Concrete Research Vol. 33, pp 615-621, 2003. USA
118. Quijun Yu et al, “The reaction between rice husk ash and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution and the nature of its product”, Cement & Concrete Research Issue No. 1, Vol. 29, 1999 pp: 37-45
119. Rabilero A.: Una contribución al estudio del aglomerante cal-puzolana. Reporte al IX Forum de Ciencia y Técnica. Havana. Cuba. 1993
120. Radim Vocka et al, “Mercury intrusion porosimetry and hierarchical structure of cement paste. Theory and experiment”, Concrete Research Issue No. 4, Vol. 30, 2000 pp: 521-527
121. Raja Muhammed P.M: Small Scale Industrialization Based on Rice Husk Ash Cement Appropriate Technology. Proceeding of the Joint Work Shop organised by UNIDO in Pakistan, 22-26 January 1979.
122. Rakesh Kumar, Bhattacharjee. Study of some factors affecting the results in the use of MIP method in concrete Research. Cement & Concrete Research Vol. 33, pp 417-424, 2003. USA
123. Rhyner, Kathryn, EcoSouth- a dynamic network in action. Revista BASIN NEWS, No. 20, Noviembre 2000.
124. Rodríguez Camacho R.E, Uribe-Afif R. Importance of using the natural pozzolana on concrete durability. Cement & Concrete Research Vol. 32, pp 1851-1858, 2002. USA
125. Roessler, C, Stark, J, Der Einfluß von Fließmitteln auf die Hydratation von Portlandement. Proceedings de la 15 Conferencia “IBAUSIL”. Weimar, 24-27 septiembre 2003, pp.1-0509-0523
126. Ruskulis O.: Portland Cement or Alternative Cement: A Question of Energy, BASIN NEWS (Publication of the Network BASIN). U.K, pp 15-20, Jan 1992. A38
127. Ruskulis, O. Energy and cementitious materials: a burning problem?. Revista BASIN NEWS, No. 3, Enero 1992
128. Ruskulis, O. Portland cement or alternative cement: a question of energy. Revista BASIN NEWS, No. 6, Julio 1993
129. Ruskulis, O. Production of cements by small enterprises- appropriate or not? Revista BASIN NEWS, No. 8, Noviembre 1994
130. Ruskulis, O. Waste materials and binders. Revista BASIN NEWS, No. 7, Enero 1994
131. Salvador S.: Pozzolan Properties of Flashed Calcined Kaolinite. A Comparative Study with Soaked Calcined Products. Cement & Concrete Research Vol. 25 No. 1 pp 102-112, 1995
132. Sanjay Sinha. Mini-cement. A review of the Indian experience. Intermediate Technology Publication. 1990. ISBN 1 85339 003 8
133. Santhanam Manu, Cohen Menashi D, Olek Jan, “Mechanism of sulfate attack: a fresh look. Part 2: Proposed mechanisms” Cement & Concrete Research Vol. 33, pp 341-346, 2003. USA
134. Sarkar S.L, Brama N.C, Dua B.S. Utilization of industrial wastes in the manufacture of cement- a case study. Cement & Concrete Research Vol. 19, pp 547-558, 1989
135. Schmidt, M. Secondary Fuels and Raw Materials for Cement. Benefit for the environment and cost reduction. Presentado en el 5to Simposio Internacional de Estructuras, Geotecnia y Materiales de Construcción. Noviembre de 2002. Santa Clara. Cuba
136. Schmidt, M. Ultra-Hochleistungsbeton- Ausganstoffe, Eigenschaften und Leistungsfähigkeit. Proceedings de la Conferencia Ultra-Hochfester Beton (2da edición), Universidad de Kassel, 10 de septiembre de 2003. Alemania.
137. Serra Biarnes Miguel A. La industria del cemento y el medio ambiente. Cemento y Hormigón, No. 805. Diciembre 1999. España.

138. Shannang M.J, Yeginobali A. Properties of pastes, mortars and concretes containing natural pozzolans. *Cement & Concrete Research* Vol. 25, No. 3, pp 647-657, 1995. USA
139. Shondeep L. Sarkar. Effect of Blaine finesse reversal on strength and hydration of cement. *Cement & Concrete Research* Vol. 20, pp 398-406, 1990. USA
140. Shunsuke Hanehara et al, “Effect of water powder ratio, mixing ratio of fly ash, and curing temperature of pozzolanic reaction in cement paste”, *Cement & Concrete Research* Issue No. 2 Vol. 31, 2001 pp: 31-39
141. Sibbick R.B. et al, “Effect of pulverized fuel ash on alkali-silica reaction in concrete”, *Construction and Building Materials* No. 5, Vol. 9, 1995, pp: 289-293
142. Sidney Diamond, “Mercury porosimetry. An inappropriate methods for the measurement of pore size distributions in cement based materials”, *Cement & Concrete Research* Issue No. 10, Vol. 30, 2000 pp: 1517-1525
143. Singh N.B, “Hydration of bagasse-ash blended Portland cement”, *Cement & Concrete Research* Issue No. 9, Vol. 30, 2000 pp: 1485-1488
144. Singh N.B, Bhattacharjee K.N, Shukla A.K. Hyration of Portland blended cements. *Cement & Concrete Research* Vol. 25, pp 1023-1030, 1995. USA
145. Smith R.G, Kamwanja G.A, The use of rice husks for making a cementitious material. *Joint Symposium on Use of Vegetable Plants and their Fibres as Building Material*. Baghdad, Irak, 1986.
146. Smith R.G.: Rice Husk Ash Cement, Paper presented at the First International Seminar on Lime and Other Alternative Cements, Stoneleigh, Warwickshire, U.K, 9/11 Dec. 1991.
147. Sprung, S. Rohstoffbedarf fuer die Klinker-und Zementherstellung. *Proceedings de la 15 Conferencia “IBAUSIL”*. Weimar, 24-27 septiembre 2003, pp.1-0297-0309
148. Swamy R.N, Cement replacement materials. Serie “Concrete technology and Design”, Volumen 3. Surrey University Press. Inglaterra 1986
149. Syed Faiz A.: Portland Pozzolana Cement from Sugar Cane Bagasse Ash, Lime and Other Alternative Cements, Intermediate Technology Publication, U.K, 1994.
150. Talero Rafael, “Comparative XRD analysis ettringite originating from pozzolan and from Portland cement”, *Cement & Concrete Research* Issue No. 8, Vol. 26, 1996 pp: 1277-1283
151. Targan S, Olgun A, Erdogan Y, Sevinc V.. Influence of natural pozzolana, colemanite ore waste, bottom ash, and fly ash on the properties of Portland cement. *Cement & Concrete Research* Vol. 33, pp 1175-1182, 2003. USA
152. Tarum R. Naik et al, “Properties of high-performance concrete systems incorporating large amount of high-lime fly ash”, *Construction and Building Materials* No. 4, Vol. 9, 1995, pp: 195-204
153. Tarum R. Naik, Shiw S. Singh, Mohammed M. Hossain. Permeability of concrete containing large amounts of fly ash. *Cement & Concrete Research* Vol. 24, pp 913-922, 1994. USA
154. Taylor H.F.W.: *Cement Chemistry*. Academic Press. London, 1993 B108
155. Taylor M.R. et al, “Mix proportions for high strength concrete”, *Construction and Building Materials* No. 6, Vol. 10, 1996, pp: 445-450
156. Thielen G, Mueller C, Leistungsfahigkeit neuer CEM II-Zemente. *Proceedings de la 15 Conferencia “IBAUSIL”*. Weimar, 24-27 septiembre 2003, pp.1-0367-0382
157. Torii K. et al, “Sulfate resistance of high fly ash content concrete”, *Cement & Concrete Research* Issue No. 4, Vol. 25, 1995 pp: 759-768
158. Urhan S.: Alkali-Silica and Pozzolanic Reactions in Concrete. Part I: Interpretation of Published Results and Hypothesis Concerning the Mechanism, *Cement and Concrete Research*, Vol. 17, pp 141-152, 1987.

159. Vagelis G. Papadakis, “Effect of fly ash on Portland cement systems. Part I Low-calcium fly ash”, Cement & Concrete Research Issue No. 11, Vol. 29, 1999 pp: 1727-1736
160. van Roode M, Douglas E, Hemmings R.T: X-Ray Diffraction Measurement of Glass Content in Fly Ashes and Slag, Cement and Concrete Research, Vol. 17, pp 183-197, 1987.
161. Vanderboght Bruno, Brodmann Urs. The cement CO₂ Protocol: CO₂ emissions monitoring and reporting protocol for cement industry. Publicado por el World Business Council for Sustainable Development (WBCSD), 19 de Octubre de 2001
162. Vanderley M. John. On the sustainability of the Concrete. Extended version of the paper commissioned by UNEP Journal Industry and Environment. 2002.
163. von Weinzsaecker E, Lovins A, Lovins H. Factor Four: Doubling wealth, halving resources. Reporte al Club de Roma. Earthscan Publication Ltd. London. 1998.
164. Walraven J.C. Defined performance concrete: a promising development. Proceedings de la 15 Conferencia “IBAUSIL”. Weimar, 24-27 septiembre 2003, pp.2-1291-1299
165. Wang Aiquin et al, “Study of the influence of the particle size distributions on the properties of cement”, Cement & Concrete Research Issue No. 5, Vol. 27, 1997 pp: 685-695
166. Weiping Ma, Chunling Liu, Paul W. Brown and Shridhar Komarneni: Pore Structure of Fly Ashes Activated by Ca(OH)₂ and Ca.SO₄.2H₂O. Cement & Concrete Research Vol. 25 No. 2 pp 417-425, 1995
167. Wild S. et al, “Sulfate resistance of mortar, containing ground brick clay calcined at different temperatures”, Cement & Concrete Research Issue No. 5, Vol. 27, 1997 pp: 697-709
168. Wild S, Sabir B.B. and Khatib J.M.: Factors Influencing Strength Development of Concrete Containing Silica Fume, Cement and Concrete Research, Vol. 25, pp 1567-1580, 1995.
169. Williams P. Jason, Biernacki Joseph J, Walker Larry R, Meyer Harry M, Rawn Claudia J, Jianming Bai. Microanalysis of alkali-activated fly ash-CH pastes. Cement & Concrete Research Vol. 32, pp 963-972, 2002. USA
170. Willitisch Friedrich, Sturm Gernot, Wurst Friedrich, Pray Theodore. Alternative Fuels in the Cement Industry. PMT Zyklontechnik, Krems, Austria. 1999.
171. Xingchen Pu. Investigation of pozzolanic effect of mineral additives in cement and concrete by specific strength index. Cement & Concrete Research Vol. 29, pp 951-955, 1999. USA
172. Xu Aimin: Microstructural Study of Gypsum Activated Fly Ash Hydration in Cement Paste, Cement and Concrete Research, Vol. 21, pp 1137-1147, 1991.
173. Yogendran V, Langan B.W, and Ward M.A.: Hydration of Cement and Silica Fume Paste, Cement and Concrete Research, Vol. 21, pp 691-708, 1991.
174. Yueming Fan et al, “Activation of fly ash and its effect on cement properties”, Cement & Concrete Research Issue No. 4, Vol. 29, 1999 pp: 467-472
175. Zhang C. et al, “The filling role of pozzolanic material”, Cement & Concrete Research Issue No. 6, Vol. 26, 1996 pp: 943-947
176. Zhang M.H. et al, “Rice-husk ash paste and concrete: some aspects of hydration and the microstructure of the interfacial zone between the aggregate and paste”, Cement & Concrete Research Issue No. 6, Vol. 26, 1996 pp: 963-977
177. Zivica Vladimir et al, “Acidic attack of cement-based materials- a review. Part II. Factors of rate of acidic attack and protective measures”, Construction and Building Materials Vol. 6, 2002, pp: 215-222
178. Zivica Vladimir, “Acidic attack of cement based materials- a review. Part I: Principle of acidic attack”, Construction and Building Materials No. 8, Vol. 14, 2000, pp: 331-340

179. Zivica Vladimir, “Experimental principles in the Research of chemical resistance of cement based materials”, Construction and Building Materials No. 6-7, Vol. 12, 1998, pp: 368-371
180. _____. Timeline of Concrete. Publicado en la Internet: The Portland cement Association Online. [Http://www.portcement.org](http://www.portcement.org)
181. _____. Cement Industry. Tomado de reporte de World Business Council for Sustainable Development (WBCSD), Ginebra. Suiza. Febrero 2002. Publicado en la Internet en www.wbscd.org
182. _____. Fundamentals of Concrete. Canadian Portland Cement Association. Reprinted from “Design and Control of Concrete Mixtures, Sixth Canadian Edition”(EB 101.06T), Chapter 1. 1995
183. _____. Why cement-making produces carbon dioxide. Publicado por Information Unit on Climate Change (IUCC), UNEP, P.O. Box 356, CH-1219, Switzerland: mayo 1993
184. _____. Cement and Concrete: Environmental considerations. Tomado de EBN Volumen 2, No. 2. Marzo-Abril 1993. Publicado en la Internet en www.Buildinggreen.com
185. _____. CEMBUREAU Activity Report 2001. Informe publicado por la Asociación Europea del Cemento. Tomado de la Internet en www.cembureau.ce 2003
186. _____. CEMBUREAU Activity Report 2002. Informe publicado por la Asociación Europea del Cemento. Tomado de la Internet en www.cembureau.ce 2003
187. _____. Climate Change, Cement and the EU. The European Cement Industry. Contribution to Emission Reduction. (Choosing the best policies for Europe). Informe publicado por la Asociación Europea del Cemento. Tomado de la Internet en www.cembureau.ce. 2003
188. _____. Informe de Cuba a la Comisión de Desarrollo Sostenible. Ciudad de la Habana, Noviembre de 1993
189. _____. C 618-92a: Standard Specification for Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolana for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete. Current Edition approved March 15 and May 15, 1992, Published July 1992. Annual Book of ASTM Standards Vol. 04.02.
190. _____. Manual sobre Técnicas Alternativas de la Construcción de Bajo Costo. MINAZ. 1994
191. _____. Reporte estadístico Empresa Cubana del Cemento y el Vidrio. Ministerio de la Industria Básica. 2003
192. _____. Reportes Nacionales sobre producción de materiales en Bases de Producción del MINAZ. 1994
193. _____. Commission. Directorate General JRC. Joint Research Centre. Institute for Prospective Technological Studies, Sevilla, España, Marzo 2000
194. _____. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Practices. Publicado en la Internet. 2002
195. _____. Available techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries. European. Publicado en la Internet. 2001