ANÁLISIS COMPARATIVO ENTRE ALGUNAS MATERIAS PRIMAS MINERALES NACIONALES E IMPORTADAS UTILIZADAS EN LA INDUSTRIA DEL CEMENTO

Jorge I. Tobón y Laura M. Montoya
Escuela de Geociencias y Medio Ambiente, Facultad de Minas
Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín
jitobon@unal.edu.co

Recibido para evaluación: 27 de Julio de 2006 / Aceptación: 20 de Noviembre de 2006 / Recibida versión final: 30 de Noviembre de 2006

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados de la comparación de la composición química y mineralógica de materias primas minerales nacionales e importadas, como son la fluorita, el yeso y la bauxita para el caso de la industria cementera. Se encontró que en general los materiales colombianos estaban más contaminados desde el punto de vista mineralógico, pero que químicamente son de mejor calidad que los productos importados. Esto permite afirmar que si se establecen metodologías de beneficio de estos productos en el país se tendrían materias primas muy competitivas a nivel internacional y se podrían sustituir algunas importaciones.

PALABRAS CLAVES: Rocas Industriales, Minerales, Propiedades Físico-Químicas Fluorita, Yeso, Bauxita, Cemento Pórtland, Materias Primas.

ABSTRACT

In this paper we are presenting the results of comparison of chemical and mineralogical composition for national and imported minerals raw materials as fluorite, gypsum and bauxite for the cement industry. We found than in general the Colombian materials were more contaminates with another minerals, but chemically they have better quality than imported ones. Our country should have products more competitive internationally if benefits methodologies were established and it should replace some minerals raw materials imported.

KEY WORDS: Industrial Rocks, Physicochemical Properties, Minerals, Fluorite, Gypsum, Bauxite, Portland Cement, Raw Materials.

1. INTRODUCCIÓN

La industria del cemento es muy sensible a las variaciones químicas y mineralógicas de las materias primas, las cuales se ven reflejadas en las dosificaciones, en la quemabilidad del crudo o la harina, en propiedades del cemento como fraguado, liberación de calor de hidratación y desarrollo de resistencia, entre otras. Es por esto que se puede afirmar que es muy importante conocer las características químicas y mineralógicas de cada una de sus materias primas, ya que de un correcto conocimiento de éstas depende un óptimo desempeño tanto en el proceso productivo como de calidad del producto final.

La industria del cemento utiliza rocas y minerales industriales como materias primas para sus productos, exceptuando la caliza y las arcillas, lo más común en nuestro medio es que éstas sean importadas. Tradicionalmente rocas y minerales como bauxita, fluorita, yeso y barita son importados de países como China, Guyanas, Méjico, España, Perú, etc. Aún cuando en Colombia existen depósitos de ellos, especialmente por la creencia generalizada de que los materiales importados son de mejor calidad.

Con este artículo se pretende mostrar, mediante ejemplos particulares, como algunas materias primas minerales colombianas son de mejor calidad intrínseca que las importadas, que el problema fundamental es que están contaminadas con sus minerales acompañantes, con lo cual se hace necesario que las minas implementen sistemas de beneficio que permitan "purificar" sus productos para hacerlos mucho más competitivos. Las muestras, proporcionadas por las empresas cementeras, se analizaron por diversas técnicas de caracterización mineral como Difracción de Rayos-X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM/EDS), Análisis Térmico (TG y DTA).

2. GENERALIDADES

La fluorita, fluoruro de calcio (CaF_2), adicionada a las materias primas en una proporción menor a 0,5%, incrementa la presión parcial del CO_2 de las fases carbonatadas y acelera la cinética de las reacciones durante la clinkerización; además, posibilita la reducción de la temperatura de formación del primer líquido, así como la viscosidad y la tensión superficial de la fase líquida del clínker e incrementa la velocidad de formación de la alita. Es por ésto que es utilizada como un mineralizador y clinkerizador en la industria del cemento (Mullick, A. K., Ahluwalia, S. C. and Bhargawa, R, 1997; Palomo-Sánchez, A y Blanco-Varela, M. T, 1982; Palomo-Sánchez, A y Blanco-Varela, M. T, 1984; Sarkar, A. K.; Roy, D. M. and Smart, R. M, 1980; Soria-Santamaría, F, 1995).

El yeso, sulfato de calcio hidratado (CaSO4.2H2O), se muele junto con el clinker en proporciones que oscilan entre el 3% y 5% para que actúe como un retardante del fraguado (Duda, H. W., 1997; Montoya, Meseguer y Morán, 2000; Taylor, H. F. W., 1967; Tobón, J. I., 2000; Hewlett, P. C., 1998). Se reconoce, además, su incidencia en la formación de la etringita y el monosulfato durante el proceso de hidratación del cemento. Algunos investigadores también han experimentado con él como mineralizador y clinkerizador, con resultados muy aceptables (Soria-Santamaría, F, 1995; Syal, S. K. and Kataria, S. S., 1981).

La bauxita es una mezcla de tres minerales del grupo de los Hidróxidos. Estos son diásporo (AlO.OH), bohemita (AlO.OH) y gibsita ($Al(OH)_3$); normalmente uno de estos tres minerales es la especie dominante. Su principal contaminante es el hierro. Se utiliza en la industria del cemento esencialmente como corrector para mejorar el módulo de alúmina o cuando se desean elaborar cementos aluminosos. Su dosificación debe ser especialmente cuidadosa en aquellos cementos que se pueden ver expuestos a ambientes agresores por sulfatos (Duda, H. W., 1997; Montoya, Meseguer y Morán, 2000; Taylor, H. F. W., 1967; Tobón, J. I., 2000; Hewlett, P. C., 1998; Puertas, F.; Blanco-Varela, M.T.; Vázquez, T.; Pajares, I. y Martínez-RAMÍREZ, S., 2001).

3. MÉTODOS Y MATERIALES

En la preparación de las muestras se hizo disgregación manual, cuarteo y maceración con acetona en mortero de ágata, hasta que pasaran malla # 200, para los análisis mediante DRX, DTA, TG. También, se hicieron pulidos de la muestra granulada para el análisis con SEM.

Los equipos utilizados y las condiciones de corridas son las siguientes:

- El DRX se obtuvo en el equipo RIGAKU modelo MINIFLEX, con una lámpara de cobre de longitud de onda de 1.548 Å, con 2q de cero hasta 60° y una velocidad de barrido de 2°/min, utilizando el método del polvo de Debye Scherrer.
- El análisis térmico se realizó en los equipos DSC 2920 TA Instruments con una celda de 1600 DTA y para el DTG Hi-Res TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer, en una atmósfera inerte de N_2 y una velocidad de barrido de 10°/min.
- Para el SEM se utilizó un equipo JEOL modelo JSM-5910LV y se efectuaron pulidos con araldite de la muestra total y de la macerada. Los pulidos se sometieron a vacío durante 30 minutos y se metalizaron con oro durante 180 segundos, lo que equivale a una capa de oro de 8 nm. Para mejorar el contraste entre los diferentes minerales presentes se trabajó con los electrones retrodispersados.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Fluorita

Se estudiaron muestras mediante DRX y SEM procedentes del interior del país y de México.

4.1.1 Fluorita Nacional

El análisis por medio de DRX mostró que los minerales presentes en orden de abundancia son: fluorita (F), barita (B) y cuarzo (Q) (Figura 1). En general, la esbeltez de los picos representa una muestra con minerales bien cristalizados.

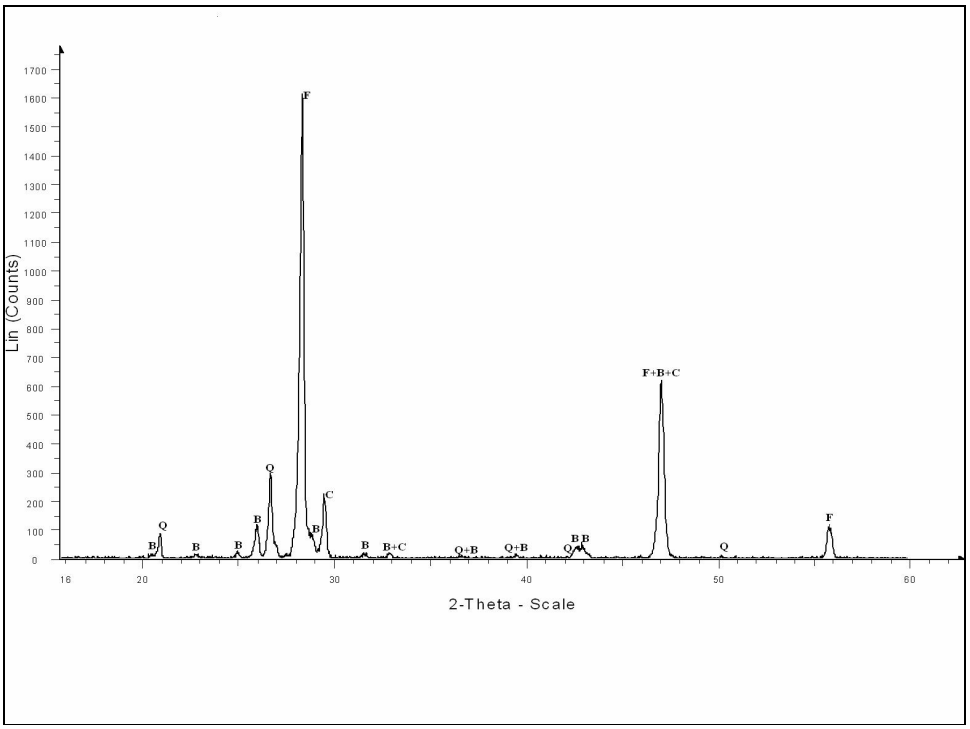
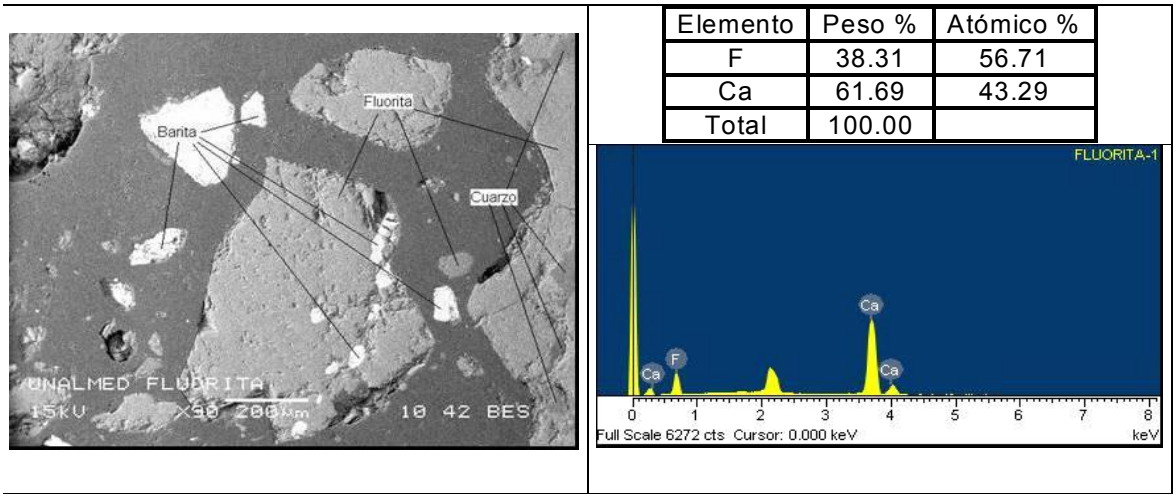


Figura 1. DRX de la fluorita nacional

Por medio de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) se determinó para la fluorita nacional que se encuentra muy cerca de la pureza teórica (Figura 2), con un porcentaje en peso que varia entre 36.75% y 43.47% para el fluor (F) y entre 46.91% y 62.43% para el calcio (Ca). El tamaño de los granos de fluorita varía desde 50 a 300 ìm (Figura 2), se apreciaron así mismo granos de barita de gran tamaño, desde 100 hasta 500 ìm, lo que representa un problema debido a que se disminuye la reactividad por su gran tamaño. Composicionalmente, esta barita presenta algo del bario sustituido por el Sr. Para la aplicación especifica en cementos esta barita no es un contaminante desfavorable, ya varios investigadores han trabajado en la adición de fluorita y barita combinadas como mineralizadores con excelentes resultados (Mullick, A. K.; Ahluwalia, S. C. and Bhargawa, R., 1997).



Elemento	Peso %	Atómico %
F	38.31	56.71
Ca	61.69	43.29
Total	100.00	

Figura 2. Composición mineralógica y química de la fluorita nacional

El contaminante más importante es el cuarzo que se presenta en tamaños desde 10 µm a superiores a 100 µm, con contactos irregulares (suturados) con la fluorita como se muestra en la Figura 3. Este actúa como un material refractario (aumenta el punto de fusión) desmejorando la quemabilidad del crudo y aumentando su abrasividad lo que va en detrimento del consumo de combustible y de los refractarios que recubren el horno. Además, si llega a reaccionar modifica el módulo de sílice de la pasta o la harina.

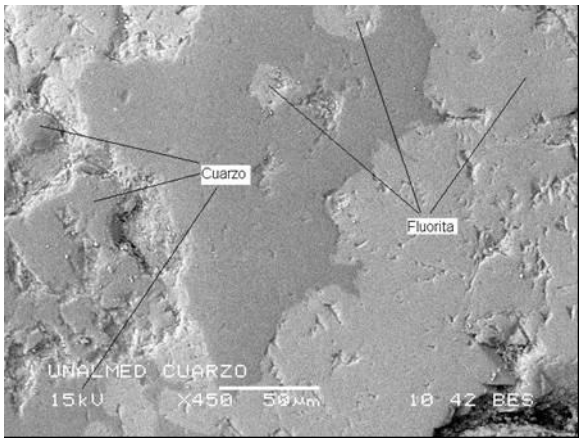


Figura 3. Granos de cuarzo en contacto con la fluorita

4.1.2 Flourita mexicana

El análisis de DRX mostró que tiene pocos contaminantes, con un solo pico que corresponde a la barita (Figura 4). Lo cual en principio la hace mejor que la nacional.

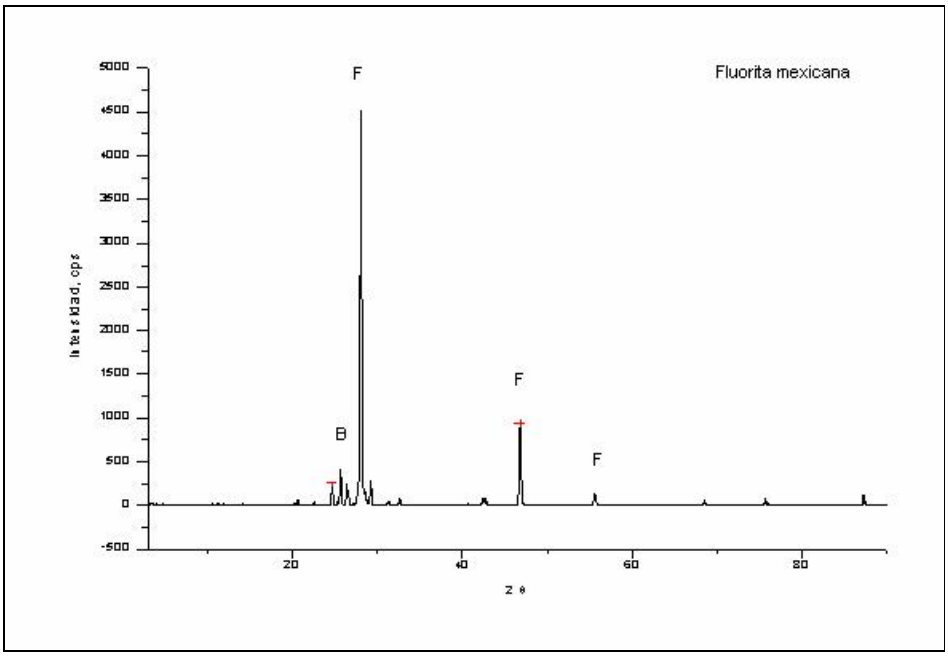
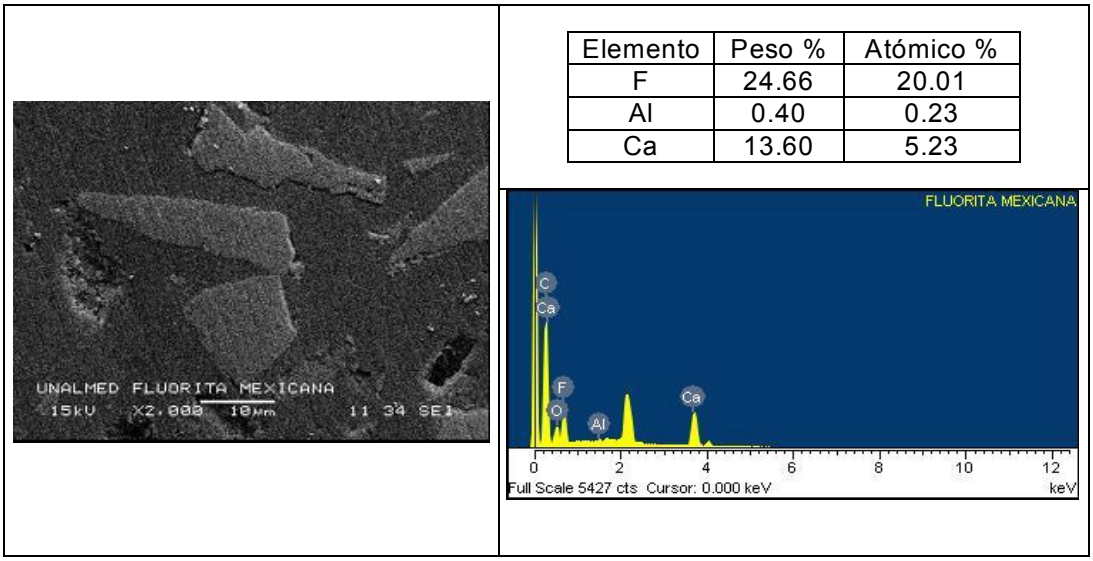


Figura 4. DRX de la fluorita mexicana

El SEM, reveló que los cristales de la fluorita Mexicana presentan geometrías diversas, con formas angulosas producto del clivaje, los cristales varían en tamaño entre 5 y 15 µm, alcanzando algunos hasta 20 µm, lo que favorece la reactividad de ésta frente a la fluorita nacional. El análisis químico mediante EDS, muestra un contenido de fluor alrededor del 25% (Figura 6), el cual es menor en comparación con la fluorita nacional.

Mostrando que aunque en principio la fluorita mejicana está menos contaminada mineralógicamente, ésta es de menor calidad química en promedio en los granos individuales que la fluorita nacional. Es decir, con un buen proceso de beneficios se podría obtener una fluorita nacional de óptima calidad



Elemento	Peso %	Atómico %
F	24.66	20.01
Al	0.40	0.23
Ca	13.60	5.23

Figura 6. Composición mineralógica y química de la fluorita mexicana

4.2 YESO

Se estudiaron muestras procedentes de Colombia (Anzá – Antioquia), México, Perú y España.

4.2.1 Yeso colombiano

Los resultados de DRX mostraron un yeso bien cristalizado y contaminado levemente por cuarzo (Figura 7).

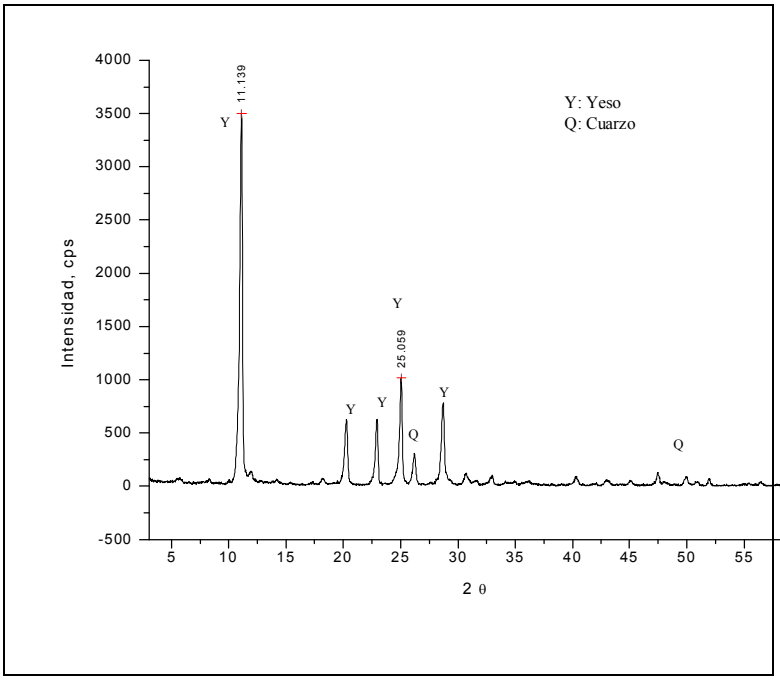


Figura 7. DRX del yeso colombiano

El análisis mineralógico mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) permite ver un yeso (Y) contaminado con cuarzo (Q) y con aluminosilicatos de Fe y Mg. El análisis químico mediante EDS muestra contenidos de S entre el 22 y 23% y de Ca alrededor del 32% (Figura 8)

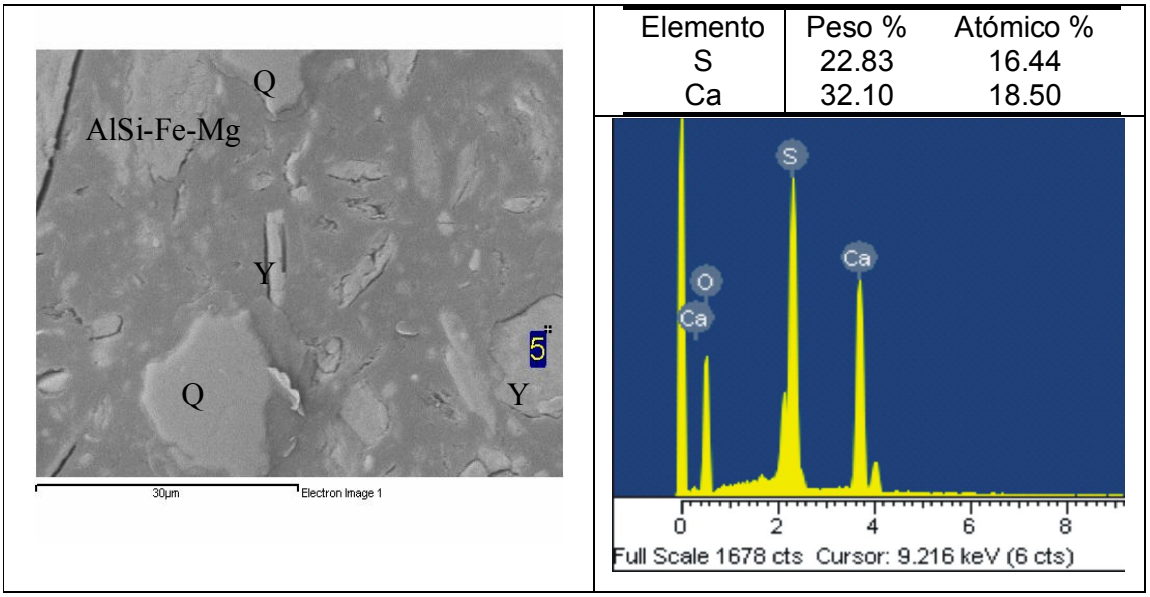


Figura 8. Composición mineralógica y química del yeso nacional

4.2.2 Yesos Importados

En los difractogramas de los yesos mexicano, peruano y español se aprecian muestras muy puras, sin contaminantes aparentemente; es decir, sin otras fases cristalinas asociadas (Figura 9, 10 y 11).

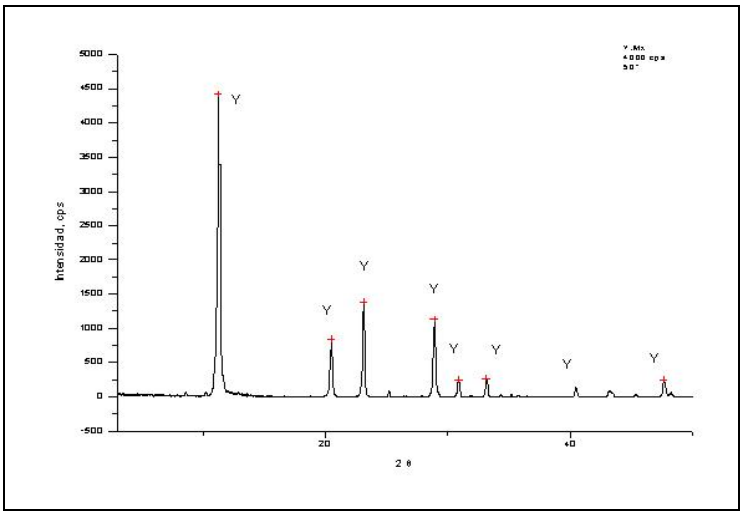


Figura 9. DRX del yeso Mexicano

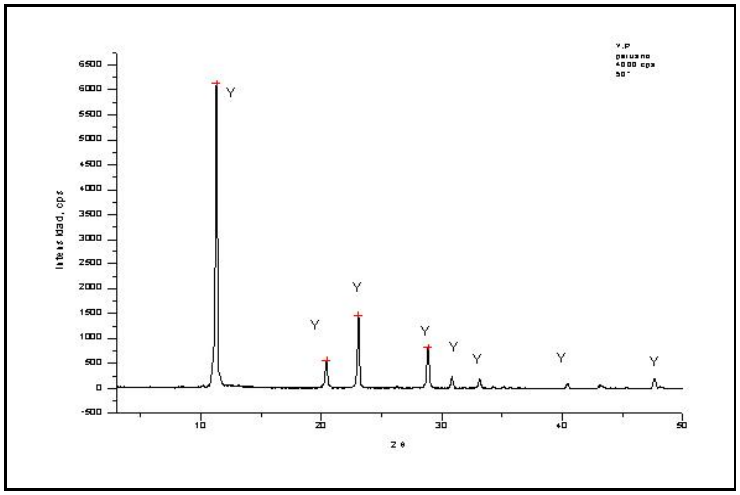


Figura 10. DRX del yeso peruano

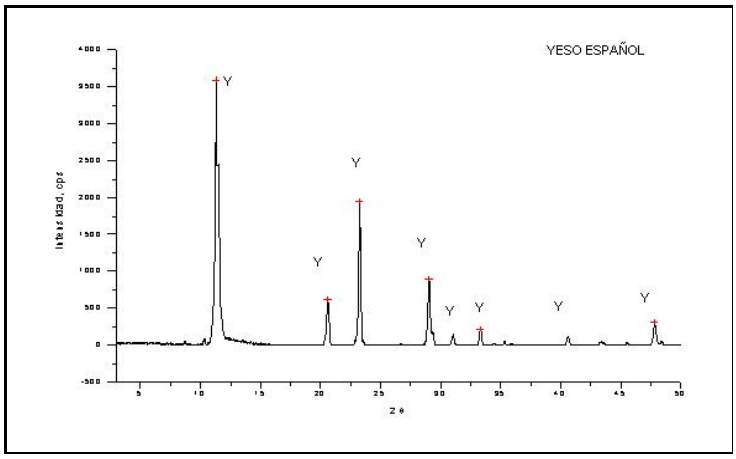


Figura 11. DRX del yeso español

El SEM, para el yeso mexicano, presentó diferentes tipos de agregados, con excelente exfoliación y la característica macla cola de pescado. El análisis químico realizado a este yeso mostró que composicionalmente es el que presenta menor contenido de sulfatos entre los importados – azufre alrededor del 10% - (Figura 12).

En el yeso peruano, por medio del SEM, se vio que el tamaño de los cristales es muy variable desde partículas submicrométricas hasta decimicrométricas. No se observaron minerales diferentes a los del grupo del yeso (Figura 13). En el análisis químico realizado por medio de EDS, este yeso resulta ser el de mejor composición con respecto a los otros importados – azufre alrededor del 17% - (Figura 13).

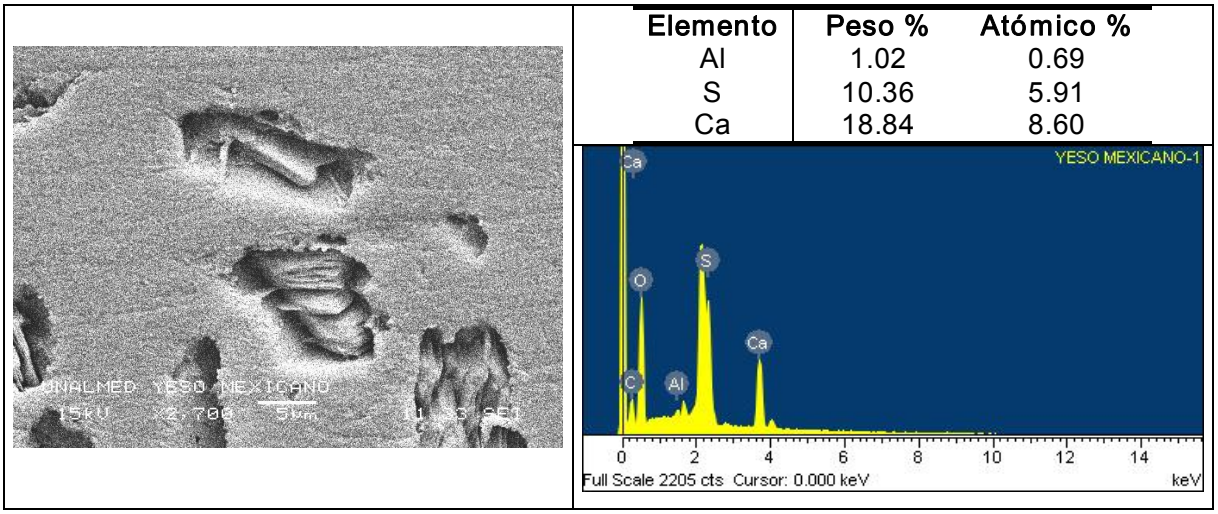


Figura 12. Composición mineralógica y química del yeso mexicano

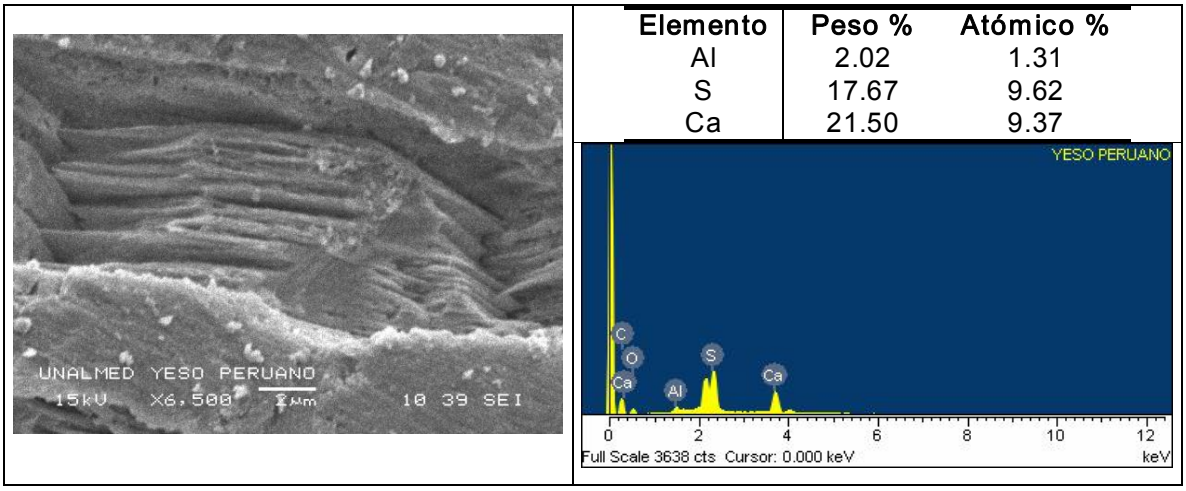


Figura 13. Composición mineralógica y química del yeso peruano

En el yeso Español, por medio de SEM, se observaron cristales bien formados con buena exfoliación, dando la apariencia de astillas por su forma alargada (Figura 14). El análisis químico realizado a este yeso mostró que presenta una composición intermedia frente a los otros yesos importados – azufre alrededor de 13% - (Figura 14).

Mineralógicamente los tres yesos importados son de mejor calidad que el yeso nacional, pero al analizar la composición química se ve que el yeso nacional tiene un más alto contenido de sulfatos (SO_3) que aún en el mejor de los importados

analizados, que es el peruano. Por lo cual, se puede concluir al igual que con la fluorita que si se le hiciera un proceso de beneficio apropiado a este material se obtendrá un producto de excelente calidad, incluso por encima de algunos de los que actualmente se importan.

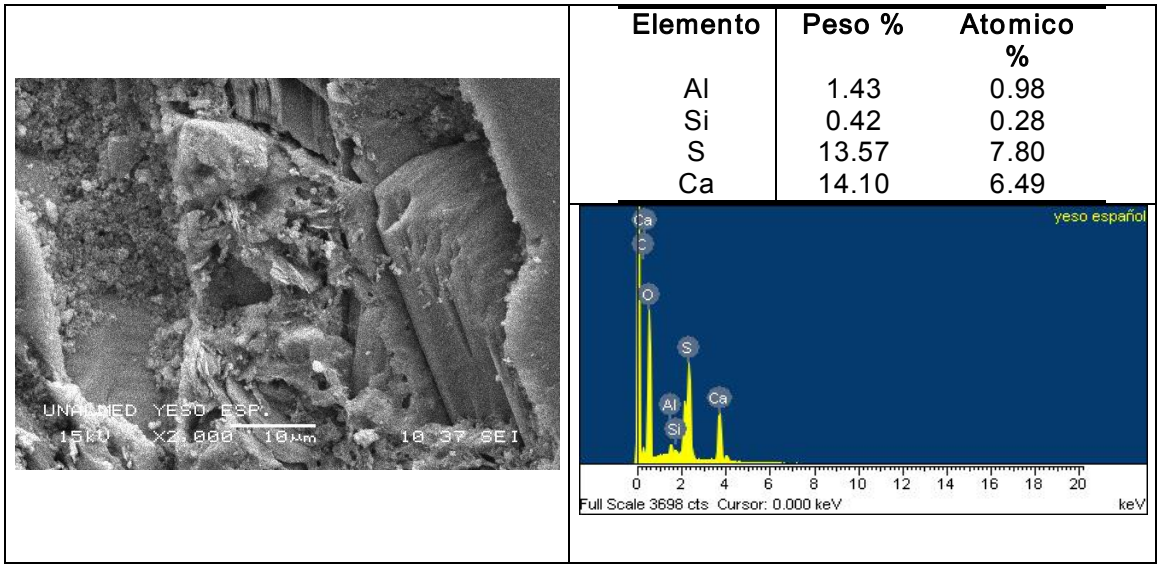


Figura 14. Composición mineralógica y química del yeso español

4.3 BAUXITA

Se analizaron dos muestras, una de ellas (bauxita nacional) procedente del interior del país (Valle del Cauca) y la otra importada; procedente de las Guyanas. Se aplicaron técnicas de caracterización mineral como DRX, SEM, DTA y TG, buscando la complementación en la información con cada una de las diversas técnicas.

4.3.1 Bauxita Nacional

El análisis con difracción de rayos x muestra que la especie dominante es la gibsita (G), conteniendo además en menor proporción bohemita (B), diásporo (D), cuarzo (Q), óxidos de hierro (FeO) y óxidos de titanio (A-R) (Figura 15).

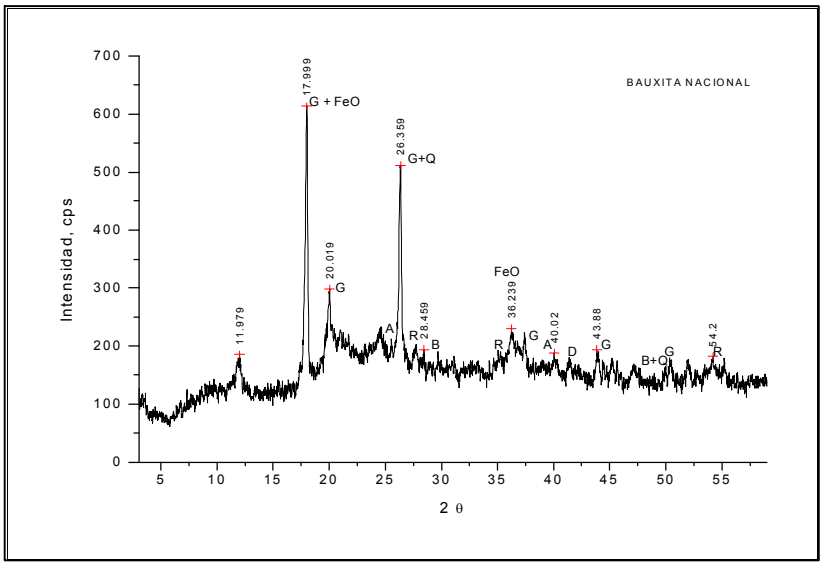


Figura 15. DRX de la bauxita nacional

En los análisis químicos y morfológicos hechos por medio de SEM/EDS, se identificaron básicamente hidróxidos de aluminio, tales como gibsita; en pequeños nódulos y cristales hexagonales, también óxidos de hierro como la gohetita y de titanio como el rutilo y la anatasa, estos últimos de tamaños extremadamente pequeños, todos en una matriz de tamaño muy fina compuesta por arcillas y bauxita (Figura 16). El tamaño de los cristales tiene variaciones desde 2 ìm, para los óxidos de aluminio; hasta 50 ìm, para contaminantes como los óxidos de hierro (Figura 16).

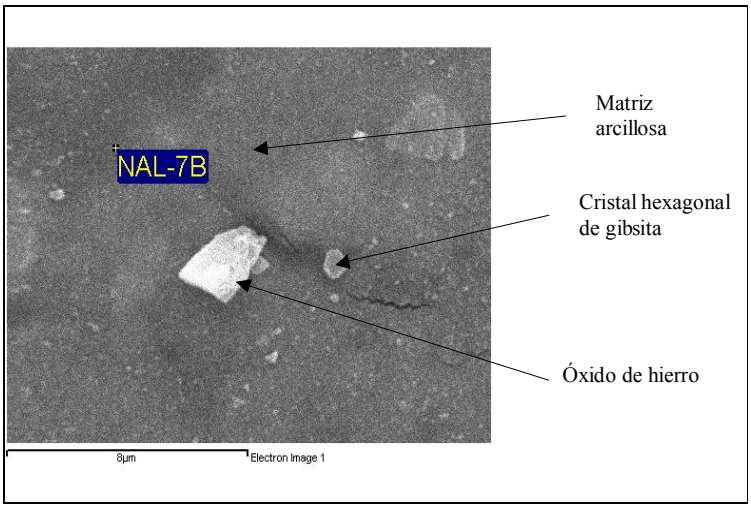
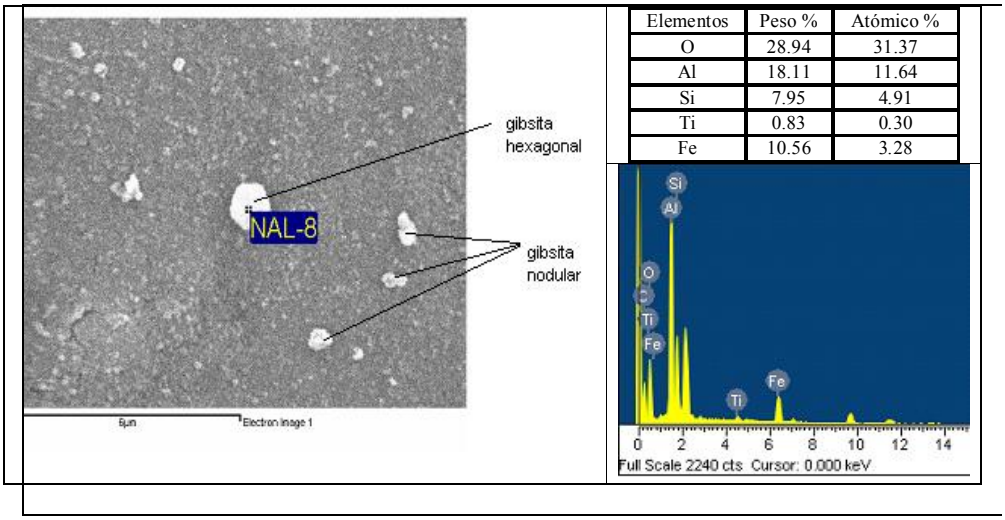


Figura 16. Bauxita nacional

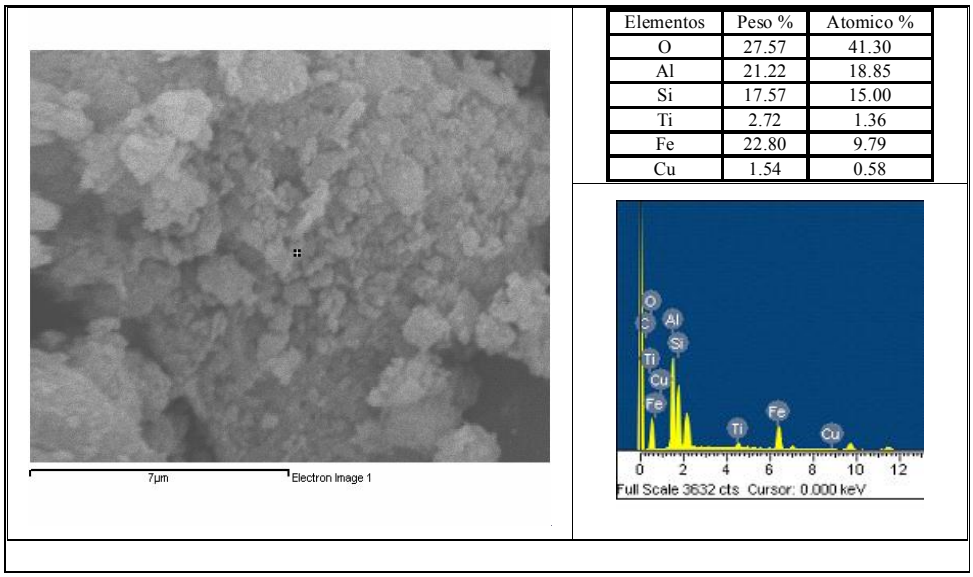
En general, el contenido de aluminio en las gibsitas está entre el 18 y 22 % y el de sus contaminantes, silicio y hierro entre 0.5% y 7.0% y 6% y 11% respectivamente (Figura 17).



Elementos	Peso %	Atómico %
O	28.94	31.37
Al	18.11	11.64
Si	7.95	4.91
Ti	0.83	0.30
Fe	10.56	3.28

Figura 17. Composición química de los granos de gibsita en la bauxita nacional

En la composición química de la matriz se encontró una variación significativa para los tres principales elementos Al, Si y Fe de la siguiente manera: Al entre 7 y 21%, Si entre 10 y 35% y Fe entre 1 y 23% (Figura 18). Lo que muestra una matriz esencialmente bauxítica acompañada de arcillas con composición muy variable, enriquecidas en hierro.



Elementos	Peso %	Atomico %
O	27.57	41.30
Al	21.22	18.85
Si	17.57	15.00
Ti	2.72	1.36
Fe	22.80	9.79
Cu	1.54	0.58

Figura 18. Composición química de la matriz de la bauxita nacional

Por medio del análisis termogravimétrico, se obtuvo el gráfico mostrado en la Figura 19, En la curva que representa el análisis TG se observan 3 cambios de pendiente importantes que corresponden a perdidas de peso significativas, tanto por perdida de agua absorbida como de radicales OH. En la curva del DTG se observan dos picos que corresponden básicamente a: el primer pico a 285º C a la pérdida de radicales OH (perdida de agua) y el segundo pico a 510º C a la transformación de gibsita en bohemita. A partir de los 800º C la muestra no reacciona más y cesa la perdida de peso.

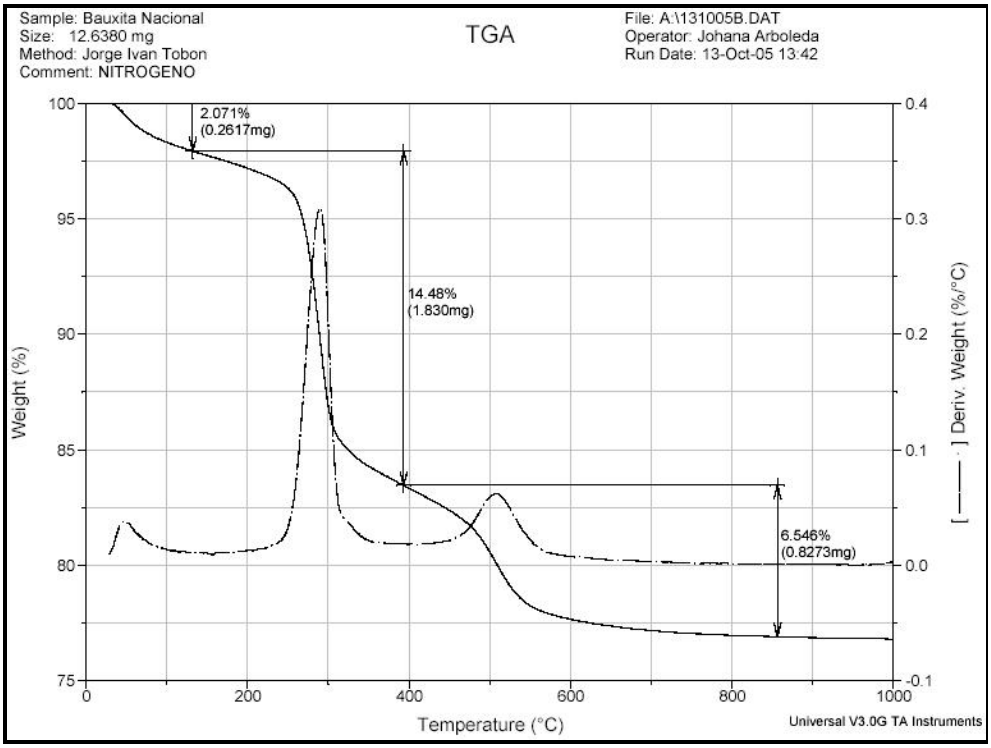


Figura 19. Análisis Termogravimétrico de la bauxita nacional

En la Figura 20 se presentan los resultados del DTA. Se pueden ver tres picos endotérmicos (59.8 °C, 287.3 °C y 488.5 °C) y uno exotérmico (994.8 °C), los cuales corresponden a deshidratación, perdida de radicales OH, conversión de la gibsita en bohemita y formación de mullita respectivamente. Lo que confirma que por encima de 800 °C siguen ocurriendo cambios estructurales.

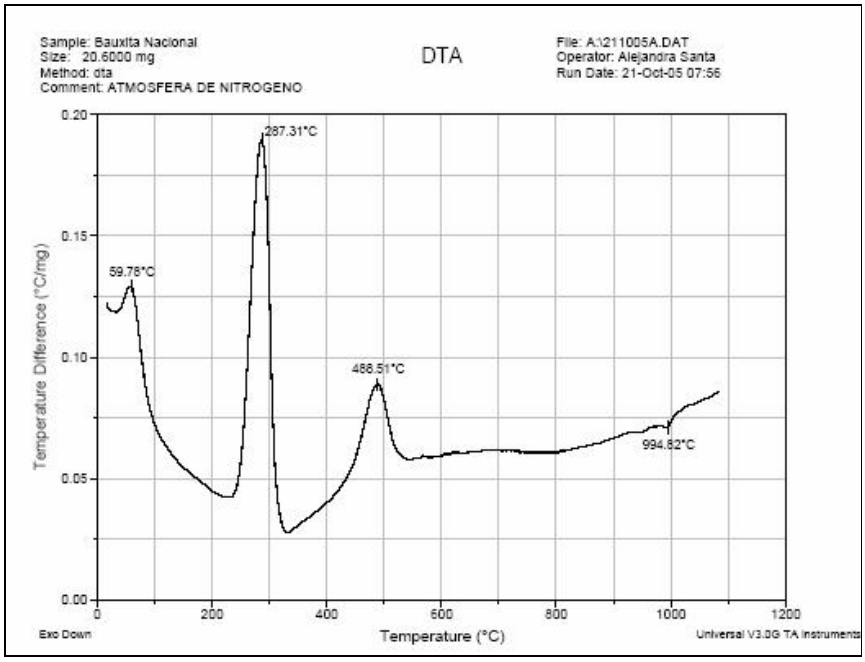


Figura 20. Análisis Termodiferencial bauxita nacional

4.3.2 Bauxita Importada

El análisis de difracción de rayos x muestra que la especie dominante es la gibsita (G), conteniendo además en menor proporción bohemita (B), diásporo (D), cuarzo (Q), óxidos de hierro (FeO) y óxidos de titanio (A-R) (Figura 21).

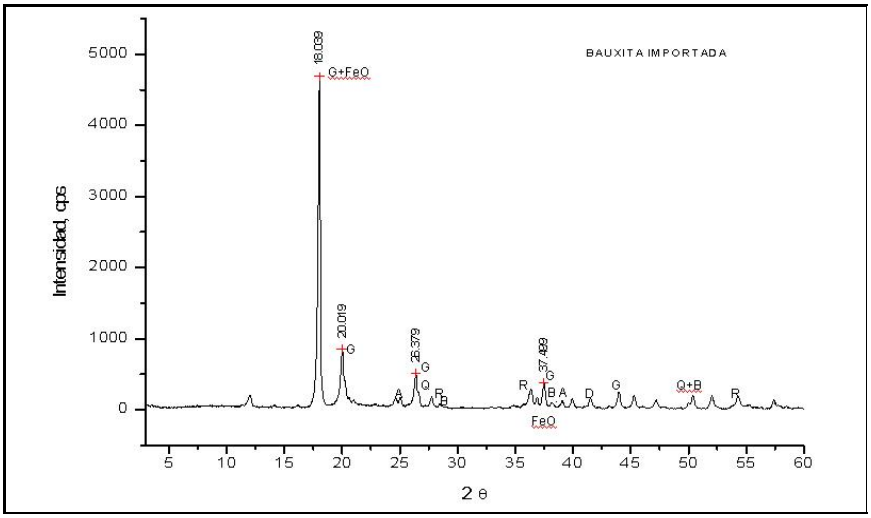
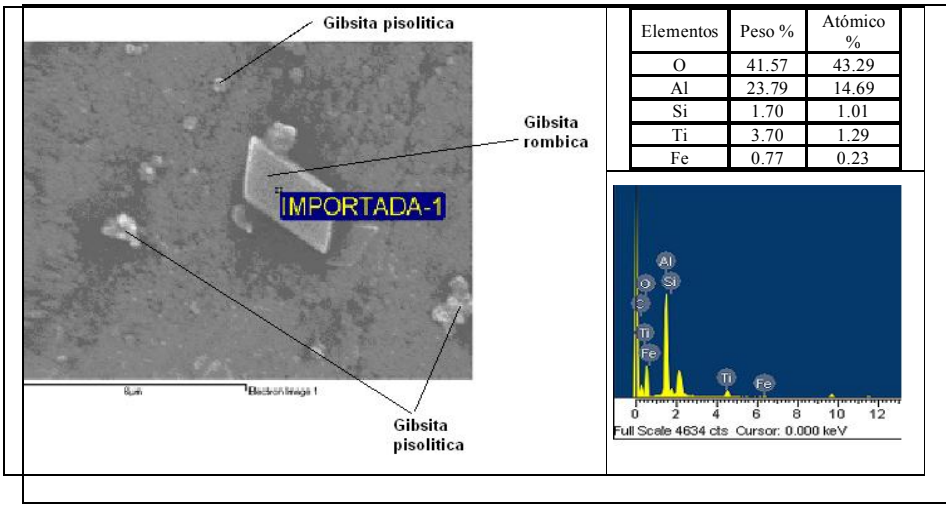


Figura 21. DRX de la bauxita importada

En los análisis realizados a través de toda la muestra de bauxita importada por medio de SEM, se identificaron granos redondeados de gibsita en agregados pisolíticos, cristales bien definidos de hábito prismático alargados (tabulares), y

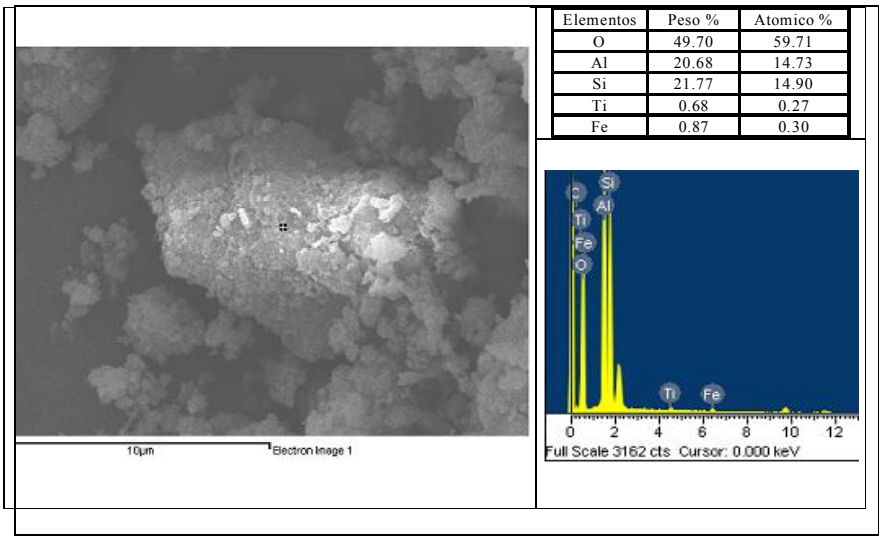
algunos seudohexagonales, todos a su vez en una matriz arcillosa aluminosa contaminada con hierro (Figura 22). El tamaño de los cristales varía mucho; desde 1 ìm para los cristales seudohexagonales, 2 a 3 ìm para los agregados pisolíticos, hasta 10-30 ìm para los cristales prismáticos alargados y los nódulos que se forman con la matriz. El contenido de aluminio en los cristales de gibsita está entre el 15 y 30 % y el de sus contaminantes silicio, titanio y hierro, varia entre 1.5% y 1.7%, 0.9% y 4.7% y 0.7% y 0.9% respectivamente (Figura 22).



Elementos	Peso %	Atómico %
O	41.57	43.29
Al	23.79	14.69
Si	1.70	1.01
Ti	3.70	1.29
Fe	0.77	0.23

Figura 22. Composición mineralógica y química de la bauxita importada

Para la matriz arcillosa de la Bauxita importada, se obtuvo un porcentaje de aluminio promedio del 20.68%, ésta presenta un alto contenido de sílice (21.77%), y bajo de hierro y titanio como contaminantes (Figura 23).



Elementos	Peso %	Atomico %
O	49.70	59.71
Al	20.68	14.73
Si	21.77	14.90
Ti	0.68	0.27
Fe	0.87	0.30

Figura 23. Composición química de la matriz de la bauxita importada

Por medio del análisis termogravimétrico, se obtuvo el grafico mostrado en la Figura 24, en la línea continua está el TG y en la discontinua está el DTG. En la curva que representa el análisis TG se observan 4 cambios de pendiente importantes que corresponden a perdidas de peso significativas, tanto por perdida de agua absorbida como de radicales OH. En la curva del DTG se observan tres picos que corresponden básicamente a diferentes fases cristalinas. El primero a 320º C representa la perdida de radicales OH (perdida de agua), el segundo pico a 540º C muestra la transformación de gibsita en bohemita y el tercero a los 910º C se da por la formación de la mullita.

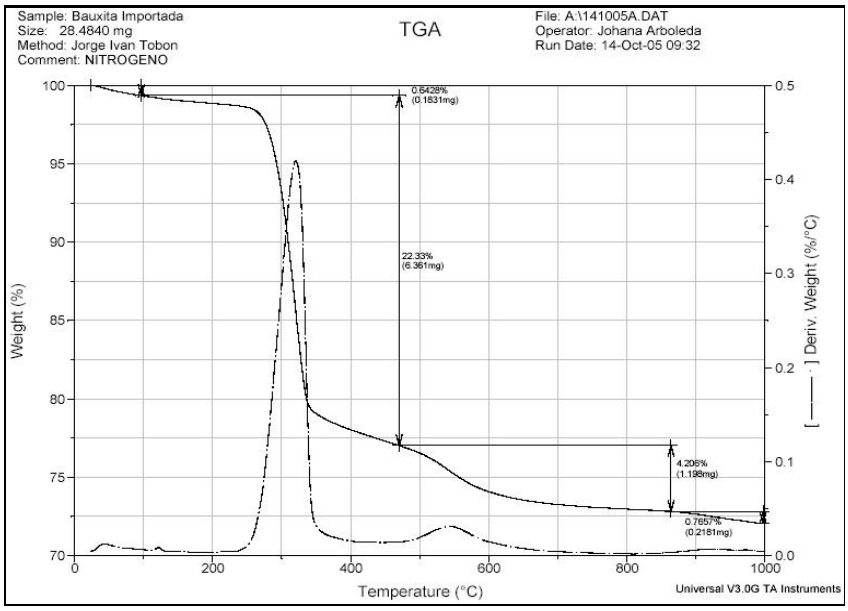


Figura 24. Análisis Termogravimétrico de la bauxita importada

En la Figura 25 se presentan los resultados del DTA. Se pueden ver dos picos endotérmicos (299.7°C y 505.5°C) y dos exotérmico (995.8°C y 1044.3°C), los cuales corresponden a deshidratación, perdida de radicales OH, conversión de la gibsita en bohemita y formación de mullita respectivamente. El último pico exotérmico puede corresponder a la formación incipiente de espinela gracias al contenido de sílice en la muestra.

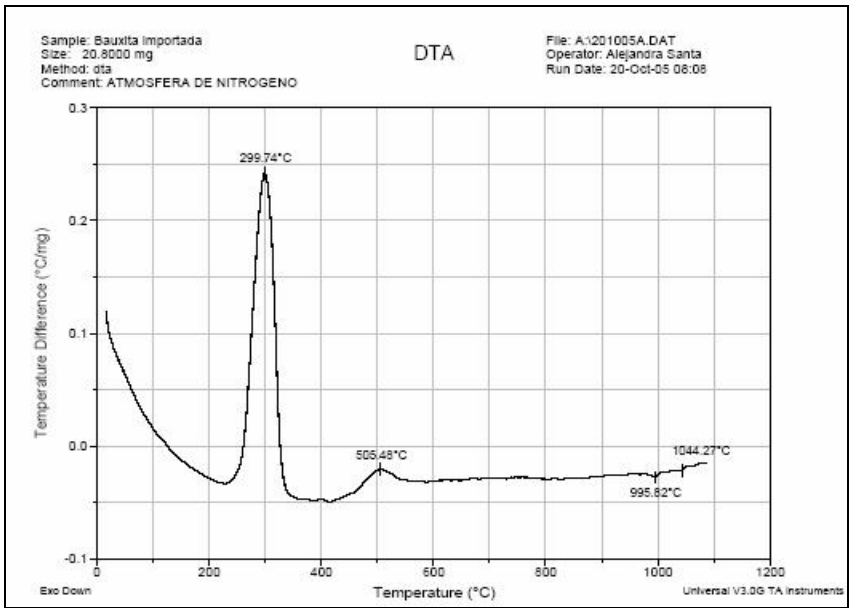


Figura 25. Resultados del análisis Termodiferencial de la bauxita importada

4.3.3 Análisis comparativo entre las bauxitas

Como se pudo ver en la Difracción de Rayos-X la especie dominante en las dos muestras es la gibsita, pero la nacional se encuentra más contaminada con óxidos de hierro y cuarzo. El análisis con el microscopio electrónico confirmó los resultados obtenidos con el DRX y arrojó la siguiente información adicional:

- En la bauxita nacional la gibsita es predominantemente hexagonal y en agregados pisolíticos mientras que en la Importada es esencialmente prismática (monoclínica) y se presenta en agregados pisolíticos. Esta característica favorece la reactividad de la bauxita importada.
- Los cristales de gibsita en la bauxita importada son de mayor tamaño que los cristales de la nacional. Esto favorece la reactividad de la bauxita nacional.
- Los cristales de gibsita presente en la bauxita importada son de mayor pureza que los de la nacional, contienen mayor porcentaje de aluminio y menor de sílice y de hierro.
- En la bauxita nacional se encontraron cristales individuales, y de gran tamaño, de hierro. Lo que no sucedió con la bauxita importada.
- La matriz de la bauxita importada está compuesta por arcilla alumínica y bauxita, mientras que la de la nacional es esencialmente arcilla enriquecida en aluminio. Esto explica su mayor contenido de alúmina determinado en los análisis químicos totales.
- La sílice presente en las dos muestras corresponde principalmente a sílice amorfa o a sílice en la estructura cristalina de la gibsita, lo que hace difícil implementar un método de beneficio con el ánimo de purificar la gibsita.

Con el análisis térmico se pudo determinar que:

- La perdida de peso (TG) en la importada es mayor (27.95%) que en la nacional (23.10%), lo cual es el reflejo del mayor contenido de gibsita de la bauxita importada. En la importada la perdida de peso por la liberación de los radicales OH es del 22.33%, mientras que en la nacional es sólo del 14.48%. Lo que quiere decir que en la bauxita importada hay cerca de 1.54 veces más gibsita que en la nacional.
- La posición de los picos exotérmicos y endotérmicos en la bauxita nacional muestran que las reacciones se dan a menor temperatura en ésta que en la importada, entre 12°C y 17°C para la perdida de radicales OH y el paso de gibsita a bohemita. La formación de mullita se da prácticamente a la misma temperatura para las dos muestras.
- La formación de mullita es muy escasa para las dos muestras (pico muy pequeño). En la importada se insinúa la formación de espinela.

5. CONCLUSIONES

· Para las muestras de fluorita se encontró que en las de origen nacional, los cristales presentan contenidos de flúor muy cerca del valor teórico, pudiéndose considerar como de muy alta pureza química. Sus dos contaminantes mineralógicos principales son la barita y el cuarzo. Para su aplicación en la industria del cemento la presencia de barita es positiva como lo han mostrado diferentes autores, pero la presencia de cuarzo es totalmente negativa.

· En comparación con la fluorita nacional, la mexicana presenta menor contenido de flúor en sus cristales, y al parecer está menos contaminada con otras especies minerales.

· La separación del cuarzo, de los granos de fluorita para aumentar su concentración relativa, parece en principio relativamente fácil de hacer y los costosos no sería excesivamente altos dado los elevados tamaños de éstos.

· Para el caso de las muestras de yeso, en los análisis realizados no se encontraron fases mineralógicas diferentes al yeso en cantidades registrables por las técnicas utilizadas, si parece haber una diferencia entre los tres yesos por el contenido de sulfatos. En orden descendente estarían el peruano, el español y por último el mexicano (se recuerda que estos análisis son puntuales y no permiten hacer una clasificación contundente). Sin embargo, aunque el yeso colombiano está más contaminado por otras especies minerales presenta un mayor contenido de SO_3 que el mejor de los yesos importados analizados en este trabajo

· Aunque la bauxita importada presenta una gibsita más pura, en cristales monoclínicos, embebida en una matríz alumínica, sin granos de óxidos de hierro, su reactividad definida mediante los análisis térmicos es muy similar a la presentada por la bauxita nacional, seguramente por el mayor tamaño de sus cristales. Para el caso de la industria

cementera, el uso de una u otra estará entonces definido por lo que se desee. Por ejemplo, si se quiere un material que esencialmente aporte alúmina al producto, es más recomendable el uso de la bauxita importada. Pero, si se desea utilizar como corrector para aumentar el contenido de fase vítrea, especialmente, la felita o ferrita (conocida también como *brownmillerite*) es más recomendable la nacional. En cualquier caso se debe tener especial cuidado con su composición al utilizar cualquiera de las dos, por las modificaciones que pueden sufrir los módulos de alúmina y sílice principalmente. Además, se deben controlar los elementos que aunque en poca cantidad, son importantes por las modificaciones que pueden producir en las propiedades del producto final, como es el caso del titanio.

- Como conclusión final se puede decir que Colombia presenta Rocas y Minerales Industriales que sometidas a procesos de beneficio sería muy competitivas en cuanto a calidad frente a estas mismas pero importadas. La invitación es entonces a caracterizar mejor los depósitos y a buscar como darles valor agregado a estos productos minerales

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a la Empresa Cementos Argos, especialmente a las Plantas de Nare, Valle y Cairo. Además, a los laboratorios de petrografía avanzada de la Universidad Nacional de Colombia y al de Catalizadores y Absorbentes de la Universidad de Antioquia.

7. BIBLIOGRAFÍA

Duda, H. W., 1997. Manual tecnológico del Cemento. Técnicos asociados S.A. España.

Hewlett, P.C., 1998. Lea´s chemistry of cement and concrete. 4ed. Ed BH, Oxford.

Mullick, A. K.; Ahluwalia, S. C. y Bhargawa, R., 1997. Use of fluorspar and barite for improved burnability and clinkerization of cement raw mixes. En: Proceedings of the 10th international congress on the chemistry of cement. Gothenburg, Sweden.

Montoya, Meseguer y Morán, 2000. Cementos. Hormigón armado. Barcelona, Disponible en: www.uclm.es/area/ing_rural/Transconst/Cementos.PDF. [consultado: mayo de 2006].

Palomo-Sánchez, A. y Blanco-Varela, M. T., 1982. Influencia del CaF_2 sobre la capacidad de reacción de crudos de cemento. En: materiales de construcción. No. 188, octubre-diciembre. Instituto Eduardo Torroja. Madrid.

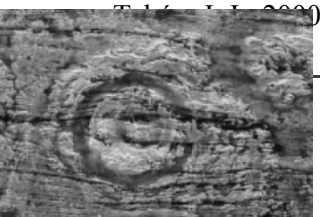
Palomo-Sánchez, A. y Blanco-Varela, M. T., 1984. Ahorro de energía en la clinkerización del cemento Pórtland utilizando CaF_2 en pequeña proporción. En Monografías del Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento. No. 375. Madrid,

Puertas, F.; Blanco-Varela, M. T.; Vázquez, T.; Pajares, I. y Martínez-Ramírez, S., 2001. Influencia del contenido de aluminatos en la aptitud a la cocción, la hidratación y el comportamiento mecánico de cementos blancos mineralizados con CaF_2 y $CaSO_4$. En: Cemento Hormigón. No. 825. España.

Sarkar, A. K.; Roy, D. M. y Smart, R. M., 1980. Mineralizers and fluxes in the clinkering process. I. Phase equilibria in the $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ system with calcium fluosilicate. En: International Congress on the chemistry of cement. Vol. 2. Paris.

Soria-Santamaría, F., 1995. Composición quimicomineralógica de las materias primas y ahorro de energía. Combustión y Clinkerización. Lima, Vol.1, No.2; pp. 14-23.

Syal, S. K. y Kataria, S. S., 1981. Optimization of burning characteristics of raw meal for fuel economy by special mineralizer. En: World cement technology. London, 1981. Vol.12, No.6; pp..279-285.

Taylor, H. F. W., 1967. Enciclopedia química industrial: La química de los cementos. Vol. 1. Bilbao: Urmo.

Tobón, J. I., 2000. Una mirada a algunas industrias. Universidad Nacional de Colombia, Medellín.