

**UCLV**  
Universidad Central  
"Marta Abreu" de Las Villas



**FC**  
Facultad de  
Construcciones

**Departamento de Ingeniería Civil**

## **TRABAJO DE DIPLOMA**

**Título :** Evaluación de la actividad puzolánica y comportamiento térmico de las arcillas del yacimiento Yaguajay como materia prima para la producción de cemento de bajo carbono.

**Autores :** Mario Alberto Vera Lazcano

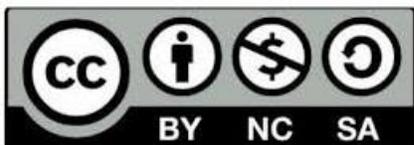
**Tutores :** Dr. C. Adrián Alujas Díaz

Ing. Luis Alberto Pérez García

Este documento es Propiedad Patrimonial de la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, y se encuentra depositado en los fondos de la Biblioteca Universitaria “Chiqui Gómez Lubian” subordinada a la Dirección de Información Científico Técnica de la mencionada casa de altos estudios.

Se autoriza su utilización bajo la licencia siguiente:

**Atribución- No Comercial- Compartir Igual**



Para cualquier información contacte con:

Dirección de Información Científico Técnica. Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas. Carretera a Camajuaní. Km 5½. Santa Clara. Villa Clara. Cuba. CP. 54 830

Teléfonos.: +53 01 42281503-1419

## **Pensamiento**



*“El futuro de nuestro país tiene que ser necesariamente un futuro de hombres de ciencia, de hombres de pensamiento”.*

*Fidel Castro Ruz*

## ***Dedicatoria***

*En especial a mi abuela materna, aunque ya no me acompañe, le dedico el resultado de todo mi esfuerzo y sacrificio para cumplir mi sueño.*

*A mi mamá, por ser ejemplo de la mejor madre del mundo, que por su dedicación, sacrificio y amor me he convertido en lo que soy.*

*A mi papá, por estar en cada momento de mi vida y apoyarme en las decisiones que siempre he tomado.*

*A toda mi familia*

## **Agradecimientos**

*A mis padres por apoyarme siempre en cada paso que he dado en la vida, por preocuparse y poner a mi alcance todos los medios que me han hecho falta a lo largo de mi vida y en especial en el periodo de estudio, y mucho más por regalarme la vida.*

*A mi tía Odalys por siempre estar pendiente de mis pruebas cada año y exigirme mi mayor sacrificio.*

*A mi hermano hijo de mi tía, debería ser primo, pero para mi corazón es mi hermano, agradecerle por estar siempre presente y por impulsarme al estudio en los años de universidad.*

*A Carisleidy la mujer de mi hermano, que también forma parte de mi familia, por los sencillos y sabios consejos que me daba.*

*A mis abuelos maternos por su amor y por ser el motor impulsor de cada paso de mi vida.*

*A mis abuelos paternos por preguntarme siempre por mi avance en la universidad.*

*A mi novia por formar parte de mi vida, por su entrega, paciencia y apoyo incondicional.*

*A mi profesor de Historia del Pre, Roberto, por impulsarme a realizar las pruebas de ingreso y darme la seguridad de mis resultados en los exámenes.*

*A mi vecina María Elena por ser como una madre para mí, por ayudarme en todo lo que ha estado a su alcance y por ser la excelente costurera de todas mis ropas.*

*A Darita por ayudarme en algún momento con mi tesis.*

*A todos los amigos de mi pueblo, en especial a los del barrio: Carlos, Luis Miguel, Luis Gustavo y el Tuty.*

*A los grandes amigos del cuarto 301: Cuevas, Daniel, Dasiel, Jurgen, Raúl y Yadián, quienes me acompañaron en estos años de estudio, me brindaron su apoyo en las buenas y en las malas, compartimos grandes momentos juntos, llegando así a formar parte de una familia.*

*A los cocineros del restaurante Adrián y a su padre, y en especial a David, por su insaciable preocupación y servicio en estos cinco años.*

*A mi tutor Luis Alberto, que a pesar de la lejanía dedicó tiempo para la culminación de este éxito.*

*A Adrián por su ayuda en los ensayos.*

*A los técnicos de laboratorio, Joel y Felipe, por su ayuda en los días de muestreo.*

*A la excelente profesora Giselle, por su entrega, dedicación y gran ayuda que me brindó.*

*A todos los que de alguna forma u otra me brindaron su apoyo para ser hoy un profesional y mejor persona.*

***A todos muchas gracias***

## RESUMEN

En el presente trabajo se establece a partir de su composición mineralógica, los resultados obtenidos para la evaluación de las arcillas caoliníticas procedentes del yacimiento de Yaguajay como fuente de materia prima para la obtención de materiales cementicios suplementarios, capaces de ser empleados en la formulación de cementos con altos volúmenes de sustitución del clínker. Las materias primas fueron caracterizadas mediante ATG y DRX, en este último se demuestra que el cuarzo y la calcita acompañan a los minerales del grupo de la caolinita en la mezcla compósito. La calcinación de las arcillas se realizó a una temperatura de 800°C. La evaluación de la reactividad puzolánica fue monitoreada a través del protocolo R<sup>3</sup> y resistencia a la compresión en morteros normalizados con un 30% de sustitución de CPO por arcillas calcinadas. El contenido de caolinita y calcita de la muestra ensayada es de 75% y 2% respectivamente. De acuerdo a los resultados de las pruebas de resistencia a la compresión a los 3; 7 y 28 días obtenidos, muestran que los productos calcinados cumplen con los requisitos establecidos para cementos Portland P-35, según la NC 95:2011 y exceden los valores de la serie de referencia.

**Palabras Clave:** clínker, calcinación, mezcla compósito, reactividad puzolánica, arcillas caoliníticas, material cementicio suplementario.

## **ABSTRACT**

In the present work is established from its mineralogical composition, the results obtained for the evaluation of the kaolinitic clays from the Yaguajay deposit as source of raw material for obtaining supplementary cementitious materials, capable of being used in the formulation of cements with high volumes of clinker replacement. The raw materials were characterized by ATG and XRD, in the latter it is shown that quartz and calcite accompany the minerals of the kaolinite group in the composite mixture. The calcination of the clays was carried out at a temperature of 800 °C. The evaluation of the pozzolanic reactivity was monitored through the R<sup>3</sup> protocol and resistance to compression in standardized mortars with 30% substitution of the CPO by calcined clays. The content of kaolinite and calcite of the sample tested is 75% and 2% respectively. According to the results of the compression resistance tests at 3; 7 and 28 days obtained, show that the calcined products meet the requirements established for Portland P-35 cements, according to NC 95: 2011 and exceed the values of the reference series.

**Key Words:** clinker, calcination, composite mixture, pozzolanic reactivity, kaolinitic clays, supplementary cementitious material.

# TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
TABLA DE CONTENIDO .....	IX
INTRODUCCIÓN.....	XI
CAPÍTULO 1. Marco Teórico Referencial de la Investigación .....	17
1.1 Introducción.....	17
1.2 El cemento Portland. Generalidades. ....	18
1.3 Materiales Cementicios Suplementarios (MCS).....	20
1.3.1 Definición de los (MCS).....	20
1.3.2 Definición y clasificación de las puzolanas.....	21
1.4 Evolución de los materiales cementicios suplementarios en Cuba .....	26
1.5 Arcillas calcinadas como material cementicio suplementario .....	28
1.5.1 Características generales, composición química, estructura y clasificación .....	28
1.5.2 Activación térmica de las arcillas.....	31
1.6 Evaluación de la reactividad de los productos de calcinación.....	32
1.6.1 Reacción puzolánica .....	32
1.6.2 Métodos para la evaluación de la reactividad puzolánica .....	34
1.7 Potencialidades de utilización de las arcillas calcinadas como MSC en Cuba .....	36
1.8 Conclusiones parciales del capítulo.....	39
CAPÍTULO 2: Materiales y métodos .....	41
2.1 Introducción.....	41
2.2 Características del área de estudio.....	41
2.2.1 Ubicación geográfica.....	41
2.2.2 Características geológicas .....	43
2.3 Trabajos de campo y muestreos.....	45
2.4 Procesamiento de la materia prima .....	48

2.5 Difracción de Rayos X (DRX) .....	50
2.6 Análisis termo-gravimétrico (TGA).....	50
2.7 Método térmico de cálculo de caolín y calcita equivalente .....	51
2.8 Evaluación de la reactividad puzolánica de los productos de calcinación .....	52
2.8.1 Evaluación de la reactividad puzolánica mediante Calorimetría Isotérmica (Protocolo R <sup>3</sup> ) .....	52
2.8.2 Evaluación de la reactividad puzolánica mediante ensayos de resistencia a la compresión en morteros normalizados .....	54
2.9 Conclusiones parciales del capítulo.....	58
CAPÍTULO 3: Análisis y discusión de los resultados.....	60
3.1 Introducción.....	60
3.2 Caracterización mineralógicamente las arcillas del yacimiento Yaguajay. ....	60
3.2.1 Difracción de Rayos X.....	60
3.2.2 Análisis termo-gravimétrico (TGA) .....	62
3.3 Evaluación del comportamiento térmico y la reactividad puzolánica de la materia arcillosa.....	64
3.3.1 Calorimetría Isotérmica (Protocolo R <sup>3</sup> ) .....	64
3.4 Evaluación de la resistencia a la compresión de los productos de calcinación. ....	65
3.4.1 Comportamiento físico-mecánico en morteros normalizados .....	65
3.5 Conclusiones parciales del capítulo.....	67
CONCLUSIONES .....	68
RECOMENDACIONES .....	70
ANEXOS.....	75
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

# CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"

## INTRODUCCIÓN

El hormigón es el material más adecuado para satisfacer la creciente demanda constructiva asociada al desarrollo de la sociedad, por su flexibilidad, prestaciones en uso, disponibilidad de materias primas y bajos costos en comparación con otras alternativas. Sin embargo, la fabricación de su principal componente, el cemento Portland (CPO), consta de 6 etapas importantes: obtención de materias primas, preparación de las materias primas, molienda de crudo, cocción en el horno rotativo, molienda de cemento (clínker + adiciones), almacenamiento y expedición. Esto asocia a un alto consumo energético, principalmente en la forma de combustibles fósiles, y a grandes volúmenes de emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), factores que influyen negativamente en sus costos y sostenibilidad ambiental. (F. Martirena, 2004)

Entre las mejores soluciones a este problema se encuentra el empleo de materiales puzolánicos como sustitutos parciales del CPO, lo cual favorece la disminución en el consumo energético y en las emisiones de gases de efecto invernadero por volumen del aglomerante, al mismo tiempo que permite el mantenimiento o incremento de las propiedades físicas, mecánicas y de durabilidad del hormigón frente a un determinado número de agentes ambientales, con lo cual se obtienen notables beneficios desde el punto de vista ingenieril, económico y ecológico. (Papadakis & Tsimas, 2002).

Existe una amplia variedad de materiales que pueden ser empleados como puzolanas. Algunos se encuentran ya en explotación como es el caso de las cenizas volantes, las escorias siderúrgicas o el humo de sílice. Sin embargo, se conoce que las reservas de estos materiales son insuficientes para suplir a largo plazo su creciente demanda, además de que el acceso a estas fuentes está limitado por factores económicos y regionales. (Sabir, Wild, & Bai, 2001). Es entonces que se hace necesaria la búsqueda y desarrollo de nuevas fuentes de materiales puzolánicos que permitan el reemplazo parcial de significativas

## **CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"**

porciones de CPO en el aglomerante, manteniendo o mejorando su resistencia y durabilidad.

Las arcillas, de comprobadas propiedades puzolánica una vez calcinadas bajo condiciones específicas, representan, por su amplia disponibilidad y relativa facilidad de tratamiento, una atractiva fuente de puzolanas en regiones donde otros recursos no están disponibles. (Souza & Dal Molin, 2005).

La mayor parte de los estudios publicados sobre el empleo de arcillas calcinadas como materiales puzolánicos parten del uso de minerales arcillosos de alta pureza, principalmente caolines. Sin embargo, las arcillas se presentan comúnmente en la naturaleza como depósitos donde se combinan varios tipos de minerales arcillosos con diversos minerales acompañantes y no como fases arcillosas puras, factores que afectan su potencial uso como materiales puzolánicos. (Habert, Choupay, Montel, Guillaume, & Escadeillas, 2008).

En Cuba, el Centro de Investigación y Desarrollo de Estructuras y Materiales (CIDEM), en la Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, en la provincia de Villa Clara, ha desarrollado un nuevo tipo de cemento, conocido como el cemento de bajo carbono LC<sup>3</sup> (Limestone Calcined Clay Cement). Este cemento permite sustituir hasta un 50% del clínker por una mezcla de dos partes de arcilla calcinada a temperaturas entre 700°C-850°C, y una parte de carbonato de calcio o piedra caliza, estos estudios en los últimos años han empleado las arcillas calcinadas como fuente de materiales cementicios suplementarios.

En el yacimiento arcilloso (Yaguajay), se han realizado algunas investigaciones, ya que este se localiza a unos 60 km de la planta de Cementos de Siguaney. Dichos estudios tenían como propósito hacer una evaluación y caracterización de las materias primas arcillosas para su utilización como fuente de cemento de bajo carbono, contribuyendo a reducir la cantidad de emisiones de CO<sub>2</sub> en la producción del cemento. Como resultado de estos estudios se expuso que esta arcilla posee una mejor reactividad a una menor temperatura, debido a los contenidos de calcita que posee.

## CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"

Teniendo en cuenta todo lo expuesto anteriormente y las características propias de nuestro país donde urge la necesidad de potenciar investigaciones enfocadas en la explotación de nuevas fuentes de materiales puzolánicos que permitan la producción de aglomerantes en cantidades suficientes y a un costo asequible desde el punto de vista económico, energético y medioambiental, debe centrarse la atención en el estudio y empleo de las fuentes de materiales localmente disponibles, en particular, aquellas que permitan su utilización como fuente de materiales puzolánicos.

### **Situación problemática:**

El primer paso para la diseminación de la tecnología de cemento de bajo carbono es la evaluación y caracterización de los depósitos de materia prima arcillosa. Por tanto, el Centro de Investigación y Desarrollo de Estructuras y Materiales (CIDEM), en la Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, en la provincia de Villa Clara ha desarrollado en el yacimiento de Yaguajay una serie de investigaciones para propiciar la utilización de este yacimiento como mena para la producción de cemento de bajo carbono. En ese sitio es válido destacar que de conjunto con la empresa Geominera Centro y la planta de cemento Siguaney en el año 2017 se comienza a implementar un proyecto de investigación geológica que terminaría con una prueba industrial para la producción de este cemento. Surge entonces la necesidad de evaluar en condiciones de laboratorio como se debe de comportar las características puzolánicas y térmicas de la materia arcillosa y sus productos de calcinación, para sugerir a la naciente industria del cemento de bajo carbono los parámetros óptimos que regirán el proceso de calcinación.

Por lo antes expuesto se formula el siguiente **problema científico de la investigación:**

¿Cómo influyen las características mineralógicas de las arcillas procedentes del yacimiento Yaguajay y sus productos de calcinación, en su potencial utilización, como materia prima para la obtención de materiales cementicios suplementarios?

## **CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"**

**Hipótesis:** Las características mineralógicas de las arcillas calcinadas procedentes del yacimiento Yaguajay permiten su utilización como MCS en la obtención de cemento de bajo carbono.

**Objeto de investigación:** Los tipos tecnológicos de arcillas del yacimiento Yaguajay.

**Campo de acción:** Características mineralógicas, puzolánicas y térmicas de las arcillas del yacimiento de Yaguajay.

### **Objetivo general:**

Evaluar la actividad puzolánica y el comportamiento térmico de la materia arcillosa del yacimiento Yaguajay para su potencial utilización como materia prima en la fabricación de cemento de bajo carbono.

### **Objetivos específicos:**

1. Sistematizar el conocimiento sobre el empleo de arcillas calcinadas como material cementicio suplementario en la fabricación de cementos.
2. Caracterizar mineralógicamente las arcillas del yacimiento Yaguajay.
3. Evaluar el comportamiento térmico y la reactividad puzolánica de la materia arcillosa.
4. Evaluar la resistencia a la compresión de los productos de calcinación.
5. Valorar según los resultados obtenidos el uso de la arcilla calcinada para la elaboración de cemento bajo en carbono.

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

1. Búsqueda y revisión de la literatura científica referente a los materiales arcillosos y la actividad puzolánica de arcillas calcinadas a usar como MCS.
2. Revisión bibliográfica sobre las características geológicas y mineralógicas de las arcillas del yacimiento Yaguajay en la provincia de Sancti Spíritus.

## **CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"**

3. Evaluación de contenido de caolín y calcita de las muestras homogeneizadas.
4. Calcinación y molienda.
5. Evaluación de la reactividad puzolánica de los productos de calcinación de acuerdo al protocolo R<sup>3</sup>.

**Novedad científica:** Con la presente investigación se pretende demostrar que las arcillas calcinadas pueden ser utilizadas para la producción de cemento de bajo carbono con el fin de disminuir los grandes volúmenes de clínker en la producción de cemento.

**Aporte científico-técnico:** Determinación de la influencia de la temperatura de calcinación de las arcillas del yacimiento de Yaguajay, Sancti Spíritus para materiales puzolánicos para ser utilizados en la producción de cemento de bajo carbono.

**Aporte medio-ambiental:** Con la utilización de arcillas como materiales cementicios suplementarios se reduce las cantidades de clínker a utilizar en la producción de cemento Portland por lo tanto disminuyen las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera.

**Aportes prácticos:** El estudio realizado permite elevar el grado de conocimiento sobre los yacimientos arcillosos en nuestro país. La evaluación de arcillas caoliníticas en el yacimiento de Yaguajay muestra la potencialidad de ser explotado a escala industrial para la producción de puzolanas.

# **CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"**

## **Estructura del trabajo:**

**Introducción:** Se discuten los fundamentos de la investigación y se declaran los principales aspectos de la metodología que se siguió para la elaboración de este trabajo.

**Capítulo 1:** Marco Teórico Referencial de la Investigación.

Se presenta una revisión bibliográfica sobre el uso de MCS como la alternativa de mayor perspectiva para la disminución del impacto ambiental y para la producción de cemento con altos niveles de sustitución de clínker, así como las principales características de las arcillas y su relación con los procesos de activación térmica y el desarrollo de carácter puzolánico en Cuba.

**Capítulo 2:** Materiales y métodos.

Se describen los materiales, métodos, y ensayos que se realizaron en la investigación con el objetivo de evaluar las propiedades de las arcillas como material cementicio suplementario a partir de diferentes muestras calcinadas.

**Capítulo 3:** Análisis y discusión de los resultados.

Se exponen los resultados obtenidos de los ensayos realizados y su interpretación.

**Conclusiones, Recomendaciones y Anexos.**

## **Esquema metodológico de la investigación:**

- Definición del tema y problema de estudio
- Formación de la base teórica
- Definición de los objetivos
- Planteamiento de la hipótesis
- Definición de tareas científicas
- Capítulo 1. Marco Teórico Referencial de la Investigación
- Capítulo 2. Materiales y métodos
- Capítulo 3. Análisis y discusión de los resultados
- Conclusiones, recomendaciones y anexos

# CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"

## CAPÍTULO 1. Marco Teórico Referencial de la Investigación

### 1.1 Introducción

En el presente capítulo se realiza un análisis conceptual y bibliográfico sobre diferentes términos que fundamentan las prácticas de la presente investigación, profundizando esencialmente en las definiciones referentes al cemento Portland, materiales cementicios suplementarios, evolución de los materiales cementicios suplementarios en Cuba, arcillas calcinadas, evaluación de la reactividad de los productos de calcinación y las potencialidades de utilización de las arcillas calcinadas como MSC en Cuba, con el objetivo de describir las principales herramientas que apoyan el desarrollo de la investigación. La figura 1.1 representa el flujograma sobre el cual se desarrolla la investigación.

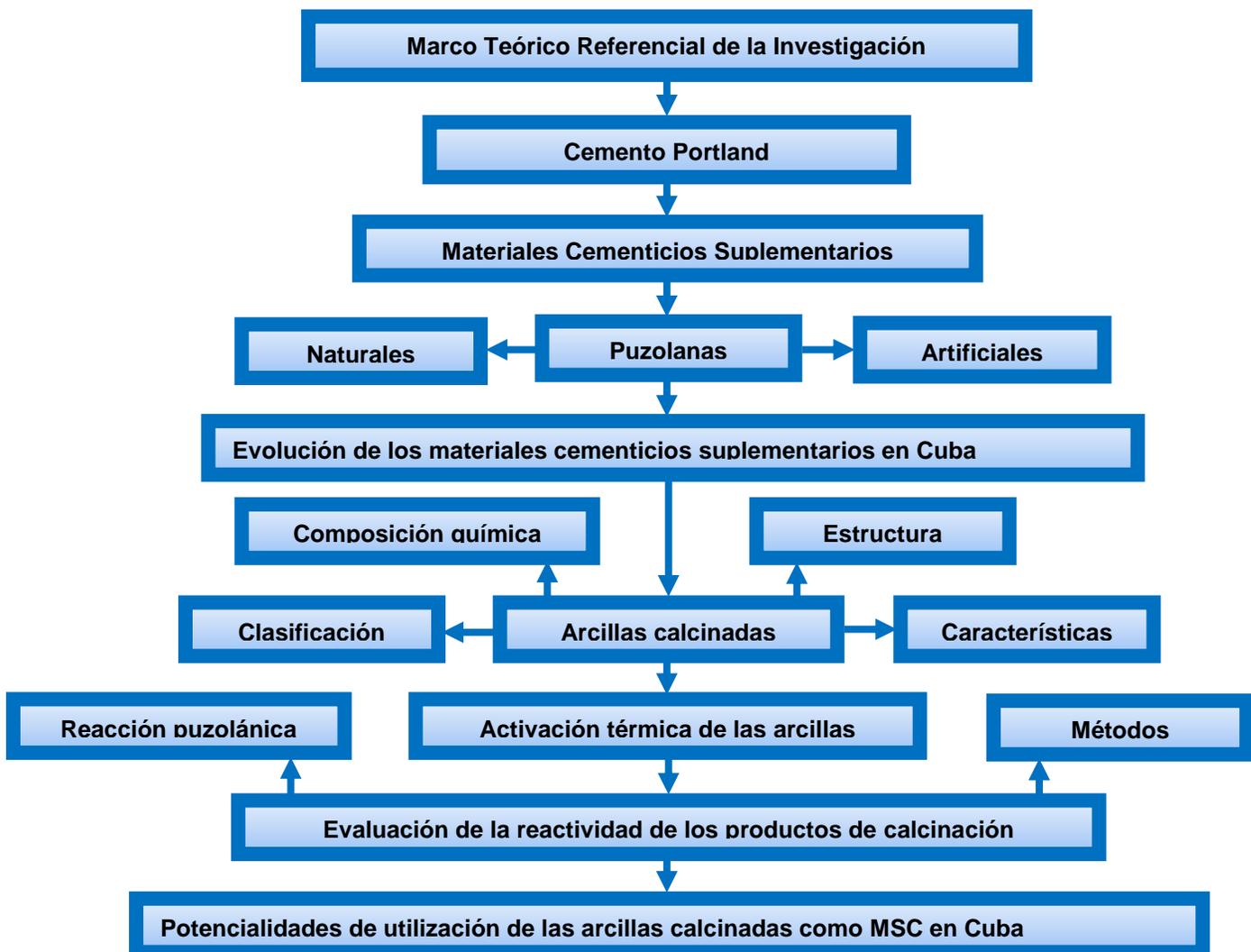


Figura 1.1 Flujograma del marco teórico de la investigación Fuente: Elaboración propia.

## **CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"**

### **1.2 El cemento Portland. Generalidades.**

El cemento es un material inorgánico, no metálico, finamente molido que cuando se mezcla con agua y áridos forma una pasta que fragua y endurece (morteros y hormigones). Este endurecimiento hidráulico se debe principalmente a la formación de silicatos cálcicos hidratados como resultado de una reacción entre el agua y los constituyentes del cemento. Esta propiedad de conglomerante hidráulico le ha convertido en un material básico de construcción, imprescindible para la edificación y la realización de infraestructuras. El cemento Portland fue patentado en 1824, y es el cemento más ampliamente empleado en la actualidad en la fabricación del hormigón y su consumo y producción de están directamente relacionados con la marcha del sector de la construcción y, por tanto, con la coyuntura económica general.

El comercio mundial de cemento supone tan sólo el 6%-7% de la producción, en su mayoría transportado por mar. Hay generalmente poca importación y exportación de cemento, principalmente como resultado del alto costo del transporte por carretera, (los suministros de cemento por carretera suelen ser por lo general a distancias no mayores de 150 km). Aunque estos costes han hecho que históricamente los mercados del cemento hayan sido predominantemente locales, la progresiva globalización de la economía y la consiguiente desaparición de las trabas al comercio internacional suponen un reto para la fabricación de cemento en la Unión Europea, que sufre la presión de importaciones a bajo precio desde países de la cuenca mediterránea y de Europa del este, e incluso desde países asiáticos.

Su proceso de producción es considerado el responsable de entre 5 – 8 % de las emisiones globales de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) a la atmósfera debido a los elevados volúmenes de producción a escala global (Müller & Harnisch, 2008), además de algunos autores como Taylor, Tam, and Dolf (2006) y EIA (2013) demuestran que puede ser una industria altamente consumidora de energía, con alrededor de 6 % del consumo de energía total en el sector industrial.

Las principales razones por las que el cemento promete seguir siendo el aglomerante más importante en el sector de la construcción, es debido a que las materias primas para su producción son geológicamente extensas y abundantes, y

## CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"

su agotamiento es poco probable en los próximos años (U.S., 2017) y (Tironi, Trezza, Irassar, & Scian, 2012).

La reducción del factor de clínker en el cemento, a través del empleo de Materiales Cementicios Suplementarios (MCS) es una de las alternativas más prometedoras, para su desarrollo a corto y a mediano plazo, entre las definidas por la industria del cemento para lograr la sostenibilidad ecológica y medio ambiental de su producción (WBCSD, 2015; WBCSD & IEA, 2009). Diferentes subproductos industriales y materiales naturales pueden ser utilizados en la sustitución parcial de clínker en el cemento (CEMBUREAU, 2013). De este modo se reducen los volúmenes de clínker en el aglomerante y el consumo específico de energía, y se logran mitigar las emisiones de CO<sub>2</sub> asociadas al proceso de producción.

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. (Hendriks, Worrell, Jager, Blok, & Riemer, 2004), (Roessler & Stark, 2003), Estos volúmenes de producción deberán seguir aumentando en los próximos años, con estimados de crecimiento entre el 120-180% para el año 2020. (Vanderley, 2002).

Países líderes en producción de cemento a nivel mundial en 2015 (en millones de toneladas métricas)

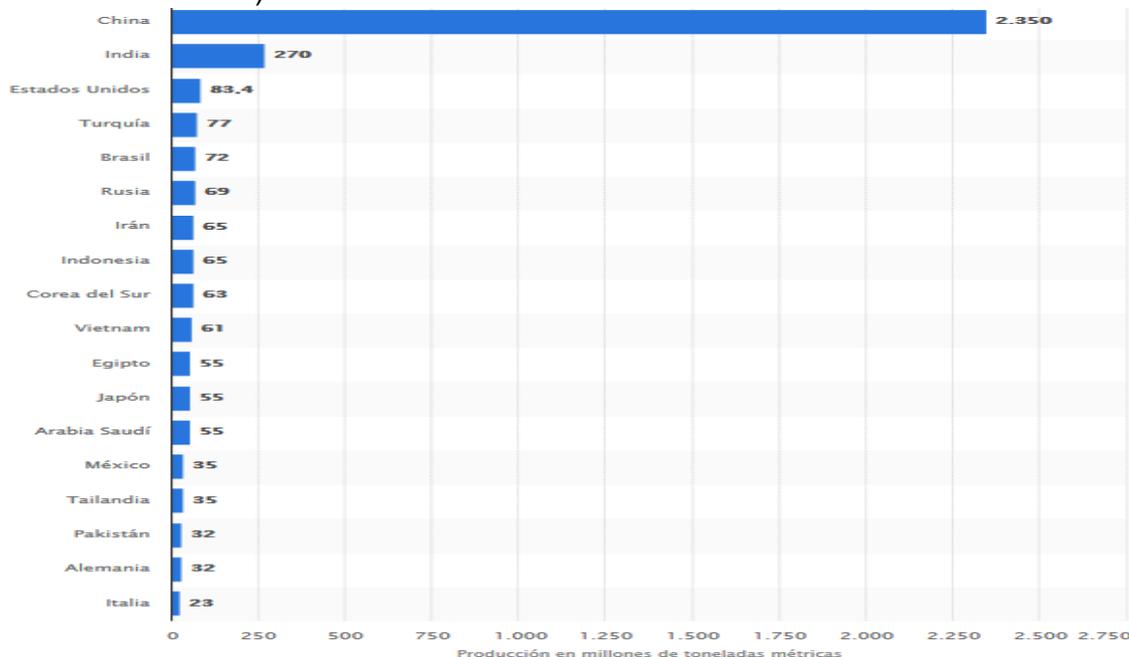


Figura 1.2 Producción en millones de toneladas métricas

## **CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"**

### **1.3 Materiales Cementicios Suplementarios (MCS)**

#### **1.3.1 Definición de los (MCS)**

Los materiales que se emplean actualmente en la industria de la construcción tienen sus raíces en el mundo antiguo, donde ya se utilizaban mezclas para mejorarlas propiedades de dichos productos. Sin embargo, a partir de la segunda mitad del siglo XX, la sustitución parcial del cemento Portland por materiales naturales o artificiales adquirió una renovada atención.

La definición general de MCS abarca un gran número de materiales, que varían ampliamente en término de origen, composición química y mineralógica y características morfológicas. Los MCS comprenden aquellos materiales que muestran comportamiento hidráulico, que se endurecen en presencia de agua para formar productos cementicios en una reacción de hidratación (Snellings, 2011) y aquellos que muestran comportamiento puzolánico.

La American Standard and Testing Materials (ASTM) define como materiales puzolánicos a aquellos materiales silíceos o aluminio-silíceos que por sí mismos posee poca o ninguna propiedad cementante, pero finamente divididos y en presencia de agua, reaccionan químicamente con el hidróxido de calcio y forma compuestos de propiedades cementantes (Vizcayno, Gutiérrez, Castello, Rodríguez, & Guerrero, 2010). Cuanto mayor sea el contenido de sílice amorfa y menor la proporción de impurezas cristalinas, más reactiva resultará la adición (Baronio & Binda, 1997).

El uso de tales materiales, sin ningún proceso adicional en lo que a producción de clínker se refiere, lleva a una reducción significativa en las emisiones de CO<sub>2</sub> por tonelada de materiales que componen el cemento a obtener (en la molienda, mezclado y transporte, el uso de energía es muy pequeña comparada con el proceso del clinquerización) y también es un medio para utilizar derivados de procesos industriales (Hooton, 2011).

## **CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"**

### **1.3.2 Definición y clasificación de las puzolanas**

Los materiales puzolánicos son una subcategoría dentro de los MCS. Se define como puzolanas a los materiales inorgánicos, naturales o artificiales, silíceos o sílico-aluminosos con pequeñas cantidades de calcio, magnesio, hierro, potasio y sodio, que por sí solos poseen poco o ningún valor cementante. Están conformadas por partículas finamente divididas, amorfas o de muy pobre cristalinidad, que al entrar en contacto con un medio húmedo y a una temperatura ambiente, reaccionan químicamente con el hidróxido de calcio libre del proceso de hidratación del cemento, formando silicatos dicálcicos hidratados (tobermorita) y aluminatos dicálcicos hidratados (gehlenita), encargados de la mayor parte de las propiedades físicas, químicas y mecánicas de las pastas de cemento (Tironi, 2013).

En la actualidad, es también aceptada la clasificación basada en su origen (Massazza, 1976). En este sentido se clasifican en dos categorías fundamentales: aquellas que poseen origen natural y las artificiales creadas por el hombre. (Papadakis & Tsimas, 2002) y (Samanta & Chatterjee, 1981).

#### **Puzolanas naturales**

Las puzolanas naturales son las rocas existentes en la naturaleza que no precisan para su empleo nada más que la molienda, siendo característico de ellas que en su composición química predomine la sílice, el aluminio y el hierro. Las mismas no están distribuidas uniformemente en el planeta, pero hay varias zonas donde estos materiales son abundantes, en especial en el llamado "cinturón de fuego" (F. Martirena, 2004).

Según Snellings (2011), ACI Institute (2000) y Ramezaniyanpour (2014), las cenizas volcánicas y tobas zeolíticas, vidrio volcánico inalterado, pumitas o piedra pómez, sílice opalina y tierras diatomeas, son los ejemplos más comunes de puzolanas naturales. Aunque se reporta que los recursos identificados y no identificados de estas puzolanas exceden los miles millones de toneladas en el mundo (U.S., 2017), su distribución no es homogénea (Scrivener, 2014).

Los depósitos de cenizas volcánicas se encuentran donde hay o recientemente hubo actividad volcánica, por ejemplo, en el Mediterráneo, en el África central y oriental, y en la región del Pacífico. La forma natural de estos depósitos varía

## CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"

bastante al igual que su reactividad puzolánica. Normalmente no requieren calcinarse de nuevo y, si se tiene la suerte de encontrarla ya en forma de polvo, no habrá necesidad de molerla. Las puzolanas volcánicas son explotadas comercialmente en varios países, por ejemplo: Alemania, Italia, Kenya, Rwanda, Vanuatu e Indonesia.

La distribución geográfica y calidad de las puzolanas naturales comúnmente empleadas también varían considerablemente, y su demanda en otros campos e industrias distintas a las del cemento también afecta su disponibilidad. En Cuba existe una amplia disponibilidad de estos materiales, pero debe señalarse que el desempeño físico – mecánico de los cementos con estas adiciones a edades tempranas es generalmente bajo, aunque se pueden alcanzar mayores prestaciones si la finura de estos se incrementa (South & Hinczak, 2001) y (Rosell, 2010). Otro de los materiales naturales que ha sido introducido como material cementicio suplementario en pequeñas cantidades es la caliza pulverizada sin calcinar. (Ramezaniapour, 2014) y (Damtoft, Lukasik, Herfort, & Sorrentino, 2008).

Todas las propiedades de las puzolanas naturales y en particular aquellas que las hacen especialmente aptas para su aprovechamiento en la industria del cemento, dependen fundamentalmente de su composición y de su textura, las cuales a su vez están íntimamente relacionadas con su origen y formación (Salazar, 2002).



**Figura 1.3** Puzolana natural (pumita) de origen volcánico. **Fuente:** Salazar, 2002.

## **CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"**

### **Puzolanas artificiales**

Las puzolanas artificiales más utilizadas son las cenizas volantes (fly ash(FA), las escorias de fundición(blast furnace slag (BFS) y la microsílíce (silica fume(SF), se muestran como las de mayor aceptación para la producción de cementos mezclados (Papadakis & Tsimas, 2002), (J. F. Martirena, Middendorf, Gehrke, & Budelmann, 1998), (Toledo, Gonçalves, Americano, & Fairbairn, 2007).

Las FA son un subproducto sólido que se obtiene por precipitación electrostática o mecánica de los polvos que acompañan a los gases de combustión de los quemadores de centrales termoeléctricas alimentadas por carbón y constituyen el MCS más empleado en la industria del cemento como sustituto de clínker (Ahmaruzzaman, 2010). La producción actual de cenizas volantes se estima en el orden de los 900 millones de toneladas a nivel mundial, además de los millones de toneladas que han sido acopiadas por muchos años (Ramezani pour, 2014). Aunque estas se encuentran disponibles en grandes cantidades y constituyen alrededor del 30 % de la producción de clínker en el mundo, su calidad dificulta en muchos casos su aprovechamiento en la producción de cemento (Scrivener, 2014), a lo que se le suma además, que alrededor del 90 % de la producción de cenizas volantes está centrada en Estados Unidos, Rusia, China, India, Australia y Sudáfrica, países donde se encuentran la mayor distribución de las reservas de carbón (Höök, Zittel, Schindler, & Aleklett, 2008).

Las BFS constituyen, después de las FA, el MCS más empleado en la producción de cemento (Humphreys & Mahasen, 2002). Las escorias de alto horno pueden sustituir hasta un 70 % de clínker en el aglomerante, pero la cantidad de escorias disponibles en todo el mundo actualmente representa solo el 5 % de la cantidad de clínker producido (Scrivener, 2014) y su disponibilidad y localización dependen de los volúmenes de producción de hierro y de la existencia de industrias metalúrgicas generadoras a nivel local o regional. Valores estimados en el 2016 indican que se produjeron alrededor de 300 a 360 millones de toneladas de escorias de alto horno en todo el mundo (U.S., 2017), pero no todas ellas fueron escorias granuladas.

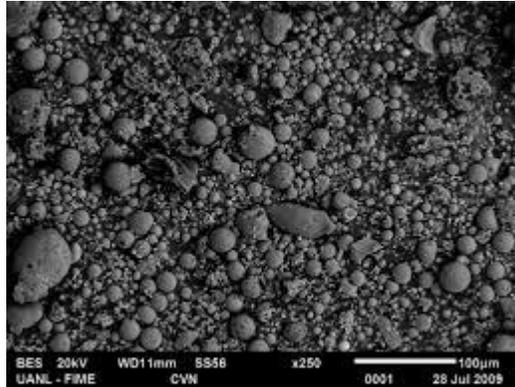
## **CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"**

En el caso del SF, que es un subproducto de la producción de silicio o de ferrosilicio y se considera uno de los MCS de mayor reactividad puzolánica (Khan & Siddique, 2011), su adición está limitada por la norma europea (UNE, 2011) a un 10 %, pero ha resultado muy eficaz en cementos que contienen otras adiciones minerales con una cinética de reacción más lenta (GBFS, PFA y puzolanas naturales), lo que permite incrementar el porcentaje de estos MCS en los cementos (Damtoft et al., 2008). Según datos del 2006, la producción de SF no superó el millón de toneladas, lo cual constituyó solo el 0,03 % de la producción de cemento de ese año. Su disponibilidad también depende de su alto precio en el mercado internacional, que llega hasta los US\$ 800/t (Damineli & John, 2012), y de la localización de la industria que los genera, pues actualmente cerca del 65 % de la producción de silicio y sus ferroaleaciones se concentra en China (U.S., 2017).

Estas puzolanas por su alta demanda y su limitada disponibilidad se han visto reflejadas en el incremento de los precios en el mercado. Es por eso que los países subdesarrollados productores de cemento, han tenido que desarrollar otras soluciones para no verse obligados a importar los productos anteriormente mencionados. Las adiciones a base de desechos agroindustriales provenientes tanto de la producción de azúcar como de la producción de arroz han constituido una de esas alternativas ya que han demostrado tener una excelente reactividad puzolánica (Alakhras, 2006); donde la cáscara de arroz se identifica por su disponibilidad en grandes cantidades en varias partes del mundo, típicamente contiene un 90% de sílice y cuando es quemada produce bastante ceniza (una tonelada por cinco de cáscara), la desventaja de la cáscara de arroz consiste en que, para hacerla altamente puzolánica, es necesario tener bien controlada su quema, la temperatura no debe pasar de 700°C, si no la sílice se cristaliza y pierde su grado de reactividad (Action, 2010). El uso práctico de estos desperdicios agrícolas se ve limitado principalmente por los costos asociados a la transportación y el procesamiento. Por lo que la adición de las arcillas calcinadas (metakaolin) a la producción de cemento ha resultado ser una alternativa a tener en cuenta para países tanto industrializados como en vías de desarrollo, ya que estos materiales componen el 75% de la corteza terrestre (Alakhras, 2006). Los

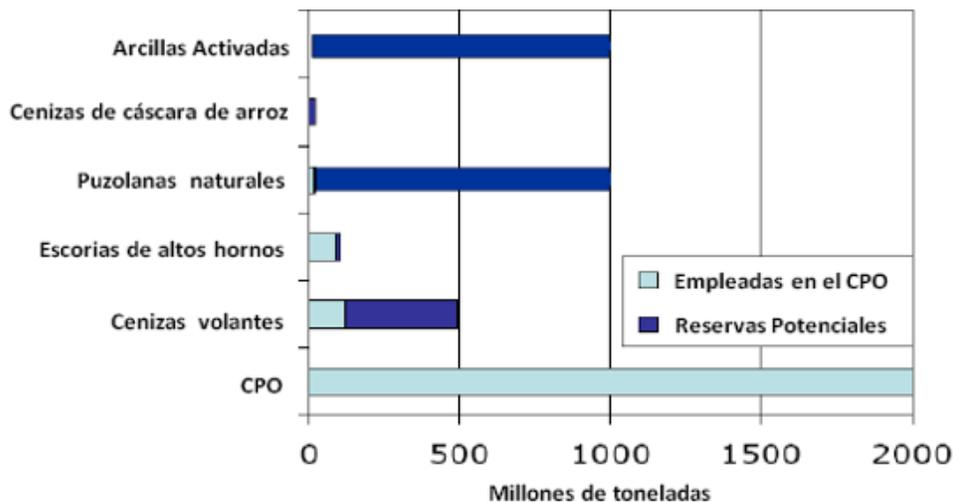
## CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"

minerales arcillosos en su estado natural presentan muy baja reactividad, pero su estructura cristalina puede ser alterada o destruida por medio de un tratamiento térmico a temperaturas entre 700- 850°C, dando lugar a puzolanas muy reactivas (L. M. Vizcaíno, 2014).



**Figura 1.4** Micrografía (SEM) de una ceniza volante **Fuente:** Salazar, 2002.

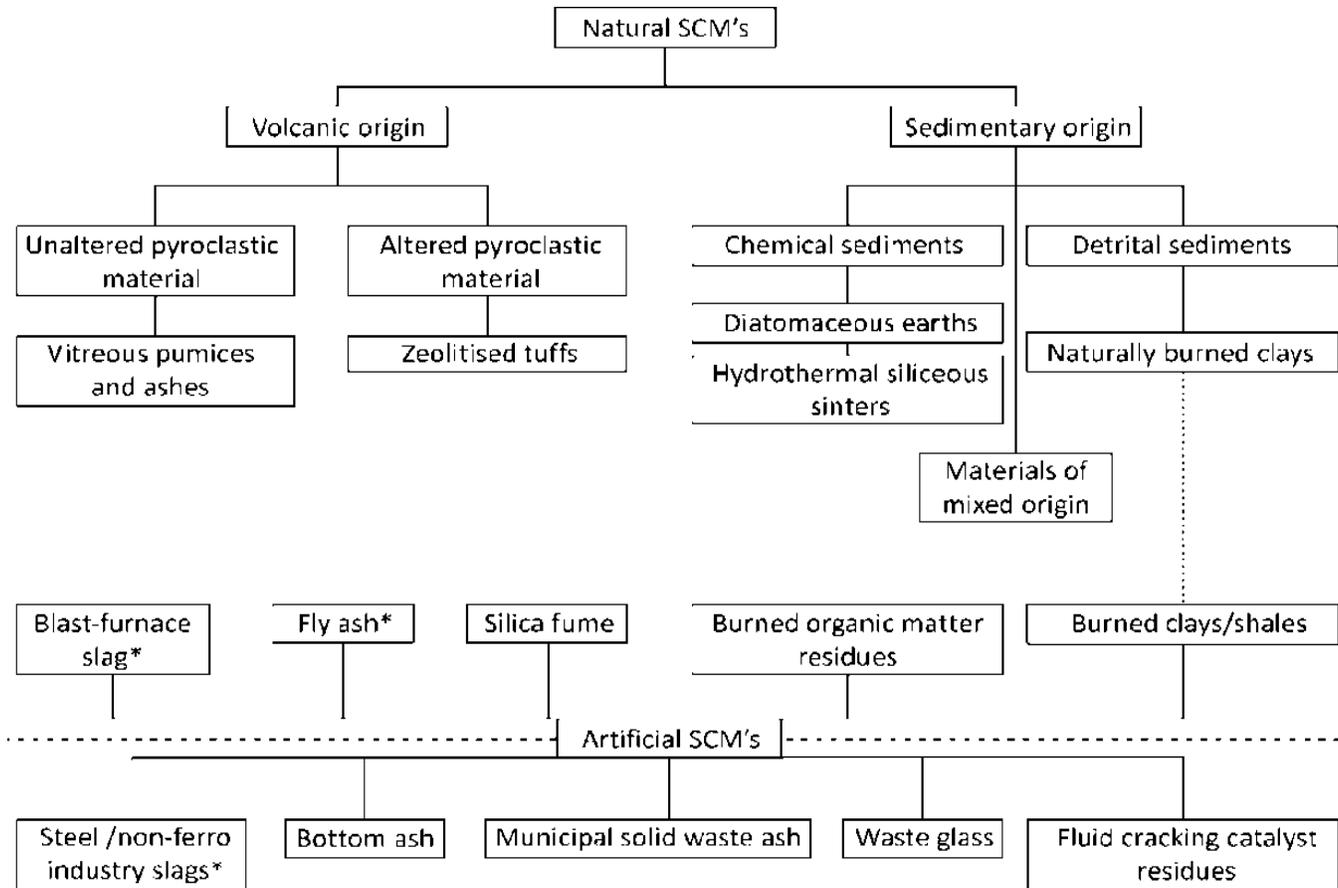
Dado el incremento de la producción mundial de cemento se ha hecho necesario implementar nuevas técnicas de elaboración del producto para disminuir su costo y la contaminación ambiental que durante su producción se genera. Para solucionar este problema se han tomado distintas estrategias dentro de las que se encuentran la modernización tecnológica, el uso de combustibles alternativos y el empleo de materiales cementicios suplementarios (MCS) en sustitución del clínker; siendo esta última la opción más viable para la Industria cubana, pues requiere de menores inversiones a corto plazo. (A. Alujas, 2010); (Castillo, 2010); (Scrivener, 2008); (Fernández, 2013).



**Figura 1.5** Empleo de materiales puzolánicos en la sustitución parcial del CPO.

**Fuente:** Scrivener, 2008.

# CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"



**Figura 1.6** Esquema de clasificación general de los MCS. **Fuente:** Almenares 2017.

## 1.4 Evolución de los materiales cementicios suplementarios en Cuba

Desde la época colonial en nuestro país se comenzaba a utilizar la roca zeolita como material de construcción en las edificaciones de la barriada del Vedado, como consecuencia de la crisis energética durante la Segunda Guerra Mundial. Las rocas zeolíticas de importancia industrial en Cuba data de la década del 70, donde Coutin y Brito publicaron los resultados de los estudios realizados durante varios años en Cuba oriental y central, y mencionaron la presencia de cuatro zeolitas: clinoptilolita, mordenita, heulandita y analcima y tres más: estilbita, thomsonita y laumontita rellenando vetillas, grietas y poros en rocas efusivas y piroclásticas.

A partir de 1972 se acometió la elaboración de un proyecto técnico-económico de búsqueda y explotación de zeolitas en Villa Clara y aunque a escala mundial no

## **CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"**

existía una metodología económica de evaluación de este tipo de yacimiento, en 1981 el colectivo de técnicos cubanos culminó el primer informe geólogo sobre reservas industriales y los recursos pronósticos. Esta determinación de reservas industriales, como tales, fueron las primeras que se calcularon en todo el campo socialista. Los yacimientos de zeolita cubanos son de alto rendimiento en clinoptilolita y modernita, llegando en algunos casos a más de 90%.

En Cuba se conocen más de 25 yacimientos y manifestaciones de zeolitas naturales, distribuidas a todo lo largo y ancho del país. De acuerdo con datos de la Oficina Nacional de Recursos Minerales del Ministerio de la Industria Básica, estos yacimientos se encuentran distribuidos prácticamente en todo el territorio nacional: Pinar del Río, La Habana, Villa Clara, Cienfuegos, Camagüey, Las Tunas, Holguín, Granma, Santiago de Cuba y en Guantánamo. El periódico Juventud Rebelde en el artículo ("Zeolita: ¿Dónde está el mineral del siglo," 2007) destaca que se han estudiado a profundidad 16 yacimientos que totalizan unos 20,9 millones de toneladas de recursos medidos, 69,95 millones de toneladas en recursos indicados y 214,61 millones de toneladas en recursos inferidos.

Existen experiencias de la explotación de fuentes de materiales puzolánicos en la isla, como las cenizas de bagazo y paja de caña para la fabricación de aglomerantes alternativos (F. Martirena, 2004). Las investigaciones llevadas a cabo por Fernández (2009), A. Alujas (2010), Castillo et al. (2010), reportan el potencial puzolánico que ofrece la activación de arcillas cubanas multicomponentes con bajos contenidos de caolinita para la fabricación de un aglomerante con rendimiento similar al cemento Portland. Sin embargo, los datos del Instituto de Geología y Paleontología consideran las reservas de arcillas caoliníticas como bajas, poco más de 65 MMt, pero su potencial no ha sido debidamente investigado, pues los cálculos han estado limitados a las características demandadas por las industrias de la cerámica y para la producción de cemento blanco (Batista, Coutin, & Mesa, 2013), que requieren de depósitos de arcillas de alta pureza de caolinita y/o bajo contenido de hierro.

## **CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"**

Más reciente se ha reportado la activación térmica de arcillas multicomponentes y la producción de un aglomerante con solo 50 % de clínker mezclado con 30 % de arcilla calcinada y 15 % de caliza molida que mostró un comportamiento similar el cemento PP-35 y a menor costo que este (L. M. Vizcaíno, 2014). Es por ello que, el estudio de nuevas fuentes de materiales arcillosos con bajos contenidos de caolinita, material ampliamente diseminado y de menor competencia de utilización con otras industrias de mayor valor agregado, resulta una importante alternativa para suplir la demanda cemento, disminuir sus costos, mitigar las emisiones CO<sub>2</sub> de su producción, y en la medida de lo posible aprovechar las tecnologías existentes sin grandes inversiones. Extender estos estudios permite, además, tener un mayor grado de conocimiento de las reservas existentes en todo el país, vinculado particularmente al empleo de estos materiales arcillosos con características adecuadas para su uso como materiales cementicios suplementarios.

### **1.5 Arcillas calcinadas como material cementicio suplementario**

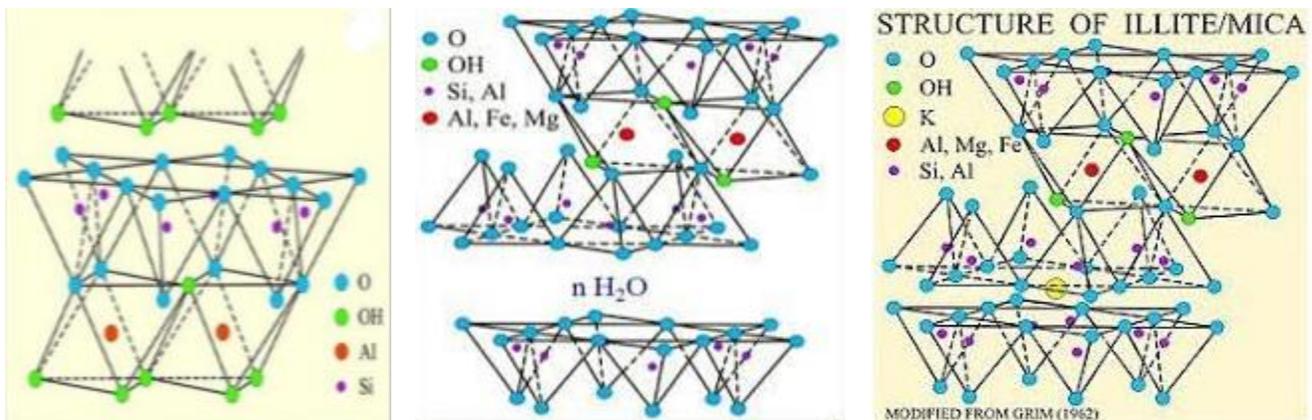
#### **1.5.1 Características generales, composición química, estructura y clasificación**

Actualmente existe un creciente interés en el empleo de las arcillas activadas en las investigaciones de nuevos materiales cementicios suplementarios. Por su amplia disponibilidad, relativa facilidad de tratamiento y demostradas propiedades puzolánicas una vez que son estructuralmente modificadas, estas representan una atractiva alternativa como fuente de puzolanas. Bajo el término arcillas se engloba un vasto grupo de minerales cuyos elementos predominantes son el Si, el Al y el O, y cuyas propiedades fisicoquímicas derivan de su composición química, de su particular estructura interna en forma de capas (filosilicatos) y de su tamaño de grano muy fino (Brown, 1961). Como consecuencia de estos factores, las arcillas presentan un valor elevado del área superficial y una gran cantidad de superficie activa con enlaces no saturados. Por ello pueden interaccionar con diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y son capaces en algunos casos de hinchar, con el desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas (Pusch, 2006).

## CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"

El término arcilla puede ser también empleado para expresar un criterio granulométrico que designa a los sedimentos con un tamaño de grano inferior a 5  $\mu\text{m}$ . Este criterio no es adecuado desde el punto de vista mineralógico, pues presupone que incluso minerales no pertenecientes al grupo de los filosilicatos como cuarzos y feldspatos podrían ser considerados arcillas cuando sus tamaños son lo suficientemente pequeños. En dependencia de las condiciones de intemperismo y de la composición química de la roca original, varios minerales arcillosos son favorecidos en su formación. Dentro de ellos, los más comunes son la caolinita, que se forma con la unión de una capa tetraédrica y una octaédrica, y si se unen dos capas tetraédricas alterando con una octaédrica se da lugar a la formación de un mineral tipo esmectitas (montmorillonita), (Brindley & Brown, 1981) otros son la illita, clorita y palygorskita-sepiolita. Las illitas y las cloritas son formadas predominantes en climas fríos o templados, las esmectitas en climas mediterráneos y zonas tropicales con diferencias entre las estaciones, mientras que la formación de caolinita es más común bajo condiciones húmedas tropicales y ecuatoriales.

En la siguiente figura se puede apreciar la estructura de las principales fases arcillosas:



Caolinita

Montmorillonita

Illita

**Figura 1.7** Estructura de las principales fases arcillosas. **Fuente:** Siverio 2016

## CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"

**Tabla 1.1** Clasificación de los minerales arcillosos más comunes.

**Fuente:** Almenares 2017.

Tipo de capa	Grupo	Carácter octaédrico	Carga (z)	Minerales más representativos
1:1	Caolinita	Dioctaédrica	~0	Caolinita, dickita, nacrita, halloysita
2:1	Esmectita	Dioctaédrica	~0,2 – 0,6	Montmorillonita, nontronita, beidelita, volkonskoita
		Trioctaédrica		Hectorita, saponita, sauconita, stevensita, swinefordita
	Vermiculita	Dioctaédrica	~0,6 – 0,9	Vermiculita dioctaédrica
		Trioctaédrica		Vermiculita trioctaédrica
	Illita	Dioctaédrica	~0,6 – 0,9	Illita, glauconita
	Mica flexible	Dioctaédrica	~0,6-1,0	Celadonita, muscovita, paragonita
		Trioctaédrica		Biotita, lepidolita, phlogopita
	Mica frágil	Dioctaédrica	~1,8-2	Margarita
		Trioctaédrica		Anandita, bityita, clintonita, kinoshitalita
	Clorita	Dioctaédrica	Variable	donbasita
Trioctaédrica		baileycloro, chamosita, clinocloro, nimita, pennantita		
Paligorskita – sepiolita	---	---	Variable	---

Si bien la distribución granulométrica juega un importante papel en algunas propiedades de las arcillas, como su capacidad para formar suspensiones coloidales y manifestar un comportamiento plástico cuando son mezcladas con agua, es su particular estructura en forma de láminas lo que define su comportamiento y reactividad (Brown, 1961).

Las arcillas están ampliamente distribuidas como constituyente esencial de los suelos y sedimentos, debido a que son mayoritariamente los productos finales de los distintos procesos de degradación de los aluminosilicatos formados a mayores presiones y temperaturas y que constituyen más del 70% de la corteza terrestre. Cuando están presentes en gran cantidad se presentan bajo la forma de rocas arcillosas. La roca arcillosa puede a su vez subdividirse en la fracción arcillosa, que contiene a las fases minerales que responden a las características estructurales de las arcillas, y la fracción no arcillosa, constituida generalmente por minerales con una composición química similar a la de las arcillas, pero con una estructura cristalina diferente (Brown, 1961).

## CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"

### 1.5.2 Activación térmica de las arcillas

Las arcillas no pueden ser empleadas como puzolanas en su estado natural. La presencia de estructuras cristalinas estables impide la liberación de sílice y alúmina como especies químicas capaces de participar en la reacción puzolánica. Su estructura en forma de capas propensas al deslizamiento y al agrietamiento, y la capacidad para inmovilizar grandes cantidades de moléculas de agua en su superficie son factores que pueden afectar de forma negativa la resistencia mecánica y la reología en un material cementicio, mientras que su alta capacidad de adsorción de iones puede modificar la composición química de las soluciones acuosas, afectando las propiedades tecnológicas del hormigón (Muller, 2005).

Teniendo presente las características antes mencionadas, se han obtenido evidencias de cierta reactividad puzolánica de arcillas no calcinadas en combinación con cal, pero el rango en que las reacciones se desarrollan es demasiado lento y las resistencias no son lo suficientemente altas para que estas sean consideradas como MCS por la industria del cemento (Muller, 2005); (He, Osbaeck, & Makovicky, 1995). Para cumplir con las normativas actuales de resistencia a edades tempranas, demanda de agua y durabilidad consideradas para la fabricación de cemento, las arcillas deben ser modificadas estructuralmente (activadas) para aumentar su reactividad, rendimiento y ser empleadas como materiales puzolánicos.

El proceso de activación puede hacerse a través de medios mecánicos, químicos o térmicos, dentro de los cuales es la activación térmica la forma más efectiva y empleada para modificar la estructura cristalina de las arcillas y alcanzar el máximo potencial de reactividad puzolánica (Shi & Day, 2001). Durante la calcinación de las arcillas pueden distinguirse varias etapas. Con el calentamiento desde temperatura ambiente hasta 250 °C ocurre la pérdida (reversible en algunos casos) del agua adsorbida y absorbida en las superficies externas e internas de la arcilla (deshidratación). Entre los 400 °C y los 950 °C ocurre la remoción de los OH- estructurales (desoxhidrilación) acompañada por el desorden parcial de la estructura cristalina y la formación de fases metaestables, caracterizadas por una

## **CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"**

alta reactividad química (Heller, 2006). Es por eso que en las arcillas calcinadas las fases de alúmina juegan un papel muy importante en la reactividad puzolánica, pues son estas zonas de la estructura las primeras en desestabilizarse estructuralmente durante el proceso de desoxhidrilación. Para fases con un bajo grado de orden estructural la reactividad puzolánica se alcanza más rápido y a menores temperaturas que para fases minerales del mismo tipo, pero con un alto grado de orden en su estructura (He, Makovicky, & Osbaeck, 1996), (Samet, Mnif, & Chaabouni, 2007). Independientemente del tipo de mineral arcilloso, se ha observado que alrededor de los 950 °C toma lugar la reorganización de la estructura para formar nuevas fases cristalinas estables a altas temperaturas y químicamente poco reactivas. La presencia de impurezas de tipo no arcilloso como cuarzo y feldespatos tienden a reducir la temperatura a la cual ocurre este fenómeno, acortando el intervalo para el cual es posible la activación térmica de la arcilla (He et al., 1995). Por tanto, la temperatura de calcinación a la cual se obtiene la mayor reactividad puzolánica debe situarse dentro del intervalo que se extiende entre el final de la desoxhidrilación y el inicio de la recristalización, fenómenos que delimitan, desde el punto de vista estructural, el intervalo dentro del cual una fase arcillosa puede ser convertida en un material puzolánico mediante activación térmica.

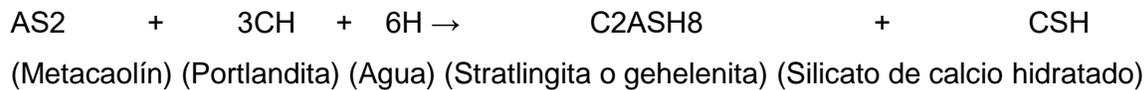
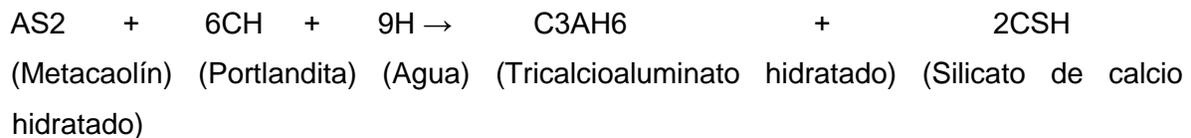
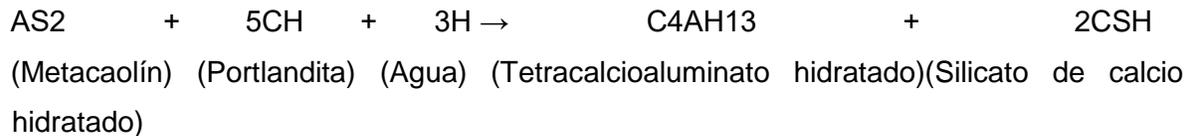
### **1.6 Evaluación de la reactividad de los productos de calcinación.**

#### **1.6.1 Reacción puzolánica**

Las reacciones puzolánicas ocurren bajo las leyes cinéticas de las reacciones heterogéneas en estado sólido al igual que en el proceso de hidratación del cemento. La reacción puzolánica es lenta en comparación con la reacción de hidratación del cemento, por tanto, la velocidad de liberación del calor y el desarrollo de resistencias serán procesos más lentos. Diversos factores pueden modificar la actividad puzolánica de un material, estos factores pueden ser de tipo interno o externo (Costoya, 2008). Dentro de los factores internos que más influyen en la actividad puzolánica se encuentran la composición química y mineralógica, finura, morfología interna y grado de desorden estructural. Como factores externos se encuentran la humedad, la temperatura, así como la presencia de aditivos (Castillo et al., 2010).

## CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"

A continuación, se representa de manera simplificada una reacción puzolánica, tomando como material base el metacaolín:



Los C-S-H formados durante la reacción puzolánica presentan una composición similar a los formados durante la reacción de hidratación del cemento, aunque la relación Ca/Si es generalmente más baja. En el caso de las puzolanas naturales o arcillas calcinadas con apreciables cantidades de alúmina reactiva, la presencia de esta tiende a favorecer la formación de fases de aluminato de calcio, así como también la sustitución parcial del Si por Al en la estructura de los C-S-H, incrementando la relación Al/Ca en esta fase (Fernandez, 2008). Esta reacción se ve limitada por la cantidad de hidróxido de calcio liberado durante la hidratación del CPO, limitando el volumen de sustitución del clínker a valores aproximados de un 30 % en el caso de las arcillas calcinadas.

La formación de productos adicionales de hidratación a partir del uso de las puzolanas como adiciones al cemento Portland permite mantener o mejorar las propiedades físico-mecánicas del hormigón (en función de la reactividad del material utilizado y de su proporción en el aglomerante) a partir del refinamiento de la estructura de poros en el sistema. Adicionalmente, se mejoran la compacidad e impermeabilidad de la matriz del hormigón, lo que aumenta la resistencia y durabilidad ante el ataque de sustancias químicas agresivas. Finalmente, las adiciones minerales activas ayudan a disminuir el calor de hidratación del cemento, y disminuyen con esto las posibilidades de fisuración por efecto contracción. Desde el punto de vista económico, la sustitución de Cemento Portland por adiciones minerales permite obtener grandes ahorros energéticos y

## **CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"**

materiales en la producción de cementos y hormigones, más aún cuando las adiciones sean subproductos o desechos de otras producciones industriales, como es el caso de las cenizas volantes y los residuos agrícolas. Desde el punto de vista ecológico, el empleo de adiciones minerales activas puede ser una de las vías más importantes para contribuir a la disminución de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) en la industria del cemento al disminuir el contenido de clínquer en el aglomerante (A. Alujas, 2010).

### **1.6.2 Métodos para la evaluación de la reactividad puzolánica**

Los diferentes métodos empleados para la medición de la reactividad de las puzolanas, se han clasificado en **métodos directos e indirectos**. Los métodos indirectos son aquellas técnicas que detectan los cambios en las propiedades físico – químicas asociados al progreso de la reacción puzolánica, como la contracción química, la calorimetría isotérmica y la determinación de la resistencia mecánica y la porosidad en morteros y hormigones. A diferencia de estos métodos, los métodos directos están relacionados con la medición directa del grado de reacción puzolánica, fundamentalmente a partir del consumo de portlandita mediante diferentes técnicas instrumentales como el Análisis Termogravimétrico, la conductimetría y la Difracción de Rayos X (Donatello, Tyrer, & Cheeseman, 2010). En dependencia de las propiedades a evaluar o de los tiempos de ensayo requeridos, pueden ser empleados sistemas CPO-Puzolana, o Ca(OH)<sub>2</sub>-Puzolana, bajo la forma de pastas, morteros u hormigones (Pane & Hansen, 2005).

La determinación del índice de reactividad puzolánica mediante ensayos de resistencia a la compresión en morteros normalizados es, sin dudas, el método indirecto más extendido para la evaluación de la reactividad puzolánica y se encuentra referenciado en los documentos normativos de diferentes países (C311/C311M, 2016). Su principal ventaja consiste en la estrecha relación de sus resultados con el comportamiento de las puzolanas en la práctica, además, existe una dependencia de la relación agua/aglomerante para la misma consistencia, y la relación y tipo de MCS utilizado como sustituto en la mezcla modifica el contenido en agua en el mortero (Gava & Prudencio, 2007), (Pourkhorshidi, Najimi,

## **CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"**

Parhizkar, Jafarpour, & Hillemeier, 2010). Por tanto, este ensayo no arroja una información completa que permita entender la reacción puzolánica y por ello no pueden ser utilizados como la única manera de evaluar la reactividad puzolánica. Además, se requiere largo tiempo para su evaluación.

La hidratación mediante calorimetría ha cobrado mucha importancia en los últimos años (Pane & Hansen, 2005), en la cual se asume que la cantidad de calor total acumulado es directamente proporcional a la cantidad de productos de hidratación generados y puede tomarse como una medida del grado de reacción alcanzado por el sistema (A. Alujas, Fernández, Quintana, Scrivener, & Martirena, 2015), pero su aplicación está limitada a materiales de la misma composición. Sobre la base de esta técnica ha sido desarrollado el método denominado ensayo o protocolo R<sup>3</sup> por sus siglas en inglés (Rapid, Relevant, Reliable) fue desarrollado por un equipo conjunto de investigadores del Laboratorio de Materiales de Construcción del Instituto Federal Suizo de Investigaciones de Lausana, Suiza, y del Centro de Estudios de Química Aplicada de la UCLV "Marta Abreu" de las Villas (Avet, Snellings, Alujas, Ben, & Scrivener, 2016). Este ensayo ha sido validado para un numeroso grupo de arcillas calcinadas y se basa en medir el calor total liberado por la reacción puzolánica en un medio que simula el entorno químico de la arcilla calcinada en la solución de poros de un sistema mezclado cemento – puzolana, a partir de una mezcla de Ca(OH)<sub>2</sub>, arcilla calcinada y LC<sup>3</sup>, a la cual se le adicionan también álcalis y sulfatos. El calor liberado durante un período de tiempo determinado es directamente proporcional a la reactividad puzolánica de los productos de calcinación. Los resultados guardan una correlación lineal con los ensayos normalizados de resistencia a la compresión en los sistemas mezclados.

Otro método es la determinación de la solubilidad alcalina de las especies ricas en sílice y alúmina (He et al., 1995); (He et al., 1996); (Panagiotopoulou, Kontori, Perraki, & Kakali, 2007). Los valores de aluminio y silicio disueltos se toman como criterio de evaluación de la reactividad puzolánica del material. Es un método

## **CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"**

rápido y sencillo, que correlaciona muy bien con la solubilidad particularmente de aluminio y silicio.

En la mayoría de los casos, la relación entre los resultados obtenidos en las técnicas químicas y mecánicas ha sido pobres, por lo cual, ha sido necesario el uso combinado de varias técnicas, ofrece mayor información para poder comprender los fenómenos de actividad puzolánica.

### **1.7 Potencialidades de utilización de las arcillas calcinadas como MSC en Cuba**

En nuestro país a lo largo de los años se han venido efectuando diferentes investigaciones sobre las potencialidades de utilización de las arcillas caoliníticas. Desde la década del 70, con la elevación del conocimiento geológico del territorio nacional y las investigaciones a nivel de laboratorio; semi-industriales e industriales en Cuba, se han validado las puzolanas naturales como las tobas, para producir aglomerantes tales como el cemento romano y adiciones o mezclas al cemento Portland (F. Martirena, 2004).

Es conocido a nivel mundial el uso del metacaolín como material cementicio suplementario. El inconveniente del uso de metacaolín se centra en la necesidad de arcillas puras en mineral caolín para su producción. Formas viables de disminuir estas desventajas sería el empleo de arcillas de más bajo grado de pureza. En trabajos anteriores desarrollados en Cuba, como parte de proyectos del Centro de Investigación y Desarrollo de estructuras y Materiales (CIDEM) de la Universidad Central "Martha Abreu de Las Villas" en la autoría de (A. Alujas, 2010), (Castillo et al., 2010) y (F. Martirena, 2011), se han demostrado las potencialidades de activación térmica de arcillas cubanas de bajo grado para la obtención de un material puzolánico de alta reactividad y con ella producir materiales puzolánicos con un comportamiento similar al producto industrial conocido como metacaolín, que es producido con caolines de alta pureza.

En Cuba se encuentran reportados cerca de 45 depósitos donde hay presencia de arcillas caoliníticas con reservas inferidas en alrededor de treinta millones de

## **CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"**

toneladas, distribuidas generalmente en la región occidental y central. De este volumen, cerca de catorce millones se encuentran concesionados para su explotación a diferentes industrias. Las reservas de arcillas caoliníticas pueden incrementarse ostensiblemente si también se tienen en cuenta otros yacimientos arcillosos donde esta fase mineral está presente en bajas o moderadas cantidades. La mayor cantidad de depósitos de caolín se encuentra en el occidente del país, particularmente en la Isla de la Juventud y Pinar del Río; se ubican también depósitos con diferentes grados de interés en Villa Clara, Ciego de Ávila, Sancti-Spíritus y Camagüey (Igp, 2010). En el resto del territorio nacional, según la Oficina Nacional de Recursos Minerales, aparecen puntos y manifestaciones de forma diseminada. Existen muchos otros yacimientos, afloramientos y puntos de interés que necesitan un mayor grado de estudio, los de mayor interés para la producción de puzolanas de alta reactividad son las de composición rica en caolín como mineral arcilloso.

La necesidad de nuevas fuentes de MCS surge de la escasez relativa de los MCS clásicos (escoria, ceniza volante) o de su localización (puzolanas naturales en regiones muy alejadas) que ocasiona un importante consumo de combustible y elevado costo, debido al transporte.

Las ventajas que presentan las arcillas calcinadas como fuente de puzolanas, unido a las deficiencias que se presentan en la producción de cemento a nivel nacional las hace poseer la mayor perspectiva de utilización para la producción de materiales cementicios suplementarios que permita orientar su desarrollo de acuerdo con las condiciones establecidas para su uso, no solo su empleo como adición puzolánica al CPO, sino también su empleo en la elaboración de nuevas fórmulas aglomerantes (L. M. Vizcaíno, 2014); (F. Martirena, 2004).

De mayores perspectivas, por su amplia disponibilidad en Cuba, son las tobas vítreas. Estudios realizados por Almenares (R.S. Almenares-Reyes,2011) en la región nororiental de Cuba, de un grupo de tobas vítreas para su utilización como puzolana natural, demostraron que la baja reactividad puzolánica de este material

## **CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"**

limita los niveles de sustitución por encima de 15 %, y su empleo como materia prima en otras aplicaciones industriales limita su uso en el futuro como MCS.

Existen otras experiencias en la explotación de otras fuentes de materiales puzolánicos en la isla, como las cenizas de bagazo y paja de caña para la fabricación de aglomerantes alternativos (F. Martirena, 2004), pero estas fuentes presentan una disponibilidad limitada y solo una pequeña parte de estos residuos agrícolas cumple con los requerimientos establecidos para ser utilizados como MCS.

El surgimiento de la nueva familia de cementos LC<sup>3</sup> permite incrementar los niveles de sustitución de clínker y mantener o superar el comportamiento del cemento P-35, lo cual permite compensar los costos de la calcinación, a la vez que disminuye el impacto ambiental y sus costos de producción con respecto al CP (F. Martirena et al., 2016), (Sánchez et al., 2016), (L. M. Vizcaíno, 2014), y (L. Vizcaíno, Sánchez, Pérez, Damas, & Scrivener, 2015).

La prueba de producción industrial del cemento ternario de base clínker – arcilla calcinada – caliza, que tuvo como escenario la Fábrica de Cemento Siguaney en el 2013, convirtió a Cuba en la primera en producir este tipo de la aglomerante a escala industrial. Este sistema cementicio ternario, con alto nivel de sustitución de clínker, alcanza resistencias mecánicas a edades tempranas mayores que los cementos mezclados producidos tradicionalmente con otros tipos de puzolanas y alcanzan resistencias mecánicas superiores a los 35 MPa a los 28 días.

Los resultados han mostrado que los hormigones elaborados con este aglomerante son considerablemente menos permeables que aquellos realizados con CP, y aunque muestran una mayor tendencia a la carbonatación en comparación con el CP, la profundidad de carbonatación permanece por debajo del recubrimiento mínimo establecido en las normativas y no afectan la resistencia. El comportamiento ante la penetración de cloruros de este cemento ternario es diez veces superior que el cemento Portland usado como referencia, lo

## **CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"**

cual se atribuye a una estructura de poros más refinada y mayor tortuosidad. (L. M. Vizcaíno, 2014) y (Díaz et al., 2015).

Actualmente se realizan investigaciones para continuar profundizando en sus aplicaciones en la industria del cemento cubano, como puzolanas de alta reactividad teniendo en cuenta los minerales arcillosos que la componen y sin importar su localización geográfica (A. Alujas, 2010). La industria nacional cubana destinada específicamente a la producción de aglomerados, está en la antesala de incorporar las arcillas calcinadas con bajo contenido de caolinita, como fuente de puzolanas muy reactivas para la sustitución de clínker.

### **1.8 Conclusiones parciales del capítulo**

El uso de MCS constituye una alternativa factible, económica y medioambientalmente sostenible, para afrontar la gran demanda de materiales de construcción, disminuyendo parcialmente el contenido de clínker en el aglomerante. Dentro de los MCS los de mayores perspectivas de explotación son las arcillas calcinadas, debido a la amplia disponibilidad de sus materias primas y su demostrada reactividad puzolánica.

Dentro de las arcillas calcinadas son las arcillas caoliníticas las que exhiben mayor reactividad puzolánica una vez activadas térmicamente. La reactividad puzolánica de estas arcillas calcinadas depende fundamentalmente del contenido de caolinita en la materia prima (>40%).

La disponibilidad de las puzolanas naturales y artificiales es limitada tanto geográficamente como económicamente porque actualmente suplen la demanda asociada al sostenido incremento de la producción mundial de cemento.

Puede afirmarse que con la sustitución del CPO por materiales puzolánicos, se mantienen o mejoran las propiedades físicas y de durabilidad, con el consiguiente incremento de la impermeabilidad y la resistencia mecánica. Al mismo tiempo,

## **CAPÍTULO 1. "MARCO TEÓRICO REFERENCIAL DE LA INVESTIGACIÓN"**

favorece la resistencia al ataque químico y disminuye la aparición de grietas por retracción.

## CAPÍTULO 2. "MATERIALES Y MÉTODOS"

### CAPÍTULO 2: Materiales y métodos

#### 2.1 Introducción

En este capítulo se exponen los procedimientos referidos a la caracterización mineralógicas, estructurales y morfológicas de las arcillas como materia prima en esta investigación, la evaluación de la reactividad puzolánica de sus productos de calcinación a diferentes temperaturas (Análisis Térmico Diferencial) y protocolo R<sup>3</sup>. También se evalúa, mediante diferentes procedimientos experimentales las pruebas de resistencia a la compresión de morteros normalizados y una completa caracterización mineralógica mediante Difracción de Rayos X.

#### 2.2 Características del área de estudio

##### 2.2.1 Ubicación geográfica

La localidad cabecera del municipio de **Yaguajay**, el pueblo de Yaguajay, se encuentra ubicado en la costa norte de la provincia de Sancti Spíritus, Cuba, sus coordenadas terrestres son: 22°19' de latitud norte y 79°14' de longitud oeste.

##### Límites Territoriales

Los actuales límites del municipio se sitúan:

- al norte, por mar, con Caibarién.
- al sur con Jatibonico, Cabaiguán y Taguasco.
- al este con Chambas y Florencia.
- al oeste con Caibarién y Remedios.

##### Extensión Territorial

La extensión actual del municipio de Yaguajay es de 1.032 km<sup>2</sup>.

##### Relieve

Destacan las alturas del norte, que derivan en la llanura costera hacia el norte y en la llanura norte hacia el sur. En sus costas de orillas bajas abunda el mangle y las sabanas. El municipio lo atraviesa la formación montañosa conocida como las Alturas del norte de Las Villas y literalmente divide al municipio en dos partes, la zona montañosa, y la llanura que se desliza hacia la costa. De gran importancia es la conocida Sierra de Bamburanao. Sus ríos más importantes son el Jatibonico del Norte que sirve de frontera con la provincia de Ciego de Ávila y el Río Caonao. El río Máximo que nace en las lomas de Meneses, en su camino hacia la costa, atraviesa el pueblo de Yaguajay y el Batey de Vitoria.

## CAPÍTULO 2. "MATERIALES Y MÉTODOS"

### Clima

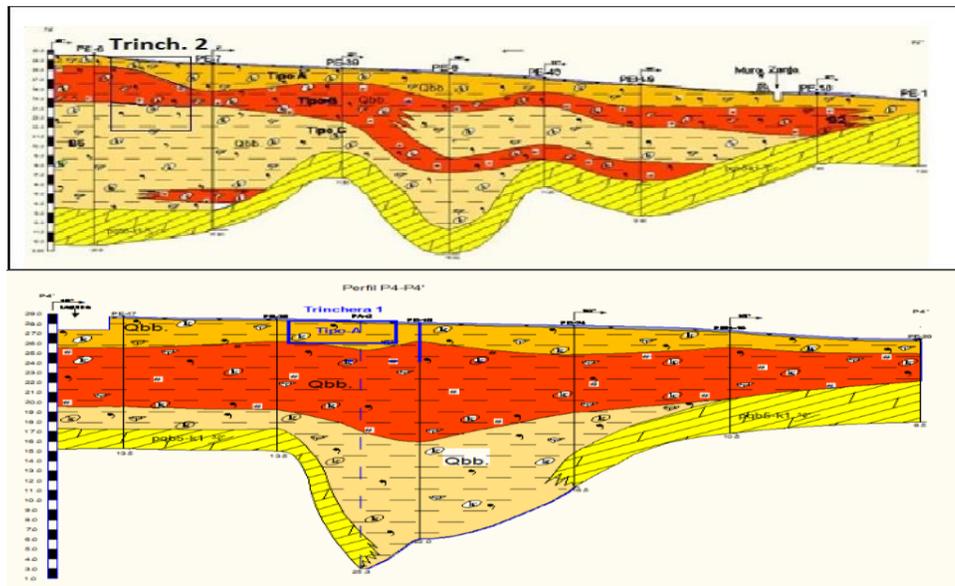
- La temperatura media del territorio es de 24°C, pero frecuentemente se ve afectada por abundantes lluvias y el paso de fuertes ciclones tropicales.
- La máxima diaria media es de 32°C, muestra la temperatura máxima de un día por cada mes de Yaguajay. Del mismo modo, mínimo diario media es de 23°C.
- Los días más calurosos y noches más frías muestran la media de cada mes en los últimos 30 años: días calurosos: 34°C, noches frías: 22°C.

### Hidrografía

El Municipio está bañado por multitud de arroyuelos, pero su río más importante es el río Yaguajay.

**La ubicación geográfica de la zona de los trabajos** se encuentra a 200 m al sur de la ciudad de Yaguajay. El acceso para T-1 y T-2 es por la carretera Yaguajay-Meneses que limita el área por su Flanco Occidental.

En los años 2016-17 la Geominera del Centro realizó la prospección de la zona de Yaguajay; este estudio ha permitido establecer que existen recursos entre 4-5 MM ton de arcilla que han demostrado ser adecuada para la producción de cemento LC<sup>3</sup>, las que garantizan un horizonte productivo de 35 años con una producción sostenida de aproximadamente 400 M toneladas de cemento LC3-50, distribuidos en profundidad, figura 2.1.



**Figura 2.1** Distribución de los tres tipos de Arcillas.

## CAPÍTULO 2. "MATERIALES Y MÉTODOS"

### 2.2.2 Características geológicas

La geología del área está marcada por su ubicación en la porción norte de la región central de Cuba, donde ocurrió el cabalgamiento de las rocas del Margen Continental y la Plataforma de Bahamas, sobreyaciendo el sustrato rocoso de la Plataforma Insular Cubana, creando estructuras alargadas y paralelas entre sí de dirección NW-SE, figura 2.2, formando cuencas donde se establecieron lagunas interiores producto de la repetidas transgresiones y regresiones del mar ocasionadas por los períodos de glaciación depositando grandes volúmenes de sedimentos terrígenos, calcáreos y arcillosos en capas horizontales de espesores hasta las primeras decenas de metros, tal como se observa en la actualidad.

Los sedimentos provenientes de una fuente rica en minerales aluminosilicatados formaron las Arcillas Bamburanao, creando tres tipos (A; B; C) caracterizadas por un contenido promedio de 27.14% de  $Al_2O_3$ , se realizaron 32 pozos de perforación que atravesaron todo el corte de las arcillas, estimando una potencia de 20m, indicando la presencia de minerales del Grupo de los Caolines. Estas se distribuyen por todo el norte de las Hojas 1:25000 Remedios, Dolores, Yaguajay y Chambas constituyendo una franja de longitud aproximada 120Km con dirección NW-SE y ancho que oscila entre 1.5 y 4.5 km.

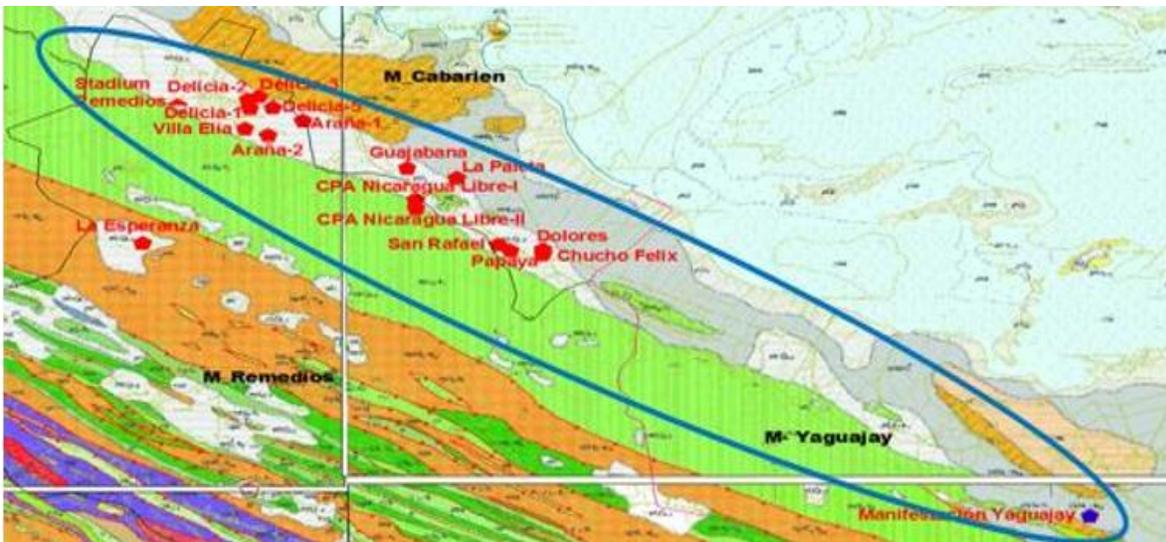


Figura 2.2 Secuencia arcillosa Arcillas Bamburanao.

## CAPÍTULO 2. "MATERIALES Y MÉTODOS"

**Tipos definidos en base de su composición química:**

### **Tipo A:**

Las arcillas son muy plásticas y de color amarillento; con perdigones de Fe y Mn de tamaño hasta 5mm, fragmentos de calizas de color blanco en ocasiones abundantes, nidos de caolín blanco azulado de 3 a 5 cm dispersos.



**Figura 2.3** Arcilla tipo A.

### **Tipo B:**

Las arcillas son de color ocre a pardo hasta rojizo de oxidación, por su abundante contenido de óxido de Fe. Con perdigones de óxido de hierro y de Mn, de diámetro hasta 1 cm. Se observan nidos y lentes de caolín blanco azulado de 5-10 cm, fragmentos aislados de silicita y calizas en toda su masa, plásticas, se disuelven fácilmente en presencia del agua.



**Figura 2.4** Arcilla tipo B.

## CAPÍTULO 2. "MATERIALES Y MÉTODOS"

### Tipo C:

Son arcillas de color amarillento, de estructura muy fina, de estratificación incipiente y en ocasiones bien estratificadas. Con dispersos perdigones óxido de Fe, Mn y fragmentos de  $\text{CaCO}_3$ , nidos y lentes de caolín de hasta 15 cm y por toda su masa cristaltos de yeso de 0.5 a 1.5 cm confirmando su origen marino. Son muy plásticas y se disuelven fácilmente en agua.



Figura 2.5 Arcilla tipo C.

### 2.3 Trabajos de campo y muestreos



Figura 2.6 Ubicación y acceso a las trincheras.

## CAPÍTULO 2. "MATERIALES Y MÉTODOS"

Se muestrearon dos trincheras: T1 ubicada en el perfil 44' y entre los pozos PE 35 y PE 18, y la trinchera T2 ubicada en el perfil 22' y entre los pozos PE 8 y PE 40, figura 2.6. Se tomaron un total de 7 muestras compósito en las dos trincheras (5 en T1 y 2 en T2), de aproximadamente 20 kg cada una. Se rotularon como se ilustra en la tabla 2.1.

Para el elaborar el compósito A, se tomaron dos muestras puntuales a 25 y 40 metros (teniendo en cuenta que la trinchera 1 se extendía 90 metros en dirección norte) y una muestra compósito que abarcaba desde los 15 hasta los 40 metros, partiendo del pozo 35 y dirección norte.

Siguiendo esta línea de trabajo y según se muestra en la tabla 1, se elaboraron los Compósitos B (la suma de dos compósitos) y C (a partir del muestreo puntual a dos profundidades diferentes).

**Tabla2.1** Distribución de los tipos tecnológicos por trincheras. **Fuente:** Elaboración propia.

Trinchera	Tipo tecnológico	Muestra.	Perfil	Entre los Pozos	Profundidad	Longitudes
T1	Tipo A	TR1 - CA-01	44	PE 35- PE 18	0.4m – 1.4m	Puntualmente a los 25 metros
T1	Tipo A	TR1 - CA-02	44	PE 35- PE 18	0.4m - 1.4m	Puntualmente a los 40 metros
T1	Tipo A	TR1 – CA- COMP	44	PE 35- PE 18	0.3m - 1.4m	Desde los 15 y hasta los 40 metros
T1	Tipo B	TR1 – CB – M1	44	PE 35- PE 18	4.0m - 7.0m	Desde los 70 y hasta los 80 metros
T1	Tipo B	TR1 – CB – M2	44	PE 35- PE 18	4.0m - 7.0m	Desde los 35 y hasta los 65 metros
T2	Tipo C	TR2 – CC – M1	22	P E8 - PE 40	3.0m - 4.5m	Puntualmente en el pozo 8
T2	Tipo C	TR2 – CC – M2	22	P E8 - PE 40	4.5m – 6.0m	Puntualmente en el pozo 8

## CAPÍTULO 2. "MATERIALES Y MÉTODOS"

Las trincheras fueron abiertas con una retroexcavadora Hyundai, figura 2.7.



**Figura 2.7 a)** Retroexcavadora en operaciones. **b)** Destape de la trinchera 1 (T1).

Para poder acceder a los diferentes tipos tecnológicos primero fue necesario realizar un destape de la capa de suelo y gramíneas que existe en el yacimiento.

El tipo de muestreo empleado fue por surcos, figura 2.8 desde la superficie y despreciando la capa de suelo, hasta la base, ya que a partir de este tipo de muestreo se abarca toda la potencia del corte.



**Figura 2.8** Surcos en la pared de la trinchera (T1).

## CAPÍTULO 2. "MATERIALES Y MÉTODOS"

El total de muestras acumuladas se trasladó hasta la Universidad Central de las Villas, lugar desde donde se distribuyeron a los diferentes laboratorios donde fueron analizadas. Parte de los compósitos se enviaron hasta el laboratorio de la Empresa Siguaney lugar donde fueron practicados los ensayos térmicos para la determinación de caolín y calcita equivalentes.

### 2.4 Procesamiento de la materia prima

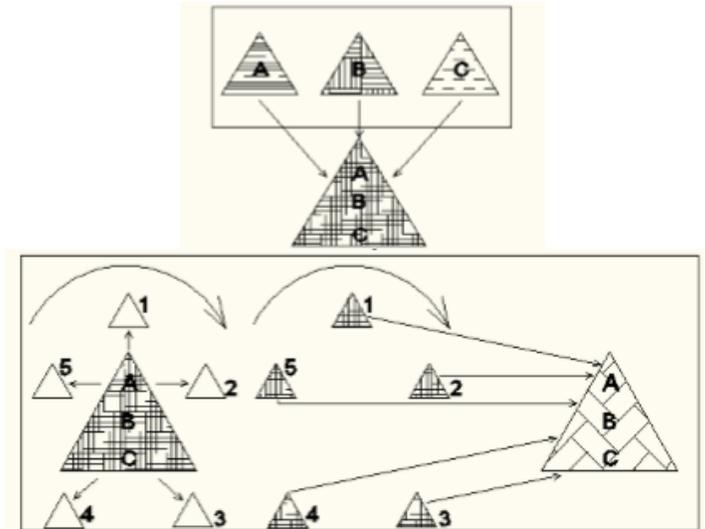
Una vez colectadas las muestras del yacimiento, la materia prima fue previamente triturada manualmente para lograr la reducción de las partículas hasta aproximadamente 1 cm de diámetro. El tratamiento térmico de las arcillas se realizó en una estufa de laboratorio 101-4ADrying Oven, figura 2.9.



**Figura 2.9** Estufa 101-4ADrying Oven.

Se calentó por separado cada tipo tecnológico a una temperatura de 200° C por un tiempo de 3 horas para eliminar la humedad, luego el material se mezcló y homogeneizó manualmente para formar la mezcla compósito a relación de 30% tipo A, 30% tipo B y 40% tipo C, figura 2.10, este procedimiento se realizó dos veces para una mejor homogeneización. Para la elaboración de esta relación de proporciones de los diferentes tipos tecnológicos se tuvo en cuenta el criterio de experto.

## CAPÍTULO 2. "MATERIALES Y MÉTODOS"



**Figura 2.10** Esquema de Homogenización.

Para proceder a la molienda la mezcla compósito se calcinó en una mufla de laboratorio Nabertherm, figura 2.11, a 350° C por tiempo de 30 minutos y 800° C por una hora respectivamente. Al ser extraídas de la mufla, las muestras calcinadas se esparcieron sobre una superficie metálica para que alcanzaran rápidamente la temperatura ambiente.



**Figura 2.11** Mufla Nabertherm.

## CAPÍTULO 2. "MATERIALES Y MÉTODOS"

Posterior a esto fueron procesadas en un molino de bolas MB-800, figura 2.12, por un tiempo de 40 min hasta alcanzar una finura aproximada de un 89 % de pasado por el tamiz de 90  $\mu\text{m}$ , figura 2.13.



**Figura 2.12** Molino de bolas MB-800.



**Figura 2.13** Tamiz 90  $\mu\text{m}$ .

### 2.5 Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis preliminar de la composición mineralógica a partir de los resultados de la difracción de rayos X se realizó utilizando el software HighScore Plus 3.0.2 (2011), mediante subrutinas programadas para la identificación de fases minerales utilizando las bases de datos PDF 2 (2004) y COD (2015), teniendo en cuenta la composición química de las muestras. El difractograma se realizó empleando un difractómetro Panalytical Xpert Pro MPD, con radiación  $\text{CuK}\alpha$  y una rejilla de divergencia de  $0,5^\circ$ . Las muestras fueron analizadas entre los  $4$  y los  $70^\circ$  ( $2\theta$ ), a un paso angular de  $0,017^\circ$  y un tiempo por paso de 80 segundos.

### 2.6 Análisis termo-gravimétrico (TGA)

De manera general, el análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica instrumental mediante la cual la muestra bajo análisis es pesada continuamente a medida que es calentada a una velocidad de calentamiento constante en el horno (o mufla). En el caso particular es empleado el método convencional, en el cual la muestra sólida es calentada y pesada por etapas.

Cuando una sustancia es calentada a varias temperaturas sufre una serie de transformaciones, algunas de las cuales están acompañadas por cambios en la

## **CAPÍTULO 2. "MATERIALES Y MÉTODOS"**

masa. Al seguir estas variaciones de masas en función de la temperatura,  $m=f(T)$ , es posible arribar a conclusiones sobre los procesos que experimenta la muestra investigada.

Para el análisis del comportamiento térmico mediante análisis termogravimétrico (TGA) se usó un instrumento Mettler-Toledo TGA/SDTA 851, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde 30 °C hasta 1000 °C.

### **2.7 Método térmico de cálculo de caolín y calcita equivalente**

Para determinar las pérdidas de masa para cada temperatura y obtener el contenido de caolín y calcita equivalente se describe a continuación el protocolo de ensayo:

1. Se tomaron 100g de muestra pulverizada y se colocó en una cápsula de porcelana sin tapa (crisol), previamente pesada. La cápsula debe estar libre de impurezas volátiles y debe ser capaz de resistir hasta 1000 °C. El material no debe ocupar más de 2/3 de la altura de la cápsula.
2. Se colocó la cápsula en una mufla de laboratorio Model STRJX5-11, figura 2.14, y se calentó hasta 200 °C durante una hora. Se retiró y se colocó inmediatamente en una desecadora, figura 2.15, hasta alcanzar la temperatura ambiente, de forma que se evite que la muestra absorba humedad durante el proceso de enfriamiento. Este proceso duró alrededor de 60 minutos. Luego se determinó la masa de la muestra, sustrayendo la masa correspondiente a la cápsula y se registró el valor obtenido como  $m(200\text{ °C})$ .

## CAPÍTULO 2. "MATERIALES Y MÉTODOS"

3. Posterior la cápsula se colocó nuevamente en la mufla y se calentó hasta 350 °C; 750 °C y 900 °C respectivamente durante una hora. Luego de calentada a esas temperaturas se aplicó el mismo procedimiento del paso anterior. El valor obtenido se registró como m(350 °C); m(750 °C) y m(900 °C).



Figura 2.14 Mufla Model STRJX5-11.



Figura 2.15 Desecadora.

### 2.8 Evaluación de la reactividad puzolánica de los productos de calcinación

#### 2.8.1 Evaluación de la reactividad puzolánica mediante Calorimetría Isotérmica (Protocolo R<sup>3</sup>)

Para la evaluación de la reactividad puzolánica de los productos de calcinación de las arcillas se empleó un procedimiento desarrollado por un equipo de investigadores de la Escuela Politécnica Federal de Lausana, Suiza, en colaboración con el Centro de Estudios de Química Aplicada de la UCLV "Marta Abreu" de las Villas, los cuales proponen una técnica para la evaluación de la reactividad puzolánica, denominada como protocolo R<sup>3</sup> por sus siglas en inglés (Rapid, Relevant, Reliable). Este ensayo ha sido validado para un alto número de arcillas calcinadas y se basa en medir el calor total liberado por la reacción puzolánica en una pasta cal-puzolana, a la cual se le adicionan también álcalis y sulfatos, de manera que se simulan las condiciones que existen en un sistema mezclado cemento-puzolana. El calor liberado durante un período de tiempo determinado es directamente proporcional a la reactividad puzolánica de los productos de calcinación. Los ensayos a escala de laboratorio para varias arcillas

## CAPÍTULO 2. "MATERIALES Y MÉTODOS"

calcinadas han demostrado que los resultados guardan una correlación lineal con los ensayos normalizados de resistencia mecánica.

Para este ensayo se contó con un calorímetro TamAir de la firma Thermometric con 8 canales de capacidad. Inicialmente el equipo se calibró para una escala máxima de 60mW con el fin de incrementar la resolución y hallar las ecuaciones de conversión de mV a mW para cada canal empleado. Se prepararon pastas Ca(OH)<sub>2</sub> / Puzolana utilizando un 30 % de sustitución del Ca(OH)<sub>2</sub> por arcilla calcinada y una relación agua / sólido = 1,2 para asegurar en cada sistema un exceso de agua para la reacción de hidratación, y obtener además una buena operabilidad de las pastas. Se utilizó agua destilada como referencia.

Para preparar 110g de pasta se realizó el siguiente procedimiento:

1. Mezclar 37.5g de CaOH y 12.5g de arcilla, figura 2.16.
2. Disolver álcalis (0.3156g de KOH) y sulfatos (1.4731g de KSO<sub>4</sub>) en 60g de agua destilada, figura 2.17.



**Figura 2.16** Mezcla.



**Figura 2.17** Disolución.

3. Se mezclaron ambos a 1600 rpm durante 2 minutos, se extrajeron 15g de esta pasta resultante en pequeños envases de vidrio destinados para este tipo de ensayo, que fueron cerrados y posteriormente se colocaron en el calorímetro isotérmico.

Todos los ensayos se realizaron a 30 °C con lecturas cada 10 segundos durante 120 horas utilizando un ordenador conectado al equipo. Las curvas de flujo de

## CAPÍTULO 2. "MATERIALES Y MÉTODOS"

calor registradas fueron normalizadas a la masa de la muestra e integradas para convertirlas en curvas de calor total liberado en el tiempo.



**Figura 2.18** Calorímetro TamAir.

### **2.8.2 Evaluación de la reactividad puzolánica mediante ensayos de resistencia a la compresión en morteros normalizados**

Este ensayo de resistencia a la compresión permite evaluar la reactividad puzolánica de los productos de calcinación de las arcillas y a su vez el comportamiento físico-mecánico de morteros con un 30% de sustitución del CPO por arcillas calcinadas, según lo establecido en la norma (506-2007). Cemento Hidráulico-Método de Ensayo-Determinación de la Resistencia Mecánica, usando siempre una relación agua/aglomerante de 0.5. Se emplearon 315g de cemento PP35, 135g de arcilla calcinada, 225ml de agua, 1350g de arena normalizada y 2.25g de aditivo Zika Plast. La preparación de los morteros 70-30 y los ensayos de resistencia mecánica se realizaron en el laboratorio de la UCLV "Marta Abreu" de las Villas.

La resistencia a flexión se entiende como la carga necesaria para romper cada probeta en dos mitades, mientras que la resistencia a compresión se determina a continuación sobre cada una de las mitades, mediante la aplicación hasta la rotura de una carga uniformemente repartida.

## CAPÍTULO 2. "MATERIALES Y MÉTODOS"

Los moldes utilizados eran de acero y presentaban tres compartimientos separados por paredes de 10 mm de espesor lo suficientemente rígidas para que las probetas no sufrieran deformaciones, con dimensiones de 40x40x160mm de mortero según los procedimientos de la norma EN 1015-2:1998/A1:2006. Los mismos se mantuvieron limpios y engrasados antes de ser utilizados.



**Figura 2.19** Molde empleado para la elaboración de los morteros.

Para preparar los morteros, primeramente, se vertió el agua en el recipiente de la amasadora y después se le añadió el cemento junto con la arcilla calcinada, mezclando estos componentes durante 30 segundos (s) a una velocidad lenta. En igual tiempo se incorporó la arena normalizada e inmediatamente se amasaron todos los materiales a una velocidad rápida durante otros 30s. Luego se detuvo la amasadora durante un minuto y 30s donde en los primeros 15s se retiró el material adherido a las paredes del recipiente, volviéndolo a la zona de amasado. Pasado este tiempo continuó el amasado durante 60s a una velocidad rápida.

## CAPÍTULO 2. "MATERIALES Y MÉTODOS"



**Figura 2.20** Amasadora planetaria.

Se tomó una muestra con relación agua/cemento de 0.5 y se evaluó en la mesa de fluidez realizando 25 golpes en 15 segundos, donde no resultó satisfactorio al ser una pasta muy seca, posterior se realizó una nueva pasta añadiendo 2.25g de aditivo donde alcanzó buena fluidez y consistencia, figura 2.21, tabla 2.2.



**Figura 2.21** Mesa de fluidez.

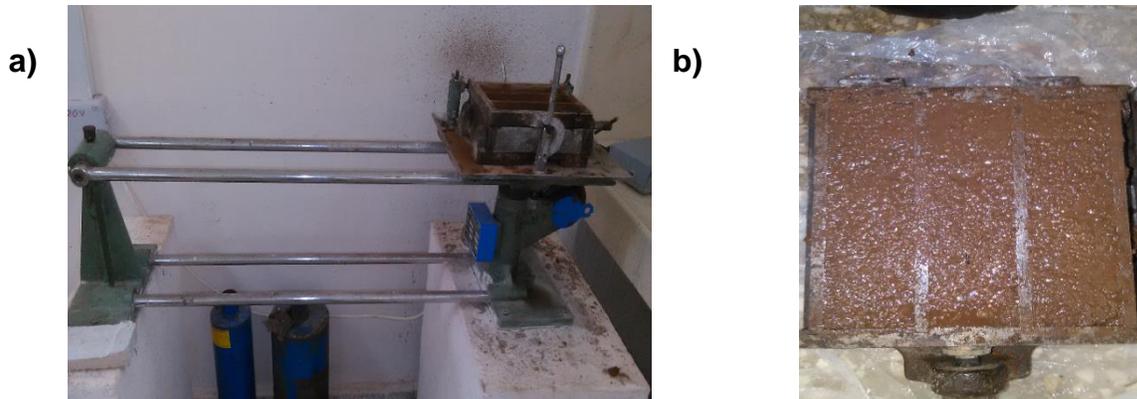
**Tabla 2.2** Resultados mesa de fluidez. **Fuente:** Elaboración propia.

Mezcla	H <sub>2</sub> O(ml)	Fluidez	A/C
1 <sup>ra</sup>	225	(-)	0.5
	H <sub>2</sub> O(ml)/ Aditivo(g)		
2 <sup>ra</sup>	225 / 2.25	19	0.5

## CAPÍTULO 2. "MATERIALES Y MÉTODOS"

Las probetas fueron moldeadas inmediatamente después de la preparación del mortero a dos tiempos, compactándose la mezcla en cada uno mediante 60 golpes de la mesa compactadora para garantizar de esa manera una mayor compacidad.

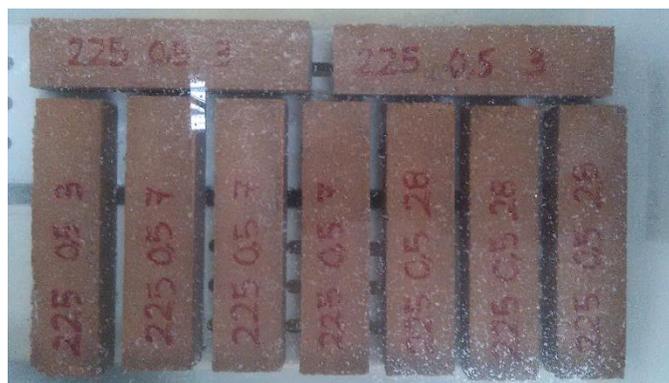
Se retiró el exceso de mortero alisándose la superficie con una regla plana y se identificaron las probetas.



**Figura 2.22 a)** Equipo de compactación prismáticos de morteros.

**b)** Llenado de moldes.

Los morteros se mantuvieron en una cámara de curado durante las primeras 24 horas, luego las muestras fueron desmoldadas y colocadas en un recipiente de curado hasta su evaluación a las diferentes edades de ensayo de 3; 7 y 28 días según los requerimientos de la norma EN 1015-11:1999/A1:2006.



**Figura 2.23** Recipiente de curado.

## CAPÍTULO 2. "MATERIALES Y MÉTODOS"

Para la determinación de la resistencia mecánica se utilizó el método de carga concentrada y centrada por medio del equipo especificado, prensa Caenao BCCCP (1975), figura 2.24.



Figura 2.24 Ensayo a compresión.

Tabla 2.3 Resistencia de los morteros. Fuente: Elaboración propia.

Cementos / Edades	3 días	7 días	28 días
Patrón P-35	17.6	28.7	35.2
Compósito(A+B+C)	25.1	29.5	37.2
Compósito A	30.25	41.69	56.88
Compósito B	24.71	34.81	44.63
Compósito C	26.91	36.25	45.62

## **CAPÍTULO 2. "MATERIALES Y MÉTODOS"**

### **2.9 Conclusiones parciales del capítulo**

Las técnicas empleadas para la caracterización química y mineralógica, y la evaluación de la actividad puzolánica de las muestras se sustentan en una base sólida que contribuye a la obtención de resultados confiables en la investigación.

La metodología empleada para la investigación permite conocer la posibilidad de empleo de las arcillas del yacimiento Yaguajay como fuente de material cementicio suplementario.

## **CAPÍTULO 3: "ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS"**

### **CAPÍTULO 3: Análisis y discusión de los resultados**

#### **3.1 Introducción**

En este capítulo se presentan y analizan los resultados de los ensayos realizados a las arcillas calcinadas, donde se evalúa sus características químicas y mineralógicas a través de la Difracción de Rayos X y análisis termo-gravimétrico, la caracterización térmica (cálculo de caolín equivalente y caolinita equivalente), la evaluación del comportamiento térmico, la reactividad puzolánica y la resistencia a la compresión en morteros normalizados.

#### **3.2 Caracterización mineralógicamente las arcillas del yacimiento Yaguajay.**

##### **3.2.1 Difracción de Rayos X**

Las principales fases minerales en la muestra se identificaron mediante DRX (Ver anexo 1) y los resultados se muestran en la tabla 3.1, donde se elaboró una paragénesis general compuesta por: caolinita y nacrita, con vermiculita ocasional representando al grupo de las arcillas. Se encontró además cuarzo, goethita, calcita, birnessita y ocasionalmente anatasa y hematita como minerales acompañantes.

El cuarzo y la calcita acompañan a los minerales del grupo de la caolinita en los tres tipos tecnológicos.

El cuarzo es un mineral acompañante común en los depósitos de arcillas, probablemente sea redepositado al igual que el cuerpo arcilloso que se depositó en el Yacimiento Yaguajay. La calcita puede ser el resultado de la desintegración de las calizas que rodean al cuerpo arcilloso, pero la principal fuente probablemente sea la propia precipitación de carbonato cálcico en condiciones marinas de sedimentación.

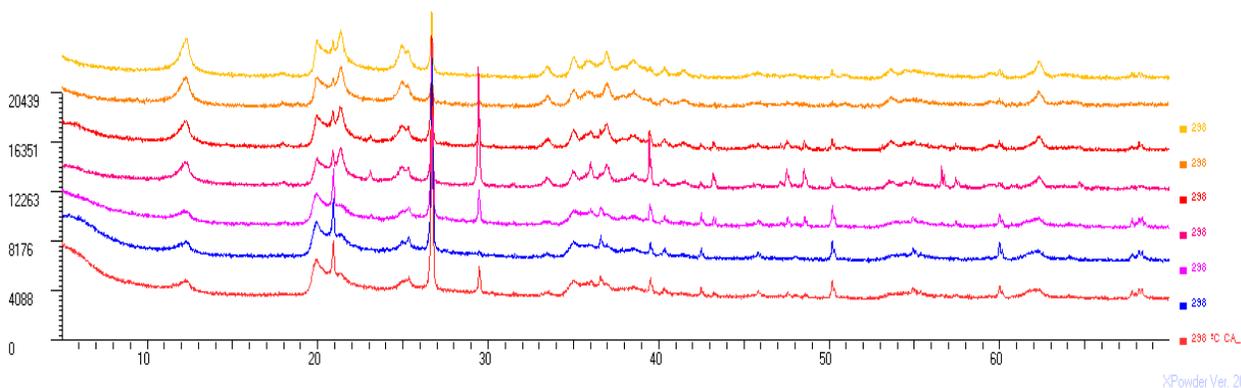
La propia desintegración y meteorización de las calizas que rodean al cuerpo de arcillas pudo liberar los óxidos de manganeso y hierro presente en las dendritas presentes en las mismas para dar al traste con la formación de birnessita, anatasa, goethita y hematita.

### CAPÍTULO 3: "ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS"

**Tabla 3.1** Composición mineralógica de las arcillas. **Fuente:** Elaboración propia.

Muestra	Minerales arcillosos	Minerales no arcillosos
CA-01	Caolinita, Nacrita, Vermiculita	Cuarzo, Calcita, Birnessita, Goethita,
CA-02	Caolinita, Nacrita	Cuarzo, Goethita, Fajausita
CA-COMP	Caolinita, Nacrita	Cuarzo, Calcita, Goethita, Anatasa
CB-01	Caolinita, Nacrita	Calcita, Cuarzo, Goethita, Birnessita
CB-02	Caolinita, Nacrita	Calcita, Cuarzo, Goethita
CC-01	Caolinita, Nacrita, Vermiculita	Goethita, Birnessita, Cuarzo, Calcita
CC-02	Caolinita, Nacrita	Cuarzo, Goethita, Hematita, Anatasa

En la figura 3.1 se muestra el difractograma correspondiente a la fase arcillosa de las diferentes muestras.

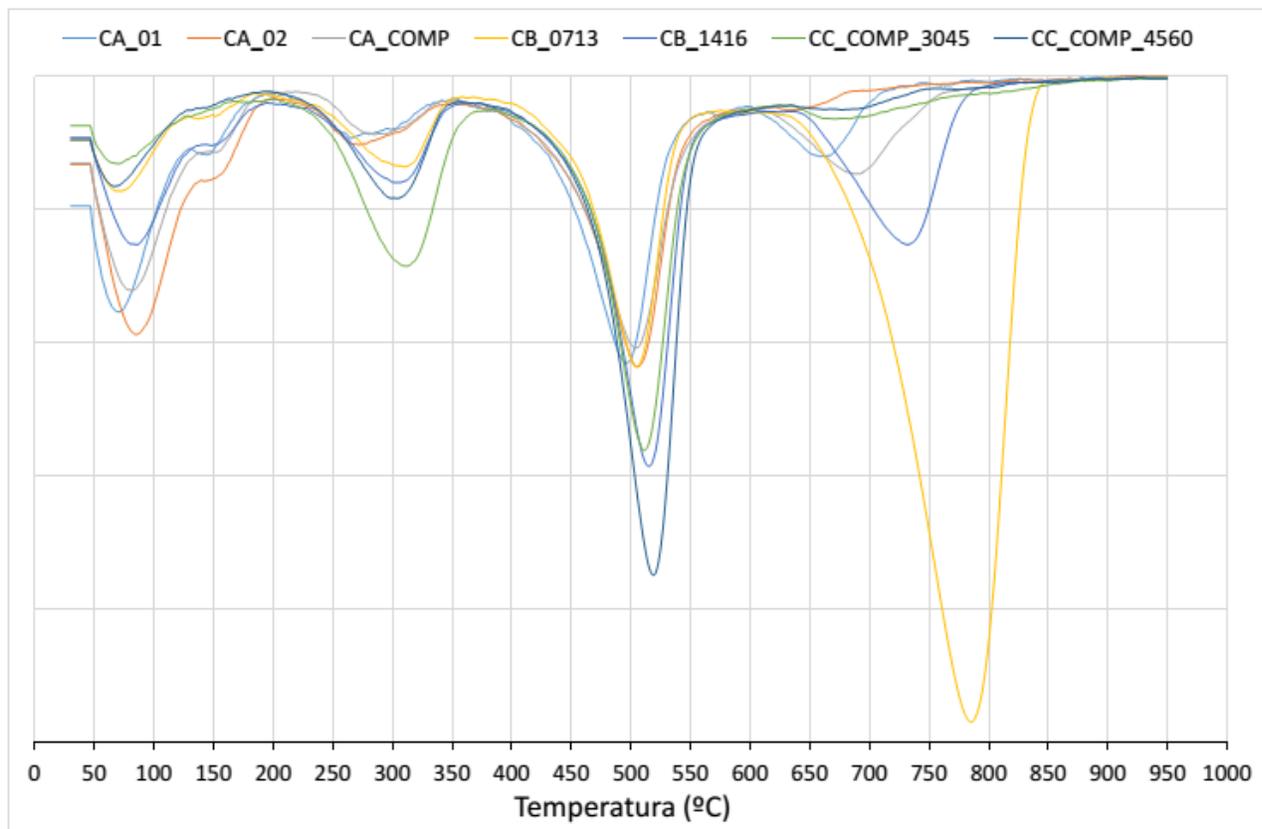


**Figura 3.1** Difractograma de Rayos X de las diferentes muestras.

A pesar de que estos son los resultados para Difracción de rayos X de los tipos tecnológicos por separado, es válido para el compuesto, porque la mineralogía no cambia, lo que cambia son las proporciones.

## CAPÍTULO 3: "ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS"

### 3.2.2 Análisis termo-gravimétrico (TGA)



**Figura 3.2** Gráfico con las curvas TGA de los diferentes compósitos del yacimiento Yaguajay.

En las curvas de TGA, figura 3.2, puede verse que entre 50 y 180 °C existen efectos endotérmicos y de pérdida de masa asociado a la deshidratación del sistema, probablemente pérdida de agua no estructural. En ese sentido el tipo tecnológico A, al estar más cerca de la superficie se encuentra más hidratado, ocurriendo todo lo contrario con tipo C que es el más profundo y que muestra el efecto endotérmico menos pronunciado. Este efecto va seguido de otros menos intensos entre los 250 y 370 °C, que puede ser asignado a la descomposición de fases de hierro y aluminio, en este caso los mayores contenidos de óxidos corresponden al tipo tecnológico C. La pérdida de masa en el rango de los 370 a los 570 °C y con una temperatura de pico cercana a los 520 °C, se debe en su mayor parte a la deshidroxilación de fases del grupo de la caolinita y en este caso los contenidos de caolín aumentan en profundidad siendo el tipo C el más enriquecido. Por otro lado, se observa un efecto endotérmico pronunciado en el

### CAPÍTULO 3: "ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS"

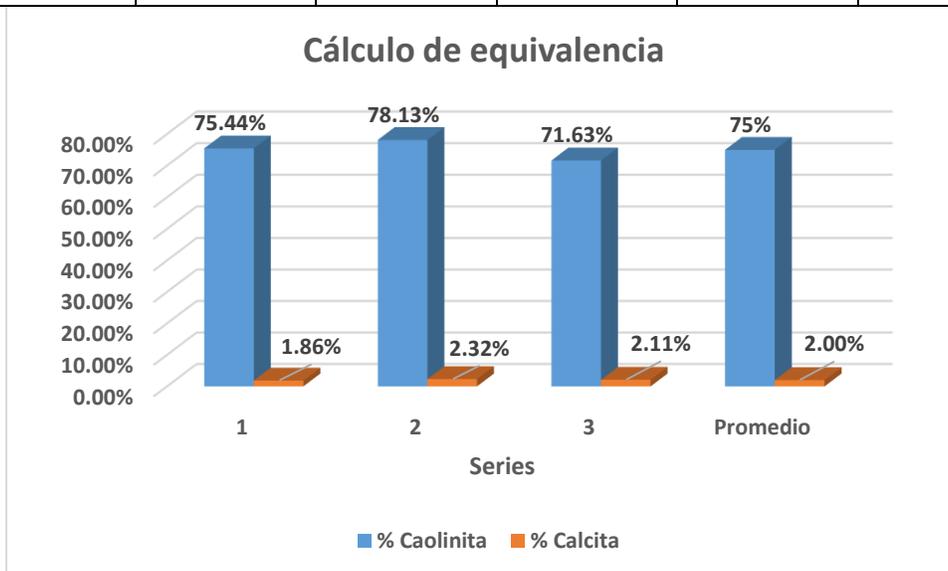
rango de 650 a 850 °C relacionado con la descarbonatación de la calcita. Es de mencionar que se ha reportado que la temperatura de descarbonatación puede estar por debajo de los 700 °C. En ese sentido los mayores contenidos de calcita están ubicados en el tipo tecnológico B, que es donde se concentran los fragmentos de calizas, alteradas superficialmente a margas en muchos casos.

#### 3.2.3 Método térmico de cálculo de caolín y caolinita equivalente

Posteriormente a la caracterización de los diferentes tipos tecnológicos se hizo una valoración del comportamiento térmico del compuesto general. La muestra compósito se calcinó en una mufla eléctrica a temperaturas de: 200; 350; 750 y 900 °C para determinar el caolín y caolinita equivalente. Se realizó tres series completas para obtener un resultado más exacto, tabla 3.2.

**Tabla 3.2** Cálculo de caolín y caolinita equivalente. **Fuente:** Elaboración propia.

Series	P crisol(g)	P 200(g)	P 350(g)	P 750(g)	P 900(g)	% Caolinita	% Calcita
1	164.2	97.8	96.1	85.8	85	75.44%	1.86%
2	164.2	98.1	96	85.3	84.3	78.13%	2.32%
3	164.2	97	95.8	86.1	85.2	71.63%	2.11%
Promedio	164.2	97.63333	95.96667	85.73333	84.83333	75%	2.00%



**Figura 3.3** Cálculo de equivalencia. **Fuente:** Elaboración propia.

### CAPÍTULO 3: "ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS"

A través del cálculo realizado, resulta que el valor promedio del por ciento de caolinita es mayor que el 40%, se considera que el material arcilloso es apto para su utilización en la obtención puzolanas.

Es de notar que los contenidos de calcita equivalente, no sobrepasan el 3%, lo que también favorece la utilización del compuesto con las relaciones establecidas en este trabajo para la producción de cemento de bajo carbono.

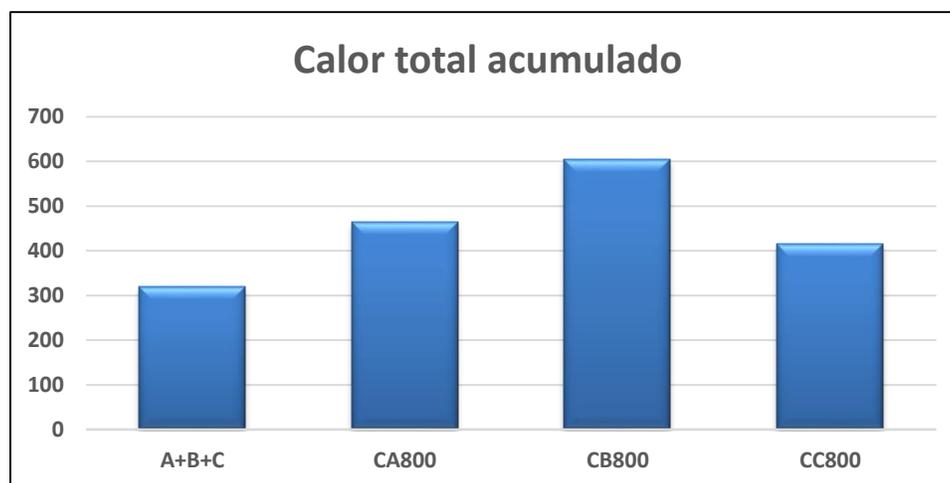
#### 3.3 Evaluación del comportamiento térmico y la reactividad puzolánica de la materia arcillosa

##### 3.3.1 Calorimetría Isotérmica (Protocolo R<sup>3</sup>)

Todos los sistemas analizados evolucionan de similar manera en el tiempo, y solo se diferencian en los valores totales de calor total acumulado, que se muestran en la figura 3.4 para un período de 5 días (120 horas). De manera general se puede apreciar que los valores de reactividad puzolánica de cada uno de los compósitos por tipos tecnológicos, exceden a la mezcla compósito al ser calcinados a los 800°C. Esto puede estar ocasionado por la mezcla de fases minerales favorecedoras de la reactividad con las fases acompañantes que propician un efecto contrario. La reactividad puzolánica de los productos de calcinación se corresponde con el contenido de minerales arcillosos en las materias primas.

**Tabla 3.3** Calor total acumulado. **Fuente:** Elaboración propia.

	<b>A+B+C</b>	<b>CA800</b>	<b>CB800</b>	<b>CC800</b>
<b>Calor total acumulado</b>	318.525	464.1212	605.1031	415.3604



**Figura 3.4** Valores totales de calor acumulado. **Fuente:** Elaboración propia.

## CAPÍTULO 3: "ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS"

### 3.4 Evaluación de la resistencia a la compresión de los productos de calcinación.

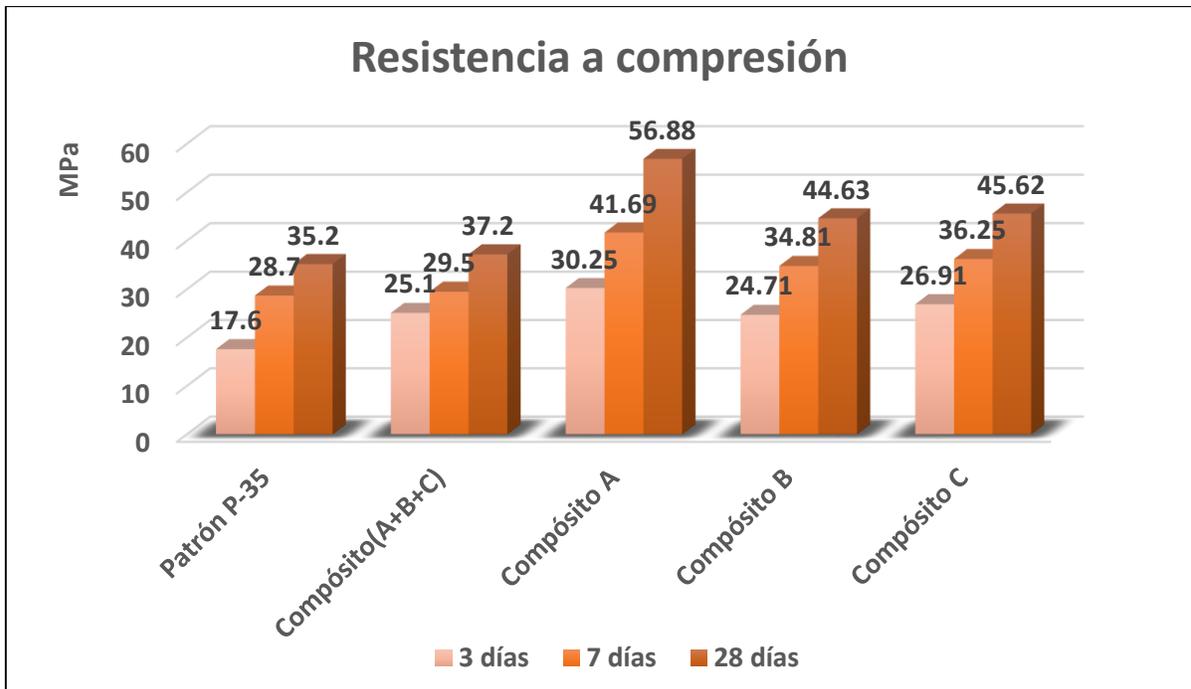
#### 3.4.1 Comportamiento físico-mecánico en morteros normalizados

El comportamiento de los morteros con sustituciones de un 30% de productos de calcinación de las arcillas a la temperatura de 800 °C en los ensayos de resistencia a compresión se muestra en la figura 3.4. Del análisis de estos resultados se puede afirmar que cumplen con los criterios establecidos para la resistencia a la compresión de un cemento Portland P-35, según la norma (2011), la cual establece para 3; 7 y 28 días, valores mínimos de resistencia a la compresión de 17; 25 y 35 MPa respectivamente. Se utilizaron como valores de referencia los resultados de la serie con 100% de CPO (PP-35), referenciado en la tesis de Ana Denia Fragoso Bernal, 2017. También se comparó con los valores obtenidos de resistencia de cada tipo tecnológico calcinado a 800 °C.

**Tabla 3.4** Resistencia a compresión. **Fuente:** Elaboración propia.

<b>Cementos / Edades</b>	<b>3 días</b>	<b>7 días</b>	<b>28 días</b>
<b>Patrón P-35</b>	17.6	28.7	35.2
<b>Compósito(A+B+C)</b>	25.1	29.5	37.2
<b>Compósito A</b>	30.25	41.69	56.88
<b>Compósito B</b>	24.71	34.81	44.63
<b>Compósito C</b>	26.91	36.25	45.62

### CAPÍTULO 3: "ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS"



**Figura 3.5** Resistencia a la compresión de los morteros con 30% de sustitución de CPO por arcillas calcinadas. **Fuente:** Elaboración propia.

Los resultados de resistencia mecánica a los 3; 7 y 28 días del C(A+B+C) y los C(A), C(B), C(C), muestran valores superiores a los de la serie de control (P-35), confirmando las buenas potencialidades del yacimiento arcilloso para ser utilizado como fuente de MCS en la producción de cementos con altos volúmenes de sustitución del clínker. Sin embargo, comienza a diferenciarse el comportamiento entre las series compósitos, con los mejores resultados a los 3; 7 y 28 días para los C(A), C(B) y C(C), que alcanzan y superan respectivamente, el C(A-B+C), esto se debe a la relación directamente proporcional de la reactividad puzolánica de las arcillas calcinadas.

## **CAPÍTULO 3: "ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS"**

### **3.5 Conclusiones parciales del capítulo**

El cuarzo y la calcita acompañan a los minerales del grupo de la caolinita en la mezcla compósito.

En las curvas de TGA existen efectos endotérmicos y de pérdida de masa asociado a la deshidratación del sistema que ocurren entre las temperaturas de (50-180 °C), (250-370 °C), (370-570 °C) y (650-850 °C).

El contenido de caolinita equivalente que presenta la muestra compósito es de 75%, por lo que es apto para su utilización en la obtención de puzolanas.

Los productos de calcinación de la muestra compósito del yacimiento de Yaguajay presenta una buena correlación entre el calor liberado y la resistencia a compresión. Existe una tendencia lineal de la resistencia a la compresión y el calor liberado determinado por  $R^3$ .

Los morteros con un 30% de sustitución del CPO por arcilla calcinada presentan valores de resistencia a la compresión superiores en comparación con la serie de control PP-35.

## CONCLUSIONES

### CONCLUSIONES

Una vez finalizada la investigación, la cual ha estado dirigida fundamentalmente a la evaluación de la actividad puzolánica y comportamiento térmico de las arcillas del yacimiento Yaguajay como materia prima para la producción de cemento de bajo carbono, a criterio del autor se deben destacar las conclusiones teóricas y prácticas siguientes:

1. Se demostró la necesidad de haber establecido un marco teórico – conceptual respecto a arcillas calcinadas, en especial lo referente a la temática del conocimiento sobre su empleo como material cementicio suplementario en la fabricación de cemento de bajo carbono, dado que ello posibilita la realización de estudios valorativos a partir de los principales aspectos teórico- conceptuales que fueron abordados.
2. Se caracterizó las arcillas mineralógicamente, destacando como paragénesis minerales fundamentales: la combinación de nacrita y caolinita como representantes del grupo de minerales arcillosos; y como minerales acompañantes el cuarzo, goethita, calcita y birnessita.
3. Se evaluó el comportamiento térmico de la muestra compósito obteniendo un 75% y un 2% como valores de caolín y calcita equivalentes respectivamente. En ambos casos los contenidos favorecen la utilización de la mezcla para la obtención de cementos de bajo carbono.
4. Se evaluó la reactividad puzolánica de la mezcla obteniendo como resultados que de manera general los valores de cada uno de los compósitos por tipos tecnológicos, exceden a la mezcla compósito al ser calcinados a los 800°C y la reactividad puzolánica de los productos de calcinación se corresponde con el contenido de minerales arcillosos en las materias primas.
5. La determinación de la resistencia a la compresión arroja como resultados, que a los 3; 7 y 28 días se obtuvieron valores de 25.1; 29.5 y 37.2 MPa respectivamente, cumpliendo con los criterios establecidos para la

## **CONCLUSIONES**

resistencia a la compresión de un cemento Portland P-35, según la NC95:2011.

6. El análisis y caracterización de las arcillas caoliníticas del yacimiento de Yaguajay permite su uso como material cementicio suplementario para la elaboración de cemento de bajo carbono tomando como base una mezcla de 30%; 30% y 40% de los tipos tecnológicos A, B y C respectivamente.

## RECOMENDACIONES

### RECOMENDACIONES

Como resultado de la investigación desarrollada y teniendo en cuenta los diferentes resultados obtenidos, el autor propone: continuar profundizando en el estudio del yacimiento arcilloso Yaguajay y su utilización como material cementicio suplementario sobre todo lo referente a la relación entre resistencia a la compresión y reactividad puzolánica.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 506-2007, N. *Cemento hidráulico. Método de ensayo. Determinación de la resistencia mecánica.* . La Habana, Cuba
- 2011, N. *Cemento Portland - Especificaciones.* La Habana, Cuba.
- Action, P. (2010). The Schumacher Centre for Technology and Development. from [www.practicalaction.org](http://www.practicalaction.org)
- Ahmaruzzaman, M. (2010). A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36 327-363. doi: 10.1016/j.pecs.2009.11.003
- Alakhras, N. (2006). Durability of metakaolin concrete to sulfate attack. *Cement and Concrete Research*, 36.
- Alujas, A. (2010). *Obtención de un material puzolánico de alta reactividad a partir de la activación térmica de una fracción arcillosa multicomponentes.* (Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas), Universidad Central "Marta Abreu de Las Villas, Santa Clara.
- Alujas, A., Fernández, R., Quintana, R., Scrivener, K. L., & Martirena, F. (2015). Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. *Applied Clay Science*, 108, 94-101. doi: 10.1016/j.clay.2015.01.028
- Avet, F., Snellings, R., Alujas, A., Ben, M., & Scrivener, K. (2016). Development of a new rapid , relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. *Cement and Concrete Research*, 85, 1-11. doi: 10.1016/j.cemconres.2016.02.015
- Baronio, G., & Binda, L. (1997). Study Of The Pozzolanicity Of Some Bricks And Clays. *Construction And Building Materials*, 11.
- Batista, R., Coutin, D., & Mesa, F. (2013). *Los Recursos Minerales y el desarrollo local. Caso de estudio, Municipio Guanabacoa, La Habana* Paper presented at the V Convención Cubana de Ciencias de La Tierra, Geociencia, La Habana.
- Brindley, G. W., & Brown, G. (1981). *Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification.* New-York.
- Brown, G. (1961). *The X-ray Identification and Clay Structures of Clay Minerals* London. London: Jarrold&Sons Ltd.
- C311/C311M, A. (2016). Standard test methods for sampling and testing fly ash or natural pozzolans for use as a mineral admixture in Portland-cement concrete (pp. 10).
- Castillo, R. (2010). *Puzolanas de alta reactividad a partir de la activación térmica y mecánica de una arcilla caolinítica de baja pureza.* Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Santa Clara.
- Castillo, R., Fernández, R., Antoni, M., Alujas, A., Scrivener, K., & Martirena, J. F. (2010). Activación de arcillas de bajo grado a altas temperaturas. *Revista Ingeniería de Construcción.*
- CEMBUREAU. (2013). *The role of cement in the 2050 low carbon economy.* Brussels, Bélgica.
- Costoya, M. F. (2008). Effect of Particle Size on the Hydration Kinetics and Microstructural Development of Tricalcium Silicate.
- Damineli, B. L., & John, V. M. (2012). Developing Low CO2 Concretes: Is clinker replacement sufficient? The need of cement use efficiency improvement. *Key Engineering Materials*, 517, 342-351. doi: 10.4028/[www.scientific.net/kem.517.342](http://www.scientific.net/kem.517.342)
- Damtoft, J. S., Lukasik, J., Herfort, D., & Sorrentino, D. (2008). Sustainable development and climate change initiatives. *Cement and Concrete Research*, 38, 115-127. doi: 10.1016/j.cemconres.2007.09.008
- Díaz, E., Martirena, F., Alujas, A., Torrent, R., Scrivener, K., & Favier, A. (2015). Low Carbon Cement: Durability Performance Assessment with Laboratory and Site

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Tests *Calcined Clays for Sustainable Concrete*, Springer Netherlands, Dordrecht, (pp. 277-282).
- Donatello, S., Tyrer, M., & Cheeseman, C. R. (2010). Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cement and Concrete Composites*, 32, 121-127. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2009.10.008
- EIA. (2013). International energy outlook 2013. Washington, EE.UU: Departamento de Energía
- Fernández, L. (2009). *Calcined Clayey Soils as a Potential Replacement for Cement in Developing Countries*, in *Faculté Sciences et Techniques de L'Ingenieur*. Lausanne: École Polytechnique Federale de Lausanne.
- Fernández, L. (2013). *Obtención de cementos ternarios con altos niveles de sustitución del clínquer a partir de la utilización de fuentes de materias primas nacionales*. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Santa Clara.
- Fernandez, R. (2008). Calcined clayey soils as a potential replacement for cement in developing countries: Laboratory of Construction Materials.
- Gava, G. P., & Prudencio, L. R. (2007). Pozzolanic activity tests as a measure of pozzolans' performance. *Magazine of Concrete Research*, 59, 729-734. doi: 10.1680/mac.2007.59.10.729.
- Habert, G., Choupay, N., Montel, J. M., Guillaume, D., & Escadeillas, G. (2008). Effects of the secondary minerals of the natural pozzolans on their pozzolanic activity. *Cement and Concrete Research*, 38(7), 963-975. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.02.005>
- He, C., Makovicky, E., & Osbaeck, B. (1996). Thermal treatment and pozzolanic activity of Na- and Ca-montmorillonite. *Applied Clay Science*, 10, 351-368.
- He, C., Osbaeck, B., & Makovicky, E. (1995). Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects. *Cement and Concrete Research*, 25, 1691-1702.
- Heller, L. (2006). *Hanbook of clay science*: Elsevier Ltd.
- Hendriks, C., Worrell, E., Jager, D., Blok, K., & Riemer, P. (2004). *Emission Reduction of Greenhouse Gases from the Cement Industry*. Interlaken, Suiza.
- Höök, M., Zittel, W., Schindler, J., & Aleklett, K. (2008). *A supply-driven forecast for the future global coal production. A contribution to Association for the Study of Peak Oil and Gas (ASPO)*. Uppsala, Suecia.
- Hooton. (2011). *Materiales Cementicios Suplementarios*.
- Humphreys, K., & Mahasenan, M. (2002). *Toward a Sustainable Cement Industry. Substudy 8: climate change*. Geneva, Suiza.
- Igp, C. (2010). *Arcillas caoliniticas cubanas. Estado Actual*.
- Institute, A. C. (2000). *Cement and concrete terminology, ACI-116R*. Detroit, USA: American Concrete Institute.
- Khan, M. I., & Siddique, R. (2011). Utilization of silica fume in concrete: Review of durability properties. *Resources, Conservation and Recycling*, 57, 30-35. doi: 10.1016/j.resconrec.2011.09.016
- Martirena, F. (2004). *Una alternativa ambientalmente compatible para disminuir el consumo de aglomerante de clínker de cemento Pórtland: el aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa*. (Tesis doctoral), Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas, Santa Clara, Villa Clara, Cuba.
- Martirena, F. (2011). *Context of Cementitious Materials in developing countries*. Paper presented at the Pre Congresural courses, Madrid, España.
- Martirena, F., Alujas, A., Vizcaino, L., Berriel, S., Díaz, E., & Abdel, P. (2016). Desarrollo y producción industrial de un cemento de bajo carbono en Cuba. *Anales de la Academia de Ciencias de Cuba*, 6, 1-8.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Martirena, J. F., Middendorf, B., Gehrke, M., & Budelmann, H. (1998). Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: study of the reaction. *Cement and Concrete Research*, 28, 1525-1536.
- Massazza, F. (1976). Chemistry of pozzolanic additions and mixed cements. *ILCemento*, 1, 3-38.
- Muller, C. J. (2005). *Pozzolanic activity of natural clay minerals with respect to environmental geotechnics*. (Doctor of Technical Science), Swiss Federal Institute of Technology ZURICH.
- Müller, N., & Harnisch, J. (2008). A blueprint for a climate friendly cement industry. Nuremberg, Alemania: Universidad de Ciencias Aplicadas Offenburg.
- Panagiotopoulou, C., Kontori, E., Perraki, T., & Kakali, G. (2007). Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media. *Journal of Materials Science*, 42, 2967-2973. doi: 10.1007/s10853-006-0531-8
- Pane, I., & Hansen, W. (2005). Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. *Cement and Concrete Research*, 35 1155-1164.
- Papadakis, V. G., & Tsimas, S. (2002). Supplementary cementing materials in concrete: Part I: efficiency and design. *Cement and Concrete Research*, 32(10), 1525-1532.
- Pourkhorshidi, A. R., Najimi, M., Parhizkar, T., Jafarpour, F., & Hillemeier, B. (2010). Applicability of the standard specifications of ASTM C618 for evaluation of natural pozzolans. *Cement and Concrete Composites*, 32, 794-800. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2010.08.007
- Pusch, R. (2006). *Mechanical properties of clays and clay minerals*: Handbook of clay Science.
- Ramezaniapour, A. A. (2014). Cement Replacement Materials. Properties, Durability, Sustainability, Springer-Verlag Berlin Heidel, Heidelberg *Springer-Verlag Berlin Heidel, Heidelberg*. London, Netherlands.
- Roessler, C., & Stark, J. (2003). *Der Einfluß von Fließmitteln auf die Hydratation von Portlandement*. Paper presented at the IBAUSIL, Weimar.
- Rosell, M. (2010). *Zeolita Natural Cubana del Tipo Clinoptilolita-Heulandita como Material Cementicio Suplementario en Hormigones*. (Tesis Doctoral), Universidad Central «Marta Abreu» de Las Villas, Santa Clara.
- Sabir, B. B., Wild, S., & Bai, J. (2001). Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement and Concrete Composites*, 23(6), 441-454. doi: [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(00\)00092-5](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00092-5)
- Salazar, A. (2002). *Síntesis de la tecnología del concreto. Una manera de entender a los materiales compuestos* (3era ed.). Cali: Corporación Construir.
- Samanta, C., & Chatterjee, M. K. (1981). Pozzolana and Pozzolanic Cements — A Review Part I: Pozzolan. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 40, 37-43. doi: 10.1080/0371750X.1981.10822517
- Samet, B., Mnif, T., & Chaabouni, M. (2007). Use of a kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements: Formulation of blended cement *Cement and Concrete Composites, In Press, Corrected Proof*.
- Sánchez, S., Favier, A., Domínguez, E. R., Sánchez, I. R., Heierli, U., & Scrivener, K. (2016). Assessing the environmental and economic potential of Limestone Calcined Clay Cement in Cuba. *Journal of Cleaner Production*, 124, 361-369. doi: 10.1016/j.jclepro.2016.02.125
- Scrivener, K. L. (2008). Innovation in use and research on cementitious material. *Cement and Concrete Research*, 38, 128-136.
- Scrivener, K. L. (2014). Options for the future of cement. *The Indian Concrete Journal*, 88, 11-21.
- Shi, C., & Day, R. L. (2001). Comparison of different methods for enhancing reactivity of pozzolans. *Cement and Concrete Research*, 31, 813-818.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

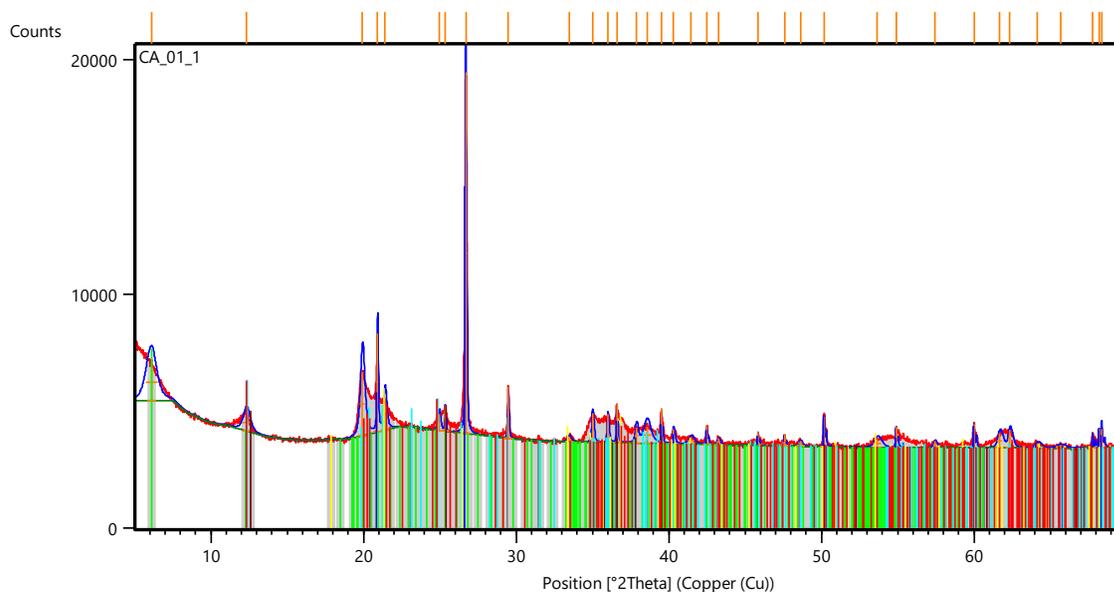
- Snellings, R. (2011). *Mineralogical study of the pozzolanic properties of natural zeolites*. (Tesis Doctoral), Universiteit Leuven, Katholieke.
- South, W., & Hinczak, I. (2001). *New Zealand Pozzolans-An ancient to a modern dilemma*. Michigan, USA: American Concrete Institute.
- Souza, P. S. L., & Dal Molin, D. C. C. (2005). Viability of using calcined clays, from industrial by-products, as pozzolans of high reactivity. *Cement and Concrete Research*, 35(10), 1993-1998. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.04.012>
- Taylor, M., Tam, C., & Dolf, G. (2006). *Energy Efficiency and CO2 Emissions from the Global Cement Industry, en: Energy Efficiency and CO2 Emission Reduction Potentials and Policies in the Cement Industry*. Paris, Francia: IEA-WBCSD.
- Tironi, A. (2013). *Materiales cementicios de baja energía. Activación térmica de arcillas, relación entre estructura y actividad puzolánica*. (Tesis Doctoral), Cuba.
- Tironi, A., Trezza, M. A., Irassar, E. F., & Scian, A. N. (2012). Thermal Treatment of Kaolin: Effect on the Pozzolanic Activity. *Procedia Materials Science*, 1, 343-350. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.046>
- Toledo, R. D., Gonçalves, J. P., Americano, B. B., & Fairbairn, E. M. R. (2007). Potential for use of crushed waste calcined-clay brick as a supplementary cementitious material in Brazil. *Cement and Concrete Research*, 37, 1357-1365. doi: 10.1016/j.cemconres.2007.06.005
- U.S. (2017). Geological Survey, Mineral commodity summaries 2017: U.S. USA.
- UNE. (2011). Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes.
- Vanderley, M. J. (2002). On the sustainability of the Concrete *Extended version of the paper commissioned by UNEP Journal Industry and Environment*.
- Vizcaíno, L., Sánchez, S., Pérez, A., Damas, S., & Scrivener, K. (2015). Industrial trial to produce low clinker, low carbon cement. *Materiales de Construcción*, 65, 30-45. doi: 10.3989/mc.2015.00614
- Vizcaíno, L. M. (2014). *Cemento de bajo carbono a partir del sistema cementicio ternario clínquer - arcilla calcinada -caliza*. (Tesis para optar por el título de Doctor en Ciencias), Universidad Central Marta Abreu de las Villas, Santa Clara.
- Vizcayno, C., Gutiérrez, R. M., Castello, R., Rodríguez, E., & Guerrero, C. E. (2010). Pozzolan Obtained By Mechanochemical And Thermal Treatments Of Kaolin. *Applied Clay Science*, 49, 405-413.
- WBCSD. (2015). carbon technology partnerships initiative (LCTPi). from <http://www.lctpi.wbcserver.org/>
- WBCSD, & IEA. (2009). *Cement Technology Roadmap 2009 - Carbon Emissions Reductions up to 2050*: Paris, France.
- Zeolita: ¿Dónde está el mineral del siglo. (2007). *Juventud Rebelde*.

# ANEXOS

## ANEXOS

### Anexo # 1: Reportes de Difractograma de rayos X

#### Difractograma Muestra CA-01



#### Lista de reflejos

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
6.0929	1578.68	0.8029	14.50606	10.22
12.3418	713.61	0.5353	7.17190	4.62
19.9350	2699.24	0.3346	4.45397	17.47
20.9189	4185.23	0.0836	4.24665	27.09
21.4166	1326.41	0.2342	4.14908	8.59
24.9505	685.96	0.2007	3.56886	4.44
25.3561	1136.58	0.0502	3.51268	7.36
26.6981	15447.01	0.0836	3.33908	100.00
29.4709	2166.26	0.0669	3.03093	14.02
33.4590	220.06	0.2676	2.67823	1.42
35.0077	1228.47	0.1338	2.56321	7.95
36.0117	1230.46	0.1004	2.49402	7.97

## ANEXOS

36.5961	1661.95	0.0669	2.45553	10.76
37.8833	665.62	0.2007	2.37500	4.31
38.5692	729.45	0.5353	2.33433	4.72
39.5207	1501.66	0.0502	2.28029	9.72
40.3122	638.18	0.1338	2.23733	4.13
41.4675	273.39	0.4015	2.17763	1.77
42.4930	760.00	0.0669	2.12742	4.92
43.2527	263.11	0.1673	2.09180	1.70
45.8495	578.48	0.0612	1.97755	3.74
47.5816	489.39	0.0612	1.90952	3.17
48.6185	236.71	0.2007	1.87275	1.53
50.1857	1291.05	0.0836	1.81788	8.36
53.6578	353.07	0.5353	1.70815	2.29
54.8975	878.85	0.0836	1.67248	5.69
57.4356	278.25	0.2007	1.60446	1.80
60.0015	1022.96	0.0816	1.54056	6.62
61.6847	618.48	0.3346	1.50375	4.00
62.3522	758.23	0.2676	1.48924	4.91
64.1606	203.55	0.4015	1.45156	1.32
65.6732	127.01	0.6691	1.42175	0.82
67.7714	628.51	0.0612	1.38161	4.07
68.1836	802.68	0.0816	1.37426	5.20
68.3644	773.73	0.1020	1.37106	5.01

### Lista de patrones

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacemen t [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-046-1045	67	Silicon Oxide	0.000	0.510	Si O2
*	96-100-0037	33	Vermiculite	0.000	0.106	Mg12.00 O48.00 Si16.00 H0.00

## ANEXOS

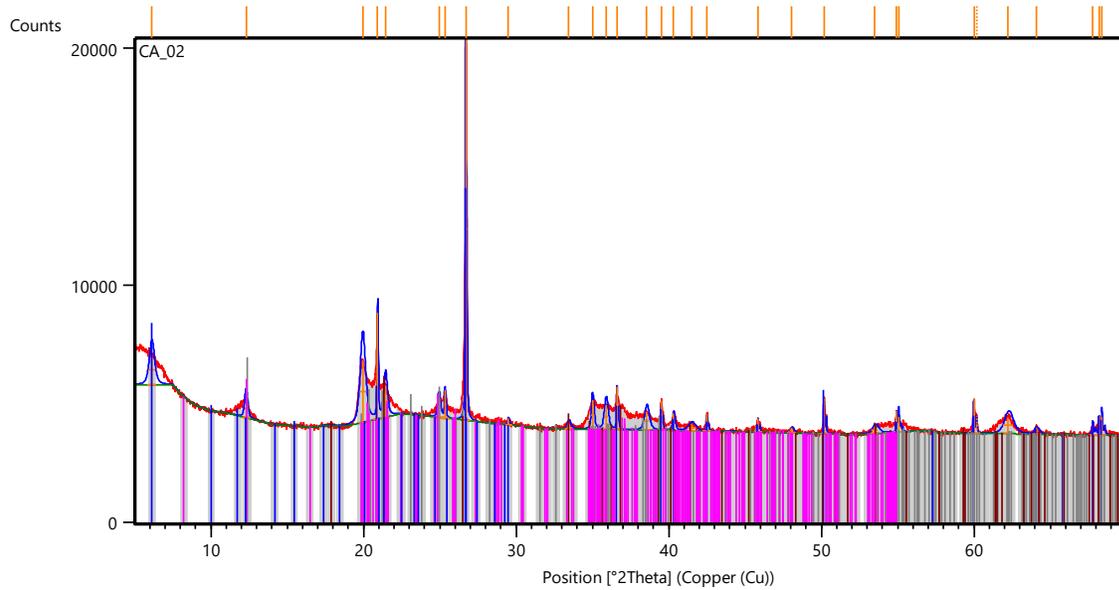
---

*	96-900-0966	27	Calcite	0.000	0.042	Ca6.00 C6.00 O18.00
*	96-900-1272	21	Birnessite	0.000	0.054	Mn2.00 O4.00 Mg0.29 At1.70
*	96-900-9231	26	Kaolinite	0.000	0.107	Al2.00 Si2.00 O9.00
*	96-901-0411	21	Goethite	0.000	0.087	Fe3.60 Co0.40 O8.00
*	96-901-2667	22	Nacrite	0.000	0.105	Al8.00 Si8.00 O36.00 H16.00

---

# ANEXOS

## Difractograma Muestra CA-02



### Lista de reflejos

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
6.1352	1277.12	0.4015	14.40622	7.92
12.3026	838.35	0.2342	7.19466	5.20
19.9448	2612.48	0.4015	4.45181	16.20
20.9222	4463.66	0.0669	4.24599	27.68
21.4329	1337.73	0.2676	4.14597	8.30
24.9406	792.63	0.2007	3.57025	4.92
25.3382	1177.55	0.0836	3.51512	7.30
26.6986	16123.75	0.0669	3.33902	100.00
29.4935	281.00	0.1004	3.02866	1.74
33.4467	275.53	0.2676	2.67918	1.71
34.9948	1237.94	0.1673	2.56413	7.68
35.8811	1029.58	0.2676	2.50280	6.39
36.6055	1813.13	0.0669	2.45492	11.25
38.5449	772.29	0.3346	2.33575	4.79
39.5171	1258.19	0.0502	2.28049	7.80
40.3185	719.64	0.1338	2.23700	4.46
41.4814	263.48	0.5353	2.17693	1.63

## ANEXOS

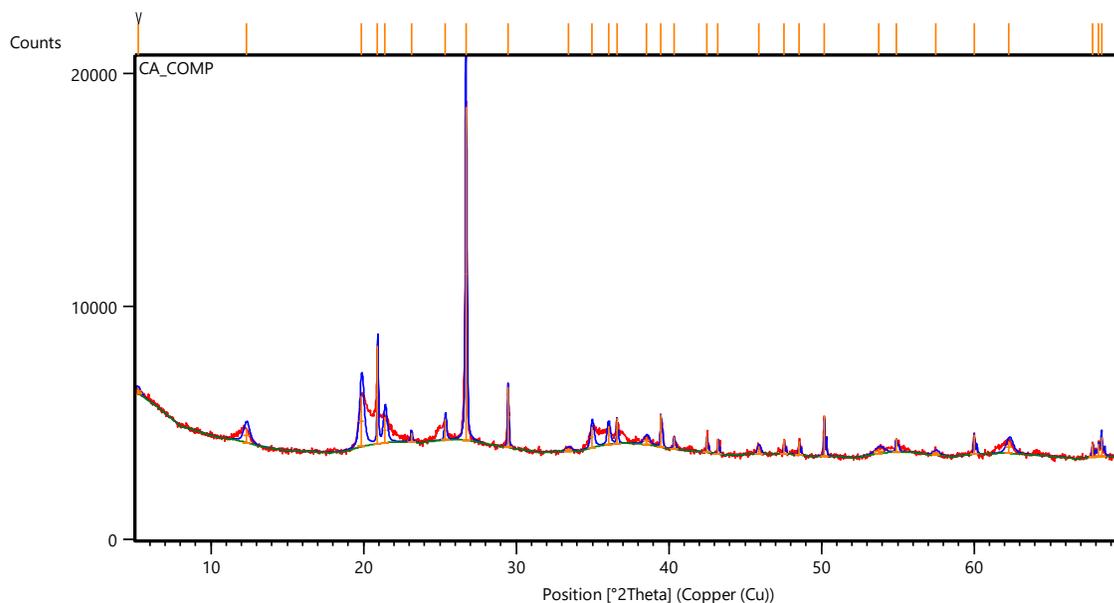
42.4946	694.44	0.0669	2.12735	4.31
45.8427	572.38	0.0669	1.97947	3.55
48.0537	207.94	0.2007	1.89343	1.29
50.1806	1481.34	0.0669	1.81805	9.19
53.4996	286.91	0.4684	1.71283	1.78
54.9309	886.91	0.0816	1.67016	5.50
55.0725	656.22	0.0836	1.66758	4.07
59.9921	1437.86	0.0816	1.54078	8.92
60.1754	729.65	0.0816	1.54034	4.53
62.2363	683.05	0.6528	1.49050	4.24
64.0673	273.30	0.2448	1.45225	1.70
67.7802	549.49	0.1020	1.38145	3.41
68.1906	789.70	0.0816	1.37413	4.90
68.3749	759.17	0.1020	1.37088	4.71

### Lista de patrones

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacemen t [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	96-500-0036	69	Quartz	0.000	0.478	Si3.00 O6.00
*	96-900-9235	25	Kaolinite	0.000	0.125	Al2.00 Si2.00 O9.00 H4.00
*	96-900-2159	22	Goethite	0.000	0.086	Fe4.00 H4.00 O8.00
*	96-101-1063	21	Nacrite 6M	0.000	0.080	Al24.00 Si24.00 O108.00 H0.00
*	96-901-2055	32	Faujasite-Ca	0.000	0.128	Ca43.28 Si115.20 Al76.80 O384.00

## ANEXOS

### Difractograma Muestra CA-COMP



#### Lista de reflejos

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
5.2247	207.00	0.4015	16.91447	1.45
12.3407	609.89	0.4684	7.17254	4.27
19.8815	2163.65	0.3346	4.46583	15.13
20.9247	4215.39	0.0669	4.24550	29.48
21.4165	1126.03	0.2676	4.14911	7.88
23.1265	382.56	0.1338	3.84604	2.68
25.3555	921.49	0.1338	3.51276	6.45
26.7002	14296.74	0.1004	3.33882	100.00
29.4610	2606.44	0.0669	3.03193	18.23
33.4263	135.20	0.4015	2.68077	0.95
34.9670	879.48	0.2342	2.56610	6.15
36.0449	787.89	0.2007	2.49180	5.51
36.5993	1100.79	0.0669	2.45532	7.70
38.5324	313.91	0.4015	2.33648	2.20
39.4825	1405.95	0.0836	2.28241	9.83
40.3405	514.53	0.1004	2.23582	3.60
42.5070	679.95	0.0612	2.12499	4.76

## ANEXOS

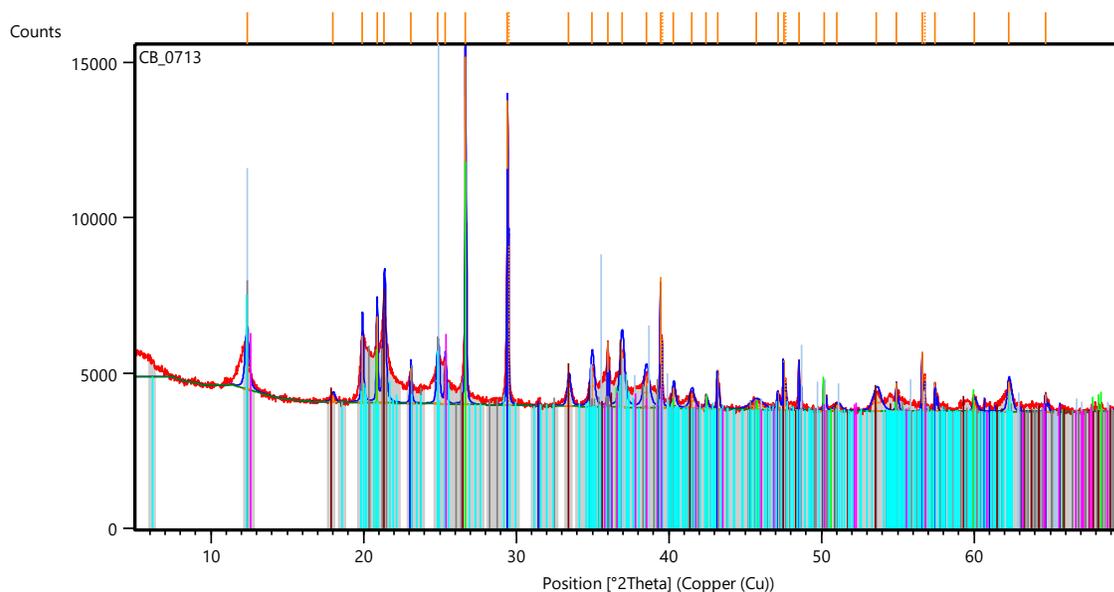
43.2307	643.07	0.0612	2.09108	4.50
45.8899	327.42	0.2007	1.97754	2.29
47.5631	615.02	0.0612	1.91022	4.30
48.5467	587.99	0.0669	1.87534	4.11
50.1986	1736.43	0.0612	1.81594	12.15
53.7453	216.50	0.6691	1.70558	1.51
54.9151	567.13	0.1171	1.67198	3.97
57.4782	157.86	0.4015	1.60337	1.10
60.0134	855.91	0.0816	1.54029	5.99
62.2879	516.24	0.4684	1.49063	3.61
67.7824	556.58	0.1004	1.38255	3.89
68.1711	551.36	0.1224	1.37448	3.86
68.3567	814.16	0.1020	1.37120	5.69

### Lista de patrones

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	96-500-0036	64	Quartz	0.000	0.466	Si3.00 O6.00
*	96-900-0966	42	Calcite	0.000	0.067	Ca6.00 C6.00 O18.00
*	96-900-9231	23	Kaolinite	0.000	0.092	Al2.00 Si2.00 O9.00
*	96-900-2159	19	Goethite	0.000	0.071	Fe4.00 H4.00 O8.00
*	96-101-1063	15	Nacrite 6M	0.000	0.066	Al24.00 Si24.00 O108.00 H0.00
*	96-900-8214	22	Anatase	0.000	0.055	Ti8.00 O16.00

# ANEXOS

## Difractograma Muestra CB-01



### Lista de reflejos

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
12.3656	1374.55	0.3011	7.15816	12.27
18.0036	230.01	0.2676	4.92720	2.05
19.9213	2148.10	0.1338	4.45701	19.17
20.8852	2777.65	0.0836	4.25343	24.79
21.3628	3026.47	0.2007	4.15941	27.01
23.0958	1127.67	0.1004	3.85108	10.06
24.8751	1489.51	0.2007	3.57951	13.29
25.3609	1385.15	0.1004	3.51203	12.36
26.6727	11206.17	0.0669	3.34221	100.00
29.4283	9819.31	0.0612	3.03271	87.62
29.5172	5143.89	0.0408	3.03129	45.90
33.4476	762.61	0.2448	2.67690	6.81
34.9659	1308.27	0.2856	2.56406	11.67
36.0055	2099.39	0.0612	2.49237	18.73
36.9207	1773.54	0.3264	2.43266	15.83
38.5112	988.50	0.4080	2.33578	8.82
39.4494	4206.80	0.0612	2.28236	37.54

## ANEXOS

39.5560	2278.96	0.0612	2.28211	20.34
40.3120	675.75	0.2040	2.23549	6.03
41.4890	476.77	0.3264	2.17475	4.25
42.4571	395.21	0.1224	2.12738	3.53
43.1917	1158.27	0.0816	2.09288	10.34
45.7212	243.81	0.9792	1.98280	2.18
47.1433	565.10	0.1224	1.92625	5.04
47.5229	1592.72	0.0816	1.91174	14.21
47.6477	1062.88	0.0612	1.91177	9.48
48.5327	1628.33	0.0612	1.87430	14.53
50.1660	924.43	0.0816	1.81704	8.25
51.0298	191.07	0.4896	1.78829	1.71
53.6066	561.94	0.5712	1.70825	5.01
54.9164	926.25	0.0816	1.67056	8.27
56.6034	1925.23	0.0612	1.62471	17.18
56.7593	1209.80	0.0612	1.62465	10.80
57.4382	930.64	0.0816	1.60307	8.30
60.0243	367.85	0.2448	1.54003	3.28
62.2824	964.81	0.2448	1.48951	8.61
64.6789	547.70	0.1224	1.43999	4.89

### Lista de patrones

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacemen t [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	96-900-0966	59	Calcite	0.000	0.487	Ca6.00 C6.00 O18.00
*	00-033-1161	50	Silicon Oxide	0.000	0.501	Si O2
*	96-900-9231	47	Kaolinite	0.000	0.224	Al2.00 Si2.00 O9.00
*	96-900-2159	39	Goethite	0.000	0.234	Fe4.00 H4.00 O8.00

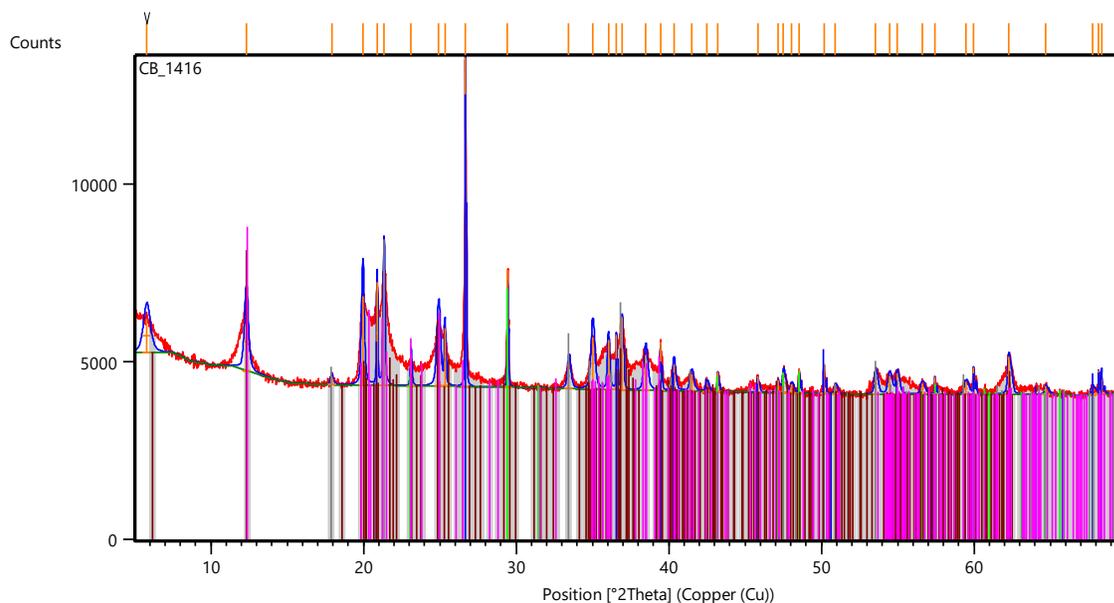
## ANEXOS

*	96-101-1081	40	Nacrite 4M	0.000	0.195	Al16.00 Si16.00 O72.00 H0.00
*	96-900-1272	26	Birnessite	0.000	0.144	Mn2.00 O4.00 Mg0.29 At1.70

---

# ANEXOS

## Difractograma Muestra CB-02



### Lista de reflejos

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
5.8056	948.09	0.5353	15.22342	10.25
12.3224	1635.16	0.3011	7.18313	17.68
17.9079	214.35	0.2007	4.95331	2.32
19.9456	2488.23	0.2007	4.45163	26.91
20.8862	2904.60	0.0669	4.25324	31.41
21.3341	3259.14	0.1171	4.16494	35.24
23.1100	871.48	0.1004	3.84876	9.42
24.9084	1705.46	0.2676	3.57479	18.44
25.3306	1628.36	0.0836	3.51615	17.61
26.6778	9247.31	0.0502	3.34158	100.00
29.4360	3317.04	0.0502	3.03445	35.87
33.4518	719.13	0.2342	2.67878	7.78
35.0031	1466.34	0.2676	2.56354	15.86
36.0369	1389.45	0.1338	2.49234	15.03
36.5740	1543.81	0.0669	2.45696	16.69
36.9630	2030.50	0.0836	2.43199	21.96
38.4696	983.28	0.2676	2.34014	10.63

## ANEXOS

39.4514	1351.10	0.0669	2.28414	14.61
40.3232	757.66	0.2007	2.23675	8.19
41.4842	469.02	0.2676	2.17679	5.07
42.5052	260.68	0.2007	2.12684	2.82
43.2132	563.66	0.0669	2.09362	6.10
45.8296	461.65	0.1004	1.98000	4.99
47.1544	355.58	0.1004	1.92742	3.85
47.5147	577.15	0.2007	1.91364	6.24
48.0544	246.99	0.2007	1.89340	2.67
48.5471	678.52	0.0669	1.87533	7.34
50.1767	822.81	0.0669	1.81818	8.90
50.9183	251.29	0.2007	1.79343	2.72
53.5476	641.99	0.2007	1.71141	6.94
54.4554	514.74	0.2676	1.68501	5.57
54.9650	594.77	0.2007	1.67058	6.43
56.6007	317.23	0.2676	1.62613	3.43
57.4322	497.77	0.0612	1.60322	5.38
59.4744	344.71	0.2676	1.55424	3.73
59.9803	746.90	0.0816	1.54106	8.08
62.2901	1067.72	0.2007	1.49058	11.55
64.7074	233.91	0.2007	1.44061	2.53
67.7586	258.67	0.2007	1.38298	2.80
68.1758	681.52	0.0612	1.37439	7.37
68.3553	420.04	0.1020	1.37122	4.54

### Lista de patrones

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacemen t [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	96-101-1098	55	Quartz low	0.000	0.602	Si3.00 O6.00
*	96-900-0966	53	Calcite	0.000	0.203	Ca6.00 C6.00 O18.00
*	96-900-2159	46	Goethite	0.000	0.301	Fe4.00

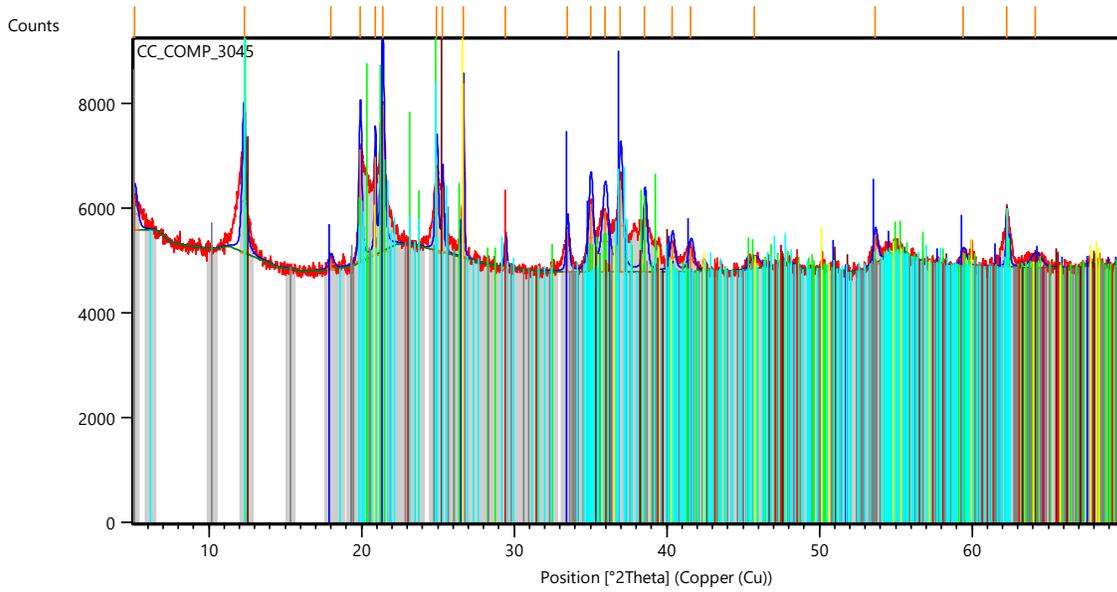
## ANEXOS

						H4.00 O8.00
*	96-101-1081	33	Nacrite 4M	0.000	0.248	Al16.00
						Si16.00
						O72.00
						H0.00
*	96-900-9235	33	Kaolinite	0.000	0.298	Al2.00
						Si2.00
						O9.00 H4.00

---

# ANEXOS

## Difractograma Muestra CC-01



### Lista de reflejos

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
5.1448	587.38	0.4015	17.17694	17.69
12.3038	1945.50	0.3011	7.19396	58.58
17.9872	197.78	0.4015	4.93166	5.96
19.9189	2146.92	0.2007	4.45754	64.65
20.8936	1862.13	0.1004	4.25174	56.07
21.3774	2788.03	0.2676	4.15660	83.95
24.9216	1580.19	0.2007	3.57293	47.58
25.3111	1250.60	0.1338	3.51882	37.66
26.6754	3320.89	0.0669	3.34188	100.00
29.4280	540.70	0.1338	3.03526	16.28
33.4910	821.55	0.2007	2.67574	24.74
35.0111	1300.56	0.3346	2.56297	39.16
35.9541	1141.37	0.4684	2.49788	34.37
36.9572	1743.85	0.3011	2.43236	52.51
38.5576	1167.90	0.2676	2.33501	35.17
40.3552	544.51	0.3346	2.23505	16.40
41.5740	444.16	0.4015	2.17230	13.37

## ANEXOS

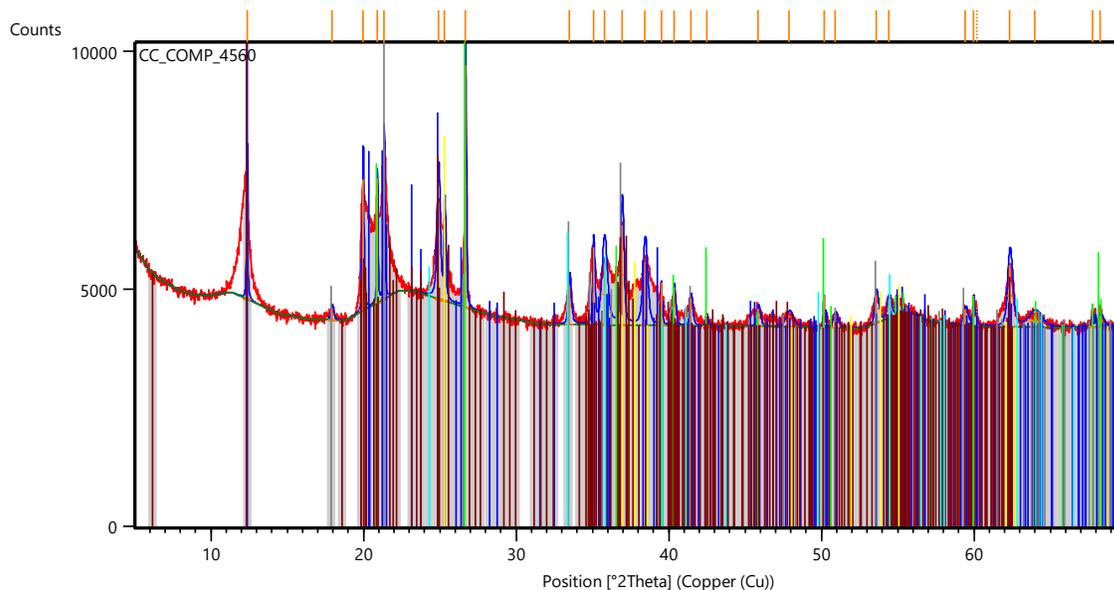
45.7471	165.93	0.6691	1.98338	5.00
53.6475	540.22	0.2676	1.70846	16.27
59.4256	260.68	0.4015	1.55540	7.85
62.2793	1116.75	0.1338	1.49081	33.63
64.1293	201.26	0.8029	1.45220	6.06

### Lista de patrones

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	96-900-2159	45	Goethite	0.000	0.761	Fe4.00 H4.00 O8.00
*	96-900-9231	35	Kaolinite	0.000	0.772	Al2.00 Si2.00 O9.00
*	96-900-0209	11	Vermiculite	0.000	0.332	Mg4.74 Fe0.96 Al2.86 Si5.44 O32.00 C24.00 N4.00
*	96-900-1273	23	Birnessite	0.000	0.455	Mn2.00 O4.00 K0.46 At1.40
*	96-101-1081	32	Nacrite 4M	0.000	0.620	Al16.00 Si16.00 O72.00 H0.00
*	00-046-1045	30	Silicon Oxide	0.000	0.642	Si O2
*	96-900-0966	12	Calcite	0.000	0.159	Ca6.00 C6.00 O18.00

# ANEXOS

## Difractograma Muestra CC-02



### Lista de reflejos

Pos. [ $^{\circ}2\theta$ .]	Height [cts]	FWHM Left [ $^{\circ}2\theta$ .]	d-spacing [ $\text{\AA}$ ]	Rel. Int. [%]
12.3718	2465.97	0.0836	7.15455	48.43
17.9419	233.69	0.2007	4.94400	4.59
19.9737	2758.91	0.1004	4.44544	54.18
20.9003	2604.72	0.0669	4.25040	51.16
21.3426	3127.14	0.0836	4.16330	61.42
24.9045	2036.63	0.2342	3.57535	40.00
25.3215	1700.39	0.1171	3.51740	33.40
26.6776	5091.74	0.0836	3.34161	100.00
33.5018	833.32	0.2007	2.67491	16.37
35.0693	1628.31	0.1171	2.55885	31.98
35.7759	1298.76	0.4015	2.50991	25.51
36.9352	2102.68	0.2007	2.43376	41.30
38.4348	1326.10	0.3346	2.34218	26.04
39.5105	902.96	0.0502	2.28086	17.73
40.3508	802.65	0.1338	2.23528	15.76
41.4500	575.79	0.1673	2.17851	11.31
42.4880	234.30	0.1338	2.12766	4.60

## ANEXOS

45.8702	372.33	0.2007	1.97834	7.31
47.8900	240.35	0.5353	1.89952	4.72
50.1727	680.09	0.0612	1.81681	13.36
50.9043	256.43	0.3346	1.79389	5.04
53.5878	582.74	0.2342	1.71022	11.44
54.4114	386.74	0.2676	1.68626	7.60
59.4179	332.51	0.2676	1.55558	6.53
59.9886	625.65	0.1020	1.54086	12.29
60.1644	389.37	0.0612	1.54060	7.65
62.3337	1313.28	0.3264	1.48841	25.79
63.9725	245.63	0.9792	1.45417	4.82
67.7698	450.98	0.0612	1.38164	8.86
68.2603	215.48	0.3264	1.37290	4.23

### Lista de patrones

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	96-900-9231	49	Kaolinite	0.000	0.618	Al <sub>2</sub> .00 Si <sub>2</sub> .00 O <sub>9</sub> .00
*	96-900-5018	45	Quartz	0.000	0.637	Si <sub>6</sub> .00 O <sub>6</sub> .00
*	96-900-2159	46	Goethite	0.000	0.560	Fe <sub>4</sub> .00 H <sub>4</sub> .00 O <sub>8</sub> .00
*	96-101-1081	47	Nacrite 4M	0.000	0.529	Al <sub>16</sub> .00 Si <sub>16</sub> .00 O <sub>72</sub> .00 H <sub>0</sub> .00
*	96-591-0083	29	Hematite	0.000	0.192	Fe <sub>12</sub> .00 O <sub>18</sub> .00
*	96-900-9087	41	Anatase	0.000	0.339	Ti <sub>8</sub> .00 O <sub>16</sub> .00