

Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas

Facultad de Construcciones

Departamento de Ingeniería Civil



TRABAJO DE DIPLOMA

Título: Evaluación de yacimientos arcillosos cubanos como fuente de materia prima para la producción de aglomerantes con altos volúmenes de sustitución de clínquer

Autor: Iliané Méndez Herrada

Tutor: Dr. Adrián Alujas Díaz

MSc. Roger S. Almenares

Santa Clara

2015

PENSAMIENTO

*Nuestra recompensa se encuentra en el esfuerzo, no en el resultado. Un
esfuerzo total es una victoria completa.*

Mahatma Gandhi

DEDICATORIA

*A toda mi familia por apoyarme siempre, especialmente a mis padres por
regalarme la vida.*

AGRADECIMIENTOS

A mis padres por apoyarme siempre en todos mis proyectos, por poner en mis manos los medios para alcanzar mis metas y deseos, porque nunca me prohibieron lo que era importante para mí a pesar de que fuera insignificante para otros, por formarme como el ser humano que soy ahora, con mis defectos y virtudes, por dejarme aprender de mis errores, por regalarme la vida.

A mi hermano por distraerme con sus locuras y a mis abuelos maternos por su cariño y aliento.

A mi familia de Santa Clara por soportarme durante casi dos años, por brindarme tantas oportunidades, por regalarme momentos inolvidables, por preocuparse de mis problemas porque fueron mis segundos padres, por compartir conmigo su casa y ofrecerme todo lo que estuvo a su alcance.

A Adrián Alujas por regalarme su conocimiento, porque a pesar de que fueron momentos difíciles siempre encontró tiempo para atenderme, por su preocupación, porque más que un tutor, fue un amigo, por su sentido del humor y por su confianza en mí.

A Roger Almenares por su apoyo incondicional, por tantas horas de trabajo, por atenderme siempre que pudo, incluso de lejos, por sus consejos y por su preocupación.

A mis amigas entrañables Diane y Yai por esos momentos maravillosos que pasamos juntas, por las risas interminables incluso en medio de clases y reuniones, por los mareítos ocasionales, por ser mis confidentes y no juzgarme nunca, por hacerme olvidar mis problemas con solo un comentario, porque fuimos las tres mosqueteras y aunque la vida nos separe, estén seguras que las extrañaré mucho chicas.

A mis viejos amigos de la vocacional porque a pesar de la distancia, siempre han estado conmigo, por preocuparse de mi trayecto en todo momento, por brindarme parte de los mejores años de mi vida y por las experiencias inolvidables que vivimos

juntos, a Nelson, Christian, Arturo, Geidy, Yulema, Laura, y especialmente a Zulema porque no hay nada que no hagamos una por la otra, a todos...gracias.

A Ismaida que con decir que venimos juntas desde que tenemos 6 años es resumen suficiente.

A los trabajadores de la fábrica de Siguaney, principalmente a María Luisa y Candela, por priorizar mis intereses antes que los suyos propios, por hacer la mitad de este trabajo, porque sin ellos no hubiera resultado alguno, por su entrega y apoyo desinteresado.

A Nayelis y familia por su hospitalidad, por brindarme un techo y todo lo que tuvieron a su alcance en una provincia que no conocía.

A mis compañeros de clase por compartir 5 años inolvidables.

A todos los que hicieron posible que hoy llegara hasta aquí...

Muchas Gracias!!!

RESUMEN

En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos para la evaluación de la influencia de las características químicas y mineralógicas de las arcillas caoliníticas procedentes de los yacimientos cubanos Cayo Guam, La Loma, Loma Sur y Manifestación Yaguajay en su utilización como materia prima para la obtención de puzolanas de alta reactividad, capaces de ser empleadas en la formulación de cementos con altos volúmenes de sustitución del clínquer. Las materias primas fueron caracterizadas mediante DRX, FRX y ATG. La calcinación de las arcillas se realizó a una temperatura de 850°C. La evaluación de la reactividad puzolánica se realizó mediante ensayos de Calorimetría Isotérmica en pastas y resistencia mecánica en morteros con un 30% de sustitución de CPO por arcillas calcinadas. Además se evaluó el comportamiento físico-mecánico de cementos de altos volúmenes de sustitución del clínquer (LC3) con una proporción uniforme para todas las series de un 30% de arcilla, 15% de caliza, 6% de yeso y 49% de clínquer. Para los morteros con un 30% de sustitución del CPO por arcilla calcinada, todos los valores de resistencia a la compresión alcanzados son ligeramente inferiores en comparación con la serie de control, excepto para la serie con incorporación de los productos de calcinación de la arcilla de Cayo Guam a la edad de 7 días. Para los morteros elaborados con cemento LC3 solo las series de Cayo Guam y Loma Sur superan la serie de control a la edad de 28 días y solamente Cayo Guam la supera a la edad de 7 días. Entre todos los materiales evaluados, el producto de calcinación de la arcilla de Cayo Guam exhibe la mayor reactividad puzolánica. De acuerdo a resultados obtenidos por el método del minicono, en todos los casos la mayor fluidez se muestra en las series elaboradas con los productos de calcinación de la arcilla de Yaguajay.

ABSTRACT

In this paper are offered the results obtained for evaluating the influence of chemical and mineralogical characteristics of kaolin clays, from the Cuban fields of Cayo Guam, La Loma, Loma Sur and Manifestación Yaguajay, in its use as raw material for producing pozzolans of high reactivity, capable of being used in the formulation of cements with high volumes of substitution of clinker. The raw materials were characterized by XRD, XRF and TGA. The calcination process of the clay material was performed at a temperature of 850 °C. The evaluation of the pozzolanic reactivity testing was performed using Isothermal Calorimetry on pastes and mechanical strength in mortar with 30% replacement of OPC by calcined clays. In addition, it was executed an evaluation of the physical-mechanical behaviour of cements with high volumes of clinker substitution (LC3) with a uniform proportion for all series with a 30% of clay, 15% of limestone, gypsum 6% and 49% of clinker ratio. For all the mortars with a 30% replacement of CPO by calcined clay, all achieved values of compressive strength are slightly lower compared to the control series, except for the sequence with incorporation of calcined clay products from Cayo Guam at the age of 7 days. For the mortars made with cement LC3, only the series from Cayo Guam and Loma Sur exceed the control series at the age of 28 days and only Cayo Guam surpasses it at the age of 7 days. Of all the materials tested, the calcination product of the clay of Cayo Guam presents the biggest pozzolanic reactivity. According to the results obtained by the method of mini-cone, in all cases the greatest fluidity is seen in the series elaborated with the calcination products of clays from Yaguajay.

Índice

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| CAPÍTULO I: “Arcillas calcinadas como material cementicio suplementario” | 6 |
| 1.1 Materiales cementicios suplementarios (MCS)..... | 6 |
| 1.1.1 Contexto actual de la producción del cemento Portland. Generalidades | 6 |
| 1.1.2 Materiales cementicios suplementarios. Contexto actual | 7 |
| 1.1.3 Materiales cementicios suplementarios, su clasificación y ejemplos..... | 9 |
| 1.2 Arcillas calcinadas como material cementicio suplementario..... | 10 |
| 1.2.1 Características generales, composición química, estructura y clasificación . | 10 |
| 1.2.2 Activación térmica de las arcillas | 13 |
| 1.2.3 Reacción puzolánica | 15 |
| 1.2.4 Evaluación de la reactividad puzolánica..... | 16 |
| 1.2.5 Arcillas caoliníticas en Cuba. Potencialidades de utilización | 17 |
| 1.3 Cementos ternarios base clínquer | 20 |
| 1.3.1 Hidratación del cemento Portland..... | 20 |
| 1.3.2 Efectos de las arcillas calcinadas en la hidratación del cemento Portland.... | 22 |
| 1.3.3 Efectos de la caliza en el cemento Portland | 24 |
| 1.3.4 Hidratación del cemento ternario base clínquer | 25 |
| 1.3.5 Sistema ternario clínquer-arcilla calcinada-caliza | 26 |
| 1.4 Técnicas de caracterización..... | 28 |
| 1.4.1 Técnicas de caracterización de la materia prima | 28 |
| 1.4.2 Calorimetría isotérmica, cinética de hidratación..... | 29 |
| 1.5 Conclusiones parciales del capítulo..... | 31 |
| CAPÍTULO II: “Materiales y Métodos..... | 32 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1 Selección, descripción de los depósitos y muestreo de la materia prima | 32 |
| 2.2 Caracterización de la materia prima | 37 |
| 2.3 Procesamiento de la materia prima | 38 |
| 2.3.1 Activación térmica | 38 |
| 2.3.2 Preparación de los cementos LC3..... | 38 |
| 2.4 Evaluación de la reactividad puzolánica y del comportamiento físico-mecánico de los cementos LC3..... | 40 |
| 2.5 Calorimetría isotérmica | 40 |
| 2.6 Determinación de la plasticidad por el Método del Minicono..... | 41 |
| CAPÍTULO III: “Análisis y discusión de los resultados” | 42 |
| 3.1 Caracterización de la materia prima | 42 |
| 3.2 Evaluación de la reactividad puzolánica | 46 |
| 3.2.1 Calorimetría isotérmica. Morteros con un 30% de sustitución de CPO por arcilla calcinada..... | 48 |
| 3.3 Comportamiento físico mecánico de los cementos LC3. | 49 |
| 3.3.1 Calorimetría isotérmica. Cementos LC3..... | 51 |
| 3.4 Determinación de la plasticidad por el Método del Minicono..... | 52 |
| 3.5 Conclusiones parciales del capítulo..... | 54 |
| CONCLUSIONES GENERALES..... | 55 |
| RECOMENDACIONES..... | 57 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 58 |

INTRODUCCIÓN

Con el fin de atenuar el incremento de las emisiones de CO₂ por la producción de cemento, se han propuesto una serie de soluciones dentro de las que se encuentran las orientadas a aumentar la eficiencia del proceso, disminuyendo el consumo de combustibles, y el empleo de adiciones minerales con carácter puzolánico, o puzolanas, en la sustitución parcial del clínquer al CPO (Martirena, 2003). Al mismo tiempo, la utilización de materiales cementicios suplementarios, favorece la disminución en el empleo de energías no renovables y contribuye a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero por cantidad de aglomerante (Habert et al., 2009).

El desarrollo y aplicación de los materiales puzolánicos en la fabricación de CPO ha sido hasta ahora una estrategia desarrollada sobre todo a partir de las características propias de los países industrializados. Sin embargo, el consumo del aglomerante, en los últimos años, se ha desplazado hacia las naciones menos industrializadas. Esto implica el desarrollo de tecnologías y estrategias que permitan la obtención y empleo de materiales puzolánicos bajo las condiciones propias de los países en vías de desarrollo (Alujas, 2010).

Si bien las cenizas volantes, las escorias de altos hornos y el humo de sílice se encuentran dentro de las puzolanas de más amplia utilización, todos estos materiales derivan de procesos y tecnologías industriales no siempre disponibles. Por tales motivos existe creciente interés en la búsqueda y desarrollo de nuevas fuentes de materiales puzolánicos. Entre la amplia variedad de materiales que pueden ser empleados como adiciones puzolánicas, existe creciente interés en el empleo de las arcillas activadas térmicamente, por su amplia disponibilidad al estar ampliamente diseminados por toda la corteza terrestre, relativa facilidad de tratamiento al ser activadas mediante procesos térmicos que requieren mucho menos energía que la demandada por la elaboración del clínquer y demostradas

propiedades puzolánicas una vez calcinadas bajo condiciones específicas (Alujas, 2010).

La introducción de la arcilla calcinada como aditivo del cemento de bajo carbono permite disminuir sustancialmente la emisión de CO₂, pues su producción no depende de la calcinación de carbonatos, y a la vez reduce el contenido de clínquer que se produce al calcinar carbonatos y producir “CO₂ químico” al descomponer la molécula de carbonato de calcio (CaCO₃) (Vizcaíno, 2014).

Aunque Cuba no presenta reservas importantes de arcillas caoliníticas de alta pureza, existen en el territorio nacional yacimientos de arcillas multicomponentes con contenidos moderados o relativamente bajos de caolinita, y presencia de otros minerales arcillosos potencialmente activables. Las reservas estimadas para este tipo de recursos minerales no han sido calculadas de manera apropiada por parte de la Oficina Nacional de Recursos Minerales (ONRM), pues hasta el momento no se han emprendido estudios de este tipo, dado el escaso interés que existía hacia este tipo de yacimientos por parte de la industria del cemento (Vizcaíno, 2014). Recientemente, diferentes investigaciones a escala de laboratorio y a escala de prueba piloto, han demostrado el potencial de la arcilla caolinítica del yacimiento Pontezuela, ubicado en la provincia de Camagüey, para la obtención de puzolanas altamente reactivas, capaces de ser utilizadas en la formulación de cemento con altos volúmenes de sustitución de clínquer. Sin embargo, se desconoce si otros yacimientos de arcillas caoliníticas en el país presentan características que les permitan ser utilizados igualmente como fuente de materia prima para la obtención de puzolanas de alta reactividad.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, la presente tesis se plantea la formulación y evaluación de cementos base clínquer-arcilla calcinada-caliza, que permita altos volúmenes de sustitución del clínquer con el empleo de materias primas nacionales. Como material sustituto del clínquer se propone el empleo de arcillas caoliníticas de bajo grado activadas mediante un tratamiento térmico, procedentes de los yacimientos de Cayo Guam, ubicado en la provincia de Holguín, Gaspar-La Loma y Gaspar-Loma Sur en Ciego de Ávila y Manifestación Yaguajay

ubicado en Sancti Spíritus. La proporción utilizada para la formulación de los cementos elaborados a partir de las diferentes arcillas caoliníticas fue la siguiente: 49 % de clínquer, 30 % de arcillas calcinadas, 15 % de caliza, 6 % de yeso.

Valorando la disponibilidad de arcillas multicomponentes en el territorio nacional y la posibilidad de utilizarlas como fuente de materiales cementicios suplementarios en el desarrollo de cementos con altos volúmenes de sustitución de clínquer, se plantea el siguiente **problema científico de la investigación**:

¿Cómo influyen las características químicas y mineralógicas de las arcillas caoliníticas procedentes de los yacimientos cubanos Cayo Guam, Gaspar-La Loma, Gaspar-Loma Sur y Manifestación Yaguajay en su utilización como materia prima para la obtención de puzolanas de alta reactividad, capaces de ser empleadas en la formulación de cementos con altos volúmenes de sustitución del clínquer?

Hipótesis: Las características químicas y mineralógicas de las arcillas caoliníticas cubanas de los yacimientos Cayo Guam, Gaspar-La Loma, Gaspar-Loma Sur y Manifestación Yaguajay permiten su utilización como materia prima para la obtención de puzolanas de alta reactividad, capaces de ser empleadas en la formulación de cementos con altos volúmenes de sustitución del clínquer

Objetivo General: Evaluar la influencia de las características químicas y mineralógicas de las arcillas caoliníticas procedentes de los yacimientos cubanos Cayo Guam, Gaspar-La Loma, Gaspar-Loma Sur y Manifestación Yaguajay en su utilización como materia prima para la obtención de puzolanas de alta reactividad, capaces de ser empleadas en la formulación de cementos con altos volúmenes de sustitución del clínquer.

Objetivos específicos:

1. Caracterizar química y mineralógicamente las arcillas procedentes de los yacimientos cubanos Cayo Guam, Gaspar-La Loma, Gaspar-Loma Sur y Manifestación Yaguajay
2. Evaluar la reactividad puzolánica de los productos de calcinación de las arcillas procedentes de los yacimientos cubanos Cayo Guam, Gaspar-La Loma, Gaspar-Loma Sur y Manifestación Yaguajay

3. Evaluar la influencia de los productos de calcinación de las arcillas procedentes de los yacimientos cubanos Cayo Guam, Gaspar-La Loma, Gaspar-Loma Sur y Manifestación Yaguajay en la resistencia mecánica de cementos con altos volúmenes de sustitución del clínquer base clínquer-caliza-arcilla calcinada.

Tareas de la Investigación

- Búsqueda y análisis de la información bibliográfica relacionada con el empleo de arcillas calcinadas en la elaboración de aglomerantes tipo LC3.
- Selección, toma y preparación de la materia prima.
- Caracterización de los materiales arcillosos.
- Activación térmica de las arcillas a 850°C.
- Preparación de aglomerantes de base clínquer – caliza – arcilla calcinada – yeso con la siguiente proporción: 49 % de clínquer, 30 % de arcillas calcinadas, 15 % de caliza, 6 % de yeso.
- Evaluación de la reactividad puzolánica de los productos obtenidos en pastas.
- Determinación de las propiedades físico – mecánicas de los aglomerantes elaborados a partir de los productos de la calcinación de suelos arcillosos cubanos.

El informe de investigación tiene la siguiente estructura de tesis:

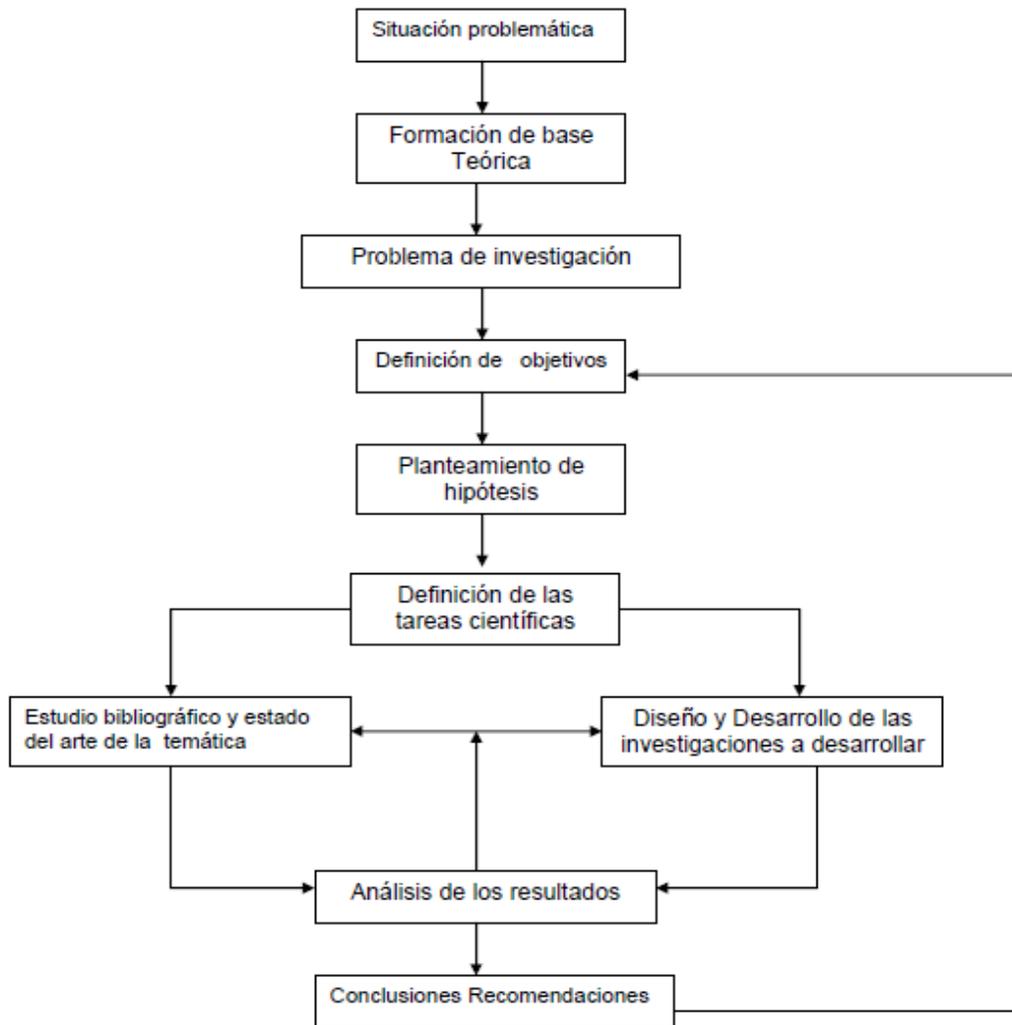
Capítulo I: “Arcillas calcinadas como material cementicio suplementario”, donde se sistematiza sobre consideraciones teóricas en el empleo de los materiales puzolánicos y la necesidad de búsqueda en el desarrollo de nuevas fuentes de estos materiales; así como las principales características de las arcillas caoliníticas y su relación con los procesos de activación térmica y el desarrollo del carácter puzolánico; analizando las potencialidades de utilización de arcillas nacionales y puntualizando las diferentes características de los sistemas ternarios.

Capítulo II: “Materiales y métodos” donde se exponen los métodos y procedimientos utilizados en la selección, procesamiento y calcinación de las fracciones arcillosas multicomponentes.

Capítulo III: “Análisis y discusión de los resultados”, donde se comentan las principales características de las materias primas utilizadas, y se evalúan los efectos de la composición química y mineralógica en la reactividad y en el comportamiento de las propiedades físico mecánicas de los cementos con altos volúmenes de sustitución del clínquer.

Conclusiones, Recomendaciones y Anexos.

Esquema metodológico:



CAPÍTULO I: “Arcillas calcinadas como material cementicio suplementario”

1.1 Materiales cementicios suplementarios (MCS)

1.1.1 Contexto actual de la producción del cemento Portland. Generalidades

El cemento Portland (CPO) es uno de los productos más usados y con mayor nivel de producción internacional, debido a su amplio uso en labores constructivas de carácter estructural o no. Actualmente es el responsable de aproximadamente el 7 % de las emisiones de CO₂ a nivel mundial y del 5 % del consumo de energía en el sector industrial, sin dudas, una negativa consecuencia ambientalista (Martirena, 2003), (F. Martirena, 2011), (Donald E Macphee, 2010).

Durante los próximos 50 años, se prevé que el CPO permanezca como el material de construcción más usado en el mundo (Aitcin, 2000). En la elaboración del cemento Portland, la producción de clínquer representa el mayor consumo de energía y es responsable también de los mayores volúmenes de emisiones de CO₂, ya que más del 50% del CO₂ liberado se debe a la descomposición de la caliza durante el proceso de fabricación del clínquer. El reemplazo de una porción de clínquer con materiales cementicios suplementarios está reconocida como la manera más efectiva de reducir las emisiones de CO₂ y disminuir los gastos energéticos asociados a la producción del cemento, al mismo tiempo que puede mejorarse o mantenerse la resistencia mecánica y la durabilidad del hormigón (Massazza, 1993). Por lo tanto, se prevé un futuro escenario donde los materiales puzolánicos comenzarán a ser explotados con más intensidad (Alujas, 2010).

En el período 2000 – 2011 la industria de cemento duplicó su producción, alcanzando las 3600 millones de toneladas (U.S.G.S., 2002, U.S.G.S., 2013). El incremento de la demanda de los últimos años tiene su fundamento en el desarrollo y crecimiento de las llamadas “economías emergentes” que necesitan construir la infraestructura de base para la industrialización y urbanización en sus países.

Solamente en 2010, países de Suramérica, África y Asia generaron el 85 % de la producción anual de cemento (Cembureau, 2010), (Vanderley, 2002). Las predicciones para el 2050 de la *World Business Council for Sustainable Development* (WBCSD) (IEA-WBCSD, 2009) indican que en un escenario de alta demanda el incremento de la producción alcanzará los 4400 millones de toneladas de cemento, otros pronósticos sitúan la demanda por encima de los 5000 millones (Müller and Harnisch, 2008), (Taylor et al., 2006). El mencionado incremento elevará de manera consecuente los niveles de emisiones de CO₂, si se mantienen las condiciones de producción actuales.

La reducción de los consumos de clínquer para la producción de diversos y nuevos tipos de cemento se ha convertido en una temática de gran interés por parte de productores e investigadores. El uso de materiales alternativos se ha desarrollado como alternativa viable con vista a cumplir tanto con los estándares de eficiencia energética y económica como con las necesarias exigencias medioambientales. Estos materiales han demostrado su efectividad como sustitutos parciales del (CPO) en la fabricación de hormigones de diversas tipologías y aplicaciones (Castillo et al., 2010).

1.1.2 Materiales cementicios suplementarios. Contexto actual

La reducción del factor de clínquer en el cemento a través del empleo de otros productos reactivos constituye una de las líneas de trabajo establecidas por la industria del cemento en su camino hacia la sostenibilidad ambiental. Se calcula que del total de emisiones de CO₂, aproximadamente el 40 % proviene de la quema de combustibles y el consumo de energía eléctrica, mientras que el 60 % restante es causado por la descarbonatación de las materias primas durante el proceso de fabricación del clínquer (CSI, 2010).

Los materiales que se emplean como sustitutos del clínquer y que reaccionan con hidróxido de calcio, son llamados comúnmente MCS (Materiales Cementicios Suplementarios). El empleo de los MCS y el nivel de sustitución del clínquer que estos pueden lograr dependen de la naturaleza y características químico - físicas de cada material, así como de su variable disponibilidad en cada región. El factor

de reducción de clínquer es limitado por la reducción de la resistencia, sobre todo a edades tempranas, y la baja cinética de reacción de muchos MCS en comparación con la dilución del cemento. Algunos MCS provocan un incremento en la demanda de agua, que tiene un efecto negativo en la reología (Turanli et al., 2004), (Lawrence et al., 2005). Todo ello restringe los niveles de sustitución de cemento aprobados en la normativa europea (CEN, 2011), por adiciones puzolánicas, hasta el 35 %, en dependencia del tipo de material cementicio utilizado.

Por el impacto que causa con respecto a la reducción de las emisiones de CO₂, al mismo tiempo que posibilitan el aumento de los volúmenes de producción de cemento sin grandes costos de inversión asociados (IEA-WBCSD, 2009), el empleo de MCS como sustitutos del clínquer en la producción de cementos mezclados constituye una de las alternativas ecológicas por excelencia. El aumento de los niveles de sustitución de clínquer ha estado liderado por las regiones con economías emergentes, como Latinoamérica, India y China, que se encuentran por encima de la media mundial de 22 % (CSI, 2010).

En la actualidad, la mayor parte del volumen de materiales cementicios suplementarios empleados a escala global en la sustitución del clínquer lo constituyen subproductos del sector industrial como las cenizas volantes (subproducto de la quema del carbón en las plantas de generación eléctrica), las escorias de altos hornos (subproducto de la industria siderúrgica), y el humo de sílice (subproducto de la producción de silicio y ferrosilicio) (Ambroise et al., 1994), (Sabir B.B., 2001). Mientras tanto, otras abundantes reservas de materiales puzolánicos permanecen prácticamente inexplotadas, como es el caso de las cenizas de cáscara de arroz, las puzolanas naturales y las arcillas activadas térmicamente.

El desplazamiento en el consumo y en la producción del aglomerante hacia naciones menos industrializadas implica también el desarrollo de tecnologías y estrategias que permitan la obtención y empleo de materiales puzolánicos bajo las condiciones propias de estos países. Incluso en las regiones desarrolladas, el suministro de subproductos industriales con carácter puzolánico a la industria del

cemento ha disminuido, con el resultante encarecimiento de estos productos (Ambroise et al., 1994). Ante un futuro escenario donde los materiales de carácter puzolánico comenzarán a ser explotados con más intensidad y las reservas y potencial producción de los productos tradicionalmente más empleados como puzolanas no podrán suplir su creciente demanda, es necesario potenciar el desarrollo de investigaciones destinadas a encontrar, caracterizar y desarrollar nuevas fuentes de materiales puzolánicos, basadas principalmente en el aprovechamiento de los recursos disponibles en cada región o país, en concordancia con una política de desarrollo sustentable. En este contexto, existe creciente interés en el empleo de las arcillas activadas térmicamente por constituir una potencial reserva de materiales puzolánicos, con amplia disponibilidad en casi todas las regiones, independientemente del grado de desarrollo económico (Souza and Dal Molin, 2005).

1.1.3 Materiales cementicios suplementarios, su clasificación y ejemplos

Los Materiales Cementicios Suplementarios (MCS) se definen como materiales que contribuyen a las propiedades físico-químicas del hormigón endurecido. Se clasifican en aglomerantes hidráulicos y materiales puzolánicos. Los aglomerantes hidráulicos se caracterizan por reaccionar con agua formando productos de hidratación que aportan propiedades cementantes y aglomerantes puzolánicos. Las puzolanas son materiales silíceos o aluminio-silíceos que por sí mismo poseen poco o ningún valor cementicio pero que finamente molido y en presencia de humedad, reaccionan químicamente con el Ca(OH)_2 a temperatura ordinaria y forman compuestos de propiedades cementantes (Alujas, 2010).

Dentro de las principales fuentes de MCS que se emplean actualmente se encuentran las puzolanas (ASTM, 1999). Según su naturaleza, las puzolanas pueden clasificarse en dos grandes grupos: naturales y artificiales (Massazza, 1993), y su efecto en morteros y hormigones, ya sea por su adición al cemento o al propio hormigón, ha sido ampliamente reportado en la literatura. Las propiedades de las mezclas fabricadas, dependerán del tipo de puzolana empleada, pero de manera general, incrementan la resistencia a edades avanzadas y la

impermeabilidad del producto final, aunque también tienden a incrementar la demanda de agua (ACI, 2001).

Las puzolanas naturales más comunes son las cenizas volcánicas, tobas zeolíticas (que son las más abundantes en Cuba) y tierras de diatomeas (Betancourt Rodríguez, 1997, Martirena, 2003). A pesar de presentar una gran variedad, las puzolanas naturales pasan por el problema de la disponibilidad, ya que no se encuentran distribuidas de manera uniforme sobre la corteza terrestre (Day, 1992).

En el grupo de puzolanas artificiales se encuentran las pizarras, arcillas calcinadas, los residuos de productos cerámicos, así como las cenizas provenientes de procesos agrícolas como las de cáscara de arroz y las de bagazo de caña (Betancourt Rodríguez, 1997). También incluye los subproductos o desechos de procesos industriales como son las cenizas volantes pulverizadas (PFA, por sus siglas en inglés), las escorias granuladas de alto horno (GBFS), y el humo de sílice (SF).

Otro MCS ampliamente usado por la industria del cemento es el carbonato de calcio en forma de piedra caliza sin calcinar. Aunque este no constituye una puzolana, se le adjudica cierta reactividad, que es muy baja en los cementos convencionales, por lo que se añade habitualmente en pequeñas proporciones como material inerte (Damtoft et al., 2008).

1.2 Arcillas calcinadas como material cementicio suplementario

1.2.1 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).

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 μm . Este criterio no es adecuado desde el punto de vista mineralológico, pues presupone que incluso minerales no pertenecientes al grupo de los filosilicatos como cuarzos y feldespatos podrían ser considerados arcillas cuando sus tamaños son lo suficientemente pequeños. 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). La presencia de rocas arcillosas donde predomine un solo tipo de fase mineral arcillosa es poco frecuente, y solo se da para orígenes muy específicos del yacimiento, como los de tipo hidrotérmico.

Lo más común es encontrarlas bajo la forma de depósitos de origen y tamaño variable y donde se mezclan más de un tipo de fases minerales arcillosas con otros

minerales no arcillosos como cuarzo y feldespatos. A este tipo de yacimiento, en cuya fracción arcillosa no existe un claro predominio de una fase arcillosa en particular (contenido < 50 %), se les denomina yacimientos arcillosos multicomponentes, y al conjunto de fases arcillosas presentes en estos se les denomina fracciones arcillosas multicomponentes (Drits, 2003).

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, las esmectitas (montmorillonita), 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 (Danner, 2013, Mackenzie R.C., 1966, Snellings, 2011).

Tomando en cuenta las fases minerales presentes en las materias primas arcillosas, estas se pueden clasificar en los siguientes grupos (Brigatti M.F, 2006, IGP, 2010):

- Grupo caolinita: incluye los minerales caolinita, dickita, haloisita y nacrita. Algunas fuentes incluyen al grupo serpentinas por sus similitudes estructurales.
- Grupo smectita: incluye pirofilita, talco, vermiculita, sauconita, saponita, nontronita, montmorillonita, hectorita.
- Grupo illita: incluye a las micas arcillosas y estos minerales generalmente provienen de la alteración hidrotermal de las rocas ígneas, es por eso que su composición química es tan diferente.
- Grupo clorita: incluye una amplia variedad de minerales similares con considerable variación química.

Cada partícula de arcilla está formada por varias capas compuestas fundamentalmente por láminas alternas de $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ tetraédricas con láminas octaédricas de $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$. Es común encontrar sustituciones isomórficas de la alúmina por Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} y Mn^{2+} . Si el catión es trivalente, la coordinación se

torna di-octaédrica y es el caso de la gibsita; en cambio, si el catión es divalente, como en el caso del magnesio, las coordinaciones son tri-octaédricas (Fernández, 2009).

De acuerdo con la manera en que en 2 o 3 capas de los filosilicatos que conforman su estructura interna se agrupan y mantienen enlazados, las arcillas son divididas en dos grupos principales según se muestra en la **Tabla 1.1** (Fernández, 2009):

Tabla 1.1 Clasificación de los minerales arcillosos más comunes

| Grupo | Distribución de los filosilicatos | Principales minerales arcillosos que integran el grupo |
|--------------|------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 1:1 | Sílice-alúmina | Caolinita |
| 2:1 | Sílice-alúmina-sílice | Montmorillonita, Illita |

1.2.2 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).

A pesar de las características anteriormente 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 et al., 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 and 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 alta reactividad química (Heller-Kallai, 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 et al., 1996, Samet et al., 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.

La capacidad de retención de importantes cantidades de agua en las estructuras de los minerales arcillosos, que induce una más baja laborabilidad de la pasta para los morteros que contienen puzolanas basadas en arcillas calcinadas, es otro aspecto a tener en cuenta. Para las arcillas con potencial expansivo como las montmorillonitas y algunas arcillas estratificadas, la demanda de agua muestra un marcado decrecimiento solo cuando la arcilla es completamente deshidroxilada, por lo que este es un factor importante para las muestras que contienen fases arcillosas con potencial expansivo calcinadas a relativamente bajas temperaturas (He et al., 1995, Habert et al., 2009).

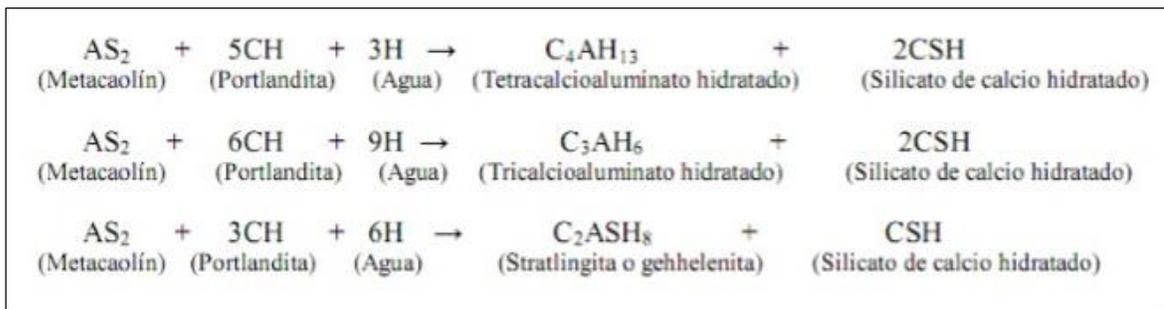
1.2.3 Reacción puzolánica

Las bases para el empleo de los materiales puzolánicos como sustitutos parciales del clínquer en el CPO o como materiales mezclados con el propio CPO, se fundamentan en las reacciones ácido-base en su concepción más general. El ataque químico de los iones OH^- que provienen de la disolución del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y de los iones alcalinos liberados en la hidratación del CPO (componentes básicos) a las redes aluminosilíceas (componentes ácidos) que se encuentran en un estado de alto desorden estructural dentro de las puzolanas, provoca la ruptura de los enlaces Si-O y Al-O y la liberación de oxianiones a la solución. Ya que la solución de poros del cemento es esencialmente alcalina, el producto inmediato de la reacción es un gel amorfo donde el K^+ y el Na^+ son los cationes dominantes. Sin embargo, la abundante presencia de Ca^{2+} y la baja solubilidad de los CSH y de las fases AFt y AFm aseguran que este gel sea solo un producto intermedio. Los nuevos productos de hidratación, formados a partir de la reacción de las puzolanas con la CH generada durante la hidratación del CPO, son los responsables de la mejora en las propiedades mecánicas y de durabilidad del hormigón (Taylor, 1990).

La composición de los CSH formados durante la reacción puzolánica es similar a la de los CSH formados durante la reacción de hidratación del cemento, pero con una relación Ca/Si generalmente más baja. Si existen apreciables cantidades de alúmina reactiva en la puzolana, tal y como es el caso de las arcillas calcinadas, esta tiende a favorecer no solo la formación de fases de aluminato de calcio, sino también la sustitución parcial del Si por Al en la estructura de los CSH,

incrementando así la relación Al/Ca en los CSH, en cuyo caso se refiere a estas fases como CASH (Fernández, 2009, Taylor, 1990). Al igual que las principales reacciones de hidratación del CPO, las reacciones puzolánicas son exotérmicas, pero como se verifican bajo una cinética más lenta, su aporte al calor de hidratación para un instante determinado es menor, aunque la contribución al calor total acumulado puede llegar a ser significativa (Ramachandran, 2001).

Para el caso particular de las arcillas calcinadas, tres reacciones químicas pueden ser planteadas de forma hipotética para describir la interacción entre el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y la sílice y la alúmina que se encuentran en un estado de alto desorden estructural. En este caso, las reacciones son planteadas tomando como base el Metacaolín (MK) (Baronio and Binda, 1997).



Los productos predominantes de esta reacción son los CSH y las fases AFm, especialmente del tipo C_4AH_x , mientras que para las puzolanas obtenidas a partir de arcillas ricas en fases reactivas de alúmina, como la caolinita y las arcillas interestratificadas, la presencia de C_2ASH_8 (stratlingita) y C_3AH_6 ha sido también detectada (Taylor, 1990, Fernández, 2009).

1.2.4 Evaluación de la reactividad puzolánica

Existen diversos métodos para evaluar la reactividad puzolánica, casi todos basados en la medición durante un intervalo de tiempo más o menos largo de distintas propiedades físicas o químicas directamente relacionadas con la reacción puzolánica. En dependencia de las propiedades a evaluar o de los tiempos de ensayo requeridos, pueden ser empleados sistemas CPO-Puzolana, o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Puzolana, bajo la forma de pastas, morteros u hormigones (Alujas, 2010).

A través de los ensayos de resistencia mecánica se obtienen valiosos datos directamente relacionados con el desempeño del material en la práctica y representan el aporte de todos los factores relacionados con la reacción puzolánica. Sin embargo, por sí solos no ofrecen la información necesaria sobre los procesos responsables de la reactividad puzolánica y no pueden ser utilizados como única vía para entender el comportamiento de nuevos materiales puzolánicos. Con el propósito de complementar este método, modernas técnicas de caracterización han ido ganando creciente importancia en el estudio de la reacción puzolánica (Alujas, 2010).

Otras técnicas pueden ser empleadas para el seguimiento continuo de la reacción de hidratación en pastas. La Calorimetría Isotérmica, técnica de análisis térmico que ha ganado creciente importancia en los estudios de la hidratación del CPO, se basa en la medición de la velocidad de liberación de calor en función del tiempo bajo un régimen isotérmico y aprovecha el carácter altamente exotérmico de las reacciones de hidratación del CPO y de las reacciones puzolánicas y su cinética relativamente lenta (Pane and Hansen, 2005). De esta forma, 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. La medida de la velocidad o flujo de liberación de calor provee información acerca de la cinética y los mecanismos de hidratación (Alonso and Palomo, 2001).

1.2.5 Arcillas caoliníticas en Cuba. Potencialidades de utilización

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 (Martirena, 2003).

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 (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 más de 45 depósitos donde hay presencia de arcillas caoliníticas con bajo grado de caolín con reservas inferidas en más de 30 millones de toneladas, ampliamente distribuidas por toda la isla, con perspectivas de ser empleadas para estos fines. Estas reservas 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 y Camagüey y, más al oriente, Las Tunas, Holguín y Santiago de Cuba. En el resto del territorio nacional, según la Oficina Nacional de Recursos Minerales, aparecen además puntos y manifestaciones de forma diseminada.

De los depósitos que poseen mayor perspectivas para la producción de materiales cementicios suplementarios, determinado fundamentalmente por su disponibilidad, fácil acceso, cercanía a las plantas productoras de cemento y, como característica principal, su composición química y mineralógica y poca competencia de uso con otras ramas priorizadas del país, se puede mencionar: Cayo Guam, en la provincia de Holguín; Yaguajay, de la formación Bamburanao, en Sancti Spíritus; y en un grupo de sectores pertenecientes a la región de Gaspar, en Ciego de Ávila, los más importantes son La Loma y Loma Sur, de los cuales, a partir de algunos trabajos de

exploración y caracterización, se ha detectado cantidades considerables de caolinita y otros minerales arcillosos.

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.

De acuerdo a la literatura especializada Taylor (1967) plantea que para producir una tonelada de clínquer se necesita consumir 150 kg de combustibles. En los últimos 15 años las fábricas cubanas estaban promediando los siguientes valores; en las plantas con proceso húmedo el consumo está entre 195-200 kg de combustible y en las de proceso seco de 100-110 kg por toneladas de clínquer. En la actualidad el consumo de combustible y energía eléctrica se ha incrementado en estas fábricas debido a las transformaciones de expansión que se han llevado a cabo en estas empresas cementeras.

La necesidad de nuevos materiales cementantes suplementarios, surge de la escasez relativa de los materiales cementicios suplementarios clásicos (escoria, ceniza volante) o de su localización (puzolanas naturales en regiones muy alejadas) que ocasiona un importante consumo de energía, impacto ambiental negativo 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, avaluadas actualmente a escala industrial para el caso del yacimiento Pontezuela con mezclas de clínquer- caliza -yeso, alcanzando a los 7 y a los 28 días resistencias a la compresión en morteros superiores a las de la serie control, con una reducción en el contenido de clínquer de casi un 50 % en masa (Vizcaíno, 2014, Martirena, 2003).

Cuba se ha beneficiado de las potencialidades y ventajas que presentan

actualmente las arcillas calcinadas como fuente de puzolana, específicamente en sus usos más comunes. 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 (Alujas, 2010). Según el informe anual del IGP en el 2011, las principales aplicaciones en la industria nacional son las siguientes (IGP, 2010):

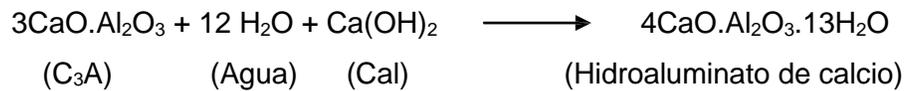
- Ladrillos para paredes (ladrillos macizos, ladrillos huecos, ladrillos aligerados, bloques aligerados, ladrillos de cara vista)
- Tejas
- Elementos de drenaje (tubos de drenaje)
- Baldosas de piso, lozas de azotea
- Artículos de uso doméstico
- Cerámica sanitaria
- Cerámica química, azulejos
- Cerámica refractaria

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 clínquer.

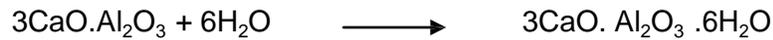
1.3 Cementos ternarios base clínquer

1.3.1 Hidratación del cemento Portland

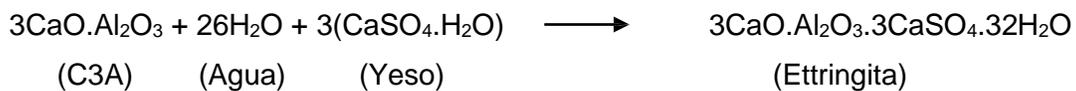
Luego de mezclarse el cemento con el agua utilizada para el amasado, ocurren una serie de fenómenos asociados a los procesos de hidratación, los más importantes, sin dudas, son el fraguado y el endurecimiento, ocurriendo diversas reacciones de modo más o menos independiente, aunque unas se desarrollen más rápido que otras. Entre las fases que reaccionan más rápido están el aluminato tricálcico (C_3A), que en presencia del hidróxido de calcio, reacciona según el esquema siguiente (Betancourt, 2010):



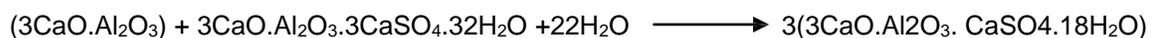
La forma metaestable del hidroaluminato cristaliza como resultado de una reacción rápida del aluminato tricálcico con el agua (Betancourt, 2010):



Para retardar el fraguado del cemento, durante la molturación del clínquer se agrega una pequeña proporción de yeso natural (de 3 - 5% de la masa del cemento). El yeso desempeña el papel de surfactante en el cemento y reacciona con el aluminato tricálcico, fijándolo en hidrosulfoaluminato cálcico (ettringita) al principio de la hidratación del cemento (Betancourt, 2010).



La ettringita es la que condiciona la resistencia en los primeros momentos de amasarse el cemento con el agua reaccionando posteriormente con el resto del aluminato tricálcico que queda después de consumir la proporción de yeso agregado, formándose entonces el monosulfato cálcico (Betancourt, 2010):



La ganancia progresiva de resistencia de la pasta de cemento (endurecimiento) que ocurre posteriormente, se debe fundamentalmente a la formación de hidrosilicatos de calcio como consecuencia de la hidratación de la alita y la belita, según se expone en las siguientes reacciones (Betancourt, 2010):

superficie disponible y del por ciento de sustitución. Son efectos muy importantes a edades tempranas y pueden ser cuantificados a partir de las diferencias entre los valores de resistencia de morteros con adiciones puzolánicas y morteros con el mismo por ciento de sustitución por un material inerte de similar granulometría (Cyr et al., 2006).

El efecto químico fundamental está dado por la reactividad puzolánica de la adición mineral. La CH no contribuye a la resistencia mecánica y puede ser extraída de la masa del hormigón en sucesivos ciclos de humedecimiento y secado, aumentando la porosidad e incrementando la permeabilidad y la susceptibilidad al ataque de agentes químicos externos como las aguas de ambientes marinos saturadas de cloruros, o las aguas subterráneas ricas en sulfatos (Taylor, 1990). La alta concentración de grandes cristales de CH alineados a lo largo de la zona de transición interfacial localizada entre el agregado y la pasta, conducen a la aparición de zonas con alta porosidad y baja resistencia mecánica que son el camino usual de fractura en el hormigón (Justice et al., 2005).

Las puzolanas pueden reaccionar con parte de la CH presente en la pasta hidratada, densificando la microestructura de la pasta y refinando la estructura de poros, con el consiguiente incremento de la impermeabilidad y la resistencia mecánica (Zhang et al., 2000). Al mismo tiempo, como la CH presente en la pasta es susceptible a formar fases con potencial expansivo al reaccionar con agentes externos como los sulfatos, su reducción favorece la resistencia al ataque químico. También se ha reportado la disminución en la aparición de grietas por retracción (Souza and Dal Molin, 2005). Puede afirmarse que con la sustitución del CPO por materiales puzolánicos, se mantienen o mejoran las propiedades físicas y de durabilidad.

Las principales desventajas reportadas para el empleo de puzolanas son las bajas resistencias mecánicas alcanzadas a edades tempranas y la necesidad del empleo de superplastificantes o de relaciones agua / aglomerante mayores que para la pasta que contiene solo CPO, si se quiere mantener una laborabilidad constante de la mezcla. Para el caso de sistemas con altos volúmenes de sustitución por puzolanas muy reactivas también pueden manifestarse fenómenos asociados al agotamiento de la CH, con la consiguiente desestabilización de las fases hidratadas

ricas en Ca y, para el caso de hormigones reforzados, la desestabilización de la capa pasiva que protege al acero como consecuencia de la disminución del pH (Martirena, 2003, Arikan et al., 2009).

1.3.3 Efectos de la caliza en el cemento Portland

El mineral más abundante y disponible para la producción de cemento es el CaCO_3 en forma de piedra caliza. La piedra caliza es usada habitualmente como fuente de CaO para la producción del clínquer de cemento Portland (CP), pero adicionalmente puede ser usada en su estado natural, finamente molida, como adición mineral. La roca caliza no está fuertemente involucrada en la reacción química durante la hidratación de cemento pero tiene un impacto positivo en las características físicas del cemento (Schneider et al., 2011).

El empleo de cantidades de hasta el 5 % de caliza como material minoritario, es una práctica regular en la producción de CP ordinario en más de 25 países. Se ha demostrado que adiciones entre 2 – 5 % intermolidas con el clínquer no tienen efectos negativos sobre las propiedades físico-mecánicas del cemento, incluso las mejora. En este caso, el carbonato de calcio presente en la piedra caliza triturada tiene un doble papel, una parte reacciona sinérgicamente con el C_3A del cemento formando fases AFm (monocarbo y hemicarbo-aluminatos), que contribuyen al refinamiento de la estructura de poros de la matriz cementicia (Lothenbach et al., 2008), la otra parte de la caliza actúa como relleno inerte, proporcionando superficie específica adicional para la precipitación de los productos de reacción y favoreciendo con ello las resistencias iniciales (Péra, 1999, Matschei et al., 2007). Como generalmente los cementos tienen poco contenido de C_3A , la mayor parte de la caliza se considera no reactiva, predominando su efecto físico, que además influye de manera positiva en la reología de pastas, morteros u hormigones.

Se ha estudiado el efecto de la sustitución parcial o total de yeso del cemento Portland en las características de la pasta de cemento endurecida hasta 90 días. Los resultados muestran que la sustitución del 60% del yeso por piedra caliza fina, mejora la velocidad de hidratación en edades tempranas hasta 28 días. Además, la cantidad de piedra caliza incrementa el calor de hidratación, así como la cal libre y

la resistencia a la compresión, mientras que la porosidad total disminuye en edades tempranas (Vizcaíno, 2014).

Recientemente, la norma europea EN 197-1 (CEN, 2011) estableció dos clases de cementos, CEM II/A-L y CEM II/B-L, que permiten la incorporación de adiciones de caliza que pueden llegar hasta el 20 y 35 %, respectivamente; mientras que en Canadá, Australia y Nueva Zelanda se admite hasta el 15 % (Tennis et al., 2011, Hawkins et al., 2003). Para superar o mantener las prestaciones dadas por el CP, estos tipos de cementos calizos, requieren de una mayor finura, para lo cual se necesitan técnicas adecuadas de molienda (Damtoft et al., 2008, Barcelo, 2013).

1.3.4 Hidratación del cemento ternario base clínquer

Sobre la base del aporte y las limitaciones de la incorporación de MCS en la formulación de cementos mezclados binarios, se han llevado a cabo investigaciones que combinan ventajas y desventajas de algunas adiciones, dando lugar a nuevas generaciones de cementos ternarios, incluso cuaternarios. Diversos autores han reportado investigaciones de cementos mezclados que emplean adiciones combinadas de cenizas volantes, escorias, microsilíce, puzolanas naturales y caliza en sustitución de determinados porcentajes de cemento Portland (Frías et al., 2013, Alonso et al., 2012, Jones et al., 1997, Vance et al., 2013, Menéndez et al., 2003, Ghrici et al., 2007). Uno de los estudios más interesantes es el realizado por De Weerd (De Weerd and Justnes, 2008, De Weerd et al., 2011a, De Weerd et al., 2011b), que potencia la reactividad de los carbonatos de la caliza con las fases alumínicas del cemento, incrementadas a su vez mediante la adición de cenizas volantes. El resultado de dicha interacción es la formación de fases AFm hemicarbo y monocarbo-aluminatos desde las edades tempranas, lo cual es confirmado a través de Difracción de Rayos X (DRX) y Termogravimetría (TG). Aunque, la formación de fases AFm adicionales en la matriz cementicia tiene un efecto positivo sobre las propiedades mecánicas y de la estructura de poros, De Weerd limita los estudios a solo el 35 % de sustitución de cemento Portland por la adición.

El metacaolín también ha sido usado como componente en mezclas ternarias de cemento Portland en combinación con escorias o cenizas volantes (Sabir B.B.,

2001, Vance et al., 2013, Özbay, 2012). En fecha reciente, se ha publicado un estudio sobre el comportamiento de un nuevo aglomerante con sustituciones del 15, 30, 45 y 60 % en masa del cemento Portland por la combinación metacaolín – caliza. Los resultados demuestran que hasta el 45 % de sustitución se obtienen resistencias mecánicas superiores al cemento Portland desde edades tempranas como los 7 días e incluso para sustituciones del 60 % se logra el 93 % del rendimiento con respecto al cemento Portland (Antoni et al., 2012). Dichas formulaciones emplean el mismo principio de De Weerd (De Weerd and Justnes, 2008, De Weerd et al., 2011b, De Weerd et al., 2011a), la reacción sinérgica entre la alúmina presente en el metacaolín y el carbonato de calcio contenido en la caliza propician la formación de fases hemicarbo y monocarbo-aluminatos desde el primer día, que también es comprobado mediante DRX y TG. Los resultados de TG muestran que estos cementos ternarios reaccionan de una manera más rápida que los sistemas binarios con solo metacaolín como sustituto del cemento. Otro estudio publicado, también recientemente, por un equipo de investigación (Vance et al., 2013), reporta que la sinergia entre el metacaolín y la caliza consumen gran cantidad del HC de la hidratación del cemento Portland desde el primer día, lo que brinda mayor resistencia a las mezclas ternarias de metacaolín con caliza en comparación con las series de cemento Portland y cenizas volantes, pero de nuevo, los porcentos de remplazo analizados no superan el 20 % en masa del cemento.

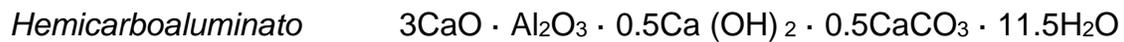
1.3.5 Sistema ternario clínquer-arcilla calcinada-caliza

La amplia distribución geográfica de las arcillas caoliníticas, en especial la de bajo grado, y los depósitos de piedra caliza pueden ser alternativas atractivas para la sustitución de clínquer en la producción de cemento. La piedra caliza es utilizada como fuente de carbonato de calcio, y es añadida en adiciones de hasta un 5% en casos normales, y ha sido demostrado que pueden reaccionar durante la hidratación del cemento y mejorar sus propiedades. Los productos formados son el mono y el hemi-carbo-aluminato de calcio en lugar del mono-sulfoaluminato, lo que deja más sulfato libre para formar ettringita. Se ha demostrado recientemente usando cálculos termodinámicos que el incremento del volumen de sólidos formados en la hidratación de sistemas ternarios cemento-caliza-puzolana al sustituir caliza por

puzolana puede tener relación con el contenido de aluminio de la puzolana. En este sentido, el uso de las arcillas calcinadas en general, puede ser de gran interés, debido a su relativamente alto contenido de aluminio (Vizcaíno, 2014).

Como bien se mencionaba antes, en los sistemas ternarios compuestos por clínquer, puzolana y caliza, la arcilla calcinada utilizada como puzolana es rica en aluminio, por lo que introduce aluminio extra al sistema cementicio.

Se incrementa el volumen de nuevas fases de aluminio como resultado de añadir arcillas caoliniticas al sistema. Si se suministra además carbonato de calcio a través de una fuente externa, por ejemplo, piedra caliza, las fases alumínicas reaccionan con este y forman las siguientes fases:



Sobre este principio, es posible sustituir una masa de clínquer por una masa similar de una mezcla de relación 2:1 de arcilla calcinada y carbonato de calcio, para formar productos de hidratación capaces de rellenar el sistema de poros de la matriz y contribuir a la resistencia. Un pronóstico basado en la modelación termodinámica (Antoni et al., 2012). muestra que es posible sustituir hasta un 60% de clínquer sin que se produzca una significativa disminución del volumen de productos de reacción que se produce en la hidratación del cemento, por lo que no se compromete la resistencia del material. Las fases alumínicas reaccionan más rápido, de forma que la resistencia a edades tempranas no se afecta. Este nuevo sistema cementicio puede aumentar los límites de sustitución de clínquer sin comprometer el comportamiento de los cementos. Comportamiento similar logran los sistemas ternarios cuando se emplean arcillas de bajo contenido de caolinita. Las propiedades de los cementos producidos son muy similares a las de los cementos ternarios donde se utiliza metacaolín (F. Martirena, 2011).

1.4 Técnicas de caracterización

1.4.1 Técnicas de caracterización de la materia prima

Las técnicas de caracterización de arcillas más usadas son la Espectroscopia Infrarroja, el Análisis Termogravimétrico, la Difracción de Rayos X y la Fluorescencia de Rayos X. Para medir propiedades químico-físicas se utilizan ensayos de Calorimetría Isotérmica y Espectroscopia por Absorción Atómica.

El análisis termogravimétrico consiste en el calentamiento de una muestra en presencia de una corriente de gas, registrándose las variaciones de peso que experimenta en función de la temperatura. Se utiliza habitualmente en el estudio de descomposición y/o calcinación de materiales. Los gases de salida se pueden analizar por espectroscopia de masas.

La difracción de rayos-X es la técnica por excelencia para el estudio de materiales sólidos que presentan estado cristalino. Permite determinar las especies presentes en la muestra, así como caracterizar los cristales y, en el caso de la difracción de polvo, determinar los tamaños de partícula; este tamaño de partícula se determina mediante la ecuación de Scherrer, que relaciona el diámetro de la partícula cristalina con la anchura de pico del espectro de DRX (Alujas, 2010).

La fluorescencia de rayos X consiste en emisión de rayos X secundarios (o fluorescentes) característicos de un material que ha sido excitado al ser «bombardeado» con rayos X de alta energía o rayos gamma. Al exponer un material a rayos X de longitudes de onda cortas o a rayos gamma, pueden ionizarse los átomos que constituyen el material. Tanto los rayos X como los gamma pueden ser suficientemente energéticos para desprender electrones fuertemente ligados en los orbitales internos del átomo. Tal remoción electrónica deja en condición inestable a la estructura electrónica del átomo, y los electrones de orbitales más elevados «caen» hacia el orbital más bajo, que luego ocupan los huecos de los electrones internos desprendidos. En esta caída, o transición, se genera energía mediante emisión de un fotón. El valor de la energía de este corpúsculo es igual a la diferencia de energía entre los dos orbitales involucrados. Por lo tanto el material emite radiación cuya energía es característica de los átomos componentes del material.

1.4.2 Calorimetría isotérmica, cinética de hidratación

La Calorimetría Isotérmica es un método relativamente reciente dentro de la familia de los métodos de análisis térmico pero que ha ido ganando creciente importancia en los estudios de los procesos de hidratación del cemento Pórtland en sistemas de pastas, ya sea en forma pura o mezclado con puzolanas, aunque también ha sido aplicado al estudio de sistemas cal-puzolana por (Smith, 1998).

Este método se basa en la medición de la velocidad de liberación de calor en función del tiempo bajo un régimen isotérmico y aprovecha el carácter altamente exotérmico de las reacciones de hidratación del cemento Pórtland y de la reacción puzolánica y su cinética relativamente lenta. De esta forma, la cantidad de calor total liberado para un momento dado es directamente proporcional a la cantidad de productos de hidratación generados hasta ese momento, y puede tomarse como una medida del grado de reacción alcanzado por el sistema. La medida del calor total desarrollado y la velocidad o flujo de calor obtenidos por este método proveen información acerca de la cinética de hidratación, grado de hidratación, mecanismo de hidratación, etc., por lo que es una técnica que encuentra aplicaciones extensivas en el estudio de las reacciones de hidratación del cemento Portland y de las puzolanas (Alonso and Palomo, 2001).

En la práctica hay tres propiedades de un calorímetro que se deben considerar en las evaluaciones de resultados calorimétricos: el coeficiente de calibración ε (W V⁻¹), la línea de base U_0 (V) y la constante de tiempo τ (s) (Wandso, 2010).

No todas las propiedades antes mencionadas son necesarias en todo tipo de mediciones. Para la medición del calor producido durante 7 días de la hidratación de la pasta de cemento tanto el coeficiente de calibración y la línea de base son importantes; para el estudio de las rápidas reacciones iniciales que tienen lugar cuando el cemento se mezcla con agua, la constante de tiempo es necesaria con el fin de separar los diferentes eventos; y para estudios del retardo de las hidrataciones de cemento por una mezcla (aditivo), ninguno de estos tres parámetros son realmente necesarios, ya que es sólo, por ejemplo, el tiempo del pico de la hidratación principal es de interés (Wandso, 2010).

Aunque los calorímetros isotérmicos se utilizan en muchos laboratorios de cemento, existe incertidumbre sobre la precisión de estos instrumentos. Esto ha retrasado la estandarización de la calorimetría isotérmica en el campo del cemento, donde muchas empresas hacen un amplio uso este método dentro de sus organizaciones, sin dejar de depender de las técnicas calorimétricas tradicionales y estandarizadas en la comunicación con sus clientes (Wandso, 2010).

1.5 Conclusiones parciales del capítulo

- Los minerales arcillosos constituyen una atractiva alternativa como fuente de materiales puzolánicos debido a su amplia disponibilidad y a sus particulares características químicas y estructurales, que permiten su transformación en materiales de carácter puzolánico a partir de su activación térmica.
- 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.
- 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, favorece la resistencia al ataque químico y disminuye la aparición de grietas por retracción
- El empleo de sistemas ternarios permite extender los niveles de sustitución del clínquer en el aglomerante con respecto a los sistemas mezclados tradicionales CPO-arcillas calcinadas.

CAPÍTULO II: “Materiales y Métodos

2.1 Selección, descripción de los depósitos y muestreo de la materia prima

La obtención de materiales puzolánicos en Cuba, está limitada a materiales naturales, dentro de los de mayor perspectiva se encuentra las arcillas caoliníticas de bajo grado, las cuales no entran en competencia con otras industrias de mayor valor agregado, que se encuentran diseminadas por todo el país, que podrían ser aprovechadas para la obtención de puzolanas de alta reactividad. A partir de la proyección de la producción de cementos con altos volúmenes de sustitución de clínquer que demanda el país para los próximos años, es necesaria profundizar el estudio de estos yacimientos arcillosos con potencialidades para ser utilizados como fuente de materiales puzolánicos, tomando como principales criterios de selección un contenido moderado o relativamente alto de minerales arcillosos, principalmente caolinita, la existencia de reservas que garanticen su explotación a escala industrial, y su relativa cercanía a las fábricas de cemento de forma tal que se disminuyan los costos asociados a la transportación de la materia prima. Mediante un estudio preliminar realizado de manera conjunta por especialistas de la Empresa Geominera Centro, la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas y el Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, los siguientes yacimientos fueron identificados para su evaluación en esta investigación:

Yacimiento: La Loma y Loma Sur

La región donde se localizan los dos sectores denominados La Loma y Loma Sur, se sitúa a 40 km al SE de la ciudad de Ciego de Ávila, cerca del poblado de Gaspar, situado a unos 6 km al NW del Sector La Loma. En el área afloran las rocas volcánicas, compuestas por vulcanitas de composición ácida-media en la que se destacan cuerpos de diferentes dimensiones de riolita, riodacita, dacita, andesita y sus tobas, afectadas en diferentes puntos por fuertes procesos hidrotermales, con presencia de la facie argílica avanzada y argílica intermedia, predominando la

segunda. En la zona se observa un complejo intrusivo gabroplagiogranito; sus exponentes litológicos son plagiogranitos, sienitas, granosienitas, granodioritas, dioritas cuarcíferas y otros, la interacción de las tres primeras características litológicas dan lugar a la formación de los depósitos de caolín en los sectores estudiados, localizados en la zona de contacto de los intrusivos y las vulcanitas en las áreas de debilidad tectónica donde existen zonas de alta permeabilidad, que permitieron el libre flujo de las soluciones hidrotermales durante un cierto período de tiempo efectuando la lixiviación de las rocas encajantes de composición ácida-media produciendo la caolinización de una parte de las mismas.

La mineralización caolinítica detectada presenta las siguientes características:

- La coloración varía del blanco al blanco verdoso claro, blanco grisáceo claro y blanco rosáceo.
- El blanco y blanco grisáceo son de textura talcosa untuoso al tacto, el blanco verdoso claro es de textura arenosa muy fina, también untuoso al tacto. Por último, el blanco rosáceo debe su coloración rosáceo a la presencia de Fe_2O_3 en mayor o menor medida ambas texturas están presentes. Al igual que las anteriores es untuoso al tacto.
- Todas las variedades cuando están húmedas son muy plásticas, pesadas. En estado seco son deleznable y de bajo peso.

Sector La Loma: Se localizó un cuerpo central en forma de V con dirección SE-NW de longitud aproximada 500 m y ancho 400 m, Su flanco NE ocupa mayor área, se hunde en esta dirección hacia los pozos PL-10 y PL-18, en el flanco SW también se hunde en dirección al PL-14. La potencia oscila entre 1,90 y 6,20 m. Las variedades de caolín presentes son blanco grisáceo y blanco rosáceo de textura arenosa y talcosa.



Sector Loma Sur: En este sector se localizaron 3 cuerpos (posibles lentes) hacia la porción noroccidental del sector, los mismos poseen longitud aproximada 100 m, ancho promedio 60-70 m, potencia que varía entre 3,30 – 6,00 m. Todos poseen dirección SE-NW. La variedad de caolín presente es blanco y blanco grisáceo de textura arenosa muy fina.



Recursos: 1,5 millones para cada sector

Muestreo

El muestreo de los sectores se realizó con la asesoría de especialistas de la empresa Geominera del Centro. Investigaciones geológicas anteriores realizadas en estos sectores permitieron definir los puntos de muestreo, ubicados en las coordenadas donde fueron realizados los pozos y trincheras en aquel estudio.

Sector La Loma: En cada punto, a una profundidad de 0,65 m, abarcando la litología de arcillas caoliníticas, fueron tomados entre 2 y 3 kg de material con ayuda de una piqueta de geólogo. Las muestras 1 y 2 correspondientes a pozos y 3 y 4 a trincheras, fueron homogeneizadas para formar una compósito LL-1 de 12 kg.

Sector Loma Sur: Las muestras fueron colectadas en la porción nororiental y noroccidental de una rocosera existente en el lugar. Se tomaron dos muestras puntuales de 2 kg cada una, ambas a una profundidad de 0,5 m, se observó la presencia de arcilla caolinítica de color blanco con tonos rojizos y rosáceos por la presencia de abundante óxido de hierro. Las muestras fueron mezcladas y homogeneizadas para obtener una muestra compósito de 4 kg.

Yacimiento: Cayo Guam

El depósito está ubicado al sureste de la localidad de Moa, provincia de Holguín, específicamente en las márgenes del río Cayo Guam, a unos 2 km de la carretera Moa-Baracoa, a 200 m aproximadamente de la antigua planta de Beneficio de Cromo. Posee más 10000 m² de extensión y una potencia promedio de 15 m. La génesis del yacimiento está determinada por la alteración de los feldespatos producto de la meteorización de los gabroides. Se considera un yacimiento “residual” que es el tipo genético también de las lateritas niquelíferas que está a su alrededor, lo que lo diferencia es la roca madre. La mineralogía del yacimiento está constituida fundamentalmente por arcillas caoliníticas, gibbsita y óxidos de hierro, puede haber presencia de minerales arcillosos del grupo de las esmectitas. El depósito tiene grandes taludes donde se pueden diferenciar sectores con variedad de tonalidades. En la base del depósito afloran gabros muy meteorizados alterados a un material de color blanco y aspecto terroso - arcillosos, muy deleznable en estado seco y con una alta plasticidad al humedecerse. Hacia la parte superior existe una transición gradual a materiales similares a los de la base del corte, formando una corteza de meteorización de colores variables desde el rosado hasta el rojo intenso, lo que indica un incremento en el contenido de hierro y que durante el proceso de alteración hubo un incremento considerable de alúmina y la consecuente migración del hierro, calcio y magnesio para la formación de la caolinita como mineral residual la cual tuvo su origen en la meteorización de cuerpos de gabros formando potentes capas que constituyen depósitos de gran extensión. Se pueden diferenciar sectores (litología) de color blanco- amarillento, amarillo- pardo y blanco – rosáceo, abigarrado y blanco – grisáceo.



Recursos: 1,2 millones

Muestreo

La existencia de un movimiento de tierra antiguo en esa área permitió la selección de la muestra y su representatividad, al dejar expuesta la materia prima en grandes taludes artificiales. La selección de la materia prima se realizó buscando la mayor representatividad en el corte, y escogiendo la mayor parte de la potencia del perfil de meteorización, desde la base hasta la superficie. Se abarcó toda la regularidad de la mineralización y coloración, desechando el mineral laterítico arrastrado por el agua, que cubre en la superficie parte del material arcilloso. El tipo de muestreo empleado fue el muestreo por puntos, teniendo en cuenta como punto de partida la homogeneidad de la disposición del material arcilloso en el yacimiento. El arranque se realizó con una piqueta de geólogo. Los puntos se realizaron de forma tal que cubrieran la parte sur y norte del afloramiento. Las muestras colectadas de 10 puntos, fueron mezcladas para obtener una muestra compósito homogénea con una masa total aproximadamente de 100 kg de material.

Yacimiento: Manifestación Yaguajay

La secuencia arcillosa Arcillas Bamburanao se distribuye por el norte de los municipios Yaguajay y Chambas. Se extiende en forma de franja alargada con ancho de 1,5 - 4,5 km y longitud 50 km con dirección NW-SE. Las arcillas constituyen el componente principal de este depósito, se distinguen dos tipos fundamentales: arcillas de color gris a verdoso y arcillas de color amarillo ocre a pardo rojizo. Las primeras, se caracterizan por ser muy finas, de estratificación insipiente, en ocasiones bien manifestada, se observa intercalaciones de CaCO_3 y es muy frecuente la presencia de cristales de yeso de tamaño 0,5 a 1,5 cm, son muy plásticas y se descomponen fácilmente en agua. Las segundas se difieren en la coloración, poseen abundantes perdigones de hierro y manganeso de hasta 1 cm de diámetro. Son de estratificación masiva, plásticas, y también y se desintegran fácilmente en presencia de agua. Son comunes fragmentos de silicitas (una plagioclasa) y calizas. Se depositan en un ambiente lacustre con comunicación

intermitente con el mar, en sentido muy general ha surgido bajo una influencia mezclada de factores marinos y continentales en la zona del límite móvil mar – tierra.



Recursos: 5 millones

Muestreo

El muestreo fue supervisado por especialistas de la empresa Geominera del Centro. La existencia de datos de muestreo de un estudio geológico realizado en 1985, permitió definir los 13 puntos de muestreo. El muestreo de la manifestación se realizó mediante el empleo de un tirabuzón, a una profundidad de 1,10 m. El material de los puntos desde el 1 hasta 4, se mezcló y homogeneizó para formar la muestra compósito MC-Y-1 de 8 kg, en estos puntos se observa una arcilla muy plástica de color amarillento con tonos verdosos, con presencia de fragmentos de calizas y al final del pozo aparecen algunos cristales de yeso. El material de los puntos desde el 5 hasta 7 fueron mezclados y homogeneizados para formar la muestra compósito MC-Y-2 de 6 kg, para estos puntos se observa arcilla muy plástica de color amarillento con tonos carmelitoso, algo arenosa, con fragmentos de calizas y perdigones de hierro.

2.2 Caracterización de la materia prima

La caracterización de las materias primas se realizó en el Laboratorio de Materiales de Construcción, en la Escuela Politécnica Federal de Lausana, Suiza. La identificación y cuantificación de las fases arcillosas se realizó por Difracción de Rayos X (DRX), empleando un difractómetro Panalytical Xpert Pro MPD, con radiación $\text{CuK}\alpha$ y una rejilla de divergencia de $0,5^\circ$. Las muestras fueron escaneadas entre los 4 y los 70° (2θ), a un paso angular de $0,017^\circ$ y un tiempo por paso de 80 segundos. Los difractogramas fueron procesados empleando el

software X Pert High Score Plus (2011). Para el análisis del comportamiento térmico mediante Análisis Termogravimétrico (ATG) se utilizó un instrumento Mettler-Toledo TGA/SDTA 851, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde los 30°C hasta los 1000°C. Las pérdidas de masa fueron calculadas utilizando el método de integración del área de pico. Las determinaciones de la composición química mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) fueron realizadas utilizando un espectrómetro Bruker AXS S4 operado a una potencia de 1 kW con un cátodo de Rh. Los cristales analizadores utilizados fueron OVO55FC para el Na, el F y el Cl con un colimador con un ángulo de divergencia de 0,46°; PET para Al, Si, P y Mn con un colimador con un ángulo de divergencia de 0,23 grados y LiF220 con un colimador con un ángulo de divergencia de 0,23° para el resto de los elementos analizados.

2.3 Procesamiento de la materia prima

2.3.1 Activación térmica

Una vez colectadas las muestras de los yacimientos, la materia prima fue previamente homogenizada y triturada manualmente en un mortero de porcelana para lograr la reducción de las partículas hasta aproximadamente 1cm de diámetro. Para el tratamiento térmico de las arcillas fue utilizada una mufla de laboratorio alemana marca Nabertherm y una estufa marca Binder. Se calcinó entre 2 y 3 kg de cada material a la temperatura de 850°C, por considerarse cercana a la temperatura óptima de activación térmica para diferentes arcillas caoliníticas (Fernández, 2009, Snellings, 2011). Al ser extraídas de la mufla, las muestras calcinadas se esparcieron sobre una superficie metálica para que alcanzaran rápidamente la temperatura ambiente. El material calcinado fue utilizado para la elaboración de los morteros para la evaluación de la actividad puzolánica y las propiedades de los aglomerantes con altos volúmenes de sustitución de clínquer.

2.3.2 Preparación de los cementos LC3

Para la preparación de los cementos, todos los materiales fueron molidos por separado en un molino de bolas MB-600. Los resultados de la finura alcanzada por cada material se encuentran recogidos en la **tabla 2.1**.

Tabla 2.1 Finura de los materiales

| Temperatura | Arcilla | Finura (%) |
|-------------|------------|------------|
| 850°C | Yaguajay 2 | 88 |
| | La Loma 1 | 94 |
| | Cayo Guam | 90.6 |
| | Loma Sur | 89 |
| | Yeso | 91.2 |
| | Caliza | 89 |
| | Clínquer | 89.5 |

Luego de moler las materias primas por separado, se procedió a mezclarlas durante 1 minuto en el mismo molino de bolas MB-600 en las proporciones siguientes: 30% de arcilla, 15% de caliza, 6% de yeso y 49% de clínquer. La composición química del yeso, clínquer y caliza utilizados se muestra en la **tabla 2.2**.

Tabla 2.2. Composición química del yeso, clínquer y caliza utilizados.

| Material | A.Q. | | | | | | | | |
|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-------|-----------------|------|-------------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | PPI | SO ₃ | RI | CaCO ₃ |
| Clínquer | 20.81 | 5.01 | 4.37 | 65.70 | 0.90 | 0.50 | 0.34 | 0.21 | - |
| Yeso | 8.10 | 2.03 | 1.97 | 30.27 | 2.81 | 20.91 | 31.39 | 9.91 | - |
| Caliza | 3.02 | 0.94 | 0.49 | 51.49 | 0.71 | 41.74 | - | - | 94.4 |

2.4 Evaluación de la reactividad puzolánica y del comportamiento físico-mecánico de los cementos LC3

La reactividad puzolánica de los productos de la calcinación de las arcillas se evaluó mediante ensayos de resistencia a la compresión en morteros con un 30% de sustitución de CPO por arcillas calcinadas. Además mediante este ensayo se evaluó también el comportamiento de las propiedades físico-mecánicas de los cementos LC3 elaborados. La preparación de los morteros 70-30 y de los cementos LC3, además de los ensayos de resistencia mecánica, se realizaron en el laboratorio de la Fábrica de Cemento de Siguaney, siguiendo las especificaciones de la norma NC 506:2007. Además se preparó una serie de referencia con un 100% de CPO. En todas las series para la preparación de los morteros 70-30 se utilizó un cemento P-35 elaborado con clínquer de Siguaney, con una finura del 94.8% de pasado por el tamiz de 90 μm y una superficie específica de 3329 cm^2/g , determinada mediante el ensayo Blaine. La composición química del cemento utilizado se reporta en la tabla 2.3. Los morteros fueron preparados con una relación constante agua /cemento de 0.5, sin adición de plastificantes, y se mantuvieron en una cámara de curado durante las primeras 24 horas a una temperatura de 25°C. Luego las muestras fueron desmoldadas y colocadas en una piscina de curado a una temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$. La resistencia a la compresión se evaluó a las edades de 3, 7 y 28 días.

Tabla 2.3 Composición química del cemento P-35

| CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | SO ₃ | RI | PPI | CaO _{libre} |
|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----------------|------|------|----------------------|
| 62.91 | 20.37 | 4.55 | 3.08 | 1.15 | 2.49 | 1.41 | 3.49 | 1.1 |

2.5 Calorimetría isotérmica

En la preparación de las pastas para los cementos LC3 se utilizó una relación agua/cemento de 0.5 (20g de cemento y 10g de agua), para garantizar una adecuada laborabilidad sin en el empleo de plastificantes. En el caso de los morteros 70-30 también se utilizó una relación agua/cemento de 0.5 pero con una proporción de 9.8g de cemento P-35, 4.2g de arcilla y 7g de agua. Una vez añadida

el agua de amasado, se procede a mezclar a 1000rpm durante 60 segundos, posteriormente se pesaron aproximadamente 10g de pasta en pequeños recipientes destinados para este tipo de ensayo y se colocaron en un calorímetro TamAir de la firma Thermometric con 8 canales de capacidad. Primeramente el equipo se calibró para una escala de 600 mW, a una temperatura de 30°C. Se utilizó agua destilada como referencia para cada una de las muestras y se realizaron lecturas cada 60 segundos durante 96 horas, utilizando un ordenador conectado al equipo. Las curvas de flujo de calor registradas fueron normalizadas a la masa de CPO e integradas para convertirlas en curvas de calor total liberado en el tiempo.

2.6 Determinación de la plasticidad por el Método del Minicono

El procedimiento se llevó a cabo según la norma NC 235-2005 “Pastas de Cemento—Determinación de la Plasticidad y su variación en el tiempo por el Método del Minicono”. La determinación de la plasticidad por el método del Minicono permite evaluar, de manera rápida, una serie de variables experimentales empleando mínimas cantidades de pasta de cemento. Este método se basa en la medición del esparcimiento alcanzado por la pastilla conformada como consecuencia de la caída por gravedad de la pasta de cemento al retirar el recipiente troncocónico que la contiene.

El recipiente tiene 56 mm de altura, 19 mm de diámetro en la parte superior y 38 mm en la parte inferior. Para la realización de este ensayo se utilizaron 100g de cada cemento, se fijó una relación a/c = 0.5 y no se empleó aditivo.

La mezcla se mantuvo en movimiento en la mezcladora durante dos minutos, se dejó reposar durante tres minutos tapando el recipiente con el plástico ranurado y se mezcló durante dos minutos más. Luego se vertió el contenido en el Minicono, se enrasó y levantó verticalmente, dejando caer la mezcla para formar la pastilla.

CAPÍTULO III: “Análisis y discusión de los resultados”.

3.1 Caracterización de la materia prima

Los resultados de la composición química de las arcillas en su estado natural, determinados mediante análisis por FRX, se muestran en la **Tabla 3.1**. El contenido total de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , superior al 70 %, permite asegurar que los materiales caracterizados cumplen con las recomendaciones expresadas en la ASTM C618-08 para materiales puzolánicos. Los altos valores de SiO_2 y Al_2O_3 , se asocian con un contenido relativamente alto de fases arcillosas. Los altos niveles de Fe_2O_3 reportados para las muestras se asocian en primer lugar a la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro, como se evidencia en el color pardo-rojizo de las muestras, aunque no se descarta la presencia de sustituciones isomórficas del Al por el Fe en la capa octaédrica de los minerales arcillosos. El contenido de CaO en la muestra de Yaguajay puede estar asociado a la formación CaCO_3 .

Tabla 3.1. Composición química de la materia prima

| Depósito | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | CaO | MgO | SO_3 | Na_2O | K_2O | TiO_2 | P_2O_5 | LOI |
|-----------|----------------|-------------------------|-------------------------|------|------|---------------|-----------------------|----------------------|----------------|------------------------|-------|
| Cayo Guam | 39.55 | 31.58 | 12.68 | 0.05 | 0.53 | 0.13 | 0.14 | 0.17 | 0.52 | 0.04 | 14.37 |
| Loma Sur | 50.88 | 25.23 | 12.58 | 0.28 | 0.95 | 0.02 | 0.08 | 0.32 | 0.98 | 0.05 | 8.39 |
| La Loma | 61.40 | 18.86 | 9.61 | 0.07 | 0.15 | 0.02 | 0.26 | 0.90 | 0.62 | 0.13 | 7.80 |
| Yaguajay | 53.20 | 21.90 | 16.20 | 3.10 | 0.80 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 1.30 | 0.00 | 2.00 |

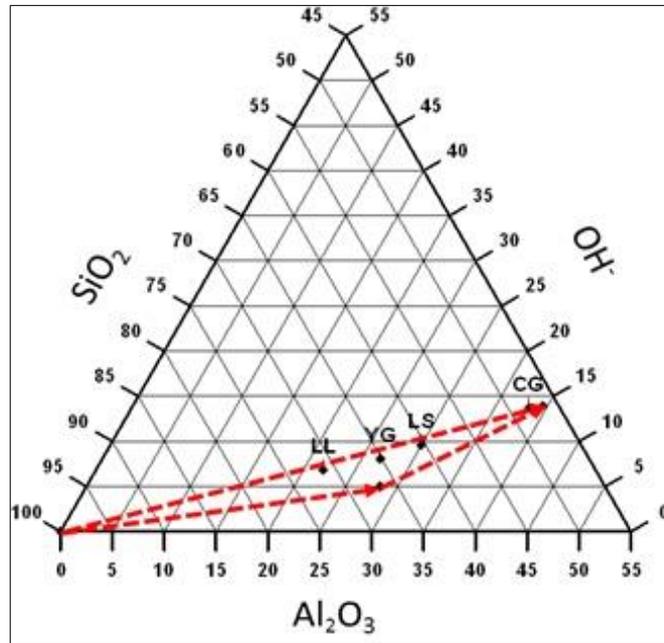


Figura 3.1. Diagrama ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{OH}^-$

En la **Tabla 3.2** se reportan las principales fases minerales identificadas mediante DRX en las materias primas. Para la arcilla de Cayo Guam la principal fuente de material puzolánico es la caolinita, seguido de la halloysita, como fuente de alúmina reactiva, aunque no se descarta un moderado aporte de la montmorillonita que se encuentra asociada a la caolinita, la cual puede aportar también además de alúmina reactiva, SiO_2 reactivo. La hematita y la cristobalita aparecen como principal mineral acompañante. El material arcilloso del depósito La Loma presenta similitud en la composición de fases arcillosas del grupo 1:1, excepto que no se identifica minerales arcillosos del grupo 2:1. La roca arcillosa de Loma Sur está constituida por una mezcla de caolinita y minerales del grupo de las esmectitas, con goethita y cuarzo como principal mineral acompañante. En el material del yacimiento Yaguajay se identifica únicamente la caolinita como principal mineral arcilloso, acompañado de cantidades de calcita que pueden influir en la reactividad de ese material, y no se descarta la posible formación de MgCO_3 por la presencia en la zona de muestreo de calizas dolomíticas. De acuerdo al valor del contenido de CaO se calcula la cantidad de carbonato en la muestra, asumiendo que todo el CaO forma parte del

CaCO₃. Cuarzo y anatasa también se encuentran presentes como minerales acompañantes.

Tabla 3.2. Composición de fase

| Depósito | Fases arcillosas 1:1 | Fases arcillosas 2:1 | Fases acompañantes |
|----------|----------------------|----------------------|-----------------------------|
| CG | Caolinita/Halloysita | Montmorillonita | Cristobalita, Hematita |
| LL | Caolinita/Halloysita | | Cuarzo, Hematita, Muscovita |
| LS | Caolinita | Vermiculita | Cuarzo, Goethita |
| YG | Caolinita | | Cuarzo, Calcita, Anatasa |

El contenido de caolinita equivalente se estimó a partir de la pérdida de peso entre los 350 y los 850°C, asociada a la descomposición de la misma. Para la determinación del contenido de fases arcillosas (**Tabla 3.3.**), se parte de los productos de calcinación de la caolinita como material más reactivo dentro de las puzolanas derivadas de las arcillas calcinadas, dada la alta proporción de OH⁻ estructurales asociados a la capa octaédrica (~ 13.9% de la masa total), lo cual implica un alto grado de desorden estructural asociado al proceso de activación térmica (He et al., 1996). En las arcillas donde hay presencia de fases con una estructura laminar 2:1, la proporción de OH⁻ estructurales (~ 5% de la masa total) y el desorden estructural asociado a su remoción es mucho menor, por lo que se consideran fuentes de material puzolánico de moderada reactividad (Taylor, 1990). En el caso de la arcilla de Yaguajay se dedujo la pérdida de peso de la calcita (~44% de la masa total) que se solapa parcialmente con la descomposición de la caolinita en el rango de temperatura analizado.

Tabla 3.3. Contenido de caolinita en las muestras de arcillas naturales

| | CG | LS | YG | LL |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| % OH⁻ (350-850) | 11.32 | 8.07 | 6.58 | 5.89 |
| % caolinita eq. | 81.12 | 57.82 | 47.19 | 42.19 |
| % Calcita | | | 4.11 | |

Los principales cambios estructurales que ocurren en el sistema con el aumento de la temperatura pueden observarse en la **Figura 3.2**, donde se muestran los resultados del ATG para las arcillas en su estado natural. Para todos los materiales arcillosos se observa una pérdida de peso a temperaturas inferiores a los 100°C, asociada a la pérdida de agua absorbida superficialmente en la muestra. Para las arcillas de Loma Sur este efecto se extiende hasta temperaturas cercanas a los 200°C, lo cual es característico de muestras minerales con contenidos de arcillas del grupo de las esmectitas, que tienden a absorber cantidades relativamente grandes de agua en las regiones interlaminares. El pequeño efecto observado entre los 200°C y los 330°C para la arcilla de Yaguajay se atribuye a la descomposición de hidróxidos de hierro presentes en el material, menos intenso para las muestras de los depósitos Loma Sur y La Loma. La desoxhidrilación de todos los minerales arcillosos analizados se manifiesta entre 350°C y los 600°C. Este efecto está asociado a la pérdida de los OH⁻ estructurales de la caolinita, aunque para la arcilla de Loma Sur y Cayo Guam este efecto es más amplio en el rango de temperaturas analizado, como resultado del carácter multicomponente de la fracción arcillosa. Para la arcilla de Yaguajay se manifiesta un efecto intenso enmarcado entre los 630 y los 770°C, que se asocia a la presencia de calcita y una posible contribución de MgCO₃. Aunque el máximo del efecto térmico de descomposición de la calcita normalmente se reporta para temperaturas de 900°C, cuando esta se encuentra en bajas proporciones este efecto puede manifestarse a temperaturas más bajas, con un máximo cercano a los 800°C, incluso a temperaturas alrededor de los 700 °C cuando forma parte de la fases acompañantes de minerales arcillosos (Habert et al., 2009).

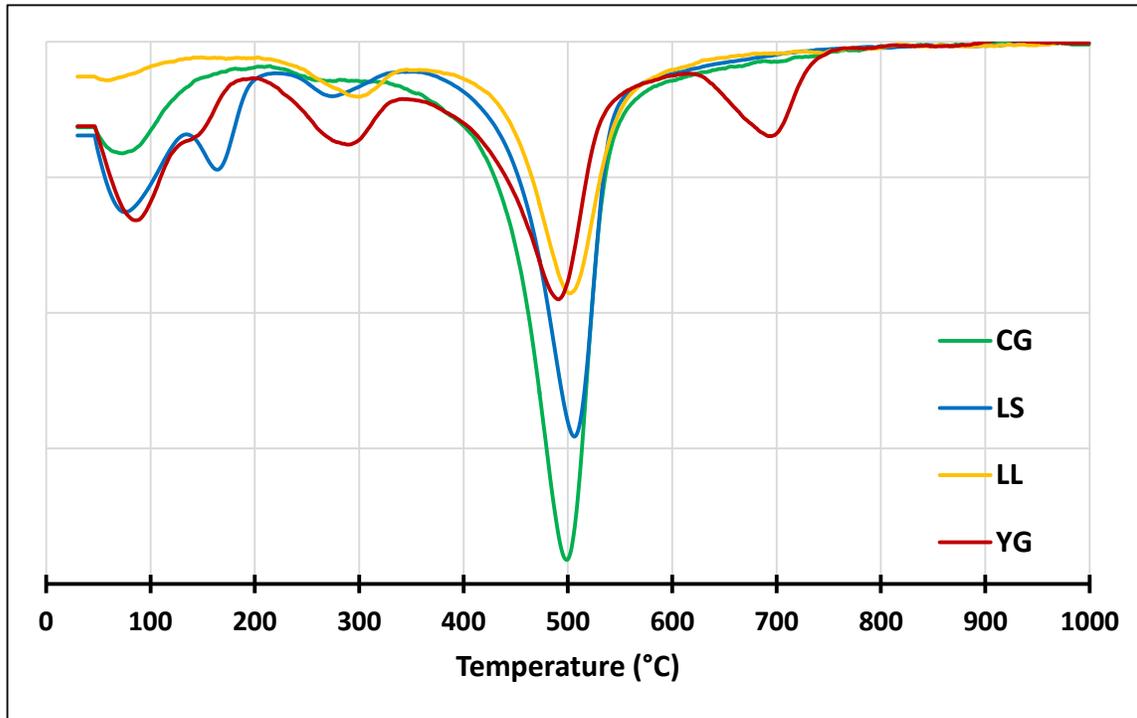


Figura 3.2. Comportamiento térmico de los materiales arcillosos naturales determinado mediante análisis termogravimétrico.

3.2 Evaluación de la reactividad puzolánica

La evolución de la resistencia a la compresión en morteros con sustituciones de un 30% de los productos de calcinación de las arcillas de Cayo Guam, Loma Sur, La Loma y Manifestación Yaguajay calcinadas a 850 °C se muestra en la **Figura 3.3**. Como valores de referencia se utilizan los resultados de resistencia mecánica de la serie con un 100% de CPO, señalados en líneas discontinuas. La desviación estándar de los resultados de resistencia a la compresión fue inferior al 5% en todos los casos, para un 95% de confianza.

Para las series con incorporación de arcilla de Cayo Guam calcinada a 850 °C se alcanzan valores de resistencia a la compresión a los 7 días superior a los de la serie control, para los 28 días están ligeramente por debajo. Entre los materiales evaluados el producto de calcinación del yacimiento Cayo Guam exhibe la mayor

reactividad puzolánica, lo que se justifica a partir de su alto contenido de caolinita, asociado al contenido de alúmina reactiva en el mineral arcilloso.

Para los morteros con un 30% de sustitución de CPO por arcilla de Loma Sur calcinada a 850°C los valores de resistencia a la compresión son inferiores a los de la serie control, excepto para los 7 días que muestra similar resistencia. De forma similar que Cayo Guam la contribución combinada del incremento del desorden estructural en las arcillas caoliníticas puede influir sobre su reactividad. El material arcilloso del sector La Loma tiene un comportamiento similar al del sector Loma Sur con la diferencia de que a los 7 días está ligeramente por debajo de este. La diferencia de resistencia se relaciona con el contenido de caolinita equivalente.

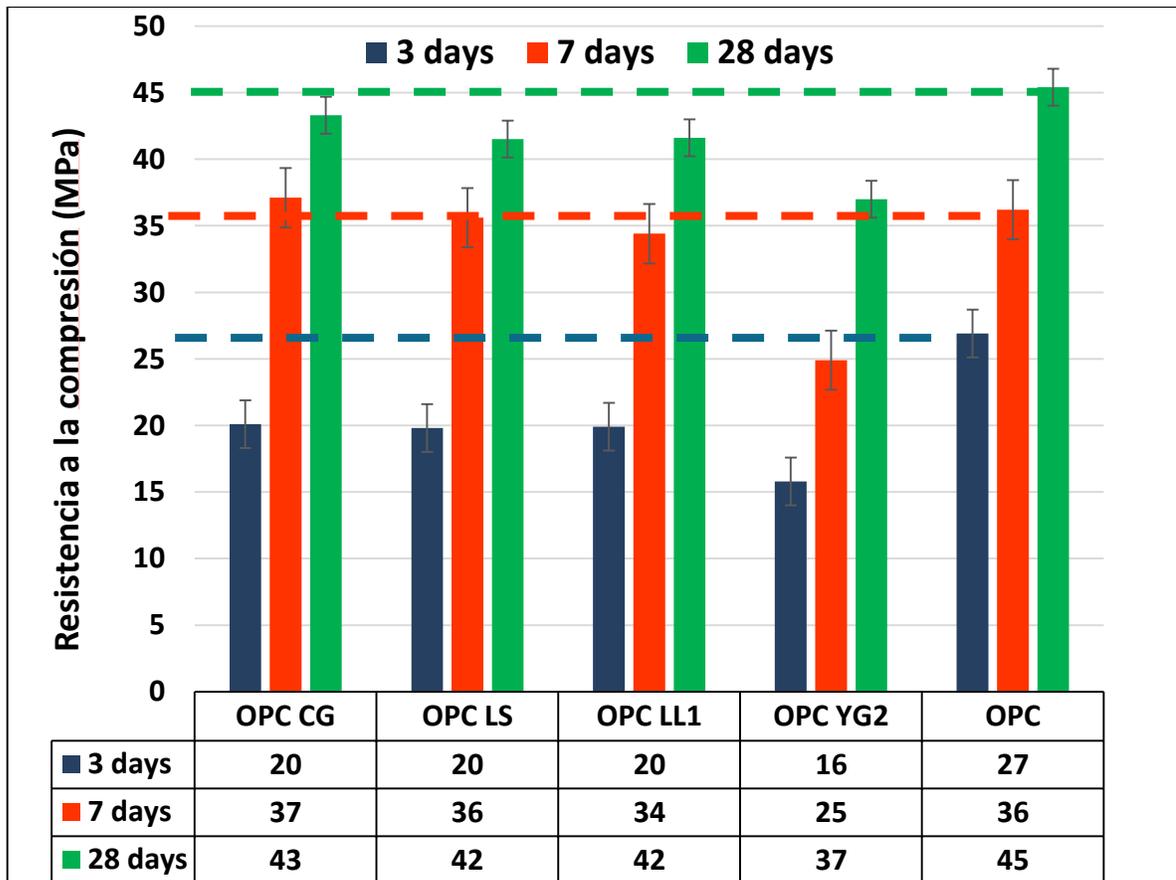


Figura 3.3. Resistencia a la compresión de los morteros con 30% de sustitución de CPO por arcilla calcinada.

En la serie con incorporación de arcilla de Yaguajay calcinada a 850°C se alcanzan valores de resistencia a la compresión por debajo de la serie control en todas las edades. Este valor no está en correspondencia con el contenido de caolinita (OH⁻ estructurales) y su potencial desde el punto de vista de la composición química, por su alto contenido de aluminio. Su reactividad puede estar limitada por presencia de calcita que en el proceso de calcinación se combina con fases activas de la arcilla, y puede formar fases belíticas o aluminatos cálcicos, compuestos de propiedades cementantes que se encuentran como componentes mayoritarios del clínquer. La formación de estos compuestos ocurre en presencia de fuentes de calcio (caliza) y fuentes de sílice y alúmina (arcillas y feldespatos) y es termodinámicamente probable a la temperatura de calcinación (Taylor, 1990).

3.2.1 Calorimetría isotérmica. Morteros con un 30% de sustitución de CPO por arcilla calcinada.

Para una mejor comprensión de la interacción entre los productos de calcinación de los materiales arcillosos, se analizan a continuación los resultados de los ensayos de Calorimetría Isotérmica, mostrados en la **Figura 3.4**.

En el sistema con incorporación de arcilla calcinada de Cayo Guam se puede observar un ligero incremento en la velocidad de hidratación con respecto a los demás sistemas, evidenciado en un ligero cambio de pendiente durante el periodo de aceleración de la reacción, seguido por Loma Sur, La Loma y por último Yaguajay. Se aprecia además un marcado efecto entre las 6 y 12 horas, cuya intensidad es proporcional al contenido de material reactivo. Este efecto es mucho más intenso para el sistema con incorporación de los productos de calcinación de Cayo Guam, siendo el que presenta mayores contenidos de caolinita, seguido por los sistemas de Loma Sur, La Loma y Yaguajay.

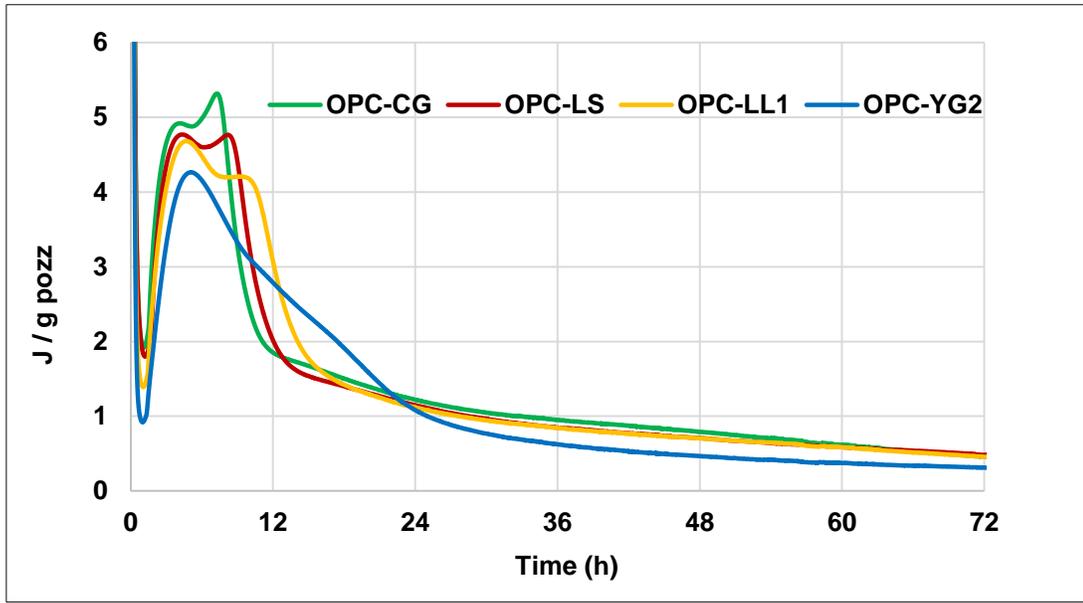


Figura 3.4. Curvas de calor liberado en pastas con incorporación de productos de calcinación a 850°C

3.3 Comportamiento físico mecánico de los cementos LC3.

A partir de la evaluación de las propiedades de resistencia a la compresión se puede afirmar que todos los cementos cumplen con lo establecido para la clasificación de P-35 en la NC 95:2011, la cual establece para 3, 7 y 28 días, valores mínimos de resistencia a la compresión de 17, 25 y 35MPa respectivamente, a pesar de que en este caso se ha sustituido alrededor de un 50% en masa de clínquer en el aglomerante. El mejor comportamiento lo presenta el cemento con incorporación del producto de calcinación de Cayo Guam, seguido de Loma Sur, La Loma y Manifestación Yaguajay, este comportamiento está relacionado con la actividad puzolánica de las arcillas. El CPO presenta mayores valores de resistencia comparado con los aglomerantes LC3, debido que presentan mayor contenido de clínquer y mayor finura. En el intervalo de 7 a 28 días, los aglomerantes con mejor desempeño (LC3 CG y LC3 LS) corresponden con los mayores contenido de caolinita equivalente, sin embargo en ese orden le debe seguir el aglomerante elaborado con el producto de calcinación de la manifestación Yaguajay, y es el que menor resistencia muestra, este comportamiento puede estar dado porque a

medida que ocurre la descomposición de la caliza y de los minerales arcillosos en el proceso de calcinación, estos se combinan químicamente para formar fases belíticas y aluminatos cálcicos. Este comportamiento coincide con el reportado para cementos romanos obtenidos a partir de la calcinación de margas, donde se obtiene belita como componente mayoritario del material calcinado. La activación a menores temperaturas podría evitar la descomposición de la calcita y con ello mitigar su efecto al combinarse con las fases activas de los productos de la calcinación.

La evolución de la resistencia a la compresión en los cementos LC3 elaborados con los productos de calcinación de las arcillas de Cayo Guam, Loma Sur, La Loma y Manifestación Yaguajay calcinadas a 850 °C se muestra en la **Figura 3.5**. Como valores de referencia se utilizan los resultados de resistencia a la compresión de la serie con un 100% de CPO, señalados en líneas discontinuas.

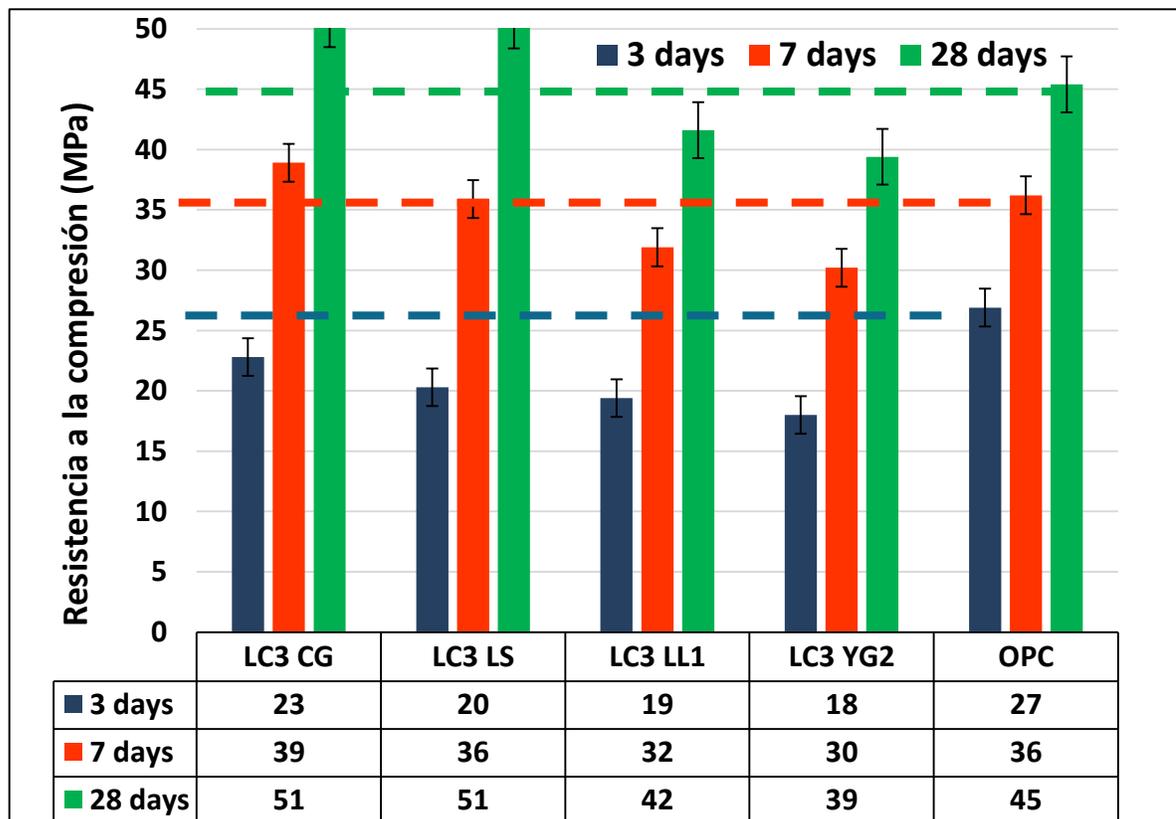


Figura 3.5. Resistencia a la compresión de los morteros de cemento con altos volúmenes de sustitución de clínquer.

De manera general, los cementos LC3 de altos volúmenes de sustitución de clínquer con incorporación de los productos de calcinación de las arcillas estudiadas, presentan mejores resultados, con valores de resistencia a la compresión superiores a los de las series equivalentes de morteros elaborados con un 30% de sustitución de CPO por arcillas calcinadas.

3.3.1 Calorimetría isotérmica. Cementos LC3.

La **Figura 3.6** muestra los resultados de los ensayos de calorimetría isotérmica de los cementos LC3, los cuales tienen cierta similitud con los comportamientos analizados de la calorimetría de los morteros 70-30.

El sistema con incorporación de arcilla calcinada de Cayo Guam muestra mayor velocidad de hidratación con respecto a los demás sistemas, evidenciado en un ligero cambio de pendiente durante el periodo de aceleración de la reacción. Se aprecia además un intenso efecto enmarcado entre las 6 y 12 horas, cuya intensidad es proporcional al contenido de material reactivo. Este efecto es mucho más perceptible para el sistema con incorporación de los productos de calcinación de Cayo Guam, siendo el que presenta mayores contenidos de caolinita, seguido por los sistemas de Loma Sur, La Loma y Yaguajay.

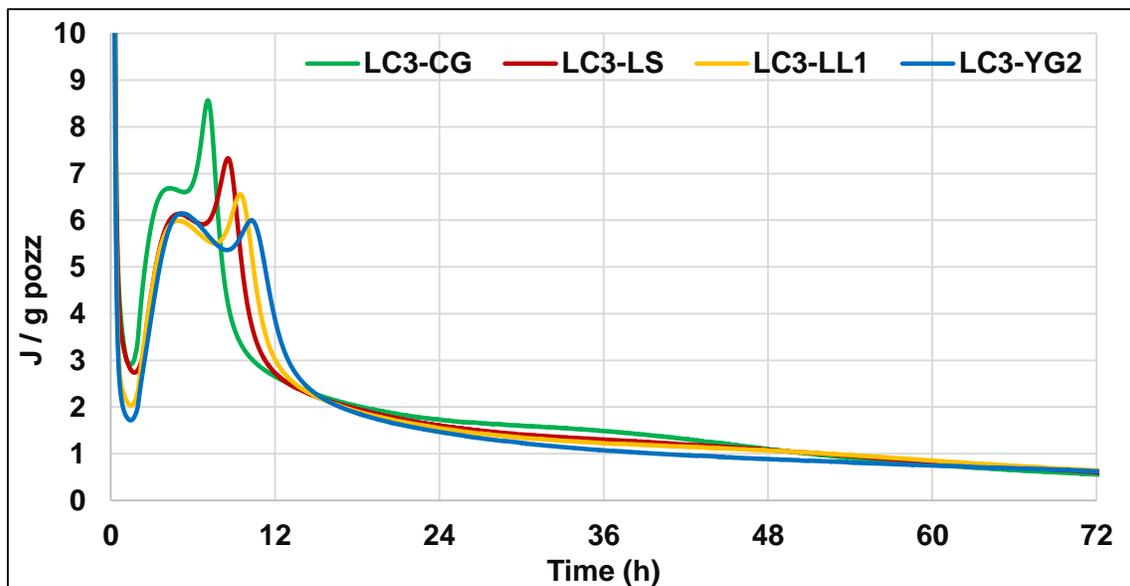


Figura 3.6. Curvas de calor liberado en pastas de cemento LC3

3.4 Determinación de la plasticidad por el Método del Minicono

Los valores de los resultados obtenidos mediante el ensayo del minicono, tanto índice de plasticidad (I.P) promedio como área promedio, para los morteros elaborados con un 30% de sustitución de CPO por los productos de calcinación de las arcillas estudiadas, se muestran en la **Tabla 3.4** y en la **Tabla 3.5** se exponen los resultados de los cementos LC3. Con propósito de comparación se añadió una serie patrón elaborada con el mismo cemento P-35 utilizado en la elaboración de los morteros 70-30 y que fue empleado también como punto de referencia en los ensayos de resistencia a la compresión. En todas las series fue utilizada una relación agua/cemento de 0.5.

Tabla 3.4. Valores de índice de plasticidad promedio y área promedio de los morteros 70-30.

| Serie | Área promedio (cm²) | I.P promedio |
|--------------|---------------------------------------|---------------------|
| OPC-CG | 17,3 | -55,59 |
| OPC-LS | 30,6 | -21,03 |
| OPC-LL1 | 16,7 | -56,84 |
| OPC-YG2 | 56,1 | 44,48 |
| Patrón | 38,8 | - |

Tabla 3.5. Valores de índice de plasticidad promedio y área promedio de los cementos LC3

| Serie | Área promedio (cm²) | I.P promedio |
|--------------|---------------------------------------|---------------------|
| LC3-CG | 21,1 | -52,39 |
| LC3-LS | 23,8 | -46,05 |
| LC3-LL1 | 24,5 | -44,48 |
| LC3-YG2 | 33,1 | -25,33 |
| Patrón | 44,2 | - |

En todos los casos la mayor fluidez se muestra en las series elaboradas con los productos de calcinación de la arcilla de Yaguajay. En el caso de las series elaboradas con los cementos LC3, ninguna de las muestras superó el valor de área promedio obtenido por el patrón de referencia, y en las series elaboradas con los morteros 70-30, solo lo superó la muestra con incorporación de la arcilla calcinada de Yaguajay.

3.5 Conclusiones parciales del capítulo

- Para los morteros con un 30% de sustitución del CPO por arcilla calcinada, todos los valores de resistencia a la compresión alcanzados son ligeramente inferiores en comparación con la serie de control, excepto para la serie con incorporación de los productos de calcinación de la arcilla de Cayo Guam a la edad de 7 días.
- Para los morteros elaborados con cemento LC3 solo las series de Cayo Guam y Loma Sur superan la serie de control a la edad de 28 días y solamente Cayo Guam la supera a la edad de 7 días. Sin embargo todas las series, de acuerdo a los resultados de resistencia a la compresión obtenidos, cumplen lo establecido para ser clasificados como P-35.
- Entre todos los materiales evaluados, según los resultados obtenidos mediante los ensayos de calorimetría isotérmica, el producto de calcinación de la arcilla de Cayo Guam exhibe la mayor reactividad puzolánica, seguido por Loma Sur, La Loma y por último Yaguajay. La reactividad reportada por el producto de calcinación de la arcilla de Yaguajay se ve limitada por la presencia de calcita (4,11%)
- El mayor contenido de caolinita equivalente lo presenta la arcilla de Cayo Guam (81.12%), seguido por Loma Sur (57.82%), Yaguajay (47.19%) y La Loma (42.19%)
- Analizando los resultados obtenidos por el método del minicono, en todos los casos la mayor fluidez se muestra en las series elaboradas con los productos de calcinación de la arcilla de Yaguajay.

CONCLUSIONES GENERALES

- 1 El contenido total de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , superior al 70 %, permite asegurar que los materiales caracterizados cumplen con las recomendaciones expresadas en la ASTM C618-08 para materiales puzolánicos.
- 2 La desoxhidrilación de todos los minerales arcillosos analizados se manifiesta entre 350°C y los 600°C , efecto está asociado a la pérdida de los OH^- estructurales de la caolinita, aunque para la arcilla de Loma Sur y Cayo Guam este efecto es más amplio en el rango de temperaturas analizado, como resultado del carácter multicomponente de la fracción arcillosa.
- 3 Para la arcilla de Yaguajay se manifiesta un intenso efecto enmarcado entre los 630 y los 770°C , que se asocia a la presencia de calcita y una posible contribución de MgCO_3 . La reactividad de esta arcilla se ve limitada por la presencia de calcita, que en el proceso de calcinación se combina con fases activas de la arcilla, y puede formar fases belíticas o aluminatos cálcicos, compuestos de propiedades cementantes que se encuentran como componentes mayoritarios del clínquer.
- 4 Para los morteros con un 30% de sustitución del CPO por arcilla calcinada, todos los valores de resistencia a la compresión alcanzados son ligeramente inferiores en comparación con la serie de control, excepto para la serie con incorporación de los productos de calcinación de la arcilla de Cayo Guam a la edad de 7 días.
- 5 Para los morteros elaborados con cemento LC3 solo las series de Cayo Guam y Loma Sur superan la serie de control a la edad de 28 días y solamente Cayo Guam la supera a la edad de 7 días. Sin embargo todas las series, de acuerdo a los resultados de resistencia a la compresión obtenidos, cumplen lo establecido para ser clasificados como P-35.

-
- 6** Los cementos LC3 de altos volúmenes de sustitución de clínquer con incorporación de los productos de calcinación de las arcillas estudiadas, presentan mejores resultados, con valores de resistencia a la compresión superiores a los de las series equivalentes de morteros elaborados con un 30% de sustitución de CPO por arcillas calcinadas.
 - 7** Entre todos los materiales evaluados, según los resultados obtenidos mediante los ensayos de calorimetría isotérmica, el producto de calcinación de la arcilla de Cayo Guam exhibe la mayor reactividad puzolánica, seguido por Loma Sur, La Loma y por último Yaguajay.
 - 8** En todos los casos la mayor fluidez se muestra en las series elaboradas con los productos de calcinación de la arcilla de Yaguajay. En el caso de las series elaboradas con los cementos LC3, ninguna de las muestras superó el valor de área promedio obtenido por el patrón de referencia, y en las series elaboradas con los morteros 70-30, solo lo superó la muestra con incorporación de la arcilla calcinada de Yaguajay.

RECOMENDACIONES

- 1** Evaluar la reactividad puzolánica de los productos de calcinación de las arcillas estudiadas mediante la activación térmica a la temperatura de 750°C, especialmente la arcilla procedente del yacimiento Manifestación Yaguajay.
- 2** Investigar el proceso de formación de fases belíticas durante la activación térmica de la arcilla de Yaguajay y su efecto en la utilización de este yacimiento como fuente de material cementicio suplementario.
- 3** Extender los estudios realizados a otras fuentes de minerales arcillosos en el país que presenten potencialidades para su empleo como fuente de materiales puzolánicos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACI 2001. ACI Committee Report 232.1R-00 Use of raw or processed natural pozzolans in concrete. *In: 232*, A. C. (ed.).
2. AITCIN, P.-C. 2000. Cements of yesterday and today Concrete of tomorrow. *Cement and Concrete Research*, 30, 1349-1359.
3. ALONSO, M. C., GARCÍA CALVO, J. L., SÁNCHEZ, M. & FERNÁNDEZ, A. 2012. Ternary mixes with high mineral additions contents and corrosion related properties. *Materials and corrosion*, 63, 1078-1086.
4. ALONSO, S. & PALOMO, A. 2001. Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures. *Cement and Concrete Research*, 31, 25-30.
5. 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, UCLV: Marta Abreu de Las Villas.
6. AMBROISE, J., MAXIMILIEN, S. & PERA, J. 1994. Properties of Metakaolin blended cements. *Advanced Cement Based Materials*, 1, 161-168.
7. ANTONI, M., ROSSEN, J., MARTIRENA, F. & SCRIVENER, K. 2012. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. *Cement and Concrete Research*, 42, 1579-1589.
8. ARIKAN, M., SOBOLEV, K., ERTÜN, T., YEGINOBALI, A. & TURKER, P. 2009. Properties of blended cements with thermally activated kaolin. *Construction and Building Materials*, 23, 62-70.
9. ASTM 1999. C 618-99 Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete. www.astm.org.
10. BARCELO, L. 2013. Portland Limestone Cement Equivalent Strength Explained. . *Concrete International*.
11. BARONIO, G. & BINDA, L. 1997. Study of the pozzolanicity of some bricks and clays. *Construction and Building Materials*, 11.
12. BETANCOURT RODRÍQUEZ, S. 1997. *Estudio teórico experimental de las propiedades puzolánicas de las cenizas de bagazo y paja de caña*. . TESIS PRESENTADA EN OPCIÓN AL GRADO CIENTÍFICO DE DOCTOR EN CIENCIAS TÉCNICAS, Universidad Central Marta Abreu de Las Villas.
13. BETANCOURT, S. 2010. Fraguado y endurecimiento del cemento Pórtland. *Aglomerantes* Villa Clara.
14. BRIGATTI M.F, G. E., THENG B.K.G 2006. Handbook of clay science. Structure and mineralogy of clay minerals.
15. BROWN, G. (ed.) 1961. *The X-ray Identification and Clay Structures of Clay Minerals* London: Jarrold&Sons Ltd.
16. 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*.
17. CEMBUREAU 2010. Activity report. *In: D/2011/5457/MAY* (ed.). www.cembureau.eu.
18. CEN 2011. EN 197-1 : 2011. Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements.

19. CSI 2010. Cement Industry Energy and CO₂ Performance "Getting the Numbers Right". www.wbcscement.org; World Business Council for Sustainable Development.
20. CYR, M., LAWRENCE, P. & RINGOT, E. 2006. Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. *Cement and Concrete Research*, 36, 264-277.
21. DAMTOFT, J. S., LUKASIK, J., HERFORT, D., SORRENTINO, D. & GARTNER, E. M. 2008. Sustainable development and climate change initiatives. *Cement and Concrete Research*, 38, 115-127.
22. DANNER, T. 2013. *Reactivity of calcined clays*. Doctoral theses, Norwegian University of Science and Technology, NTNU.
23. DAY, R. L. 1992. Pozzolans for use in low-cost housing. A state of the art report. In: CENTRE, I. D. R. (ed.). University of Calgary, Canada.
24. DE WEERDT, K., BEN HAHA, M., LE SAOUT, G., KJELLEN, K. O., JUSTNES, H. & LOTHENBACH, B. 2011a. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. *Cement and Concrete Research*, 41, 279-291.
25. DE WEERDT, K. & JUSTNES, H. Microstructure of binder from the pozzolanic reaction between. First International Conference on Microstructure Related Durability of Cementitious Composites, 2008 Nanjing. RILEM PRO 61, 107-116.
26. DE WEERDT, K., KJELLEN, K. O., SELLEVOLD, E. J. & JUSTNES, H. 2011b. Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements. *Cement & Concrete Composites*, 33, 30-38.
27. DONALD E MACPHEE, S. S., INÉS GARCÍA LODEIRO 2010. Alternative Cementitious binders chemical perspectives. In: ABERDEEN, U. O. (ed.).
28. DRITS, V. A. 2003. Structural and chemical heterogeneity of layer silicates and clay minerals. *Clay Minerals*, 38, 403-432.
29. F. MARTIRENA, K. S. Context of Cementitious Materials in developing countries. Pre Congressural courses, 2011 Madrid, España.
30. FERNÁNDEZ, L. R. 2009. *Calcined Clayey Soils as a Potential Replacement for Cement in Developing Countries*. PhD, École Polytechnique Federale de Lausanne.
31. FRÍAS, M., GOÑI, S., GARCÍA, R. & VIGIL DE LA VILLA, R. 2013. Seawater effect on durability of ternary cements. Synergy of chloride and sulphate ions. *Composites: Part B*, 46, 173-178.
32. GHRICI, M., KENAI, S. & SAID-MANSOUR, M. 2007. Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements. *Cement and Concrete* 29, 542- 549.
33. HABERT, G., CHOUPAY, N., ESCADEILLAS, G., GUILLAUME, D. & MONTEL, J. M. 2009. Clay content of argillites: Influence on cement based mortars. *Applied Clay Science*, 43, 322-330.
34. HAWKINS, P., TENNIS, P. & DETWILER, R. 2003. The use of limestone in Portland cement: A state-of-the-Art Review. *Engineering Bulletin*, 227, 41.
35. HE, C., MAKOVICKY, E. & OSBAECK, B. 1996. Thermal treatment and pozzolanic activity of Na- and Ca-montmorillonite. *Applied Clay Science*, 10, 351-368.
36. 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.
37. HELLER-KALLAI, L. 2006. *Hanbook of clay science*, Elsevier Ltd.

38. IGP, C. 2010. Arcillas caoliniticas cubanas. Estado Actual.
39. JONES, M. R., DHIR, R. K. & MAGEE, B. J. 1997. Concrete containing ternary blended binders: resistance to chloride ingress and carbonation. *Cement and Concrete Research*, 27, 825-831.
40. JUSTICE, J. M., KENNISON, L. H., MOHR, B. J., BECKWITH, S. L., MCCORMICK, L. E., WIGGINS, B., ZHANG, Z. Z. & KURTIS, K. E. Comparison of Two Metakaolins and a Silica Fume Used as Supplementary Cementitious Materials. Seventh International Symposium on Utilization of High-Strength/High Performance Concrete, June 20-24 2005 Washington D.C.
41. LAWRENCE, P., CYR, M. & RINGOT, E. 2005. Mineral admixtures in mortars effect of type, amount and fineness of fine constituents on compressive strength. *Cement and Concrete Research*, 35, 1092-1105.
42. LEA-WBCSD. 2009. *Cement Roadmap targets*. <http://www.iea.org/> International Energy Agency and World Business Council For Sustainable Development.
43. LOTHENBACH, B., LE SAOUT, G., GALLUCCI, E. & SCRIVENER, K. 2008. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research*, 38, 848-860.
44. MACKENZIE R.C., M. B. D. 1966. Clay mineralogy. *Earth-Science Reviews*.
45. MARTIRENA, J. F. 2003. *Una alternativa ambientalmente compatible para disminuir el consumo de aglomerante de clínker de cemento Pórtland: el aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa*. PhD, Universidad Central de Las Villas.
46. MASSAZZA, F. 1993. Pozzolanic cements. *Cement and Concrete Composites*, 15, 185-214.
47. MATSCHEI, T., LOTHENBACH, B. & GLASSER, F. P. 2007. The role of calcium carbonate in cement hydration,. *Cement and Concrete Research*, 4, 551-558.
48. MENÉNDEZ, G., BONAVETTI, V. & IRASSAR, E. F. 2003. Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag. *Cement & Concrete Composites*, 25, 61-67.
49. 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.
50. MÜLLER, N. & HARNISCH, J. 2008. A blueprint for a climate friendly cement industry. www.panda.org/climatesavers: WWF. Lafarge Conservation Partnership.
51. ÖZBAY, E. 2012. Investigation of Properties of Engineered Cementitious Composites Incorporating High Volumes of Fly Ash and Metakaolin. *ACI Materials Journal*.
52. PANE, I. & HANSEN, W. 2005. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. *Cement and Concrete Research*, 35, 1155-1164.
53. PÉRA, J., S. HUSSON, AND B. GUILHOT 1999. Influence of finely ground limestone on cement hydration. *Cement and Concrete Composites*, 21, 99-105.
54. PUSCH, R. 2006. Handbook of clay Science. Mechanical properties of clays and clay minerals
55. RAMACHANDRAN, V. S. (ed.) 2001. *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology*, New York, U.S.A.: William Andrew Publishing/Noyes Publications.
56. SABIR B.B., S. W., J. BAI 2001. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement and Concrete Composites*, 23, 441-454.
57. 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.

58. SCHNEIDER, M., ROMER, M., TSCHUDIN, M. & BOLIO, H. 2011. Sustainable cement production—present and future. *Cement and Concrete Research*, 41, 642-650.
59. SHI, C. & DAY, R. L. 2001. Comparison of different methods for enhancing reactivity of pozzolans. *Cement and Concrete Research*, 31, 813-818.
60. SMITH, G. W. 1998. Precipitation kinetics in an air-cooled aluminum alloy: A comparison of scanning and isothermal calorimetry measurement methods. *Thermochimica Acta*, 313, 27-36.
61. SNELLINGS, R. 2011. *Mineralogical study of the study of the pozzoanic properties of natural zeolites*.
62. 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, 1993-1998.
63. TAYLOR, H. F. W. (ed.) 1990. *Cement Chemistry*, London, U.K.: Academic Press.
64. TAYLOR, M., TAM, C. & GIELEN, D. 2006. Energy Efficiency and CO₂ Emissions from the Global Cement Industry *Energy Efficiency and CO₂ Emission Reduction Potentials and Policies in the Cement Industry*. IEA, Paris: Energy Technology Policy Division International Energy Agency.
65. TENNIS, P. D., THOMAS, M. D. A. & WEISS, W. J. 2011. State of the art report on use of limestone in cements at levels of up to 15%. In: INFORMATION, R. D. (ed.). www.cement.org.
66. TURANLI, L., UZAL, B. & BEKTAS, F. 2004. Effect of material characteristics on the properties of blended cements containing high volumes of natural pozzolans. *Cement and Concrete Research*, 34, 2277-2282.
67. U.S.G.S. 2002. Mineral Commodity Summaries. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement/>; U.S. Geological Survey
68. U.S.G.S. 2013. Mineral Commodity Summaries, January 2013. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement/>; U.S. Geological Survey
69. VANCE, K., AGUAYO, M., OEY, T., SANT, G. & NEITHALATH, N. 2013. Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin. *Cement & Concrete Composites*, 39, 93-103.
70. VANDERLEY, J. 2002. On the sustainability of the Concrete. *UNEP Journal Industry and Environment*, 7.
71. VIZCAÍNO, L. M. 2014. *Cemento de bajo carbono a partir del sistema cementicio ternario clínquer – arcilla calcinada - caliza*. Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas, Universidad Central Marta Abreu de Las Villas.
72. WANDSO, L. 2010. Operational issues in isothermal calorimetry. *Cement & Concrete Research*.
73. ZHANG, Y. M., SUN, W. & YAN, H. D. 2000. Hydration of high-volume fly ash cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, 22, 445-452.